



# Matriz de Densidade e sua Aplicação em Ressonância Magnética Nuclear

*Bathista, A. L. B. S.*

Instituto de Física de São Carlo – USP, Av. Trabalhador São  
Carlense 400, São Carlos – SP CEP 13560-970, Caixa Postal 369.

Neste trabalho podemos ver as propriedades da matriz de densidade e a sua utilidade  
prática na descrição de experimentos de RMN

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

1	Introdução .....	3
2	Identificação de Estados. ....	3
2.1	Estado Puro. ....	3
3	Operador de Densidade .....	4
4	Matriz de Densidade .....	6
5	Matriz de Densidade Truncada .....	9
6	Expansão da Matriz de Densidade .....	10
7	Matriz de densidade e a RMN .....	11
8	Aplicação da Matriz de densidade em RMN .....	13
8.1	Pulso $90^\circ_x$ .....	13
8.2	Seqüência Spin-Echo .....	17
8.3	Echo Sólido .....	19
11	Tratamento de Distortionless Enhanced Polarization Transfer – DEPT. ....	24
13	INADEQUATE-2D: Coerência de duplo quantum. ....	28
14	Polarização Cruzada e o Conceito de Temperatura de Spin .....	30

# 1 Introdução

Hoje, com as sofisticadas seqüências de pulsos da espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é necessário que se saiba em detalhes como um sistema de spin evolui no tempo. O que requer uma ferramenta adicional. A teoria da Matriz de Densidade e Operador de Densidade é bem comportada para o tratamento de muitas situações em RMN, é largamente utilizada nesta área, particularmente na descrição de efeitos dos pulsos de r.f. sobre sistema de spin, além de descrever cada passo dado da seqüência de pulso (1), como também no tratamento de relaxação magnética nuclear (2).

## 2 Identificação de Estados.

### 2.1 Estado Puro.

Quando nós temos um estado perfeitamente conhecido, como por exemplo seus números quânticos ( $n, l, j, m_l$ ), intensidade  $I$  ou freqüência  $\nu$ , este é conhecido como um *estado puro*, o qual pode ser estudado a sua evolução temporal e a predição dos resultados de várias medidas sobre este. Porém, na prática o estado de um sistema as vezes não é bem determinado (3). Um exemplo ilustrativo disto é o tratamento de um feixe de luz vindo de uma fornalha, o qual pode conter luz circularmente polarizada como linearmente polarizada (4). Neste caso, este é um sistema que tem o mínimo de informação ou informação incompleta, este é uma *mistura de estado*, o qual não pode ser confundido com uma superposição de estado. Podemos aplicar sobre este uma ferramenta matemática, a *Matriz de Densidade*, a qual facilita a aplicação simultânea dos postulados da Mecânica Quântica e os resultados do cálculo da probabilidade. Sendo que a matriz de densidade atua no espaço de estado do sistema dando a probabilidade deste.

## 2.2 Mistura de Estados

Quando não dispomos da informação completa sobre um sistema recorreremos ao conceito de probabilidade. Por exemplo, um sistema em equilíbrio termodinâmico a uma temperatura  $T$  apresenta uma probabilidade proporcional a  $e^{-E_n/kT}$  de se encontrar em um estado de energia  $E_n$ . De uma forma mais geral, a informação incompleta de um sistema é descrita em mecânica quântica do seguinte modo: o estado deste sistema pode ser o estado  $|\Psi_1\rangle$  com probabilidade  $p_1$  ou o estado  $|\Psi_2\rangle$  com probabilidade  $p_2$ , etc... Obviamente:

$$p_1 + p_2 + \dots = \sum_k p_k = 1 \quad (1)$$

Neste caso, dizemos que estamos lidando com uma mistura estatística de estados  $|\Psi_1\rangle, |\Psi_2\rangle, \dots$  com probabilidades  $p_1, p_2, \dots$ . É importante notar que um sistema descrito por uma mistura estatística de estados, com probabilidade  $p_k$  de um vetor de estado ser  $|\Psi_k\rangle$ , não deve ser confundido com um sistema cujo estado  $|\Psi\rangle$  é uma superposição linear de estados:

$$|\Psi\rangle = \sum_k c_k |\Psi_k\rangle$$

onde se pode afirmar que o sistema tem probabilidade  $|c_k|^2$  de se encontrar no estado  $|\Psi_k\rangle$ .

## 3 Operador de Densidade

Existe em princípio, um operador para cada informação que se deseja sobre o sistema como, por exemplo, os operadores que fornecem a energia, chamados de

operadores Hamiltonianos que são denotados pelo símbolo  $H$ . Mas também há operadores que nos informa a respeito da probabilidade de adquirir os resultados desejados extraídos do espaço de estado qualquer.

Para o caso especial de um estado puro, onde a princípio toda informação necessária sobre este é completamente conhecida, o operador de densidade  $\rho(t)$  é definido:

$$\rho(t) = |\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)| \quad [1]$$

e para os casos mais experimentais (reais), onde as circunstâncias de operacionalidade influenciam a forma do operador de densidade é:

$$\rho = \sum_i P_i |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i| \quad [2]$$

onde  $|\Psi_i\rangle$  é um conjunto completo de um estado quântico ortonormal de algum estado, e nós temos uma distribuição estatística deste estado ortonormal governado pela probabilidade  $P_i$  de achar  $|\Psi_i\rangle$  num ensemble de estado. Sendo que a probabilidade é de 0 a 1, e  $\sum_i P_i = 1$ . Note que o operador de densidade atua sobre um membro do ensemble  $|\Psi_i\rangle$  para produzir a probabilidade de achar o sistema em  $|\Psi_i\rangle$ ,

$$\begin{aligned} \rho|\Psi_i\rangle &= \sum_i P_i |\Psi_i\rangle \underbrace{\langle\Psi_i|\Psi_i\rangle}_1 \\ \rho|\Psi_i\rangle &= P_i |\Psi_i\rangle \end{aligned} \quad [3]$$

se todos os membros do ensemble estão no mesmo estado  $|\Psi_k\rangle$ , dizemos então, o operador de densidade se reduz a

$$\rho = |\Psi_k\rangle\langle\Psi_k| \quad [4]$$

e o sistema é dito um estado puro com  $P_k = 1$ . Esta é a forma irreduzível do operador de densidade, ou operador irredutível, ou seja, a forma mais compacta que o operador de densidade possa assumir.

O operador de densidade também pode ser expandido na forma de uma superposição de estado.

$$\rho = p|\alpha\rangle\langle\alpha| + p|\beta\rangle\langle\beta| \quad [5]$$

## 4 Matriz de Densidade

### 4.1 definição

Freqüentemente temos de lidar com situações em que o vetor de estado do sistema não é conhecido, mas apenas um conjunto possível de vetores  $\{|\Psi_i\rangle\}$ , que ocorrem com probabilidades  $\{p_i\}$ . O conjunto  $\{p_i, |\Psi_i\rangle\}$  é chamado de ensemble estatístico. A ferramenta matemática adequada para tratar desses casos é a matriz de densidade,  $\rho$ , definida como:

$$\rho \equiv \sum_i p_i |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i|$$

onde  $p_i > 0$  e  $\sum_i p_i = 1$ .

### 4.2 Operador densidade e Matriz de densidade

O operador de densidade é representado na base  $\{|u_n\rangle\}$  por uma matriz chamada de Matriz de Densidade, cujo elementos são:

$$\rho_{mn}(t) = \langle u_m | \rho(t) | u_n \rangle = \overline{c_m^*(t)c_n(t)} \quad [6]$$

ou

$$\rho_{mn}(t) = \langle u_m | \Psi \rangle \langle \Psi | u_n \rangle = \overline{c_m^*(t)c_n(t)}$$

onde  $\overline{c_m^*(t)c_n(t)}$  é uma média sobre todo o sistema. A média nos garante que os coeficientes são dependentes temporais. O que pode ser adquiridos muitas vezes, gerando uma média. E como qualquer outro sistema físico, este evolui no tempo. Sendo que a evolução temporal do operador  $\rho(t)$  pode ser deduzida a partir da equação de Schrödinger

$$\frac{d}{dt} \rho(t) = \frac{d}{dt} (|\Psi_i\rangle\langle\Psi_i|) \quad [7]$$

$$\frac{d}{dt} \rho(t) = \left( \frac{d}{dt} |\Psi_i\rangle \right) \langle\Psi_i| + |\Psi_i\rangle \left( \frac{d}{dt} \langle\Psi_i| \right)$$

$$\frac{d}{dt} \rho(t) = \frac{1}{i\hbar} H(t) \underbrace{|\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)|}_{\rho(t)} - \underbrace{|\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)|}_{\rho(t)} H(t)$$

$$\frac{d}{dt} \rho(t) = \frac{1}{i\hbar} (H(t)\rho(t) - \rho(t)H(t))$$

$$\frac{d}{dt} \rho(t) = \frac{1}{i\hbar} [H(t), \rho(t)]$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \rho(t) = [H(t), \rho(t)] \quad [8]$$

Esta é a evolução temporal do operador de densidade, conhecida como equação de Liouville-Von Neumann. Se o Hamiltoniano não varia no tempo, a sua solução é

$$\frac{d}{dt} U(t) = -i \frac{H}{\hbar} U(t) \quad [9]$$

$$\int_{U_0}^U \frac{d}{dt} U(t) = -i \frac{H}{\hbar} \int_0^t dt$$



$$\ln U(t)|_{U_0}^U = -i \frac{H}{\hbar} t$$

$$U(t) = U_0 e^{-i(H/\hbar)t} \quad [10]$$

considerando  $U_0 = 1$

$$U(t) = e^{-i(H/\hbar)t} \quad [11]$$

este é o *operador de evolução* associado a matriz de densidade

$$\rho(t) = e^{-(i/\hbar)Ht} \rho(0) e^{+(i/\hbar)Ht} \quad [12]$$

ou da forma compacta

$$\rho(t) = U_H(t) \rho(0) U_H^{-1}(t) \quad [13]$$

Se agora temos um ket  $|\Psi\rangle$  que é um autovetor de  $H$ .

$$H|\Psi_n\rangle = E_n|\Psi_n\rangle \quad [14]$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \rho(t) = 0 \quad [14]$$

$$\frac{d}{dt} \rho_{nm}(t) = \frac{d}{dt} (|\Psi(t)\rangle \langle \Psi(t)|) \quad [15]$$

$$\frac{d}{dt} \rho_{nm}(t) = \frac{1}{i\hbar} H(t) \underbrace{|\Psi(t)\rangle \langle \Psi(t)|}_{\rho(t)} - \underbrace{|\Psi(t)\rangle \langle \Psi(t)|}_{\rho(t)} H(t)$$

$$\frac{d}{dt} \rho_{nm}(t) = \frac{1}{i\hbar} (E_n \rho_{nm} - \rho_{nm} E_n)$$

$$\frac{d}{dt} \rho_{nm}(t) = \frac{1}{i\hbar} (E_n - E_m) \rho_{nm}$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \rho_{nm}(t) = (E_n - E_m) \rho_{nm} \quad [16]$$

### 4.3 Propriedades importantes de Matriz de densidade

1. A matriz de densidade é um operador positivo, ou seja, possui autovalores reais não-negativos. De fato, para qualquer  $|\varphi\rangle$ ,

$$\langle\varphi|\rho|\varphi\rangle = \sum_i p_i \langle\varphi|\Psi_i\rangle\langle\Psi_i|\varphi\rangle = \sum_i p_i |\langle\varphi|\Psi_i\rangle|^2 \geq 0$$

2. O traço de  $\rho$  é igual a 1:

$$\text{Tr}(\rho) = \sum_i p_i \text{Tr}(|\Psi_i\rangle\langle\Psi_i|) = \sum_i p_i = 1$$

3. O estado será puro se e somente se  $\text{Tr}(\rho^2) = 1$

$$\begin{aligned} \rho^2 &= \sum_i \sum_j p_i p_j |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i||\Psi_j\rangle\langle\Psi_j| = \dots \\ &= \sum_i \sum_j p_i p_j \delta_{ij} |\Psi_i\rangle\langle\Psi_j| = \sum_i p_i^2 \leq 1 \end{aligned}$$

a igualdade será satisfeita se somente se  $p_i = 0$ , exceto para um índice  $i_0$  tal que  $p_{i_0} = 1$ .

## 5 Matriz de Densidade Truncada

$$\rho(0) = \frac{\exp(-OpH_i)}{\text{Tr}\{\exp(-OpH_j)\}}$$

$$\rho(0) = \frac{(1 + OpH_i)}{\text{Tr}\{\mathbf{1}\}}$$

onde  $Tr\{\mathbf{1}\} = (2I + 1)^N$  e a matriz de densidade para um único spin é

$$\rho(0) = \frac{(1 + OpH_i)}{(2I + 1)^N}$$

já para dois ou mais spins

$$\rho(0) = \frac{(1 + OpH_i)}{\sum_i^N (2I + 1)^N}$$

## 6 Expansão da Matriz de Densidade

### 6.1 A evolução temporal

Tanto a matriz de densidade quanto o Hamiltoniano estão relacionadas através da equação de von Neumann. Se  $H(t)$  e  $\rho(t)$  comutam entre si  $[H(t), \rho(t)] = 0$ , a matriz de densidade não se altera ao longo do tempo. Caso eles não comutem entre si e  $H$  seja independente do tempo ( $\partial H/\partial t = 0$ ), a solução formal da equação de von Neumann é dada por:

$$\rho(t) = e^{iHt} \rho(0) e^{-iHt}$$

onde o operador  $U(t)$

$$U(t) = e^{-iHt}$$

Esta solução pode ser confirmada inserindo na equação de von Neumann (use a regra do produto para a derivada, sem mudar a ordem dos operadores) o qual “força” da matriz de densidade a evoluir no tempo de acordo com a equação, é denominado propagador.

No caso em que ocorrem evoluções sob Hamiltonianas distintas em intervalos de tempos diferentes, podemos calcular facilmente a evolução temporal do operador  $\rho(t)$  da seguinte forma:

$$\rho(t) = e^{iH_n t_n} \dots \left\{ \underbrace{e^{iH_3 t_3} \left[ \underbrace{e^{iH_2 t_2} \left( \underbrace{e^{iH_1 t_1} \rho(0) e^{-iH_1 t_1}}_{\text{evento 1}} \right) e^{-iH_2 t_2}}_{\text{evento 2}} \right]}_{\text{evento 3}} \dots e^{-iH_n t_n} \right\}$$

*n-ésimo evento*

## 7 Matriz de densidade e a RMN

### 7.1 Matriz de Equilíbrio

Considerando um sistema de spin  $\frac{1}{2}$  colocado em um campo magnético. A um tempo  $t_0$  o sistema está em equilíbrio e neste caso o operador de densidade é dado nas bases  $\{|+\rangle, |-\rangle\}$  pela distribuição de Boltzmann(3-5).

$$\rho_{eq} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \left( e^{\frac{E_{|+\rangle}}{KT}} \right) & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \left( e^{\frac{E_{|-\rangle}}{KT}} \right) \end{pmatrix} \quad [17]$$

onde

$$E_{|+\rangle} = -\hbar\gamma_I B_0 \text{ e } E_{|-\rangle} = \hbar\gamma_I B_0$$

sendo  $E_{|+\rangle}$  e  $E_{|-\rangle}$  a energia Zeeman do sistema de spin considerado. Substituindo em [17] temos,

$$\rho_{eq} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \left( e^{\frac{\hbar\gamma_I B_0}{kT}} \right) & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \left( e^{-\frac{\hbar\gamma_I B_0}{kT}} \right) \end{pmatrix} \quad [18]$$

à temperatura ambiente e a um forte campo magnético a energia  $kT \gg \hbar\gamma_I B_0$  e logo,

$$e^{\frac{\hbar\gamma_I B_0}{kT}} \approx 1 + \frac{\hbar\gamma_I B_0}{kT}; \quad e^{-\frac{\hbar\gamma_I B_0}{kT}} \approx 1 - \frac{\hbar\gamma_I B_0}{kT}$$

por exemplo, a 298 kelvin (K)  $kT \cong 4 \times 10^{-21}$  joules (J) e a 100 MHz a energia de transição do spin para prótons é  $E = \hbar\gamma_I B_0 = 6 \times 10^{-26}$  J. a razão  $E/kT$  é acima de  $10^{-5}$ .

Usando a definição da função exponencial  $e^x = 1 + x + x^2/2! + \dots$ , cada termo exponencial  $e^{-\hbar\gamma_I B_0/kT}$  é bem aproximadamente de  $1 - (\hbar\gamma_I B_0/kT)$ .

$$\rho_{eq} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\hbar\gamma_I B_0}{kT} \right) & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\hbar\gamma_I B_0}{kT} \right) \end{pmatrix}$$

como podemos ver, a matriz de densidade é diagonal para o tempo  $t_0 = 0$ .

A primeira descrição de um pulso de RMN nos mostra que a matriz de densidade inicia com um excesso de magnetização ao longo do eixo z em função do sistema de spin estar mergulhado num campo magnético  $B_0$  do espectrômetro.

$$\rho_{eq} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{\hbar\gamma_I B_0}{kT} \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}}_{I_z} \quad [19]$$

$$\rho_{eq} = \frac{1}{2} \mathbf{1} + \frac{\hbar\gamma_I B_0}{kT} I_z \quad [20]$$

onde  $\mathbf{1}$  é o operador unitário, representado pela matriz unitária, é invariante para qualquer transformação, somente o segundo termo da matriz de densidade é de interesse para a RMN. Logo temos

$$\rho_{eq} = \frac{\hbar\gamma_I B_0}{kT} \sigma_z \quad [21]$$

onde  $\sigma_z$  é a matriz de Pauli, da mesma forma podemos associar os operadores  $I_x$  e  $I_y$  com os observáveis  $\sigma_x$  e  $\sigma_y$ . Os operadores  $\sigma_x$  e  $\sigma_y$  são representados na base  $\{|+\rangle, |-\rangle\}$

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \text{ e } \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

## 8 Aplicação da Matriz de densidade em RMN

### 8.1 Pulso $90^\circ_{-x}$

Neste caso passaremos a chamar a matriz de densidade  $\rho_{eq} = \rho(0)$ ; e somente com o termo de interesse. Obtendo assim uma matriz de densidade parcial. E esta traduz o Hamiltoniano de efeito Zeeman

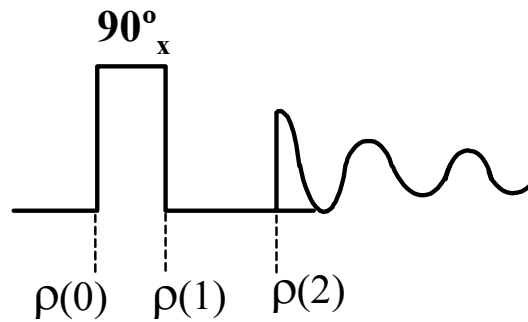
$$\rho(0) = \frac{1}{2} \frac{\hbar\gamma_I B_0}{kT} \sigma_z \quad [22]$$

e para calcular o efeito do pulso de r.f., é necessário a introdução da matriz de rotação. Na descrição específica da RMN em que os pulsos são dados nos eixos x e y, temos as seguintes matrizes.

$$U_{(\phi/2)_x} = \begin{pmatrix} \cos(\phi/2) & -isen(\phi/2) \\ -isen(\phi/2) & \cos(\phi/2) \end{pmatrix} \quad [23]$$

$$U_{(\phi/2)_y} = \begin{pmatrix} \cos(\phi/2) & -sen(\phi/2) \\ sen(\phi/2) & \cos(\phi/2) \end{pmatrix} \quad [24]$$

sendo estas Matrizes Hermitianas  $U_{-(\phi/2)_x} = U_{(\phi/2)_x}^\dagger$  e  $U_{-(\phi/2)_y} = U_{(\phi/2)_y}^\dagger$ .



Figura#: ilustração do pulso de r.f.

O Hamiltoniano que descreve o pulso de  $90^\circ$  é dado da seguinte forma

$$H_{90^\circ_x}(t) = H_{(0)} + H_{(1)}(\phi) + H_{(2)}(t) \quad [25]$$

Explicitando o Hamiltoniano de cada termo

$$H_{90^\circ_x}(t) = H_{Zeeman} + H_{r.f.}(\phi) + H_{relax.}(t)$$

Nos mostra que cada termo do hamiltoniano tem uma dependência sendo que  $H(0)$  é aproximadamente uma constante,  $H(1)$  depende espacialmente e  $H(2)$  temporalmente. Para o presente exemplo a matriz [23] é utilizada,

$$U_{(\phi/2)x} = \begin{pmatrix} \cos(\phi/2) & -i\text{sen}(\phi/2) \\ -i\text{sen}(\phi/2) & \cos(\phi/2) \end{pmatrix}$$

e o cálculo é realizado da seguinte maneira

$$\rho(1) = U_{-(\pi/2)x} \rho(0) U_{-(\pi/2)}^{-1} \quad [26]$$

substituindo o valor do pulso na matriz de rotação [23], temos

$$U_{-(\pi/2)x} = \begin{pmatrix} \cos(-\pi/4) & -i\text{sen}(-\pi/4) \\ -i\text{sen}(-\pi/4) & \cos(-\pi/4) \end{pmatrix}$$

$$U_{-(\pi/2)x} = 2^{-1/2} \begin{pmatrix} 1 & i \\ i & 1 \end{pmatrix} \quad [27]$$

$$U_{-(\pi/2)x}^{-1} = U_{-(\pi/2)x}^{\dagger} \quad [28]$$

E aplicando na matriz inicial  $\rho(0)$

$$\rho(1) = \frac{\hbar\gamma_I B_0}{4} \begin{pmatrix} 1 & i \\ i & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & -i \\ -i & 1 \end{pmatrix}$$

$$\rho(1) = \frac{\hbar\gamma_I B_0}{2} \begin{pmatrix} 1 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar\gamma_I B_0}{2} \sigma_y$$

$$\rho(1) = \frac{\hbar\gamma_I B_0}{2} \sigma_y \quad [29]$$

$$\rho(1) = \frac{1}{2} \frac{\hbar\gamma_I B_0}{kT} \sigma_y$$

Determinamos a matriz depois do pulso de 90°  $\rho(1)$  e a sua evolução da matriz  $\rho(2)$ , utilizando do operador de evolução descrito pela equação [11],



$$\begin{aligned}
\rho(2) &= U(t)\rho(1)U^{-1}(t) \\
\rho(2) &= e^{-(i/\hbar)Ht}\rho(1)e^{+(i/\hbar)Ht} \\
\rho(2) &= \frac{p}{2} \begin{pmatrix} e^{i\omega t/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\omega t/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{-i\omega t/2} & 0 \\ 0 & e^{i\omega t/2} \end{pmatrix} \\
\rho(2) &= \frac{p}{2} \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\omega t/2} \\ e^{i\omega t/2} & 0 \end{pmatrix} \quad [30]
\end{aligned}$$

onde  $p = \frac{\hbar\gamma_I B_0}{kT}$ . Como trabalhamos no sistema de referênci (rotating frame) que est rodando sobre o eixo z a uma freqüência  $\Omega \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ , o qual é aproximadamente igual ao sinal de referencia de r.f.,  $\omega \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ , logo podemos expressar  $\rho(2)$  nesta referencia e para fazermos isso precisamos da matriz de rotaçã  $D_\Omega(t)$ ,

$$D_\Omega(t) = \begin{pmatrix} e^{-i\Omega t/2} & 0 \\ 0 & e^{i\Omega t/2} \end{pmatrix} \quad [31]$$

então se deixarmos  $\rho^r(t)$  representar  $\rho(2)(= \rho(t))$  nos eixo de coordenadas, logo temos

$$\begin{aligned}
\rho^r(t) &= D_\Omega(t)\rho(t)D_\Omega^{-1}(t) \\
\rho^r(t) &= \frac{p}{2} \begin{pmatrix} e^{-i\Omega t/2} & 0 \\ 0 & e^{i\Omega t/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -ie^{i\omega t} \\ ie^{-i\omega t} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{i\Omega t/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\Omega t/2} \end{pmatrix} \\
\rho^r(t) &= \frac{p}{2} \begin{pmatrix} 0 & -ie^{-i(\Omega-\omega)t} \\ ie^{i(\Omega-\omega)t} & 0 \end{pmatrix} \quad [32]
\end{aligned}$$

em resumo, a matriz de densidade dependente do tempo para um spin ( $I = 1/2$ ) seguido de um pulso de  $90^\circ_x$  no eixo de coordenadas girante é dado por:

$$\rho^r(t) = D_\Omega(t)U_H\rho(0)U_H^{-1}D_\Omega^{-1}(t)$$

$$\rho^r(t) = e^{-i\Omega_z t} e^{-i\omega_z t} \rho(0) e^{i\omega_z t} e^{-i\Omega_z t}$$

$$\rho^r(t) = \frac{p}{2} \begin{pmatrix} 0 & -ie^{-i(\Omega-\omega)t} \\ ie^{i(\Omega-\omega)t} & 0 \end{pmatrix} \quad [33]$$

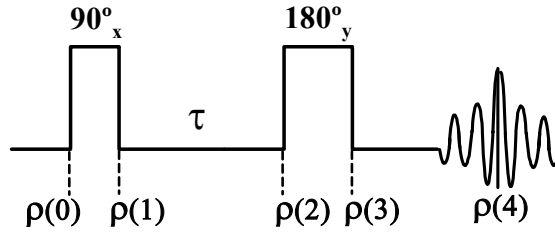
Tendo realizado todos os passos a partir da matriz de densidade, agora podemos escrever o Hamiltoniano deste experimento.

$$\begin{aligned} H_{90^\circ_x}(t) &= \frac{1}{2} \frac{\hbar\gamma_I B_0}{kT} + \frac{1}{2} \frac{\hbar\gamma_I B_0}{kT} \sigma_y + \frac{1}{2} \frac{\hbar\gamma_I B_0}{kT} \begin{pmatrix} 0 & -ie^{-i(\Omega-\omega)t} \\ e^{i(\Omega-\omega)t} & 0 \end{pmatrix} \\ H_{90^\circ_x}(t) &= \frac{1}{2} \frac{\hbar\gamma_I B_0}{kT} \left\{ 1 + \sigma_y + \begin{pmatrix} 0 & -ie^{-i(\Omega-\omega)t} \\ e^{i(\Omega-\omega)t} & 0 \end{pmatrix} \right\} \\ H_{90^\circ_x}(t) &= \frac{1}{2} \frac{\hbar\gamma_I}{kT} \left\{ B_0 + B_1 \sigma_y + \begin{pmatrix} 0 & -ie^{-i(\Omega-\omega)t} \\ e^{i(\Omega-\omega)t} & 0 \end{pmatrix} \right\} \\ H_{90^\circ_x}(t) |\Psi\rangle &= \frac{1}{2} \frac{\hbar\gamma_I}{kT} \left\{ B_0 + B_1 \sigma_y + \begin{pmatrix} 0 & -ie^{-i(\Omega-\omega)t} \\ e^{i(\Omega-\omega)t} & 0 \end{pmatrix} \right\} |\Psi\rangle \quad [34] \end{aligned}$$

e o seu valor esperado é

$$\langle \Psi | H_{90^\circ_x} | \Psi \rangle = Tr H_{90^\circ_x} \rho \quad [35]$$

## 8.2 Seqüência Spin-Echo



$$\rho(1) = \frac{ip}{2} \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{p}{2} \sigma_y, \text{ onde } p = \frac{\hbar \gamma_I B_0}{kT}$$

$$\rho^r(2) = \frac{p}{2} \begin{pmatrix} 0 & -ie^{-i(\Omega-\omega)t} \\ ie^{i(\Omega-\omega)t} & 0 \end{pmatrix}$$

mas como  $\rho(3)$  envolve um pulso de  $180^\circ$  temos que sanduichar  $\rho(3)$

$$\rho(3) = U_{180^\circ x} \rho(2) U_{180^\circ x}^\dagger$$

$$\rho(3) = \frac{1p}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & e^{-i(\Omega-\omega)t} \\ e^{-i(\Omega-\omega)t} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\rho(3) = \frac{p}{2} \begin{pmatrix} 0 & -ie^{-i(\Omega-\omega)t} \\ ie^{-i(\Omega-\omega)t} & 0 \end{pmatrix}$$

$$\rho(4) = U_H \rho(3) U_H^\dagger$$

$$\rho(4) = \frac{p}{2} \begin{pmatrix} e^{-i(\Omega-\omega)t/2} & 0 \\ 0 & e^{i(\Omega-\omega)t} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -ie^{i(\Omega-\omega)t} \\ ie^{-i(\Omega-\omega)t} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{i(\Omega-\omega)t/2} & 0 \\ 0 & e^{-i(\Omega-\omega)t} \end{pmatrix}$$

$$\rho(4) = \frac{ip}{2} \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{p}{2} \sigma_y$$

$$\rho(4) = \frac{p}{2} \sigma_y = \rho(1)$$

$$H_{spin-echo}(t) = \frac{1}{2} \frac{\hbar \gamma_I}{kT} \left\{ B_0 + B_{1x} \sigma_y + \begin{pmatrix} 0 & -ie^{-i(\Omega-\omega)t} \\ e^{i(\Omega-\omega)t} & 0 \end{pmatrix} + B_{1y} \sigma_y \right\}$$

### 8.3 Echo Sólido

Temos agora um acoplamento dipolar entre spins e perguntamos como estes evoluem no tempo, particularmente a resposta está de acordo com o pulso aplicado. Utilizaremos aqui a representação de matriz de densidade para esta resposta.

Considere um estado triplete de dois spins homonucleares, a representação matricial do Hamiltoniano é,  $H = -\gamma\hbar B_0 I_z + H_D^t$ , onde “t” indica “truncado”

$$H = \begin{pmatrix} -\hbar\omega + \hbar K / 4 & 0 & 0 \\ 0 & -\hbar K / 2 & 0 \\ 0 & 0 & +\hbar\omega + \hbar K / 4 \end{pmatrix}$$

onde  $K = \hbar\omega_D(1 - 3\cos^2\theta)$  e  $\omega_D = \frac{\gamma_I\gamma_S\hbar}{r^3}$ , o operador unitário de evolução é

$$U_H = \begin{pmatrix} \exp(i(\omega - K/4)kT) & 0 & 0 \\ 0 & \exp(i(K/2)kT) & 0 \\ 0 & 0 & \exp(-i(\omega + K/4)kT) \end{pmatrix}$$

a matriz de densidade no  $t=0$  neste caso será

$$\rho(0) = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} \exp((\hbar\omega - \hbar K/4)kT) & 0 & 0 \\ 0 & \exp((\hbar K/2)kT) & 0 \\ 0 & 0 & \exp(-i(\hbar\omega - \hbar K/4)kT) \end{pmatrix}$$

desde  $(\hbar\omega - \hbar K/4) \ll kT$ , nós podemos expandir a exponencial e aproximar:

$$\rho(0) \approx \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 1 + ((\hbar\omega - \hbar K/4)kT) & 0 & 0 \\ 0 & 1 + ((\hbar K/2)kT) & 0 \\ 0 & 0 & 1 - ((\hbar\omega - \hbar K/4)kT) \end{pmatrix}$$

$$\rho(0) = \frac{1}{3} + \frac{\hbar\omega}{3kT} I_z + \frac{\hbar K}{2kT} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & +2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

o primeiro termo é independente do tempo, ou seja, é uma constante. O terceiro termo pode se relacionar com o segundo da forma que

$$\rho(0) = \frac{\hbar\omega}{3kT} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \frac{P}{3} I_z$$

onde  $p = \hbar\omega/kT$ . O operador para o pulso  $\pi/2$  sobre os eixos  $-x$  e  $+y$  são

$$U_{-(\pi/2)x} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & +i\sqrt{2} & -1 \\ +i\sqrt{2} & 0 & +i\sqrt{2} \\ -1 & +i\sqrt{2} & 1 \end{pmatrix}$$

e

$$U_{(\pi/2)y} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & \sqrt{2} & 1 \\ -\sqrt{2} & 0 & \sqrt{2} \\ 1 & -\sqrt{2} & 1 \end{pmatrix}$$

agora evoluindo  $\rho(0) \rightarrow \rho(1)$ , seguimos como mostra a Figura #.

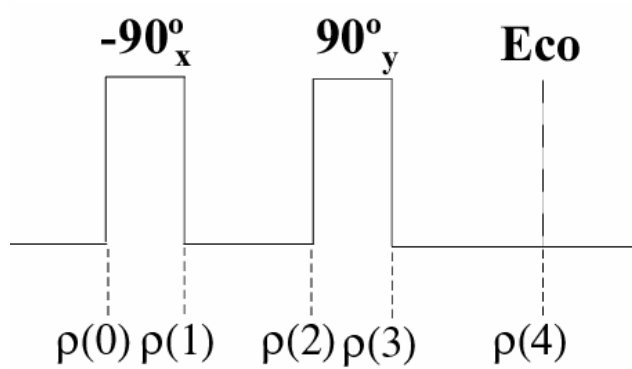


Figura #: seqüência de pulso eco sólido.

$$\rho(1) = \frac{p}{12} \begin{pmatrix} 1 & +i\sqrt{2} & -1 \\ +i\sqrt{2} & 0 & +i\sqrt{2} \\ -1 & +i\sqrt{2} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & -i\sqrt{2} & -1 \\ -i\sqrt{2} & 0 & -i\sqrt{2} \\ -1 & -i\sqrt{2} & 1 \end{pmatrix}$$

que se reduz a

$$\rho(1) = i \frac{p\sqrt{2}}{12} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ +1 & 0 & -1 \\ -1 & +1 & 0 \end{pmatrix} = + \frac{p}{3} I_y$$

$$\rho(1) = + \frac{p}{3} I_y$$

agora nós retornamos ao operador evolução nas coordenadas girantes a uma frequência  $\omega$ , nós temos.

$$U_H = \begin{pmatrix} e^{-iKt/4} & 0 & 0 \\ 0 & e^{iKt/2} & 0 \\ 0 & 0 & e^{-iKt/4} \end{pmatrix} = U_H^{-1}$$

a matriz de densidade a um tempo  $t$  depois do primeiro pulso,

$$U_H = \begin{pmatrix} e^{-iKt/4} & 0 & 0 \\ 0 & e^{iKt/2} & 0 \\ 0 & 0 & e^{-iKt/4} \end{pmatrix} = U_H^{-1}$$

$$\rho(2) = \frac{ip\sqrt{2}}{6} \begin{pmatrix} e^{-iKt/4} & 0 & 0 \\ 0 & e^{iKt/2} & 0 \\ 0 & 0 & e^{-iKt/4} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{iKt/4} & 0 & 0 \\ 0 & e^{-iKt/2} & 0 \\ 0 & 0 & e^{iKt/4} \end{pmatrix}$$

o qual se reduz a

$$\rho(2) = \frac{ip\sqrt{2}}{6} \begin{pmatrix} 0 & -e^{-i3Kt/4} & 0 \\ e^{i3Kt/4} & 0 & -e^{i3Kt/4} \\ 0 & e^{-i3Kt/4} & 0 \end{pmatrix}$$

a transformação de  $\rho(2) \rightarrow \rho(3)$  deve ser feita por um segundo pulso de  $\pi/2$ , mas agora com fase em  $y$ , e a sua evolução é

$$\rho(3) = \frac{ip\sqrt{2}}{24} \begin{pmatrix} 1 & \sqrt{2} & 1 \\ -\sqrt{2} & 0 & \sqrt{2} \\ 1 & -\sqrt{2} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -e^{-i3Kt/4} & 0 \\ e^{i3Kt/4} & 0 & -e^{i3Kt/4} \\ 0 & e^{-i3Kt/4} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & -\sqrt{2} & 1 \\ \sqrt{2} & 0 & -\sqrt{2} \\ 1 & \sqrt{2} & 1 \end{pmatrix}$$

$$\rho(3) = \frac{ip\sqrt{2}}{24} \begin{pmatrix} 0 & -4e^{-i3Kt/4} & 0 \\ 4e^{i3Kt/4} & 0 & -4e^{i3Kt/4} \\ 0 & 4e^{-i3Kt/4} & 0 \end{pmatrix}$$

agora depois da evolução da seqüência de pulso podemos ver a matriz de densidade do Eco  $\rho(4)$ :

$$\rho(4) = \frac{ip\sqrt{2}}{6} \begin{pmatrix} e^{-iKt/4} & 0 & 0 \\ 0 & e^{iKt/2} & 0 \\ 0 & 0 & e^{-iKt/4} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -e^{-i3Kt/4} & 0 \\ e^{i3Kt/4} & 0 & -e^{i3Kt/4} \\ 0 & e^{-i3Kt/4} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{iKt/4} & 0 & 0 \\ 0 & e^{-iKt/2} & 0 \\ 0 & 0 & e^{iKt/4} \end{pmatrix}$$

$$\rho(4) = \frac{ip\sqrt{2}}{6} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ e^{i3Kt/4} & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} = +\frac{p}{3} I_y = \rho(1)$$

$$\rho(4) = \rho(1)$$

então nós temos um eco, como podemos ver que  $\rho(4) = \rho(1)$  são iguais e isso significa que ao final da seqüência pulso conseguimos o mesmo estado inicial  $\rho(1)$ . Note que se o segundo pulso tem sido  $\pi_y$ , como para um spin eco de Hahn, nós temos

$$U_{(\pi)_y} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} = U_{(\pi)_y}^{-1}$$

tendo que

$$\rho(3) = \frac{ip\sqrt{2}}{6} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -e^{-i3Kt/4} & 0 \\ e^{i3Kt/4} & 0 & -e^{i3Kt/4} \\ 0 & e^{-i3Kt/4} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\rho(3) = \frac{ip\sqrt{2}}{6} \begin{pmatrix} 0 & e^{-i3Kt/4} & 0 \\ -e^{i3Kt/4} & 0 & e^{i3Kt/4} \\ 0 & -e^{-i3Kt/4} & 0 \end{pmatrix} = -\rho(2)$$

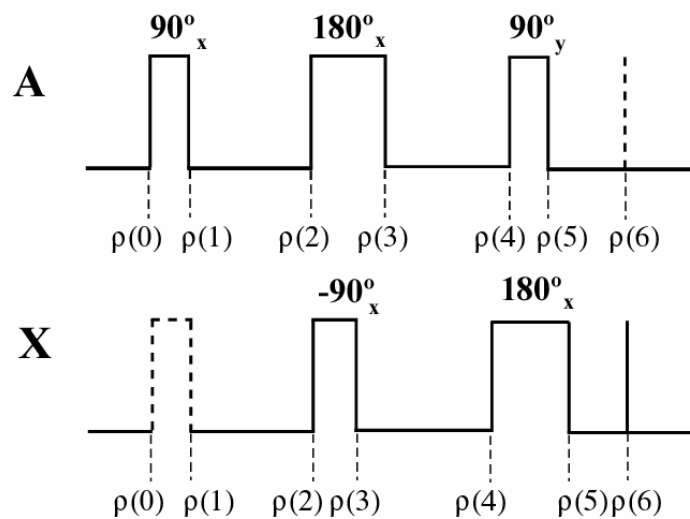
tal pulso de  $\pi_y$  inverte o sinal de  $\rho$ , mas não altera a sua evolução, isso não produz um eco. Isto porque o pulso (não-seletivo) de  $\pi_y$  inverte as fases (como um eco de Hahn) e



inverte o campo local casado por eles. Nós temos um inversão tão may, que não é um eco neste caso, somente para um pulso de  $\pi/2$ . Um para heteronuclear não terá este problema se somente um spin é invertido(2).

## 11 Tratamento de Distortionless Enhanced Polarization Transfer – DEPT.

Nesta representação temos:



$$H = \frac{h}{2} \begin{pmatrix} -f_A - f_X + J/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -f_A + f_X - J/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & +f_A - f_X - J/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & +f_A + f_X + J/2 \end{pmatrix}$$

se nós escrevermos

$$f_A = 4f_X$$

que é um fato empírico aproximado

$$p = hf_x / 4kT$$

então

$$\rho(0) \approx \begin{pmatrix} 5 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -5 \end{pmatrix}$$

$$U_H = \exp[(i/\hbar)Ht] = \exp[(2\pi i)(H/h)t]$$

isto deixa

$$U_H = \begin{pmatrix} e^{-2\pi i J t / 4} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{+2\pi i J t / 4} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{+2\pi i J t / 4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-2\pi i J t / 4} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{-i\theta} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{+i\theta} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{+i\theta} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-i\theta} \end{pmatrix}$$

onde podemos escrever

$$\theta = 2\pi J t / 4 \quad \text{(B)}$$

a população inicial pode ser achada usando

$$A_z = \frac{1}{2} \sigma_z \otimes \sigma_0$$

$$A_0 = \text{Tr} \rho(0) A_z = 8p$$

$$X_0 = \text{Tr} \rho(0) X_z = 2p$$

deixe-nos agora o sistema AX a uma seqüência de pulso que será deixada DEPT. a seqüência na freqüência de ressonância de ambos A e X aparecem como na Figura #. O valor de  $\theta$  é definido na equação (B). Usando a Tabela 1

$$\rho(0) = p \begin{pmatrix} 5 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -5 \end{pmatrix}$$

$$\langle \bar{A}_z \rangle = 8p = A_0 \quad \langle \bar{X}_z \rangle = 2p = X_0$$

$$\langle \bar{A}_+ \rangle = 0 = \langle \bar{X}_+ \rangle$$

$$\rho(1) = p \begin{pmatrix} 1 & 0 & -4i & 0 \\ 0 & -1 & 0 & -4i \\ 4i & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 4i & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\langle \bar{A}_z \rangle = 0 \quad \langle \bar{X}_z \rangle = X_0$$

$$\langle \bar{A}_+ \rangle = iA_0 \quad \langle \bar{X}_+ \rangle = 0$$

$$\rho(2) = p \begin{pmatrix} 1 & 0 & -4 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & -4 \\ 4 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 4 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\langle \bar{A}_z \rangle = 0 \quad \langle \bar{X}_z \rangle = X_0$$

$$\langle \bar{A}_+ \rangle = 0 \quad \langle \bar{X}_+ \rangle = 0$$

$$\rho(3) = p \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 & -4i \\ 0 & -1 & -4i & 0 \\ 0 & -4i & 1 & -i \\ -4i & 4 & i & 0 \end{pmatrix}$$

$$\langle \bar{A}_z \rangle = 0 = \langle \bar{X}_z \rangle$$

$$\langle \bar{A}_+ \rangle = 0 \quad \langle \bar{X}_+ \rangle \times iX_0$$

$$\rho(4) = p \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 & 4i \\ -1 & 0 & -4i & 0 \\ 0 & 4i & 0 & 1 \\ -4i & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\langle \bar{A}_z \rangle = 0 = \langle \bar{X}_z \rangle$$

$$\langle \bar{A}_+ \rangle = 0 = \langle \bar{X}_+ \rangle$$

$$\rho(5) = p \begin{pmatrix} 0 & 4i & 0 & -1 \\ -4i & 0 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & -4i \\ -1 & 0 & 4i & 0 \end{pmatrix}$$

$$\langle \bar{A}_z \rangle = 0 = \langle \bar{X}_z \rangle$$

$$\langle \bar{A}_+ \rangle = 0 = \langle \bar{X}_+ \rangle$$

$$\rho(6) = p \begin{pmatrix} 0 & 4 & 0 & -1 \\ 4 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & -4 \\ -1 & 0 & 4 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\langle \bar{A}_z \rangle = 0 = \langle \bar{X}_z \rangle$$

$$\langle \bar{A}_+ \rangle = 0 \quad \langle \bar{X}_+ \rangle = 8p = A_0$$

indicando uma transferência de polarização do sistema A para o sistema X.

### 13 INADEQUATE-2D: Coerência de duplo quantum.

Nesta seção analisaremos o comportamento de um sistema AX homonuclear de spins acoplados em equilíbrio térmico sob a ação da seqüência de pulsos INADEQUATE-2D.

Esta seqüência de pulso pode ser vista no livro do Victor Gil página 714.

$$\begin{array}{c}
 4 \frac{\beta_A \beta_X}{h(\omega_A + \omega_X + J\pi/4\pi)} \\
 3 \frac{\beta_A \alpha_X}{h(\omega_A - \omega_X - J\pi/4\pi)} \quad 2 \frac{\alpha_A \beta_X}{h(-\omega_A + \omega_X - J\pi/4\pi)} \\
 1 \frac{\alpha_A \alpha_X}{-h(\omega_A + \omega_X - J\pi/4\pi)}
 \end{array}$$

Figura JJ

$$R_{(\pi/2)x}^{-1} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -i & -i & -1 \\ -i & 1 & -1 & -i \\ -i & -1 & 1 & -i \\ -1 & -i & -i & 1 \end{pmatrix} \quad e \quad R_{(\pi/2)x} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & i & i & -1 \\ i & 1 & -1 & i \\ i & -1 & 1 & i \\ -1 & i & i & 1 \end{pmatrix}$$

$$R_{(\pi)y}^{-1} = R_{(\pi)y} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$R_{(\pi/2)y}^{-1} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ -1 & 1 & -1 & 1 \\ -1 & -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad R_{(\pi/2)y} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -1 & -1 & 1 \\ i & 1 & -1 & 1 \\ -1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

A matriz de densidade no equilíbrio térmico é

$$\rho(0) = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1+p & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1-p \end{pmatrix} = \frac{1}{4} \mathbf{1} + (p/4) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

sendo  $p = \hbar\omega_A / 2kT$ ,  $\omega_A$  é a frequência de larmor do spin A, e  $\omega_A / \omega_X \approx 1$ . Uma vez que todos os operadores de rotação comutam com o operador unidade  $\mathbf{1}$ , esta parte da matriz de densidade não se altera durante o experimento, podendo ser omitida. Verifica-se que:

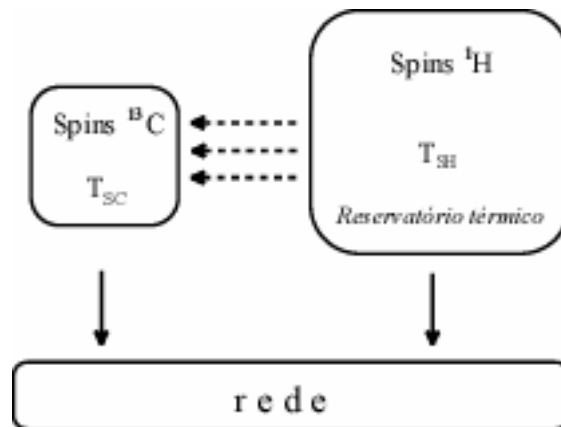
$$\rho(1) = R_{(\pi/2)x}^{-1} \rho(0) R_{(\pi/2)x} = (p/8i) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \frac{P}{4} \cdot F_y$$

$$\rho(2) = (p/8i) \begin{pmatrix} 0 & e^{i\omega_2\tau} & e^{i\omega_3\tau} & 0 \\ -e^{i\omega_2\tau} & 0 & 0 & e^{i\omega_2\tau} \\ -e^{i\omega_3\tau} & 0 & 0 & e^{i\omega_3\tau} \\ -0 & -e^{i\omega_2\tau} & -e^{i\omega_3\tau} & 0 \end{pmatrix}$$

$\omega_{12} = \omega_X - \pi J$ ,  $\omega_{21} = -\omega_X + \pi J$  como mostrado na Figura JJ

## 14 Polarização Cruzada e o Conceito de Temperatura de Spin

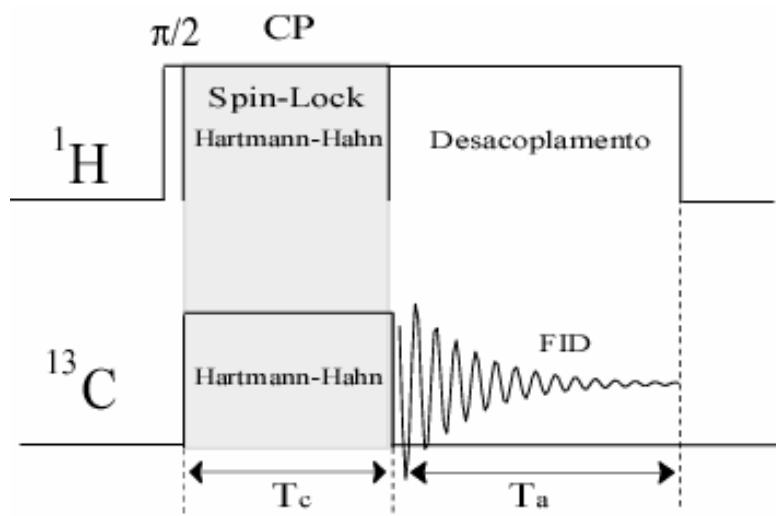
Em 1973 Pines, Gibby e Waugh divulgaram um trabalho no *Journal of Chemical Physics* 59, o qual tratava em relatar o ganho de sensibilidade de um dado núcleo raro  $S$  através da transferência de polarização de um núcleo abundante  $I$  [24]. A técnica Polarização Cruzada - CP, consiste em otimizar os problemas relacionados com baixa abundância natural de núcleos raros. O efeito do CP é provocar um aumento da magnetização de núcleos raros do tipo  $^{13}\text{C}$  em favor de núcleos abundantes,  $^1\text{H}$ , facilitando (diminuindo) a relaxação spin-rede ( $T_1$ ) e melhorando (aumentando) a relação sinal/ruído num fator  $\gamma_H / \gamma_C \approx 4$  [1, 2, 16, 23, 33, 35-37]. Neste caso os núcleos abundantes  $I$  aproximam-se de um reservatório térmico, e a sua transferência de polarização para o núcleo raro  $S$  se dá por processo favorável, de natureza termodinâmica. Favorecendo um sistema de alta magnetização alinhada a um baixo campo magnético  $B_0$  [1, 16]. Este contato térmico é estabelecido no chamado sistema girante de coordenadas, quando a condição de Hartmann-Hahn,  $\gamma_H B_{1H} = \gamma_C B_{1C}$  é satisfeita através da aplicação de campos de r.f. para o núcleo  $I$  e  $S$  simultaneamente [38]. A Figura 15 apresenta uma demonstração hipotética deste reservatório térmico.



**Figura 15:** Representação de um reservatório térmico nuclear de prótons

Quando ambos os sistemas de spins apresentarem as mesmas frequências angulares  $\omega_1$  ( $= \gamma B_1$ ), obtidas através do ajuste da intensidade  $B_1$  no sistema de coordenadas girantes, a condição de Hartmann-Hahn é satisfeita, e a transferência de polarização é permitida[38]. O sistema girante de coordenadas é um sistema que gira com a frequência de ressonância de cada núcleo em particular em torno de  $\vec{B}_0$ . Em tal sistema, a frequência de precessão de Larmor  $\gamma B_0$  é eliminada, o que significa o desaparecimento de  $\vec{B}_0$ . O único campo magnético que age sobre cada spin é o campo de RF estático, neste referencial, e tem o mesmo papel de  $\vec{B}_0$  no sistema de referência do laboratório. Neste caso, pode-se observar que a condição de Hartmann-Hahn significa que os dois núcleos terão a mesma frequência de Larmor em seus respectivos sistemas girantes de coordenadas,  $\omega_{1H} = \omega_{1C}$ . Veja a ilustração da seqüência de pulso do processo na Figura 16.





**Figura 16:** Sequência de pulso Polarização cruzada estabelecimento da condição de Hartmann-Hahn  $\omega_{1H} = \omega_{13C}$ .  $T_c$  é o tempo de contato térmico,  $T_a$  é o tempo de aquisição.

$$\rho(0) = \frac{1}{2} \frac{\hbar \gamma_I B_0}{kT} \sigma_Z = \frac{p_L}{2} \sigma_Z$$

onde

$$p_L = \frac{\hbar \gamma_I B_0}{kT_L} \text{ e } p_S = \frac{\hbar \gamma_I B_{1I}}{kT_S}$$

$$\frac{1}{T_L} = \frac{B_{1I}}{B_0} \cdot \frac{1}{T_S} \quad [1]$$

substituindo [1] em  $p_L$  temos

$$p_L = \frac{\hbar \gamma_I B_0}{kT_L} \cdot \frac{B_{1I}}{B_0} \cdot \frac{1}{T_S} = p_S$$

$$p_S = \frac{\hbar \gamma_I B_{1I}}{kT_S} = \beta_S \omega_I B_{1I}$$

$$p_S = \beta_S \omega_I B_{1I}$$

$$\rho(1) = \frac{ip_S}{2} \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{p_S}{2} \sigma_y$$

$$\rho(1) = \frac{p_S}{2} \sigma_y$$

o termo  $\rho(1)$  relembra que a técnica Cross Polarization depende exclusivamente das propriedades do núcleo  $I$ .

e para determinar  $\rho(2)$

$$\rho(2) = U_H \rho(1) U_H^{-1}$$

e mostrando que  $\rho(2)$  no referencial girante  $\rho^r(t)$  representa  $\rho(2)(= \rho(t))$

$$\rho^r(t) = D_{\Omega} U_H U_{\phi} \rho(0) U_{\phi}^{-1} U_H^{-1} D_{\Omega}^{-1}$$

$$\rho^r(t) = \frac{p_S}{2} \begin{pmatrix} 0 & -ie^{-i(\Omega-\omega)t} \\ ie^{i(\Omega-\omega)t} & 0 \end{pmatrix}$$

## Referências:

- (1) Cerf, C. *Concepts in Magnetic Resonance*, Vol. 9 (1) 17-41 (1997)
- (2) Stejskal, E. O., Memory, J. D. *High Resolution NMR in the Solid State*. 1994, Oxford Press
- (3) Cohen-Tannoudji C, Diu B, Lalöe F. *Quantum Mechanics*, Vol. I. New York: John Wiley and Sons; 1977. P 898.
- (4) Fano, U. *Phys. Rev.* Vol. 29, 74-93 (1957)
- (5) Farrar, T. C., *Concepts in Magnetic Resonance*, Vol. 2, 1-12 (1992)
- (6) Farrar, T. C., *Concepts in Magnetic Resonance*, Vol. 2, 55-61 (1992)
- (7) Blum, K. *Density Matrix Theory and Applications*. Plenum Press, New York, 1981.
- (8) Weiner, J., Ho, P. T. *Light-Matter Interaction: Fundamentals and Applications*, 2002.
- (9) McWeeny, R. *Reviews of Modern Physics*, Vol. 32, 335-369 (1960)
- (10) Mehring, M. *High Resolution NMR in Solids*. Springer-Verlag, New York, 1983.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)