

„A tejút, a paradicsomi madár,
A csillagokon túli harangszó, a lelkek fuvallata
Az illatos föld; **valamit megértettünk.**”

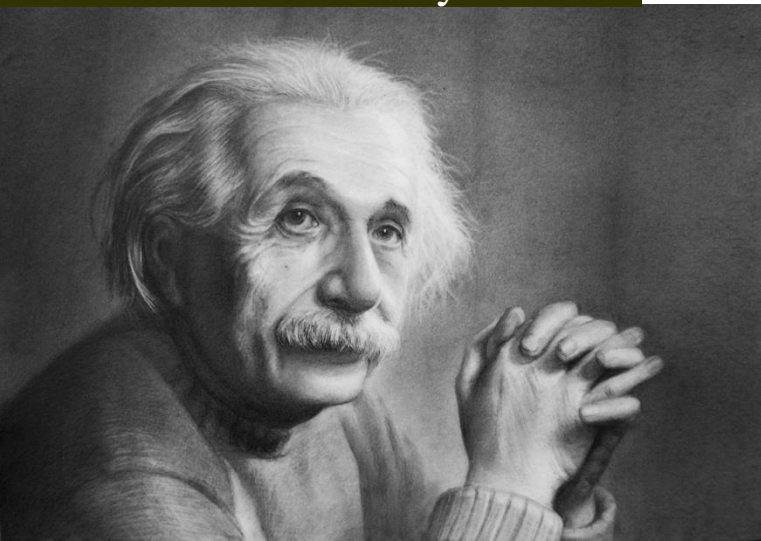
George Herbert: The Complete Poems



George Herbert
1593–1633

Albert Einstein
1879-1955

The Nobel Prize in Physics 1921



„A világ örök misztériuma a megérthetősége...
Csodás az a tény, **hogyan megérthető.**”

Albert Einstein

Klasszikus mechanika

Fizikai modell

\underline{r} : koordináta
 \underline{p} : lendület

•Állapot

•Fizikai mennyiség

•Mérés

•Időfejlődés

$f(\underline{r}, \underline{p})$

$\langle f \rangle = f(\underline{r}, \underline{p})$

Newton egyenlet:

$$F = m \frac{d^2}{dt^2} r$$

Kvantummechanika

$\Psi(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N)$, komplex függvény

$$\int \Psi^* \Psi d\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N < \infty$$

$$\hat{f} = f(\hat{r}, \hat{p})$$

$$\hat{r} \Rightarrow r \quad \hat{p} \Rightarrow -i\hbar \nabla = -i\hbar \sum_{\alpha=1}^3 e_{\alpha} \frac{\partial}{\partial r_{\alpha}}$$

$$\langle \hat{f} \rangle = \int \Psi^* f(\hat{r}, \hat{p}) \Psi d\underline{r}$$

Schrödinger egyenlet:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = H\Psi$$

A SZORZATOPERÁTOR-ELMÉLET GYAKORLATI ASPEKTUSA, AVAGY AZ NMR KVINTESZENCIÁJA

Alapfogalmak:

impulzusnyomaték-operátor vagy **magspin-operátor** : \mathbf{I} $\{ \mathbf{I} = \mathbf{I}_x, \mathbf{I}_y, \mathbf{I}_z \}$

az időtől függő **spinsűrűség**-operátor $\sigma(t)$ spin density-operator
az időtől függő normalizált **állapotfüggvény** $\psi(t)$ normalized state function
az időtől függő **Hamilton**-operátor $\mathbf{H}(t)$

Az alapegyenlet:

$$d\sigma(t)/dt = -i\hbar^{-1}[\mathbf{H}(t), \sigma(t)]$$

Liouville- von Neumann-egyenlet

az időtől függő *Schrödinger*-egyenletből vezethető le,
a sűrűség-operátor időbeli megváltozását (evolúcióját) adja meg,
az időtől függő Hamilton-operátor és az időtől függő állapotfüggvény(ek) fényében.

memo: a mozgásegyenlet a H illetve a σ operátorok kommutátorának ($[\mathbf{H}, \sigma]$, lásd később) a függvénye

memo: formai (tartalmi?) hasonlóság a *Bloch*-egyenlettel; $d\mathbf{M}/dt = \gamma[\mathbf{M} \otimes \mathbf{B}]$

Stratégia:

Először beszéljük meg az időtől függő spinsűrűség-operátor, $\sigma(t)$, és az időtől függő, normalizált állapotfüggvény, $\psi(t)$, **majd** az időtől függő Hamilton-operátor, $\mathbf{H}(t)$, jellemzőit.

I) Vázoljuk fel a $\sigma(t)$ -t (a projekciós operátort):

1) Ha a vizsgált rendszernek **csak egyetlen spinállapota** ($K=1$) van (azaz $\mathbf{B}=[\mathbf{0},\mathbf{0},\mathbf{0}]$),

akkor
$$\sigma(t) = |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|$$
 és ezért az alapegyenlet:
$$d|\psi(t)\rangle/dt = -i\hbar^{-1} H(t)|\psi(t)\rangle.$$

A *Liouville-von Neumann*-egyenletnek ez az alakja csak akkor igaz, ha minden spin ugyanazzal a normalizált $|\psi(t)\rangle$ állapotfüggvénnyel jellemezhető.

Ekkor $\sigma(t)$ -t, az alábbi „**ket-bra**” szorzattal definiáljuk, amely egy **projekciós operátort**, a spinsűrűség operátort eredményezi valóban:

$$\sigma(t) = |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|$$

2) Ha a vizsgált rendszernek mindösszesen **két spinállapota** ($K=2$) van (és $\mathbf{B}=[\mathbf{0},\mathbf{0},\mathbf{B}_0]$),

akkor
$$\sigma(t) = \sum p_k |\psi_k(t)\rangle\langle\psi_k(t)| \quad (1 \leq k \leq 2)$$

a **két spinállapotot** (α -t és β -t) leíró két **állapotfüggvény** a $|\psi_\alpha(t)\rangle$ és a $|\psi_\beta(t)\rangle$, p_k az állapotok valószínűségét megadó tényező.

memo: ezek nem a $|\alpha\rangle$ és $|\beta\rangle$ ortogonális bázisok

3) Ha a vizsgált rendszernek mindösszesen **K darab állapotfüggvény** együttese szükséges, ami egy kevert állapot (*mixed state*), akkor $|\psi_k(t)\rangle$, ahol $1 \leq k \leq K$.

$$\sigma(t) = \sum p_k |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)|$$

Ekkor $\sigma(t)$ a különböző állapotokon értelmezett „átlag” sűrűség-operátor, továbbá $\sum p_k = 1$.

Emlékeztető:

Hullámfüggvény a *Hilbert*-térben (n -dimenziós vektortérben):

feladat: az időtől függő hullámfüggvény, $\psi(t)$, leírása

ehhez kell: **1)** - egy n -darabból felépülő teljes **ortonormált** báziskészlet

$|i\rangle$ ahol $i=1,2,\dots,n$

memo:

normáltság $\int i^* i dv = 1$ avagy $\langle i|i \rangle = 1$

ortogonalitás $\int i^* j dv = 0$ avagy $\langle i|j \rangle = 0$

memo: A *Dirac*-féle jelölésmód szerint „ket” formalizmus, $\{|\cdot\rangle\}$ rövidíti a bázist és az állapotfüggvényt, míg a „bra” $\{\langle \cdot| \}$ a bázis és az állapotfüggvény komplex konjugáltja.)

2) - n darab időfüggő lineárkombinációs koefficiens

$$c_i(t) = c_1(t), c_2(t), c_3(t), \dots, c_n(t)$$

Ekkor a hullámfüggvény, az időtől függő, normalizált **állapotfüggvény** felírható:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{i=1}^n c_i(t) |i\rangle$$

Írjuk fel az A operátor adott bázison vett mátrixelemeinek $\{A_{ij}\}$ reprezentációját:

$$A_{ij} = \int \mathbf{i}^* A \mathbf{j} d\mathbf{v};$$

ugyanaz a *Dirac*-féle jelölésmód szerint
ami egy **skalár mennyiség**.

$$A_{ij} = \langle \mathbf{i} | A | \mathbf{j} \rangle,$$

- a „bra-ket” szorzás $\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle$ egy skalár:

$$(f_1, f_2, f_3, \dots, f_n) \begin{pmatrix} g_1 \\ g_2 \\ g_3 \\ \cdot \\ g_n \end{pmatrix} = \sum_{i=1}^n f_i g_i$$

a „ket-bra” szorzás $\{ |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)| \}$ egy mátrix:

$$\begin{pmatrix} g_1 \\ g_2 \\ g_3 \\ \cdot \\ g_n \end{pmatrix} (f_1, f_2, f_3, \dots, f_n) = \begin{pmatrix} g_1 f_1, g_1 f_2, \dots, g_1 f_n \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ g_n f_1, g_n f_2, \dots, g_n f_n \end{pmatrix}$$

A $|\psi(t)\rangle \langle \psi(t)|$ a mátrix a projekciós operátor mátrixreprezentációja.

II) Vázoljuk fel a $H(t)$ -t (a Hamilton-operátort):

Az oldatfázisú **bioNMR** szempontjából **érdekes** komponensek:

1) az állandó mágneses tér (B_0) és a spin (I),

2) a gerjesztő mágneses tér (B_1) és a spin (I),

3a) az egyik (I) és a másik (S) spin skaláris,

3b) I és S spinek dipoláris,

4) a spin (pl. I) és a saját elektromos kvadrupolmomentuma

kölcsönhatásából származó tagok.

1. A Zeeman-kölcsönhatás:

A spin mágneses **momentuma** (μ) és a külső **statikus mágneses tér** (B_0) között létrejövő kölcsönhatást leíró tag. (A *Zeeman*-kölcsönhatásnak hívtott jelenség indukálja a spinállapotok degeneráltságának megszűnését.) Mivel $\mu = \gamma I$, azaz a spinek mágneses momentuma (μ) arányos azok impulzusnyomatékával (I), ezért a Hamilton-operátor *Zeeman*-kölcsönhatást leíró tagja a következő alakú a *Descart*-koordináta rendszerben:

$$H_{\text{Zeeman}} = -\gamma \hat{I} (1-\sigma) B_0.$$

$\hat{I} :=$ magspin operátor

$\gamma :=$ giromágneses állandó

$\sigma :=$ korrekciós (árnyékolási) tenzor

(amely tenzor mindig diagonalizálható)

$$H_{\text{Zeeman}} = -\gamma \left(\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z \right) \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} B_x \\ B_y \\ B_z \end{pmatrix}$$

Oldatban a molekula kellően **gyorsan forog**, ekkor az árnyékolási tényező egyetlen számmá zsugorodik, σ_{iso} ; a már diagonalizált árnyékolási tenzor:

$$\sigma_{\text{iso}} = (\text{Tr } \sigma) / 3 = (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) / 3 \text{ amely számot } \text{árnyékolásnak} \text{ hívunk.}$$

Polár-koordináta rendszerben felírva a *Zeeman*-operátort:

$$H_{\text{Zeeman}} = -\gamma \hat{I}_z (1-\sigma^{\text{polar}}) B_0$$

Egy spin *Larmor*-precessziójának szögsebességét az $(1-\sigma^{\text{polar}})B_0$ mennyiség határozza meg

$$H_{\text{Zeeman}} = \omega_0 \hat{I}_z^8$$

2. A gerjesztő mágneses tér (B_1) és a spin (I) kölcsönhatása:

A rádiófrekvenciás gerjesztőtér (\underline{B}_1) és a spin kölcsönhatását leíró tag hasonlít a most bevezetett *Zeeman*-taghoz.

Mivel a gerjesztő tér az $[x,y]$ síkba orientált, ezért itt az \hat{I} operátornak csak az x,y komponensét tekintjük.

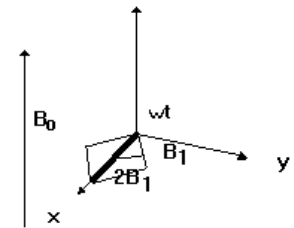
H_{RF} külső laboratóriumi koordinátarendszerben felírva:

$$H_{RF} = \omega_1 [\hat{I}_x \cos(\omega t) - \hat{I}_y \sin(\omega t)]$$

ω_1 = a rádiófrekvenciás tér szögsebessége,

ω = a B_0 térhez rendelhető precessziós szögsebesség.

memo: Bolch egyenletben a B_1 segédter: $B_{1x} = B_1 \cos(\omega t)$ and $B_{1y} = -B_1 \sin(\omega t)$



Az egyenlet az ω szögsebességgel forgó koordinátarendszerben felírva:

$$H_{RF} = \omega_1 \hat{I}_y$$

mivel $\cos[(\omega - \omega)t] = 1$ és $\sin[(\omega - \omega)t] = 0$

3a. Az I és S spinek indirekt kölcsönhatása: H_J

Hamilton-operátorazon tagja amely a **spinek közötti kölcsönhatást** rögzíti.

Ezt a kcs.-t a spinek között „lokalizálható” elektronok közvetítik, amely függ még a csatolási (J-tenzor) tényleges alakjától is.

A laboratóriumi koordinátarendszerben felírva a Hamilton-operátornak ezt a tagját:

$$\mathbf{H}_J = \hat{\mathbf{I}} J \check{\mathbf{S}}$$

azaz

$$\mathbf{H}_J = \begin{pmatrix} \hat{I}_x & \hat{I}_y & \hat{I}_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_{xx} & J_{xy} & J_{xz} \\ J_{yx} & J_{yy} & J_{yz} \\ J_{zx} & J_{zy} & J_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{pmatrix}$$

Oldatban szabadon mozgó I és S spin esetében a **J tenzor** egyetlen **konstanssá (J)** zsugorodik. Így az $\hat{\mathbf{I}}$ és $\check{\mathbf{S}}$ vektorok skaláris szorzatával („sor-oszlop”) kell számolnunk, amely nem más mint:

$$\mathbf{H}_J = 2\pi J (\hat{I}_x \check{S}_x + \hat{I}_y \check{S}_y + \hat{I}_z \check{S}_z)$$

3b. Az I és S spinek direkt kölcsönhatása: H_D

Két spin között (pl. I és S) a **dipoláris** kölcsönhatást leíró operátor, H_D , amely az alábbi alakban adható meg:

$$H_D = \hat{\mathbf{I}} D \hat{\mathbf{S}}$$

Oldatfázisú, azaz izotróp esetben **D tenzor spurja zéró** ($\text{Tr } D = 0$), ezért a kölcsönhatástól eltekinthetünk.

4. Az I spin és a saját elektromos kvadrupolmomentumának kölcsönhatása: H_Q

$$H_Q = \hat{\mathbf{I}} Q \hat{\mathbf{I}}$$

csak a felesnél ($1/2$) nagyobb spinkvantumszámú magok esetén jelentős

Összefoglalva tehát

Az **I** és **S** spinek (**AX** spinrendszer) esetén, oldatfázisban a teljes Hamilton-operátor tartalmazza tehát a :

Zeeman-effektust + a skaláris **csatolást** + a rádiófrekvenciás **gerjesztést** leíró három tagot.

Azaz:

$$\mathbf{H} = \omega_1 \hat{I}_z + \omega_S \check{S}_z + 2\pi J(\hat{I}_x \check{S}_x + \hat{I}_y \check{S}_y + \hat{I}_z \check{S}_z) + \omega_1 [\hat{I}_x \cos(\omega_1 t) - \hat{I}_y \sin(\omega_1 t)] + \omega_2 [\check{S}_x \cos(\omega_S t) - \check{S}_y \sin(\omega_S t)]$$

az **I spin** besugárzásához használt térerő nagysága B_1 (frekvenciája ω_1).

az **S spin** besugárzásához használt térerő nagysága B_2 (frekvenciája ω_2).

mivel $\Omega_I = \omega_{\text{rf},I} - \omega_I$ és az $\Omega_S = \omega_{\text{rf},S} - \omega_S$

Itt nem részletezett összevonások és egyszerűsítések után belátható, hogy:

$$\mathbf{H} = \omega_1 \hat{I}_x + \omega_2 \check{S}_x + 2\pi J \hat{I}_z \check{S}_z + \Omega_I \hat{I}_z + \Omega_S \check{S}_z$$

Az első két tag a spinek gerjesztése során jut szerephez,

addig a három utolsó tag a spinek precessziója során fellépő kölcsönhatásokat írja le:

r.f. pulzus

$$\Rightarrow \text{Ham} \approx +\omega_1 \hat{I}_x + \omega_2 \check{S}_x$$

szabad precesszió

$$\Rightarrow \text{Ham} \approx +\Omega_I \hat{I}_z + \Omega_S \check{S}_z + 2\pi J \hat{I}_z \check{S}_z$$

III) Az alapegyenletben

$$d\sigma(t)/dt = -i\hbar^{-1}[H(t),\sigma(t)] \quad \text{ahol } H(t) \text{ függ az időtől}$$

Bontsunk fel egy pulzusszekvenciát olyan lépésekre (olyan elemi időintervallumok összegére), melyekben az operátorok már időtől függetlenek:

$$\sigma(t+\tau_k) = \exp(-iH_k\tau_k) \sigma(t) \exp(+iH_k\tau_k)$$

memo: a τ_k elemi időintervallumban H_k operátor az **időtől független** átlag-operátor,
az $\exp(-iH_k\tau_k)$ tényező a propagátor

A tömörített írásmód:

$$\sigma(t) - (H_k \tau_k) \rightarrow \sigma(t+\tau_k)$$

ahol a spinsűrűségoperátor megváltozásáért τ_k elemi lépésben H_k felelős.

1) Például **ha** az említett τ_k időintervallumban **csak** az I spin precessziója történik, **akkor** a megfelelő Hamilton-operátor tényleges alakja a $\mathbf{H} \approx +\Omega_I \hat{I}_z$.

Ezt az alábbi formalizmus foglalja össze:

$$\sigma(t) \xrightarrow{-(\Omega_I \hat{I}_z \tau_k)} \sigma(t + \tau_k)$$

Tfh $t=0$ pillanatban $\sigma(0) = \hat{I}_x$.

Kérdés hogy mi történik a precesszió alatt, ha

$$\sigma(\tau) = \exp(-i\mathbf{H}\tau) \sigma(0) \exp(+i\mathbf{H}\tau) \quad \text{és} \quad \mathbf{H} = \Omega \hat{I}_z \quad \text{valamint} \quad \sigma(0) = \hat{I}_x$$

$$\sigma(\tau) = \exp(-i\Omega \hat{I}_z \tau) \hat{I}_x \exp(+i\Omega \hat{I}_z \tau)$$

↓ *Belátható (Keeler 145o)*

$$\sigma(\tau) = \cos(\Omega\tau) \hat{I}_x + \sin(\Omega\tau) \hat{I}_y$$

2) Például **ha** a τ_k idő alatt az I és S egymással **csatolt spinek precesszálnak**, akkor:

$$\sigma(t) \xrightarrow{-(\Omega_I \hat{I}_z \tau_k)} \xrightarrow{-(\Omega_S \hat{S}_z \tau_k)} \xrightarrow{-(2\pi J \hat{I}_z \hat{S}_z \tau_k)} \sigma(t + \tau_k)$$

IV) Az A megfigyelési operátor:

cél: hogy meghatározzuk a mérhető makroszkopikus mágnesezettség-vektor (M) **nagyságát** és annak **moduláltságát**.

helyzet: Ehhez **kvantummechanikai alapon** kell kiszámítanunk az M -t.

út: A mikrovilág megfigyelhetőségének nem-klasszikus jellegéhez igazodva ezt a célt általában a megfelelő operátor lehetséges **sajátértékeinek** meghatározásán keresztül érjük el. Ha egy tetszőszerinti A operátor (a megfigyelés-operátor) sajátértékeit keressük, akkor a megoldást az;

$$\langle A \rangle = \int \psi(t)^* A \psi(t) dv \quad , \quad \text{vagy az } \langle A \rangle = \langle \psi(t) | A | \psi(t) \rangle \text{ adja.}$$

ahol $\langle A \rangle$ az A operátor várhatóértéke,
 $\psi(t)$ ortonormált hullámfüggvény,

memo: most $\psi(t)$ helyette a sűrűségoperátort $\{\sigma(t)\}$ használjuk.

Az NMR-számítások során nem a hullámfüggvényt $\{\psi(t)\}$, hanem a sűrűségoperátort $\{\sigma(t)\}$ használjuk, mivel **nem** az **elemi spinállapotokra**, hanem azok összességére vagyunk kíváncsiak. Ezért az A operátor egy halmazon (**ensemble**) vett várhatóértékét a következő módon adjuk meg: $\langle A \rangle = \text{Tr}[A\sigma(t)]$

Megoldás: Ha tehát az A operátor valójában a mag impulzusmomentum operátor (I), valamint ha a mérést elegendően kiterjedt mintán folytatjuk, akkor az operátor várhatóértéke $\{\langle A \rangle\}$ konvergál a makroszkopikus mágnesezettséget leíró M vektor értékéhez.

Ezért a megfigyelhető makroszkopikus mágnesezettség pl. M_y összetevője a következő:

$$M_y(t) = N\gamma\hbar \text{Tr}[\sum_k I_{ky} \sigma(t)]$$

ahol γ és \hbar mellett, N az egységnyi térfogatban vett spinek darabszáma.

memo: Az I_k mennyiség y indexe az M_y indexe miatt jelenik meg.

feladat: A magspin operátor (\mathbf{I}) valamint a sűrűségoperátor $\{\sigma(t)\}$ szorzatának valamilyen bázison vett mátrixreprezentációjának a spurját (Tr) kell meghatároznunk!

A nagy kérdés: mi legyen az alkalmas bázis? Mi legyen az s elemből álló báziskészlet (B_s) ?

$$\sigma(t) = \sum_s b_s(t) B_s$$

A megoldás: a B_s báziskészlet legyen a spin impulzusmomentum-operátor. Sorensen korábbi javaslata értelmében a *Descartes*-típusú I_{kl} bázisoperátorok használata az alábbiak szerint felettebb eredményes:

$$B_s = 2^{(q-1)} \prod_{k=1}^n (I_{kl})^{a_{sk}}$$

A megoldás: a B_s báziskészlet legyen a spin impulzuszómomentum-operátor. Sorensen korábbi javaslata értelmében a Descartes-típusú I_{kl} bázisoperátorok használata az alábbiak szerint felettebb eredményes:

$$B_s = 2^{(q-1)} \prod_{k=1}^n (I_{kl})^{a_{sk}}$$

Pl. az I és S spinrendszer esetében $n = 2$,

$$I_1 = I \text{ és } I_2 = S,$$

l (I bázisoperátor másik indexe) a *Descartes*-komponenseit (x, y, z) rövidíti,

$$(0 \leq q \leq n),$$

$$q \text{ esetben } a_{sk} = 1 \text{ és } (n-q) \text{ esetben } a_{sk} = 0$$

Ha $q=0$ akkor $2^{-1}E = 1/2 E$

Ha $q=1$ akkor $2^0 I_{1x}, 2^0 I_{1y}, 2^0 I_{1z}, 2^0 I_{2x}, 2^0 I_{2y}, 2^0 I_{2z}$

Ha $q=2$ akkor $2^{+1} I_{1x} I_{2x}, 2^{+1} I_{1x} I_{2y}, 2^{+1} I_{1x} I_{2z}$
 $2^{+1} I_{1y} I_{2x}, 2^{+1} I_{1y} I_{2y}, 2^{+1} I_{1y} I_{2z}$
 $2^{+1} I_{1z} I_{2x}, 2^{+1} I_{1z} I_{2y}, 2^{+1} I_{1z} I_{2z}$

$q=0$

$1/2 E$

$q=1$

$I_x, I_y, I_z, S_x, S_y, S_z$

$q=2$

$2I_x S_x, 2I_x S_y, 2I_x S_z$
 $2I_y S_x, 2I_y S_y, 2I_y S_z$
 $2I_z S_x, 2I_z S_y, 2I_z S_z$

the angular momentum operators and their products

the angular momentum operators and their products

A 16 bázisoperátort táblázatos alakban:

	E	S_x	S_y	S_z	
E	E	S _x	S _y	S _z	B _s elemeihez milyen fizikai kép rendelhető?
I_x	I _x	2I _x S _x	2I _x S _y	2I _x S _z	mágnesszettség (populáció, NOE)
I_y	I _y	2I _y S _x	2I _y S _y	2I _y S _z	szin-fázisú egyszeres kvantumkoherenciáik.
I_z	I _z	2I _z S _x	2I _z S _y	2I _z S _z	S spinen lokalizálható ellentétesfázisú koherenciák

I spinhez tartozó ellentétesfázisú koherenciák

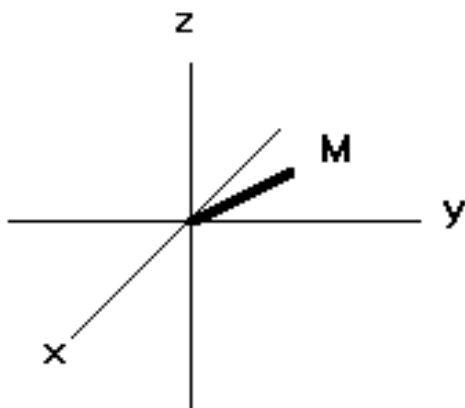
	E	S_x	S_y	S_z
E	egység	transzverz S	transzverz S	longitudinális S
I_x	transzverz I	többszörös kvantum	többszörös kvantum	ellentétes fázisú I
I_y	transzverz I	többszörös kvantum	többszörös kvantum	ellentétes fázisú I
I_z	longitudinális I	ellentétes fázisú S	ellentétes fázisú S	J rendű spin-állapot

PRODUCT-OPERATOR FORMALISM (PrOF)

(the quintessence of NMR)

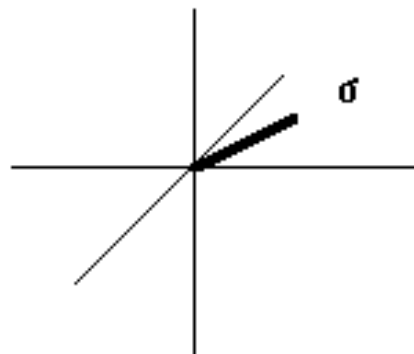
memo : the **product** of the angular momentum operators
a formalism based on the **density-operator theory**
coherence is the phase coherent superposition of quantum states

magnetization in the
Cartesian space



3- dimensions

spin density in the
Coherence space



e.g. 16- dimensions

A: Product operators for two uncoupled spins (one + one)

initial conditions:

consider spin **I** and **S** with:

- spin quantum number **1/2** (e.g. ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P)
- not coupled (neglect spin-spin interaction)

the spin (angular momentum) components are : I_x , I_y , I_z and S_x , S_y , S_z

the magnetic moments components are : $\mu_x(\text{I})$, $\mu_y(\text{I})$, $\mu_z(\text{I})$, $\mu_x(\text{S})$, $\mu_y(\text{S})$, $\mu_z(\text{S})$

$$\text{memo : } \mu_x(\text{I}) = (\gamma \hbar I_x) / 2\pi$$

comment: for the description of the effect

- free precession or
- r.f. pulses

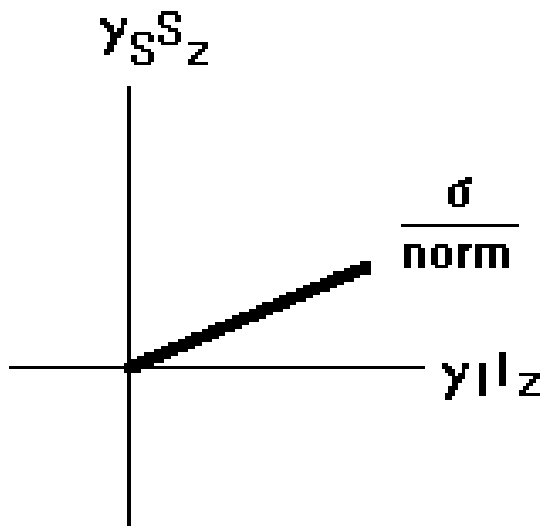
for one spin (e.g. I) - three dimensions (I_x , I_y , I_z)

for two spins (e.g. I and S) - six dimensions (I_x , I_y , I_z , S_x , S_y , S_z) are needed.

THE BOLTZMAN DISTRIBUTION of I and S is as follows:

The spin density in thermal equil.: $\sigma_{\text{Boltzman}} = \frac{\hbar B_0 (\gamma_I \mathbf{I}_z + \gamma_S \mathbf{S}_z)}{8\pi kT}$

$$\sigma_{\text{Boltzman}} = \text{norm}(\gamma_I \mathbf{I}_z + \gamma_S \mathbf{S}_z) \quad \text{if norm} = \frac{\hbar B_0}{8\pi kT}$$



memo : to describe σ_{Boltzman} in the 6D-space (two uncoupled spins: no J_{IS}).
 Note that however, only the I_z and S_z subspace is truly required.

THE CONSEQUENCE OF AN R.F. PULSE

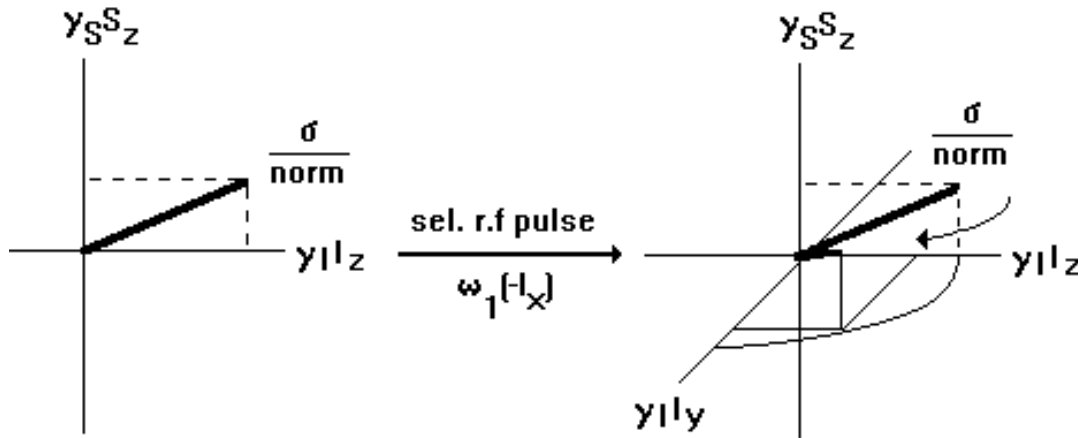
If I and S are heteronuclear, then selective excitation is possible.

Introduce :

rotation axis	I_z (rot. axis of precession)
	I_x (rot. axis of r.f. pulse)
frequency	Ω_I (prec. frequ. of spin I)
	ω_1 (r.f.)

$$R_p(I) = \omega_1 I_x + \Omega_I I_z$$

if $\Omega_I I_z \cong 0$ (we neglect offset during excitation)
 then $R_p(I) = \omega_1 I_x$



conclusion: the rotation of spin I
 (in the I_x, I_y, I_z subspace)
 and of S (in the S_x, S_y, S_z subspace)
 of the coherence space
 during an RF pulse are

completely independent for both
home- and heteronuclear spin system.

The effect of a selective $-I_x$ pulse on spin I
 (3D-subspace of the [I,S] 16D-coherence space)

FREE PRECESSION AT LARMOR FREQUENCY

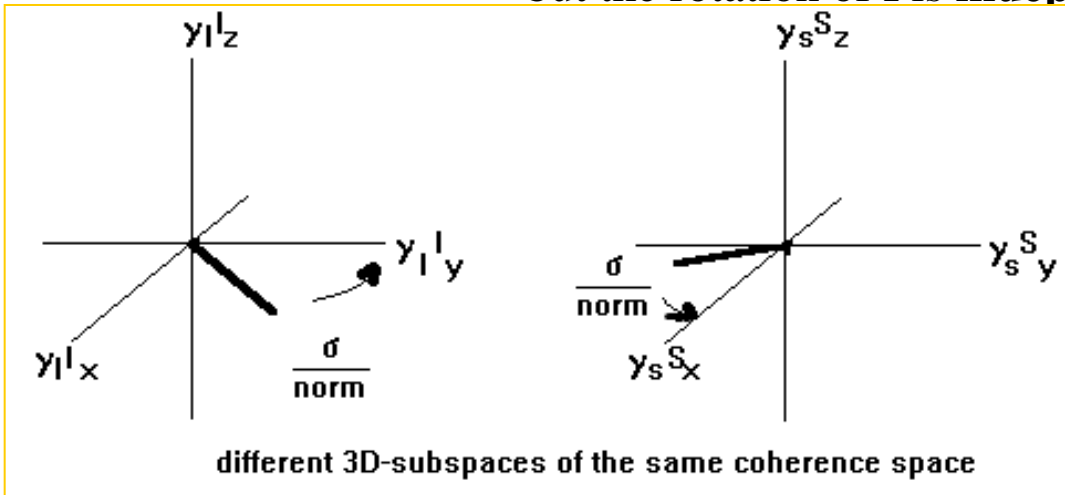
initial conditions:

the spin density after the RF pulse $\{\omega_1(-I_x)$ and $\omega_1(S_y)\}$:

$$\sigma_{(t=0)} = h B_o (\gamma_I \mathbf{I}_y + \gamma_S \mathbf{S}_x) / (8\pi kT)$$

the effective operator during precession is : $\Omega_I I_z + \Omega_S S_z$

but the rotation of I is **independent** of S



$$\begin{aligned} I_y &\Rightarrow I_y \cos(\Omega_I t) - I_x \sin(\Omega_I t) \\ S_x &\Rightarrow S_x \cos(\Omega_S t) + S_y \sin(\Omega_S t) \end{aligned}$$

the spin density after free precession for time t :

$$\sigma_{(t)} = h B_o (\gamma_I [\mathbf{I}_y \cos(\Omega_I t) - \mathbf{I}_x \sin(\Omega_I t)] + \gamma_S [\mathbf{S}_x \cos(\Omega_S t) + \mathbf{S}_y \sin(\Omega_S t)]) / (8\pi kT)$$

conclusion: the precession of spin I (in the I_x, I_y, I_z subspace) and of S (in the S_x, S_y, S_z subspace) of the coherence space are **completely independent** for both **homo- and heteronuclear** spin system.

egy szuperoperátor, jelen esetben a Hamilton-szuperoperátor (pl. \hat{H}), hat egy operátorra, mondjuk a spinsűrűség operátorra (pl. $\hat{\sigma}$). Ennek a hatásnak az eredményét az **alábbi kommutátor definiálja**:

$$\hat{H}\hat{\sigma} - [\hat{H}, \hat{\sigma}] = \hat{H}\hat{\sigma} - \hat{\sigma}\hat{H}$$

Vegyük észre, hogy a szögletes zárójelben már nem a **Hamilton-szuperoperátor**, hanem csak a **Hamilton-operátor** szerepel.

Tehát az alábbi tömörítés bevezetésekor:

$$\sigma(t) \xrightarrow{(H_k \tau_k)} \sigma(t + \tau_k)$$

azt összegeztük, hogy τ_k időintervallum alatt hat a spinsűrűség-operátorra ($\hat{\sigma}$) az átlag Hamilton-szuperoperátor (\hat{H}). Ha tehát a spinsűrűség-operátor éppen az \hat{I}_x , akkor ennek precessziója során az előbbi tömörítés a következő formalizmust igényli:

$$\hat{I}_x \xrightarrow{(\Omega_I \hat{I}_z \tau_k)} \hat{I}_x \cos(\Omega_I \tau_k) + \hat{I}_y \sin(\Omega_I \tau_k)$$

Tehát az \hat{I}_z szuperoperátor hatására a kezdetben \hat{I}_x -szel azonosítható spinsűrűségoperátor $\hat{I}_x \cos(\Omega_I \tau_k) + \hat{I}_y \sin(\Omega_I \tau_k)$ komponensekké alakul át.

COMMUTATION

\mathbf{I}_z and \mathbf{S}_z rotations are **independent**, they can be applied in **any order**.

a: first \mathbf{I}_z , after \mathbf{S}_z :

$$\begin{aligned}
 (\mathbf{I}_y - \mathbf{S}_x) & \quad \text{--[I}_z\text{]--} \rightarrow \mathbf{I}_y \cos(\Omega_I t) - \mathbf{I}_x \sin(\Omega_I t) - \mathbf{S}_x \\
 & \quad \text{--[S}_z\text{]--} \rightarrow \mathbf{I}_y \cos(\Omega_I t) - \mathbf{I}_x \sin(\Omega_I t) - \mathbf{S}_x \cos(\Omega_S t) - \mathbf{S}_y \sin(\Omega_S t)
 \end{aligned}$$

b: first \mathbf{S}_z , after \mathbf{I}_z :

$$\begin{aligned}
 (\mathbf{I}_y - \mathbf{S}_x) & \quad \text{--[S}_z\text{]--} \rightarrow \mathbf{I}_y - \mathbf{S}_x \cos(\Omega_S t) - \mathbf{S}_y \sin(\Omega_S t) \\
 & \quad \text{--[I}_z\text{]--} \rightarrow \mathbf{I}_y \cos(\Omega_I t) - \mathbf{I}_x \sin(\Omega_I t) - \mathbf{S}_x \cos(\Omega_S t) - \mathbf{S}_y \sin(\Omega_S t)
 \end{aligned}$$

Azonosak, a sorrend tehát nem számít, a két operátor **kommutál** és ezért $[\mathbf{I}_z, \mathbf{S}_z] = 0$

\mathbf{I}_x and \mathbf{I}_z rotations are **not** independent, they **can't** be applied in any order.

a: first \mathbf{I}_x , after \mathbf{I}_z :

$$\begin{aligned}
 (\mathbf{I}_z) & \quad \text{--[I}_x(\theta)\text{]--} \rightarrow \mathbf{I}_z \cos(\theta) - \mathbf{I}_y \sin(\theta) \\
 & \quad \text{--[I}_z(\phi)\text{]--} \rightarrow \mathbf{I}_z \cos(\theta) - \mathbf{I}_y \sin(\theta) \cos(\phi) + \mathbf{I}_x \sin(\theta) \sin(\phi)
 \end{aligned}$$

b: first \mathbf{I}_z , after \mathbf{I}_x :

$$\begin{aligned}
 (\mathbf{I}_z) & \quad \text{--[I}_z(\phi)\text{]--} \rightarrow \mathbf{I}_z \\
 & \quad \text{--[I}_x(\theta)\text{]--} \rightarrow \mathbf{I}_z \cos(\theta) - \mathbf{I}_y \sin(\theta)
 \end{aligned}$$

nem azonosak a sorrend tehát számít, a két operátor **nem kommutál** és ezért $[\mathbf{I}_x, \mathbf{I}_z] \neq 0$

A két úton előállított spinsűrűség-operátor jól láthatóan más és más, az **eredmény függ** a két műveletet elvégzésének **sorrendjétől**. Az utóbbi példában tehát számít, hogy melyik rotáció melyik után következik. Ez a tény első olvasásra váratlan lehet, hiszen pl. két vagy több valós szám összeszorzásakor azt tapasztaljuk, hogy az elemi szorzások elvégzésének sorrendje nincs kihatással az eredményre (pl. $A*B*C = B*A*C$).

Ugyanakkor, ha két vagy több operátor által definiált műveletet kell végrehajtanunk, akkor először meg kell vizsgálnunk, hogy azok tetszés szerinti sorrendben végrehajthatók-e?

1) Ha a két operátor (pl. A és B) műveleti sorrendje **nem számít**, akkor azt mondjuk hogy a két operátor **kommutál** és ezt a $[A,B] = 0$ formalizmussal tüntetjük fel.

2) Az utóbbi példában viszont azt láttuk, hogy az I_z és **a** I_x operátorok **nem kommutálnak** ($[A,B] = AB-BA$), mivel a rotációk sorrendje **befolyásolta** a végállapotot. Ilyenkor, a zérótól eltérő eredményt a kommutáció ($[A,B]$) eredményének hívjuk, s azt A,B **kommutátorának** nevezzük. Magát a **kommutációt** célszerű **operátorok közötti műveletként** felfognunk.

conclusion : the two results are **different**.

when the **order matters** ---> they **do not commute**

$$[I_x, I_y] = i I_z$$

$$[I_y, I_z] = i I_x$$

$$[I_z, I_x] = i I_y$$

when the **order doesn't matter** ---> they **do commute** $[I_p, S_q] = 0$ for (p,q = x,y,z)

when rotation **commute** they **do not affect** each other

coherences **do not rotate around axes** with which they **commute** (I_z --- $[S_x]$ ---> I_z)

Vegyük sorra a kommutátorok kiszámítását elősegítő legfontosabb algebrai tételeket.

memo: Két vagy több operátorhoz tartozó kommutátor kiszámításának felettébb egyszerű szabályai vannak, amelyeket az I és az S spinekhez rendelt impulzusmomentum-operátorok Descartes-komponensein mutatunk be.

- 1) **Egyetlen** spinhez tartozó komponensek (I_x , I_y és I_z) **nem kommutálnak**, s ezért **kommutátoruk $\neq 0$** :

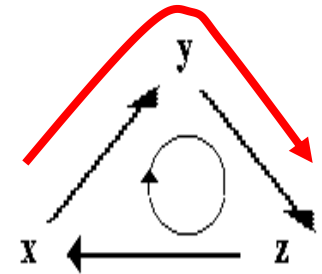
$$[I_p, I_q] \neq 0 \text{ ahol } p, q = x, y \text{ vagy } z$$

- 2) A megfelelő kommutátorok az alábbi **ciklikusszabály** segítségével kiszámíthatók:

$$[I_x, I_y] = iI_z$$

$$[I_y, I_z] = iI_x$$

$$[I_z, I_x] = iI_y$$



- 3) Egy kommutátor **inverzét** a következő módon számíthatjuk ki:

$$[I_y, I_x] = -[I_x, I_y] = iI_z$$

- 4) ha az operátorok hatásának **sorrendisége nem számít**, akkor az operátorok **kommutálnak**:

$$[I_p, S_q] = 0 \text{ ahol } p, q = x, y \text{ vagy } z$$

5) Ha két operátor közül az egyik csupán egyetlen spinre vonatkozóik (I_r), míg a másik egy szorzat-koherencia operátora ($I_p S_q$), akkor a kiszámítási szabály értelmezéséhez tudnunk kell, hogy melyik az **aktív** és melyik a **passzív spin**. Így például az $[I_p S_q, I_r]$ kommutációja során a **passzív spin** az **S**, ezért az formálisan kiemelhető, s így már csak egy egyszerű kommutátorral van dolgunk:

$$\begin{aligned} [I_p \mathbf{S}_q, I_r] &= \mathbf{S}_q [I_p, I_r] \\ [I_p \mathbf{S}_q, S_r] &= I_p [S_q, S_r] \end{aligned}$$

6) egy valódi szorzatkoherencia-operátorok (pl. $I_p S_q$ és $I_r S_s$) kommutátorának kiszámítási módja:

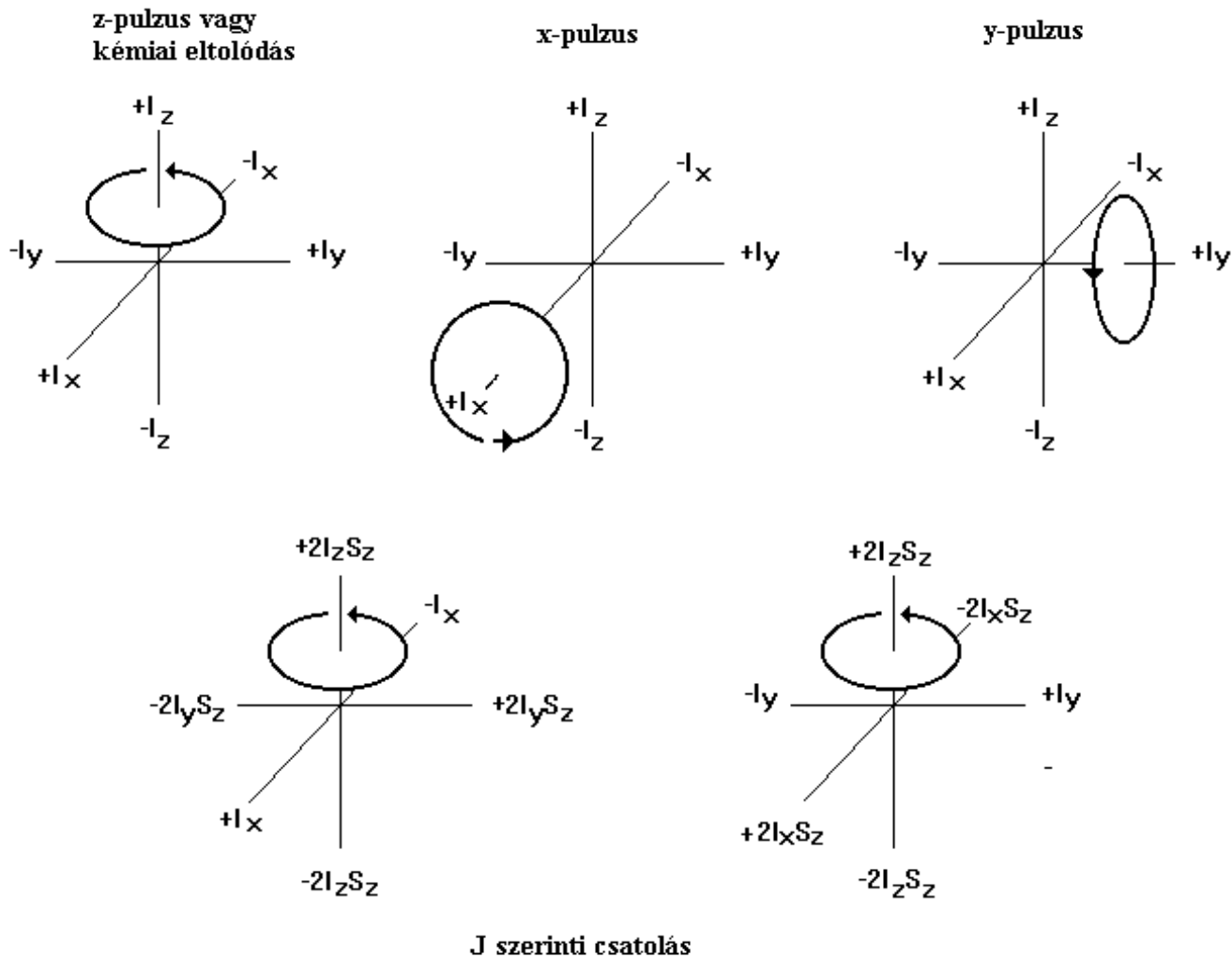
$$[I_p S_q, I_r S_s] = \left\{ \begin{array}{l} 0 \dots \dots \dots \text{ha} \dots p \neq r \dots \text{és} \dots q \neq s \\ \frac{1}{4} [S_q, S_s] \dots \text{ha} \dots p = r \\ \frac{1}{4} [I_p, I_r] \dots \text{ha} \dots q = s \end{array} \right\}$$

Példa: Az említett definíciók segítségével a következő egyenlőségek egyszerűen beláthatók:

$$[I_x, 2I_y S_z] = [I_x, 2I_y] S_z = 2i I_z S_z \quad (\text{mivel } S_z \text{ a passzív spin})$$

$$[2I_z S_z, 2I_y S_x] = 0 \quad (\text{mivel } p \neq r \text{ és } q \neq s)$$

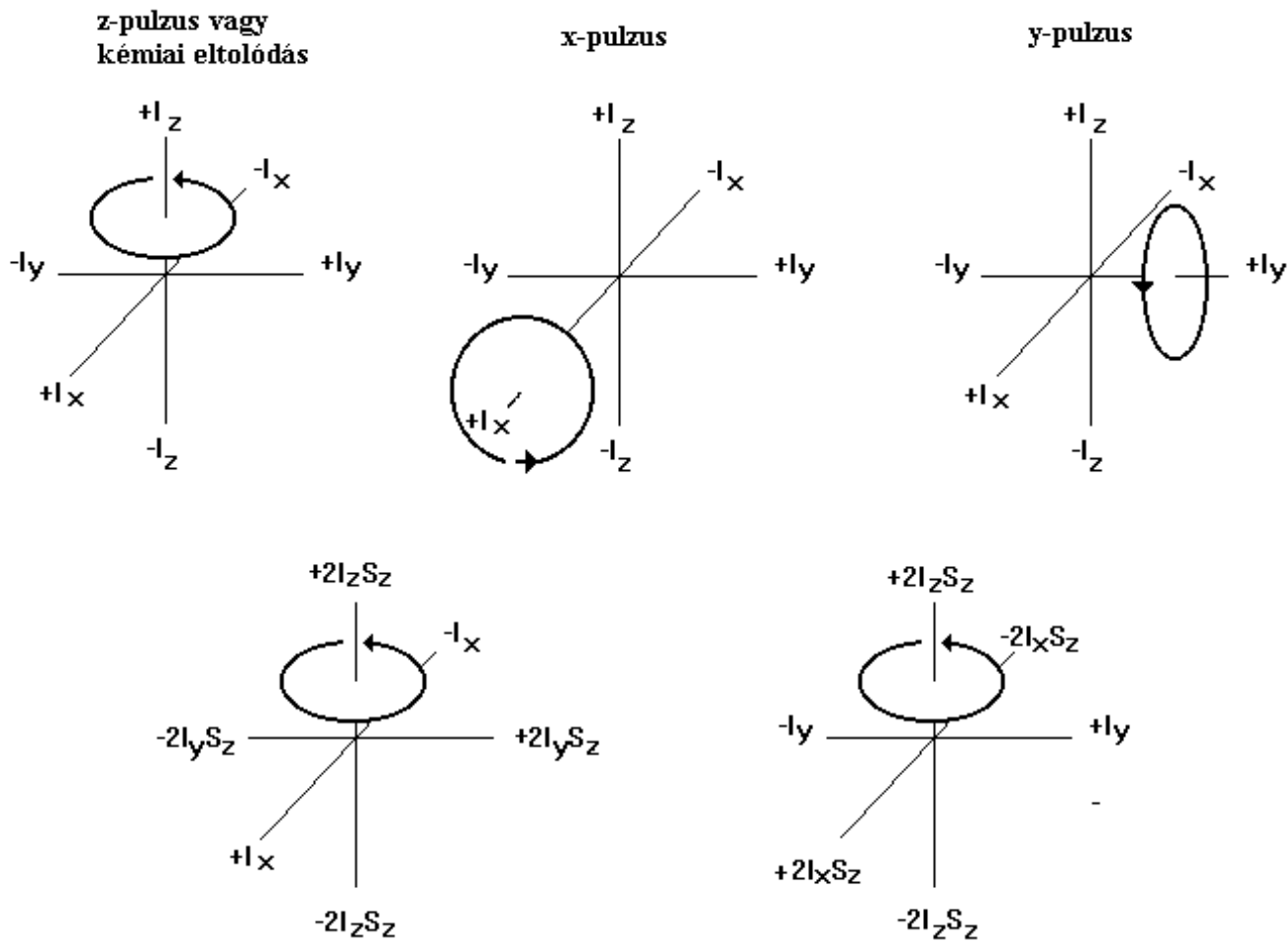
$$[2I_z S_z, 2I_y S_z] = 1/4 [2I_z, 2I_y] = -i I_x \quad (\text{mivel } q=s)$$



A koherenciaterben a spinsűrűség-operátor \mathbf{I} spin szerinti elemi rotációi:

Az \mathbf{S} spinre vonatkozó **analóg műveletek** a megfelelő bázisoperátorok (B_s -ek)

formális helyettesítése után értelemszerűen adódnak: $S_z, S_x, S_y, 2S_z I_z, 2S_y I_z, \dots$

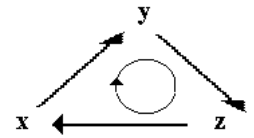


J szerinti csatolás

A Hamilton-operátor különböző alakjainak tárgyalásakor láthattuk, hogy a csatolásért vagy **J szerinti modulációért** felelős operátor a $H = 2\pi J \hat{I}_z \hat{S}_z$, amely a spinsűrűség operátor $I_z S_z$ tengely szerinti elforgatása.

Az **x**, **y** és **z** irányú pulzusok hatása a spinsűrűség-operátorra, vagy ennek **Larmor-precessziója**, továbbá **J szerinti modulációja** szemléletesen mind a spinsűrűség-operátor megfelelő tengely szerinti **rotációja**.

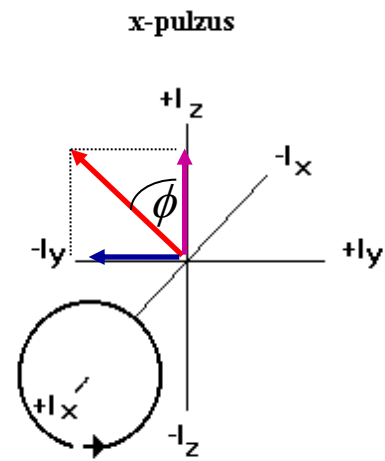
A „Master Equation” algebrai formája:



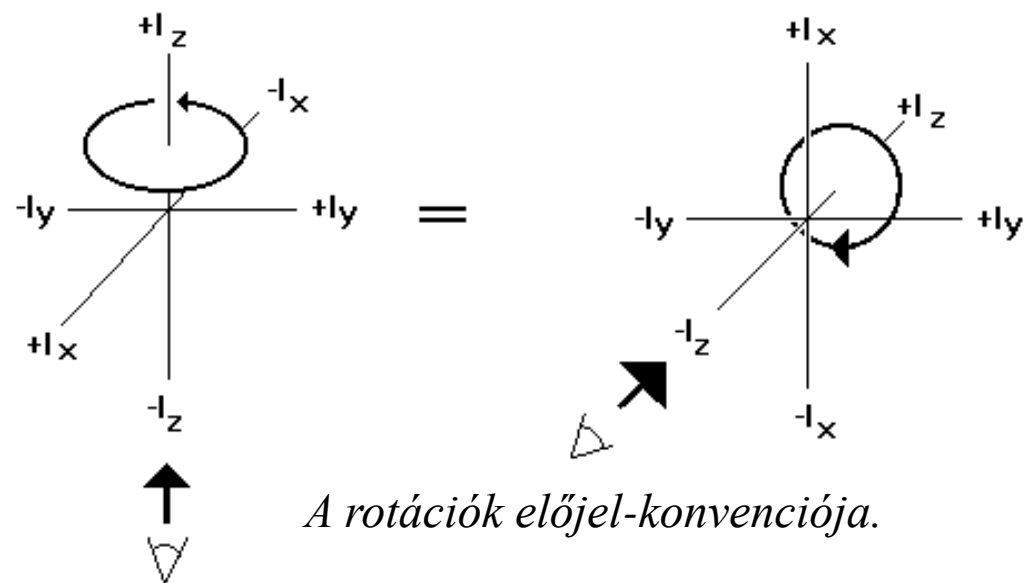
$$I_q \xrightarrow{[I_p(\theta)]} I_q \cos(\theta) + i[I_q, I_p] \sin(\theta)$$

ha $[I_q, I_p] = 0$, mivel I_q, I_p kommutálnak
 ha $[I_q, I_p] \neq 0$, mivel I_q, I_p **nem** kommutálnak

Egy példa: $I_z \xrightarrow{[I_x(\phi)]} I_z \cos(\phi) + i [I_z, I_x] \sin(\phi) = I_z \cos(\phi) + i (iI_y) \sin(\phi) = I_z \cos(\phi) - I_y \sin(\phi)$



A „Master Equation” geometriai formája:

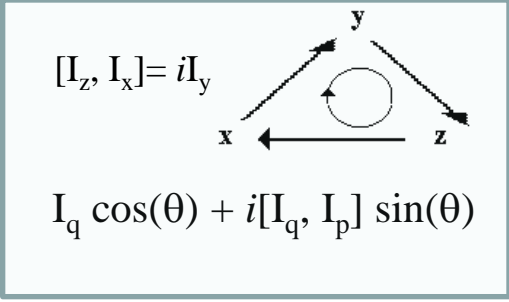


1 példa

$$I_x \rightarrow [2I_z S_z(\pi J t)] \rightarrow$$

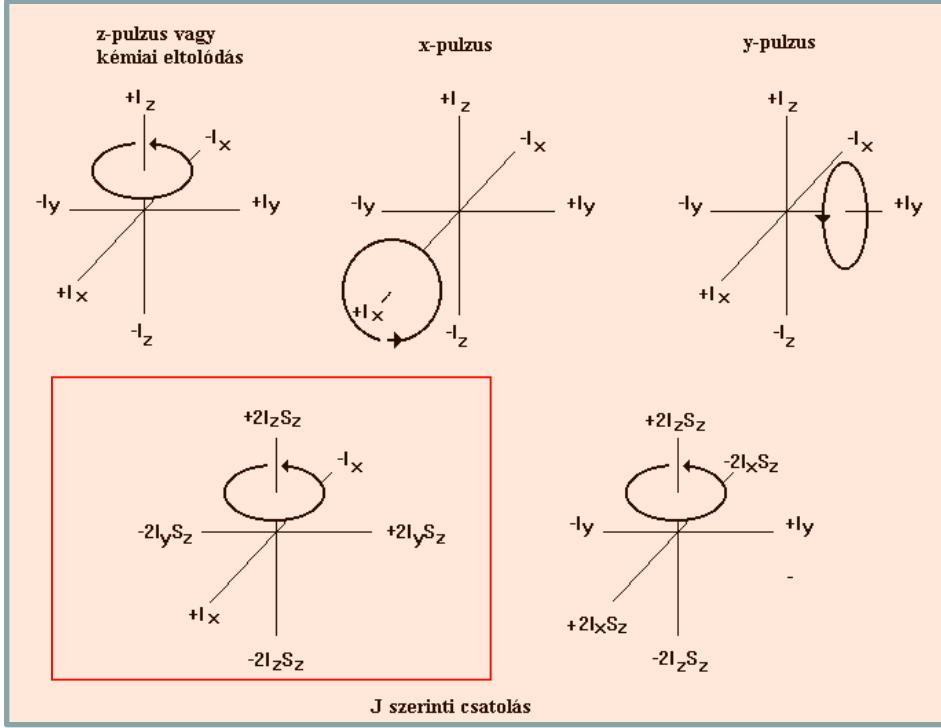
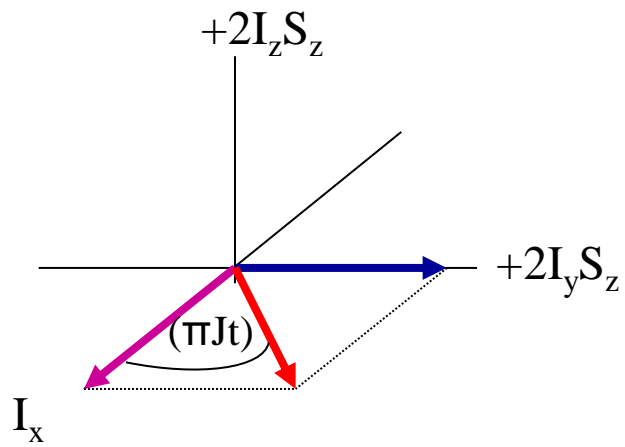
1. megoldási mód:

$$\begin{aligned} I_x \cos(\pi J t) + i[I_x, 2I_z S_z] \sin(\pi J t) &= \\ I_x \cos(\pi J t) + i[I_x, 2I_z] S_z \sin(\pi J t) &= \\ I_x \cos(\pi J t) + i[-i2I_y] S_z \sin(\pi J t) &= \\ \mathbf{I_x \cos(\pi J t) + 2I_y S_z \sin(\pi J t)} \end{aligned}$$



$$I_q \cos(\theta) + i[I_q, I_p] \sin(\theta)$$

2. megoldási mód:

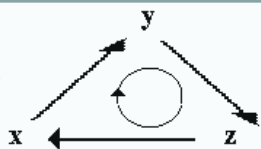


2. példa

$$2I_y S_z \rightarrow [2I_z S_z(\pi J t)] \rightarrow$$

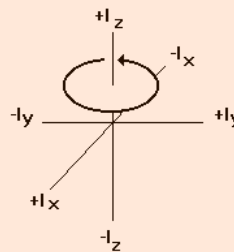
$$\begin{aligned} 2I_y S_z \cos(\pi J t) + i[2I_y S_z, 2I_z S_z] \sin(\pi J t) &= \\ 2I_y S_z \cos(\pi J t) + 1/4 \{ i[2I_y, 2I_z] \sin(\pi J t) \} &= \\ 2I_y S_z \cos(\pi J t) + i[iI_x] \sin(\pi J t) &= \\ \mathbf{2I_y S_z \cos(\pi J t) - I_x \sin(\pi J t)} \end{aligned}$$

$$[I_z, I_x] = iI_y$$

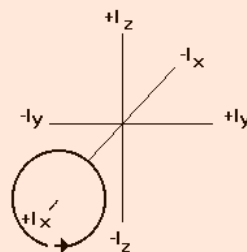


$$I_q \cos(\theta) + i[I_q, I_p] \sin(\theta)$$

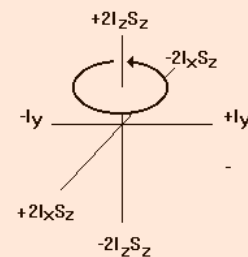
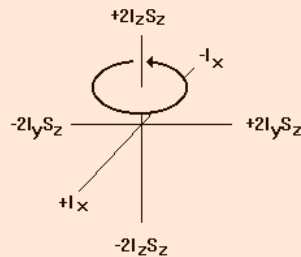
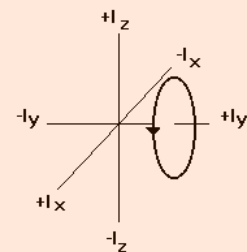
z-pulzus vagy
kémiai eltolódás



x-pulzus



y-pulzus



J szerinti csatolás

További példák:

$$2I_x S_y \rightarrow [I_z(\Omega_1 t)] \rightarrow$$

$$\begin{aligned} 2I_x S_y \cos(\Omega_1 t) + i[2I_x S_y, I_z] \sin(\Omega_1 t) &= \\ 2I_x S_y \cos(\Omega_1 t) + i[2I_x, I_z] S_y \sin(\Omega_1 t) &= \\ 2I_x S_y \cos(\Omega_1 t) + i[-2iI_y] S_y \sin(\Omega_1 t) &= \\ 2I_x S_y \cos(\Omega_1 t) + 2I_y S_y \sin(\Omega_1 t) & \end{aligned}$$

$$-S_y \rightarrow [2S_z M_z(\pi J t)] \rightarrow$$

$$\begin{aligned} -S_y \cos(\pi J t) + i[-S_y, 2S_z M_z] \sin(\pi J t) &= \\ -S_y \cos(\pi J t) + i(-2M_z)[S_y, S_z] \sin(\pi J t) &= \\ -S_y \cos(\pi J t) - 2iM_z(iS_x) \sin(\pi J t) &= \\ -S_y \cos(\pi J t) + 2S_x M_z \sin(\pi J t) & \end{aligned}$$

$$2S_x I_z \rightarrow [2S_z M_z(\pi J t)] \rightarrow$$

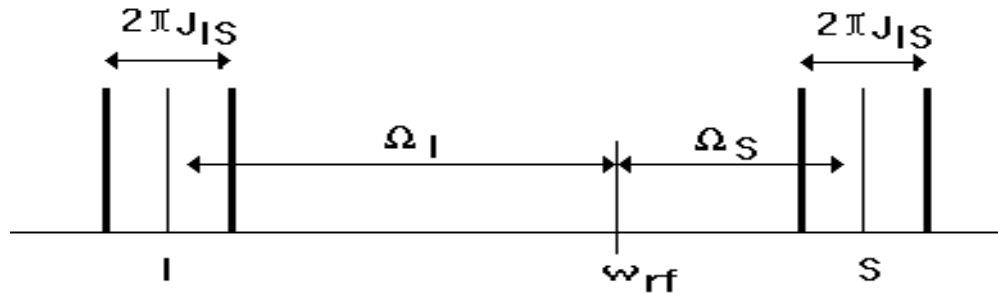
$$\begin{aligned} 2S_x I_z \cos(\pi J t) + i[2S_x I_z, 2S_z M_z] \sin(\pi J t) &= \\ 2S_x I_z \cos(\pi J t) + 4iI_z M_z [S_x, S_z] \sin(\pi J t) &= \\ 2S_x I_z \cos(\pi J t) + 4iI_z M_z (-iS_y) \sin(\pi J t) &= \\ 2S_x I_z \cos(\pi J t) + 4S_y I_z M_z \sin(\pi J t) & \end{aligned}$$

B: Product operators for two coupled spins

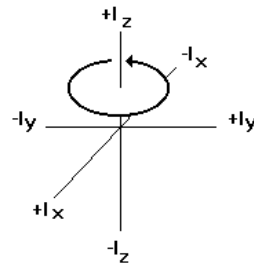
initial conditions: consider spin I and S

- spin quantum number 1/2 (e.g. ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P)

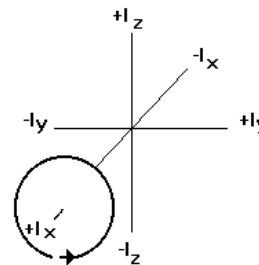
- **weakly coupled (J_{IS})**



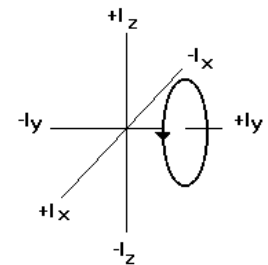
Z - PULSE
OR CHEMICAL SHIFT



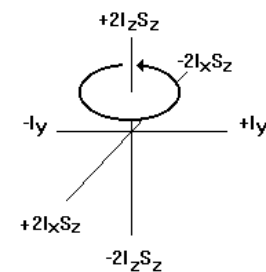
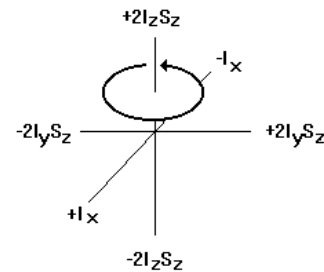
X - PULSE



Y - PULSE



to explain J modulation we
have to introduce a
new rotation axis : $I_z S_z$



SCALAR COUPLING
 $I_z S_z$

A spektrum



Az akvizíciós modul sematikus rajza.

A μV nagyságú indukált feszültséget erősítés után ($\approx 10^7$),
Fourier-transzformáljuk

$$\sigma_{(t=0)} = hB_0 (\gamma_I I_y + \gamma_S S_z) / (8\pi kT)$$

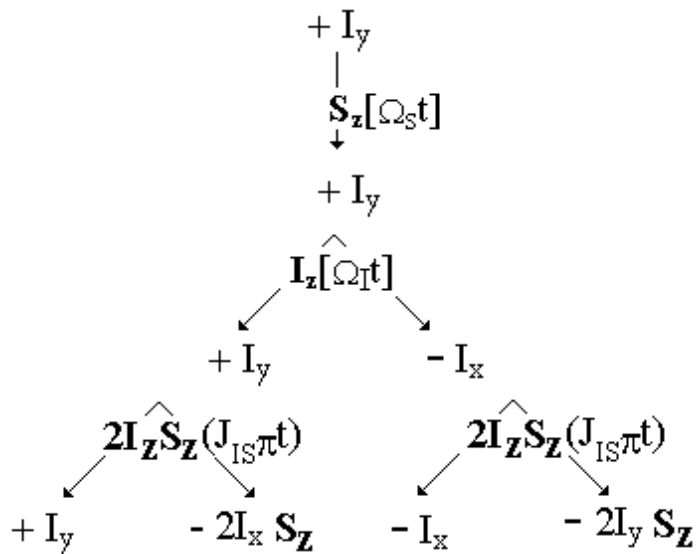
$$H = \Omega_I I_z + \Omega_S S_z - \pi J_{IS} I_z S_z$$

$$\begin{array}{l} \sigma_{(t=0)} \\ S_z[\Omega_S t] \\ I_z[\Omega_I t] \\ 2I_z S_z (J_{IS} \pi t) \end{array} \quad \begin{array}{l} +I_y \\ \Downarrow \\ +I_y \\ \Downarrow \\ +I_y \cos(\Omega_I t) \\ \Downarrow \\ +I_y \cos(\Omega_I t) \cos(J_{IS} \pi t) \\ - 2I_x S_z \cos(\Omega_I t) \sin(J_{IS} \pi t) \\ - I_x \sin(\Omega_I t) \cos(J_{IS} \pi t) \\ - 2I_y S_z \sin(\Omega_I t) \sin(J_{IS} \pi t) \end{array} \quad \begin{array}{l} \\ \\ - I_x \sin(\Omega_I t) \end{array}$$

$$\cos(A)\cos(B) = 1/2[\cos(A+B)+\cos(A-B)]$$

következően a spektrum alakja: $+1/2I_y [+\cos\{(\Omega_I + \pi J_{IS})t\} + \cos\{(\Omega_I - \pi J_{IS})t\}]$
 $I_y [+a, +a] \Omega_I$ kémiai eltolódásértéknél

memo: az spektrum a Bloch-egyenlet alapján: $S(t) = C^* \exp(-t/T_2) \cos(\Omega_I t)$.



Egy elágaztatásos diagram

Ugyanezt a levezetést elvégezhetjük az S spin esetében is, amely azonban az akvizíció kezdetén S_z és az akvizíció során mindvégig változatlan marad:

$$\sigma_{(t=0)} = hB_0 (\gamma_I I_y + \gamma_S S_z) / (8\pi kT)$$

$$H = \Omega_I I_z + \Omega_S S_z - \pi J_{IS} I_z S_z$$

$\sigma_{(t=0)}$

$$S_z[\Omega_s t]$$

$$I_z[\Omega_I t]$$

$$2I_z S_z(J_{IS} \pi t)$$



Nézzük most meg példaként az $2I_z S_y$ evolúcióját a korábban említett operátorok hatására:

$$\sigma_{(t=0)} = hB_0 (\gamma_I I_y + \gamma_S S_z) / (8\pi kT)$$

$$H = \Omega_I I_z + \Omega_S S_z - \pi J_{IS} I_z S_z$$

$$\begin{array}{rcl}
 \sigma_{(t=0)} & & 2I_z S_y \\
 I_z[\Omega_I t] & & \Downarrow \\
 S_z[\Omega_S t] & & 2I_z S_y \\
 & & \Downarrow \\
 2I_z S_z (J_{IS} \pi t) & 2I_z S_y \cos(\Omega_S t) & -2I_z S_x \sin(\Omega_S t) \\
 & \Downarrow & \\
 & 2I_z S_y \cos(\Omega_S t) \cos(J_{IS} \pi t) & \\
 & -S_x \cos(\Omega_S t) \sin(J_{IS} \pi t) & \\
 & -2I_z S_x \sin(\Omega_S t) \cos(J_{IS} \pi t) & \\
 & -S_y \sin(\Omega_S t) \sin(J_{IS} \pi t) &
 \end{array}$$

$$-S_x \cos(\Omega_S t) \sin(J_{IS} \pi t)$$

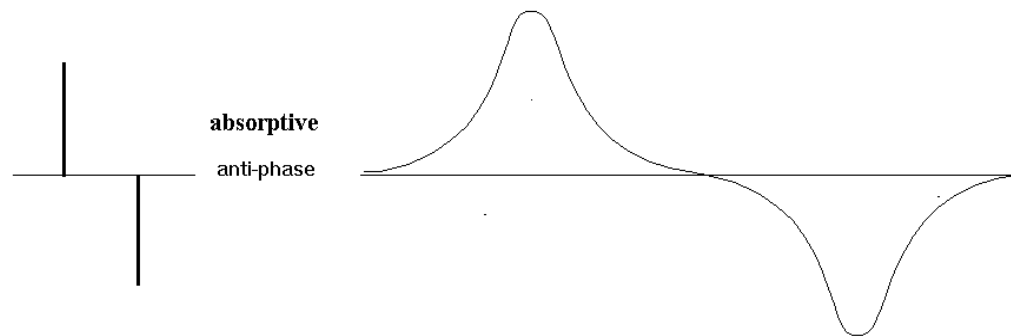
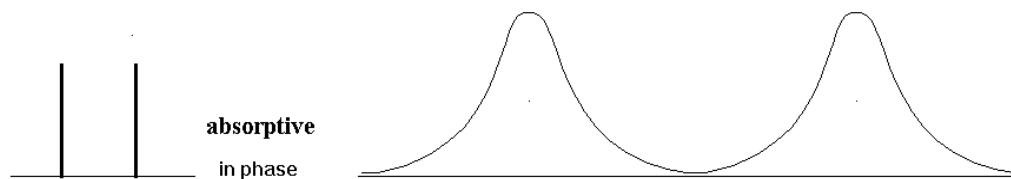
$$\cos(A) \sin(B) = 1/2 [\sin(A+B) - \sin(A-B)]$$

$$-S_x 1/2 [+ \sin\{(\Omega_S + \pi J_{IS})t_2\} - \sin\{(\Omega_S - \pi J_{IS})t_2\}]$$

$$-S_x \quad [+a, -a] \quad \text{tehát } \Omega_S \text{ kémiai eltolódásértéknél.}$$

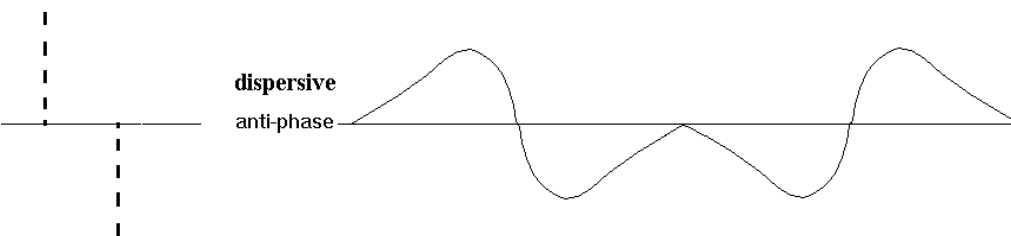
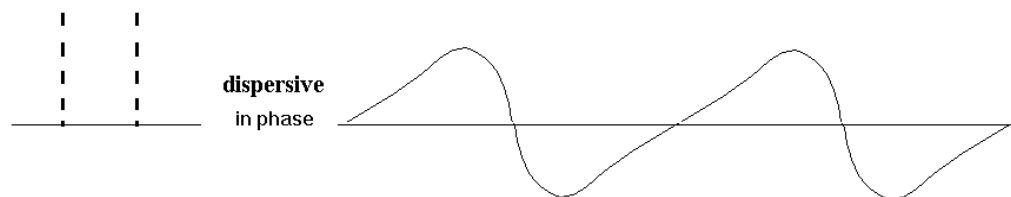
[+a, +a] Ω_I kémiai eltolódásértéknél

[+a, -a] Ω_I kémiai eltolódásértéknél



[+d, +d] Ω_I kémiai eltolódásértéknél

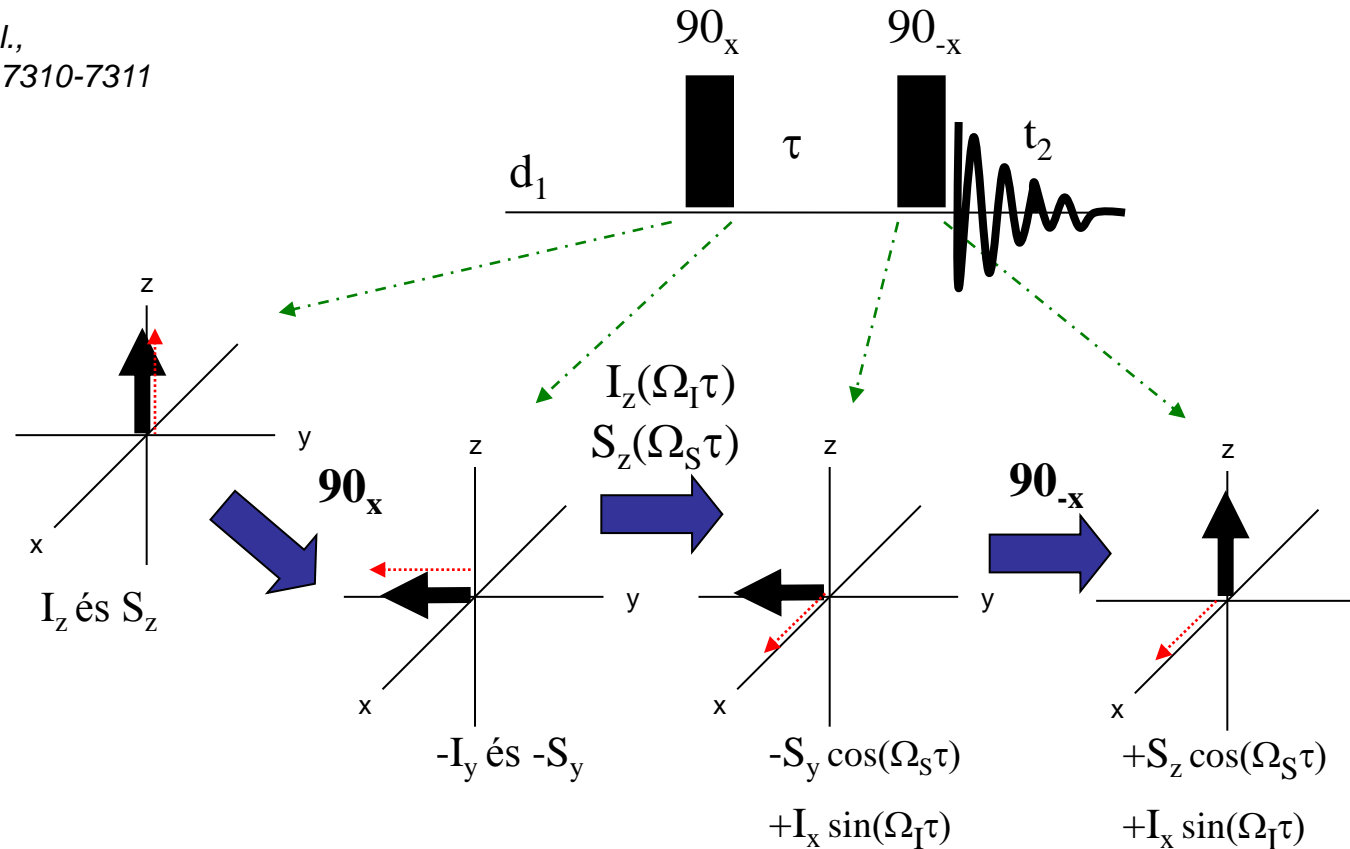
[+d, -d] Ω_I kémiai eltolódásértéknél



Az AX-spinrendszer esetén mérhető
szin- és anti-fázisú dublett abszorptív és diszperzív spektruma.

Egy érdekes spektrum: két igen eltérő intenzitású jel (az 1-1 pulzus-szekvencia)

P. Plateau et al. and M. Gueron, al.,
J. Am. Chem. Soc. 1982, 104, 7310-7311



Comments:

- 1) The on-resonance spin ($\Omega_S = 0$, e.g. H_2O) is not precessing, thus returned to z magnetization by the second 90_{-x} : $+S_z \cos(0\tau) = S_z$. Thus, in principle during acquisition no water signal is detected.
- 2) The off-resonance signal (e.g. peptide) evolves under chemical shift precession. If τ is set ideally ($\tau = \pi/2\Omega_I$) for the off-set resonance, the second 90 left it untouched: $+I_x \sin(\Omega_I \pi/(2\Omega_I)) = I_x \sin(\pi/2) = I_x$
- 3) dispersive tail of water signal interferes with the signals of interest, severe baseline distortions are present

