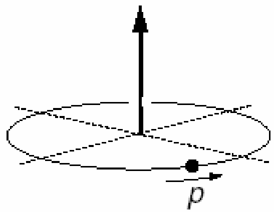
Součinnový operátorový formalismus

Přestručné opakování základů kvantové mechaniky

Operátor

Operátor x funcke = nová funkce; d/dx(sin x) = cos x

Rotační moment hybnosti



Spinový operátor

I_x, I_y a I_z – Pauliho spinové matice

Hamiltonián

Operátor energie

Vlastní hodnoty operátorů, vlastní funkce

Součinnový operátorový formalismus

Přestručné opakování základů kvantové mechaniky

Matice hustoty (operátor) $\sigma(t) = a(t)I_x + b(t)\,I_y + c(t)I_z$

Hamiltonián pulzů a vývojových intervalů

$$H_{\text{free}} = \Omega I_z$$

$$H_{\text{pulse},x} = \omega_1 I_x$$

$$H_{\text{pulse},y} = \omega_1 I_y$$

Součinnový operátorový formalismus

Přestručné opakování základů kvantové mechaniky

Pohybová rovnice – Liouville-von Neumanova rovnice

$$\sigma(t)/dt = -i\,.[H(t), \sigma(t)]$$

$$\sigma(t) = \exp(-i\,H\,t)\;\sigma(0)\;\exp(i\,H\,t)$$

$$H = \omega_1 I_x \qquad \sigma(0) = I_z$$

$$\sigma(t_p) = \exp\left(-i\underbrace{\omega_1 t_p}_{\beta} I_x\right)\; I_z\; \exp\left(i\omega_1 t_p\, I_x\right)$$

Součinnový operátorový formalismus

Přestručné opakování základů kvantové mechaniky

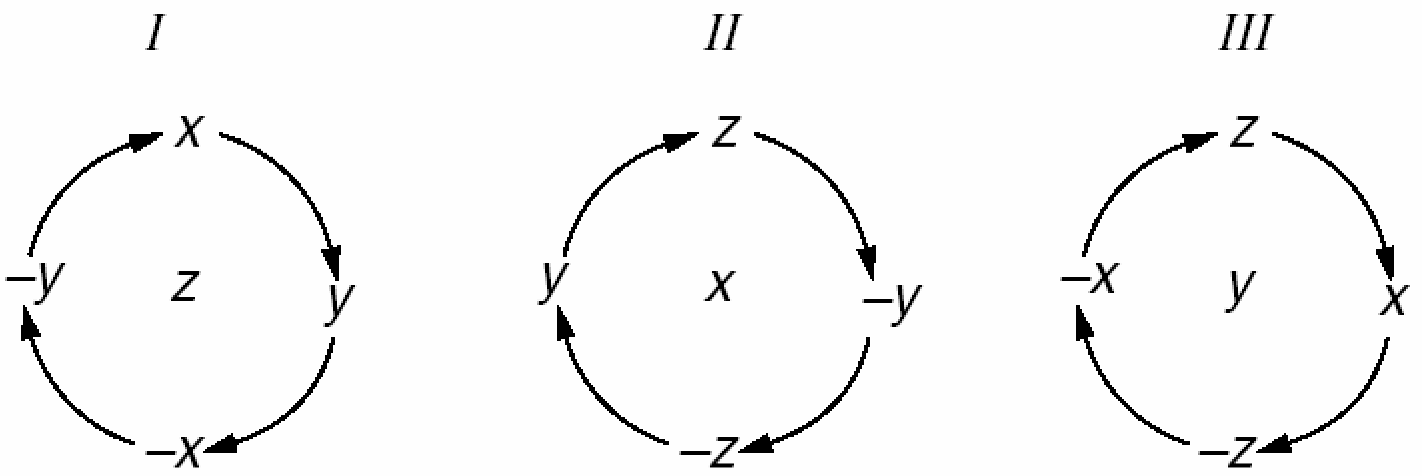
$$\exp(-i\beta I_x)\ I_z \exp(i\beta I_x) \equiv \cos\beta\ I_z - \sin\beta\ I_y$$

$$\sigma(t_\mathrm{p}) = \cos\omega_1 t_\mathrm{p}\ I_z - \sin\omega_1 t_\mathrm{p}\ I_y$$

Součinnový operátorový formalismus

Standardní rotace

$$\exp(-i\theta I_a)\,\{\text{old operator}\}\exp(i\theta I_a)$$
$$\equiv \cos\theta\ \{\text{old operator}\} + \sin\theta\ \{\text{new operator}\}$$



Angle of rotation = Ωt for offsets and $\omega_1 t_p$ for pulses

Součinnový operátorový formalismus

Standardní rotace

1. příklad $\exp(-i\theta I_x)\, I_y \exp(i\theta I_x)$

$$\exp(-i\theta I_x)\, I_y \exp(i\theta I_x) \equiv \cos\theta\; I_y + \sin\theta\; I_z$$

2. příklad $\exp(-i\theta I_y)\, \{-I_z\} \exp(i\theta I_y)$

$$\exp(-i\theta I_y)\{-I_z\}\exp(i\theta I_y) \equiv \cos\theta\{-I_z\} + \sin\theta\{-I_x\}$$

$$\equiv -\cos\theta\; I_z - \sin\theta\; I_x$$

Zkrácená notace

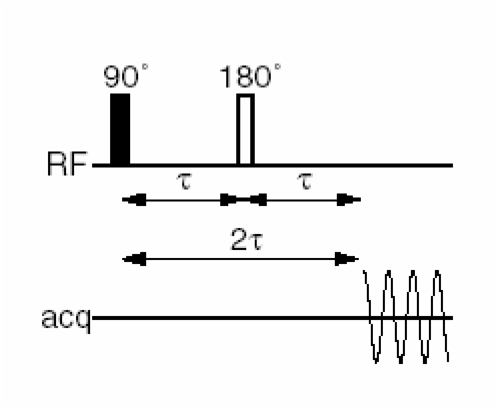
$$\sigma(t_\mathrm{p}) = \exp(-i\omega_1 t_\mathrm{p} I_x)\, \sigma(0) \exp(i\omega_1 t_\mathrm{p} I_x)$$

$$\sigma(0) \xrightarrow{\omega_1 t_\mathrm{p} I_x} \sigma(t_\mathrm{p})$$

$$I_z \xrightarrow{\omega_1 t_\mathrm{p} I_x} \cos\omega_1 t_\mathrm{p}\; I_z - \sin\omega_1 t_\mathrm{p}\; I_y$$

Součinnový operátorový formalismus

Spinové echo – příklad výpočtu



$$90°(x) \boxed{\overset{a}{\text{—}} \text{ delay } \tau \overset{b}{\text{—}}} \boxed{180°(x)} \overset{e}{\text{—}} \text{ delay } \tau \overset{f}{\text{—}} \text{ acquire}$$

$$-I_y \xrightarrow{\Omega\tau I_z} \sigma(b)$$

$$-I_y \xrightarrow{\Omega\tau I_z} -\cos\Omega\tau\, I_y + \sin\Omega\tau\, I_x$$

$$-\cos\Omega\tau\, I_y + \sin\Omega\tau\, I_x \xrightarrow{\omega_1 t_p I_x} \sigma(e)$$

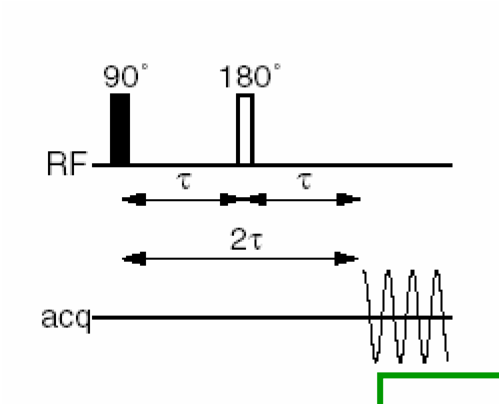
$$-\cos\Omega\tau\, I_y \xrightarrow{\omega_1 t_p I_x} -\cos\Omega\tau\cos\omega_1 t_p\, I_y - \cos\Omega\tau\sin\omega_1 t_p$$

$$-\cos\Omega\tau\, I_y \xrightarrow{\pi I_x} \cos\Omega\tau\, I_y$$

$$-\cos\Omega\tau\, I_y + \sin\Omega\tau\, I_x \xrightarrow{\pi I_x} \cos\Omega\tau\, I_y + \sin\Omega\tau\, I_x$$

Součinnový operátorový formalismus

Spinové echo – příklad výpočtu



$$90^\circ(x)\ \boxed{a \text{ — delay } \tau \text{ — } b}\ \boxed{180^\circ(x)}\ \boxed{e \text{ — delay } \tau \text{ — } f}\ \text{acquire}$$

$$\cos\Omega\tau\, I_y \xrightarrow{\Omega\tau I_z} \cos\Omega\tau\cos\Omega\tau\, I_y - \sin\Omega\tau\cos\Omega\tau\, I_x$$

$$\sin\Omega\tau\, I_x \xrightarrow{\Omega\tau I_z} \cos\Omega\tau\sin\Omega\tau\, I_x + \sin\Omega\tau\sin\Omega\tau\, I_y$$

$$\underbrace{(\cos\Omega\tau\cos\Omega\tau + \sin\Omega\tau\sin\Omega\tau)}_{1} I_y + \underbrace{(\cos\Omega\tau\sin\Omega\tau - \sin\Omega\tau\cos\Omega\tau)}_{0} I$$

Celkový výsledek

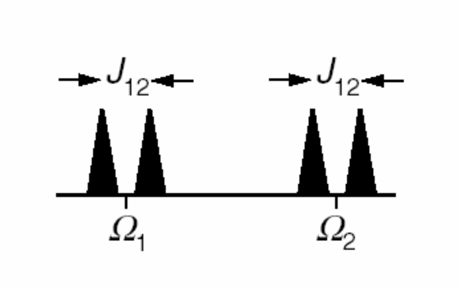
$$I_z \xrightarrow{90^\circ(x)-\tau-180^\circ(x)-\tau-} I_y$$

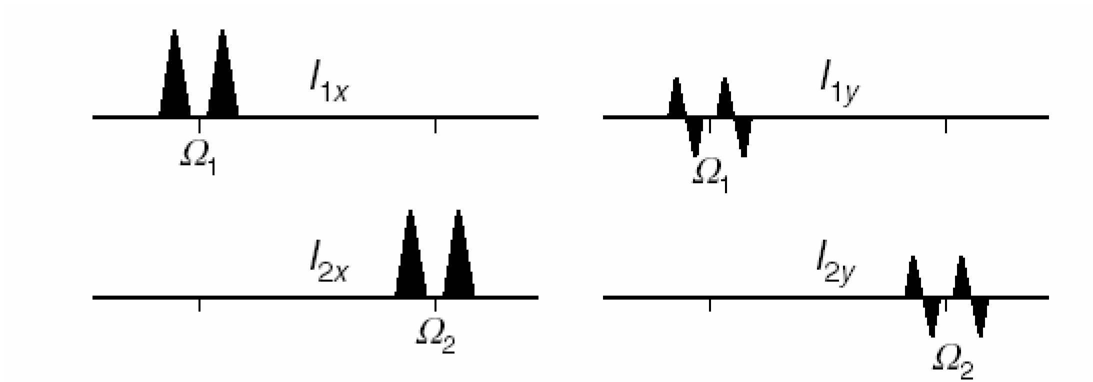
Součinnový operátorový formalismus

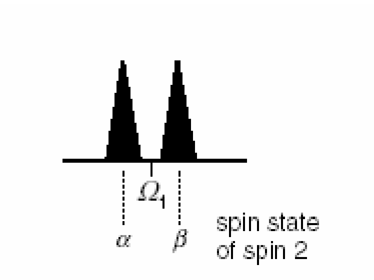
Dvouspinové operátory

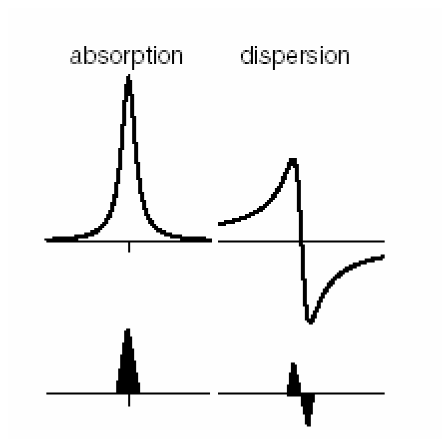
Soufázové (in-phase) operátory - 6

$$\text{spin } 1: I_{1x} \quad I_{1y} \quad I_{1z} \qquad \text{spin } 2: I_{2x} \quad I_{2y} \quad I_{2z}$$



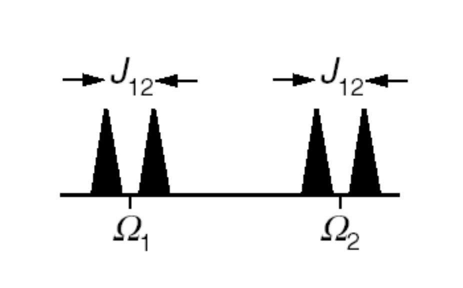




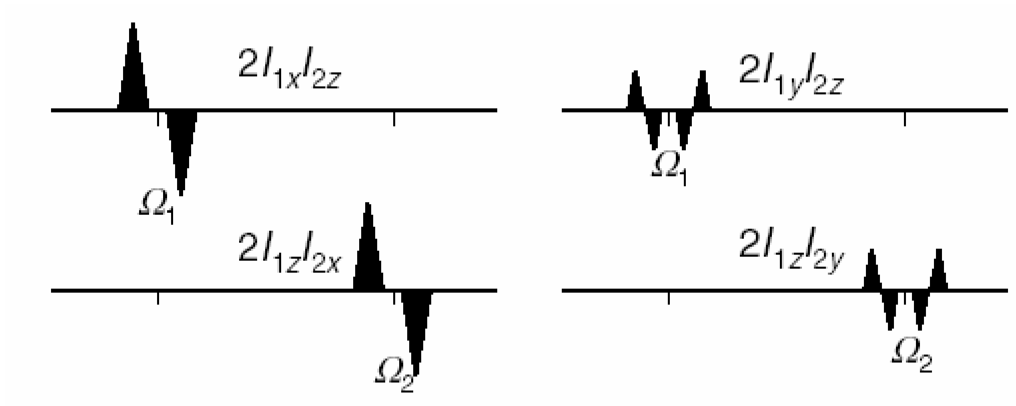


Součinnový operátorový formalismus

Dvouspinové operátory



Antifázové (anti-phase) operátory - 4



Celkový počet operátorů
4^N (N je počet spinů)
pro N=2 tedy 16

Více-kvantové operátory - 4

$$\text{multiple quantum}: 2I_{1x}I_{2y} \quad 2I_{1y}I_{2x} \quad 2I_{1x}I_{2x} \quad 2I_{1y}I_{2y}$$

Zbývající operátory - 2

E - jednotkový operátor, $2I_{1z}I_{2z}$

Součinnový operátorový formalismus

Popis vlivu chemického posunu a rf pulzů na vývoj matice hustoty

Dvou spinový systém – vliv chemického posunu na I_{1x}

$$\boxed{H_{\text{free}} = \Omega_1 I_{1z} + \Omega_2 I_{2z}}$$

$$I_{1x} \xrightarrow{H_{\text{free}} t}$$

$$I_{1x} \xrightarrow{\Omega_1 t I_{1z} + \Omega_2 t I_{2z}}$$

$$I_{1x} \xrightarrow{\Omega_1 t I_{1z}} \xrightarrow{\Omega_2 t I_{2z}}$$

$$I_{1x} \xrightarrow{\Omega_1 t I_{1z}} \cos \Omega_1 t \, I_{1x} + \sin \Omega_1 t \, I_{1y} \xrightarrow{\Omega_2 t I_{2z}}$$

$$I_{1x} \xrightarrow{\Omega_1 t I_{1z} + \Omega_2 t I_{2z}} \cos \Omega_1 t \, I_{1x} + \sin \Omega_1 t \, I_{1y}$$

Dvou spinový systém – vliv rf pulzu v ose y na $2I_{1x}I_{2z}$

$$\boxed{H = \omega_1 I_{1y} + \omega_1 I_{2y}}$$

$$2 I_{1x} I_{2z} \xrightarrow{\omega_1 t I_{1y}} \xrightarrow{\omega_1 t I_{2y}}$$

$$2 I_{1x} I_{2z} \xrightarrow{\omega_1 t I_{1y}} \cos \omega_1 t \, 2 I_{1x} I_{2z} - \sin \omega_1 t \, 2 I_{1z} I_{2z} \xrightarrow{\omega_1 t I_{2y}}$$

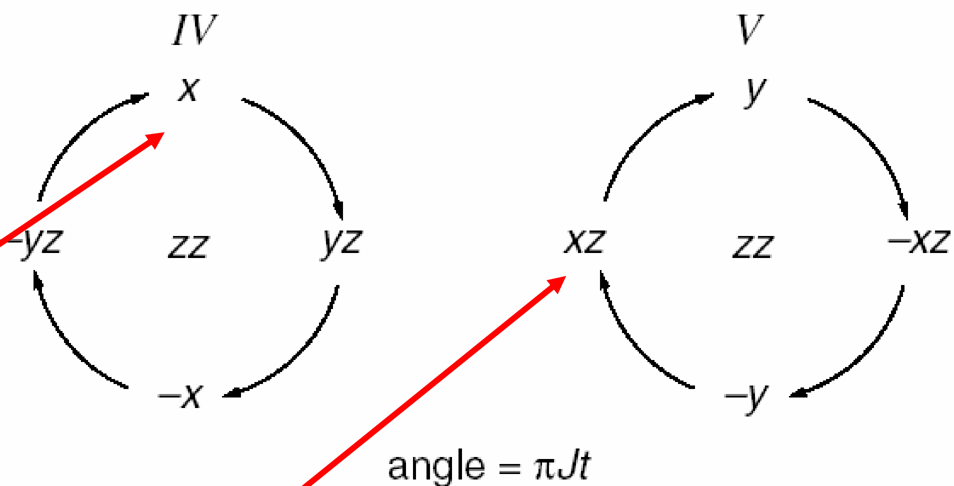
$$2 I_{1x} I_{2z} \xrightarrow{\pi/2 \, I_{1y}} -2 I_{1z} I_{2z} \xrightarrow{\pi/2 \, I_{2y}}$$

$$2 I_{1x} I_{2z} \xrightarrow{\pi/2 \, I_{1y}} -2 I_{1z} I_{2z} \xrightarrow{\pi/2 \, I_{2y}} -2 I_{1z} I_{2x}$$

Součinnový operátorový formalismus

Popis vlivu spin-spinové skalární interakce na vývoj matice hustoty

Hamiltonián $$H_J = 2\pi J_{12}\, I_{1z} I_{2z}$$



$$I_{1x} \xrightarrow{2\pi J_{12} t\, I_{1z} I_{2z}} \cos \pi J_{12} t\, I_{1x} + \sin \pi J_{12} t\, 2 I_{1y} I_{2z}$$

$$2 I_{1x} I_{2z} \xrightarrow{2\pi J_{12} t\, I_{1z} I_{2z}} \cos \pi J_{12} t\, 2 I_{1x} I_{2z} + \sin \pi J_{12} t\, I_{1y}$$

Součinnový operátorový formalismus

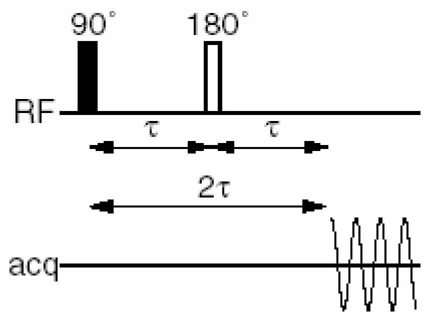
Popis vlivu spin-spinové skalární interakce na vývoj matice hustoty

Hamiltonián $$H_J = 2\pi J_{12}\, I_{1z} I_{2z}$$

$$I_{1x} \xrightarrow{2\pi J_{12} t\, I_{1z} I_{2z} \quad t = 1/2J_{12}} 2 I_{1y} I_{2z} \qquad I_{2y} \xrightarrow{2\pi J_{12} t\, I_{1z} I_{2z} \quad t = 1/J_{12}} -I_{2y}$$

Součinnový operátorový formalismus

Popis spinového echa ve dvouspinovém systému s J interakcí



Homonukleární systém

$$-\tau - 180°(x, \text{to spin 1 and spin 2}) - \tau -$$

Chemický posun je refokusován (viz obrázek č. 77)

1. interval τ

$$I_{1x} \xrightarrow{2\pi J_{12}\tau\, I_{1z} I_{2z}} \cos \pi J_{12}\tau\ I_{1x} + \sin \pi J_{12}\tau\ 2 I_{1y} I_{2z}$$

180° pulz

$$\cos \pi J_{12}\tau\ I_{1x} + \sin \pi J_{12}\tau\ 2 I_{1y} I_{2z} \xrightarrow{\pi I_{1x}} \xrightarrow{\pi I_{2x}}$$

$$\cos \pi J_{12}\tau I_{1x} + \sin \pi J_{12}\tau\, 2 I_{1y} I_{2z} \xrightarrow{\pi I_{1x}} \cos \pi J_{12}\tau I_{1x} - \sin \pi J_{12}\tau\, 2 I_{1y} I_{2z}$$

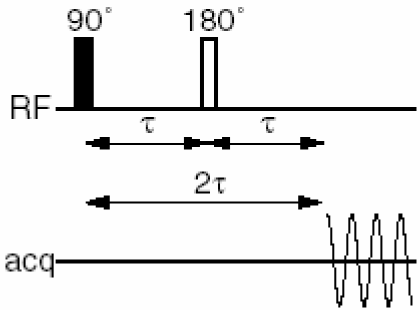
$$\xrightarrow{\pi I_{2x}} \cos \pi J_{12}\tau I_{1x} + \sin \pi J_{12}\tau\, 2 I_{1y} I_{2z}$$

Spinové echo v homonukleárním systému má nulový vliv na vývoj J

$$I_{1x} \xrightarrow{\tau - 180°(x) - \tau} \cos 2\pi J_{12}\tau\ I_{1x} + \sin 2\pi J_{12}\tau\ 2 I_{1y} I_{2z}$$

Součinnový operátorový formalismus

Popis spinového echa ve dvouspinovém systému s J interakcí



Homonukleární systém

$$-\ \tau - 180°(x,\ \text{to spin 1 and spin 2}) - \tau\ -$$

Chemický posun je refokusován (viz obrázek č. 77)

Interkonverze soufázové a antifázové magnetizace

τ = 1/4J

$$-\ 1/(4J_{12}) - 180°(x) - 1/(4J_{12})\ -$$

$$I_{1x} \xrightarrow{\tau - 180°(x) - \tau} \cos 2\pi J_{12}\tau\ I_{1x} + \sin 2\pi J_{12}\tau\ 2I_{1y}I_{2z}$$

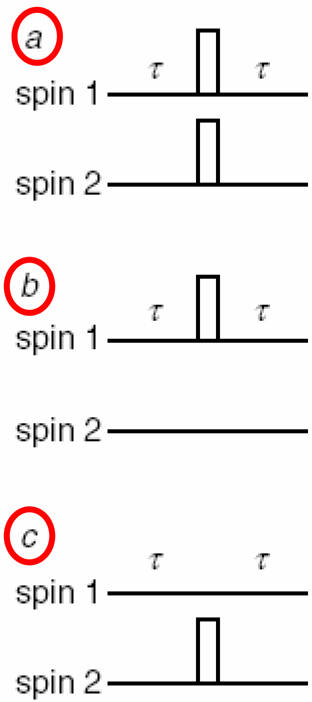
I_{1x} -> $2I_{1y}I_{2z}$

$2I_{1x}I_{2z}$ -> I_{1y}

Součinnový operátorový formalismus

Popis spinového echa ve dvouspinovém systému s J interakcí

Heteronukleární systém



Sekvence a – viz homonukleární systém

Sekvence b

$$I_{1x} \xrightarrow{2\pi J_{12}\tau\, I_{1z} I_{2z}} \cos \pi J_{12}\tau\ I_{1x} + \sin \pi J_{12}\tau\ 2 I_{1y} I_{2z}$$

$$\cos \pi J_{12}\tau\ I_{1x} + \sin \pi J_{12}\tau\ 2 I_{1y} I_{2z} \xrightarrow{\pi I_{1x}} \cos \pi J_{12}\tau\ I_{1x} - \sin \pi J_{12}\tau\ 2 I_{1y} I_{2}$$

$$\cos \pi J_{12}\tau\ I_{1x} \xrightarrow{2\pi J_{12}\tau\, I_{1z} I_{2z}}$$

$$\cos \pi J_{12}\tau \cos \pi J_{12}\tau\ I_{1x} + \sin \pi J_{12}\tau \cos \pi J_{12}\tau\ 2 I_{1y} I_{2z}$$

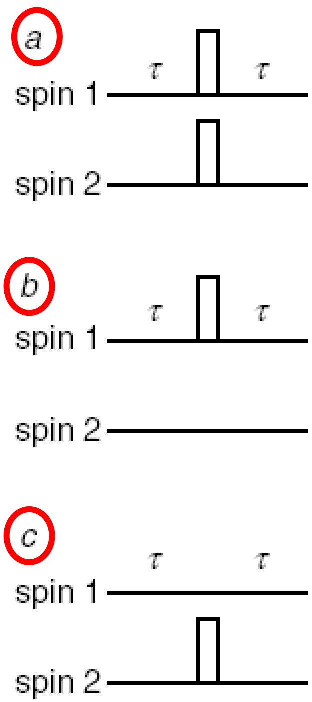
$$- \sin \pi J_{12}\tau\ 2 I_{1y} I_{2z} \xrightarrow{2\pi J_{12}\tau\, I_{1z} I_{2z}}$$

$$- \cos \pi J_{12}\tau \sin \pi J_{12}\tau\ 2 I_{1y} I_{2z} + \sin \pi J_{12}\tau\ \sin \pi J_{12}\tau\ I_{1x}$$

$$\longrightarrow I_{1x}$$

Součinnový operátorový formalismus

Popis spinového echa ve dvouspinovém systému s J interakcí



Heteronukleární systém

Sekvence c

$$I_{1x} \xrightarrow{2\pi J_{12}\tau\, I_{1z}I_{2z}} \cos\pi J_{12}\tau\; I_{1x} + \sin\pi J_{12}\tau\; 2I_{1y}I_{2z}$$

$$\cos\pi J_{12}\tau\; I_{1x} + \sin\pi J_{12}\tau\; 2I_{1y}I_{2z} \xrightarrow{\pi I_{2x}} \cos\pi J_{12}\tau\; I_{1x} - \sin\pi J_{12}\tau\; 2I_{1y}I_{2}$$

$\longrightarrow$ I_{1x}: ($I_x \cos 2\Omega_1\tau + I_y \cos 2\Omega_1\tau$)

Ale vývoj v důsledku chemického posunu spinu I_1 zůstává zachován

Součinnový operátorový formalismus

Více-kvantové členy

Řád koherence - p

I_x, $2I_{1y}I_{2z}$ p = ± 1

I_z, $2I_{1z}I_{2z}$ p = 0

$2I_{1x}I_{2y}$ p = 0 i p = ±2

Zdvihové operátory (raising and lowering operators)

I_+ p = + 1

$$I_+ = I_x + iI_y \qquad I_- = I_x - iI_y$$

I_- p = - 1

$$I_x = \tfrac{1}{2}\left(I_+ + I_-\right) \qquad I_y = \tfrac{1}{2i}\left(I_+ - I_-\right)$$

$$2I_{1x}I_{2x} = 2\times\tfrac{1}{2}\left(I_{1+} + I_{1-}\right)\times\tfrac{1}{2}\left(I_{2+} + I_{2-}\right)$$

$$= \tfrac{1}{2}\left(I_{1+}I_{2+} + I_{1-}I_{2-}\right) + \tfrac{1}{2}\left(I_{1+}I_{2-} + I_{1-}I_{2+}\right)$$

p = + 2 p = - 2 p = 0 p = 0

Součinnový operátorový formalismus

Více-kvantové členy

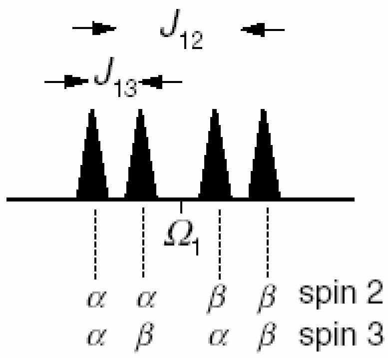
Řád koherence - p

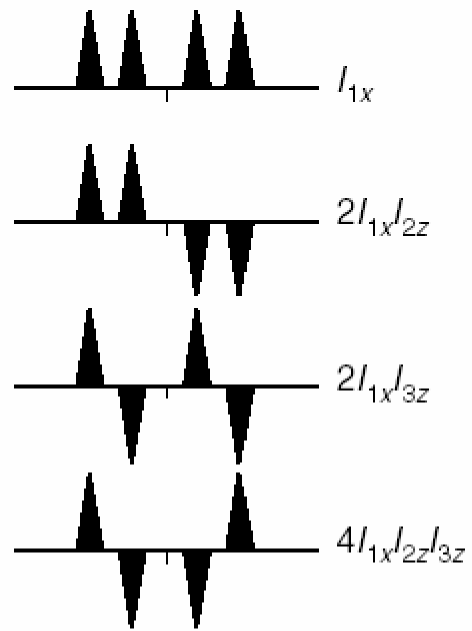
$$\text{double quantum part}\left[2I_{1x}I_{2x}\right] = \tfrac{1}{2}\left(I_{1+}I_{2+} + I_{1-}I_{2-}\right)$$

$$\begin{aligned}\tfrac{1}{2}\left(I_{1+}I_{2+} + I_{1-}I_{2-}\right) &= \tfrac{1}{2}\left[\left(I_{1x} + iI_{1y}\right)\left(I_{2x} + iI_{2y}\right) + \left(I_{1x} - iI_{1y}\right)\left(I_{2x} - iI_{2y}\right)\right] \\ &= \tfrac{1}{2}\left[2I_{1x}I_{2x} + 2I_{1y}I_{2y}\right]\end{aligned}$$

Součinnový operátorový formalismus

Tříspinové operátory





Celkový počet operátorů
4^N (N je počet spinů)
pro N=3 tedy 64

Součinnový operátorový formalismus

Alternativní notace

IS spinový systém $2I_{1y}I_{2z}$ $2I_yS_z$

I_nS spinový systém $-CH_3$, $-CH_2$

Součinnový operátorový formalismus

Více-kvantové členy - vývoj

double quantum, $p = \pm 2$

$$\mathrm{DQ}_x^{(ij)} \equiv \tfrac{1}{2}\left(2I_{ix}I_{jx} - 2I_{iy}I_{jy}\right) \equiv \tfrac{1}{2}\left(I_{i+}I_{j+} + I_{i-}I_{j-}\right)$$

$$\mathrm{DQ}_y^{(ij)} \equiv \tfrac{1}{2}\left(2I_{ix}I_{jy} + 2I_{iy}I_{jx}\right) \equiv \tfrac{1}{2i}\left(I_{i+}I_{j+} - I_{i-}I_{j-}\right)$$

zero quantum, $p = 0$

$$\mathrm{ZQ}_x^{(ij)} \equiv \tfrac{1}{2}\left(2I_{ix}I_{jx} + 2I_{iy}I_{jy}\right) \equiv \tfrac{1}{2}\left(I_{i+}I_{j-} + I_{i-}I_{j+}\right)$$

$$\mathrm{ZQ}_y^{(ij)} \equiv \tfrac{1}{2}\left(2I_{iy}I_{jx} - 2I_{ix}I_{jy}\right) \equiv \tfrac{1}{2i}\left(I_{i+}I_{j-} - I_{i-}I_{j+}\right)$$

Popis vlivu chemického posunu

$$\mathrm{DQ}_x^{(ij)} \xrightarrow{\Omega_i t I_{iz} + \Omega_j t I_{jz}} \cos\left(\Omega_i + \Omega_j\right)t\,\mathrm{DQ}_x^{(ij)} + \sin\left(\Omega_i + \Omega_j\right)t\,\mathrm{DQ}_y^{(ij)}$$

$$\mathrm{DQ}_y^{(ij)} \xrightarrow{\Omega_i t I_{iz} + \Omega_j t I_{jz}} \cos\left(\Omega_i + \Omega_j\right)t\,\mathrm{DQ}_y^{(ij)} - \sin\left(\Omega_i + \Omega_j\right)t\,\mathrm{DQ}_x^{(ij)}$$

$$\mathrm{ZQ}_x^{(ij)} \xrightarrow{\Omega_i t I_{iz} + \Omega_j t I_{jz}} \cos\left(\Omega_i - \Omega_j\right)t\,\mathrm{ZQ}_x^{(ij)} + \sin\left(\Omega_i - \Omega_j\right)t\,\mathrm{ZQ}_y^{(ij)}$$

$$\mathrm{ZQ}_y^{(ij)} \xrightarrow{\Omega_i t I_{iz} + \Omega_j t I_{jz}} \cos\left(\Omega_i - \Omega_j\right)t\,\mathrm{ZQ}_y^{(ij)} - \sin\left(\Omega_i - \Omega_j\right)t\,\mathrm{ZQ}_x^{(ij)}$$

Součinnový operátorový formalismus

Více-kvantové členy - vývoj

Popis vlivu spin-spinové interakce

$$\mathrm{DQ}_x^{(ij)} \longrightarrow \cos \pi J_{\mathrm{DQ,eff}} t\ \mathrm{DQ}_x^{(ij)} + \cos \pi J_{\mathrm{DQ,eff}} t\ 2 I_{kz} \mathrm{DQ}_y^{(ij)}$$

$$\mathrm{DQ}_y^{(ij)} \longrightarrow \cos \pi J_{\mathrm{DQ,eff}} t\ \mathrm{DQ}_y^{(ij)} - \sin \pi J_{\mathrm{DQ,eff}} t\ 2 I_{kz} \mathrm{DQ}_x^{(ij)}$$

$$\mathrm{ZQ}_x^{(ij)} \longrightarrow \cos \pi J_{\mathrm{ZQ,eff}} t\ \mathrm{ZQ}_x^{(ij)} + \sin \pi J_{\mathrm{ZQ,eff}} t\ 2 I_{kz} \mathrm{ZQ}_y^{(ij)}$$

$$\mathrm{ZQ}_y^{(ij)} \longrightarrow \cos \pi J_{\mathrm{ZQ,eff}} t\ \mathrm{ZQ}_y^{(ij)} - \sin \pi J_{\mathrm{ZQ,eff}} t\ 2 I_{kz} \mathrm{ZQ}_x^{(ij)}$$

$J_{DQ,eff}$ – součet J mezi spinem i a všemi ostatními *plus* součet mezi spinem j a všemi ostatními

$J_{ZQ,eff}$ – součet J mezi spinem i a všemi ostatními *mínus* součet mezi spinem j a všemi ostatními

2 spiny

	$\cos(\pi J\tau)$	$\sin(\pi J\tau)$
$2I_{1Z}S_X$	$2I_{1Z}S_X$	S_Y
$2I_{1X}S_Z$	$2I_{1X}S_Z$	I_Y
I_X	I_X	$2I_YS_Z$
S_X	S_X	$2I_ZS_Y$

3 spiny

	$\cos^2(\pi J\tau)$	$\cos(\pi J\tau)$	$\cos(\pi J\tau)\sin(\pi J\tau)$	$\sin(\pi J\tau)$	$\sin^2(\pi J\tau)$
$4I_{1Z}I_{2Z}S_X$	$4I_{1Z}I_{2Z}S_X$		$2[I_{1Z}+I_{2Z}]S_Y$		$-S_X$
$4I_{1Z}I_{2X}S_X$		$4I_{1Z}I_{2X}S_X$		$2I_{2X}S_Y$	
$4I_{1X}I_{2X}S_Z$	$4I_{1X}I_{2X}S_Z$		$2[I_{1X}I_{2Y}+I_{1Y}I_{2X}]$		$4[I_{1Y}I_{2Y}]S_Z$
$4I_{1Z}I_{2X}S_Z$		$4I_{1Z}I_{2X}S_Z$		$2I_{1Z}I_{2Y}$	
$2I_{2X}S_X$		$2I_{2X}S_X$		$4I_{1Z}I_{2X}S_Y$	
$2I_{2Z}S_X$	$2I_{2Z}S_X$		S_Y $+4I_{1Z}I_{2Z}S_Y$		$-2I_{1Z}S_X$
$2I_{2X}S_Z$		$2I_{2X}S_Z$		I_{2Y}	
S_X	S_X		$2[I_{1Z}+I_{2Z}]S_Y$		$-4I_{1Z}I_{2Z}S_X$
$2I_{1X}I_{2X}$	$2I_{1X}I_{2X}$		$4[I_{1X}I_{2Y}+I_{1Y}I_{2X}]S_Z$		$2I_{1Y}I_{2Y}$
$2I_{1Z}I_{2X}$		$2I_{1Z}I_{2X}$		$4I_{1Z}I_{2Y}S_Z$	
I_{2X}		$I_{2X}{}^1$		$2I_{2Y}S_Z$	