

RUIVALDO REGIS SOBRAL

CÁLCULO NUMÉRICO DA AMPLITUDE DE  
ECO DE SPIN EM RMN PULSADA:  
EFEITOS DA INTERAÇÃO QUADRUPOLAR

TESE DE  
MESTRADO

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

-1986-

O Andrews, com sua inocência mas não o suficiente, exige muita atenção, muito carinho e muita energia. Ele agora é que está perigoso, traquina muito, só quer chão para se arrastar, adora novidades, gosta de rua, já conhece bem as pessoas: são 20 horas no ar, pulando, brincando. Entende o que se fala dele, assiste televisão, conversa sozinho, um adulto. Agora só quer dormir comigo e ri quando falo: vá pro berço, papai já vem. Aí, se joga em mim, se bate em mim.

Olha o Andrews está andando tudo com uma rapidez! Pula, fica em pé sozinho no berço, fala tanta besteira, ta, ta, te, te, ti, ti, bate palmas quando canto "parabéns pra você", adora música e brinca bastante.

Quero te dar sempre boas notícias. Aqui, graças a Deus, o Andrews vai bem, o anjo da guarda dele o protege, pois não confio em ninguém cuida-lo, mas, saio para o trabalho, só pedindo a Deus que o zele por mim. Esta força que tenho para suportar tudo, mostrando-me inabalável, só vem lá de cima. Porque, se olhar-me como um ser terreno, vejo que não somos nada e não temos nada. Até o Andrews adormece admirando a lua e as estrelas.

Vibro de alegria com suas cartas e faço o Andrews também vibrar.

Confiamos em ti, principalmente eu e Andrews.

Da sua nega BEICHOR V. Lúcia

Com infinito amor,

dedico-lhes esta Tese.

## AGRADECIMENTOS

Dentre todas as folhas de um trabalho acadêmico, a de Agradecimentos é, sem dúvida, a mais procurada e avidamente lida pelos colegas, amigos, parentes, etc. Uns a procura do agradecimento esperado, alguns como censores, outros interessados em conhecer os colaboradores e, muitos, simplesmente por curiosidade.

Porquanto o assunto de tese, via de regra despertará a atenção de alguns especialistas, em geral. O tema por um período infinito, hibernará nas prateleiras de uma biblioteca.

Consciente disto, estendo meus agradecimentos a todos os meus colegas do CBPF, LNCC e funcionários que conviveram comigo e, por isso, direta ou indiretamente me auxiliaram para construção deste trabalho.

E em particular tomo a ousadia de declinar os seguintes nomes:

- A Alberto Passos Guimarães Filho, meu Orientador;
- A Ximenes Alexandrino da Silva, meu Co-Orientador;
- A memória de meus pais, J. Regino e Joventina M. ;
- A J. Augusto, Ruivaldina, Deuza, Edvaldo, Nivaldo e Ilma, meus irmãos;

enfim, indiscriminadamente, mostro-me agradecido aos amigos que dividiram comigo, as asperezas e as alegrias desta fase de minha vida.

# RESUMO

Diferentes técnicas de Ressonância Magnética Nuclear ( RMN ) tem sido desenvolvidas com intuito de observar os efeitos dinâmicos associados com o momentum angular dos núcleos e dos elétrons, usando os conceitos inicialmente desenvolvidos por Bloch. Entre essas, destacamos a técnica de RMN pulsada, desenvolvida nas ultimas décadas, tornando-se um complemento valioso da tradicional técnica de RMN de ondas contínuas.

A partir do espectro de RMN é possível obter informações sobre as interações hiperfinas: distribuições de campos hiperfinos magnéticos, gradientes de campo elétrico, anisotropias, peculiaridades sobre um ou mais sítios não equivalentes, etc. Além disso, a técnica de pulsos permite determinar a evolução temporal do sinal experimentalmente detectado por uma força eletromotriz (fem) induzida na bobina que envolve a amostra: a partir dessa dependência temporal é possível extrair grandezas físicas dinâmicas do sistema, por exemplo, tempos de relaxação.

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO .....	iv
LISTA DE FIGURAS .....	viii
LISTA DE TABELAS .....	xii
INTRODUÇÃO .....	1
<u>CAPÍTULO 1</u> - CONCEITOS BÁSICOS DE RMN .....	4
1.1 - Momentos Magnéticos em Presença de um Campo Magnético .....	4
1.2 - Equações de Bloch .....	11
1.3 - Processos de Relaxação .....	11
1.4 - Eco de Spin .....	13
<u>CAPÍTULO 2</u> - CÁLCULO DA AMPLITUDE DO ECO DE SPIN PELO MÉTODO ITERATIVO. ....	18
2.1 - Introdução .....	18
2.2 - Hamiltoniano Modelo .....	19
2.3 - Cálculo no Sistema Girante da componente Transversal do Spin Nuclear .....	20
<u>CAPÍTULO 3</u> - CÁLCULO DA AMPLITUDE DO ECO PELO MÉTODO NUMÉRICO. .....	34

3.1 - Introdução .....	34
3.2 - Algoritmo Numérico .....	35
3.3 - Comparação entre os dois Processos de Cálculo .....	39
<u>CAPÍTULO 4 - APLICAÇÕES NUMÉRICA</u> .....	44
4.1 - Introdução .....	44
4.2 - Ecos em Função do Ângulo de Rotação do segundo Pulso .....	45
4.3 - Amplitude do Eco em Função de $\tau$ .....	48
4.4 - Ecos Múltiplos de Spin .....	58
<u>CAPÍTULO 5 - EFEITOS DA ASSIMETRIA DO GRADIENTE DE CAMPO ELÉTRICO.</u> .....	64
5.1 - Introdução .....	64
5.2 - Parâmetro de Assimetria do Gradiente de Campo Elétrico .....	64
5.3 - Comentário sobre os Resultados Numéricos e Experimentais .....	71
5.4 - Considerações Finais .....	76
APÊNDICE A .....	78
APÊNDICE B .....	81

APÊNDICE C .....	82
APÊNDICE D .....	83
APÊNDICE E .....	85
APÊNDICE F .....	90
REFERÊNCIAS .....	97

## LISTA DE FIGURAS

FIGURAS	PÁG.
1.1 - (a) - Momento magnético nuclear $\vec{\mu}$ precessionando em torno do campo $\vec{H}_0$ (para $\gamma > 0$ ). b) Níveis de energia de um núcleo de spin nuclear $I = 1$ em presença do campo $H_0$ (para $\gamma > 0$ ). $m$ é dado com valor positivo na direção do campo . . . . .	6
1.2 - (a) Bobina orientada perpendicularmente a um campo estático $\vec{H}_0$ , contendo uma amostra em seu interior. (b) pulso de $90^0$ (c) pulso de $180^0$ . . . . .	11
1.3 - (a) Momentos nucleares e magnetização macroscópica formando um ângulo $\theta$ com o eixo $y'$ , em presença de um campo não homogêneo, restabelecendo uma componente transversal $M_{y'}$ . (b) Redução da componente transversa $M_{y'}$ , (logo após o pulso de rf) de origem da defasagem dos momentos nucleares pela relaxação spin-spin e do campo não homogêneo. (c) A componente longitudinal $M_z$ cresce do valor inicial $M_z = M_z'$ e $M_{y'}$ tende a zero. (d) Restabelecimento da componente longitudinal ao valor de equilíbrio $M_z = M_0$ pela relaxação spin-rede . . . . .	13
1.4 - Ilustração esquemática da formação do eco de spin, depois de uma seqüência de pulsos de $90^0$ e $180^0$ . . . . .	14
1.5 - Amplitude do eco em função da separação $\tau$ entre os pulsos . . . . .	16
1.6 - Diagrama de bloco do espectrômetro de RMN pulsada (coerente em fase) . . . . .	17
2.1 - Ilustração esquemática em função do tempo dos dos pulsos $rf$ . . . . .	19



2.2 -	Convolução da distribuição não homogênea dos campos hiperfinos $f(w_0 - w)$ com três compontnes individual da forma de linha $h(w_{00} - w)$ de largura natural. ....	29
3.3.1 - ]	$E^1(2\tau) \times \tau$ , Seq. $(\pi/2, \tau, \pi)$ , $I = 1$ ; $a = 0,6$ MHz (Numérico e Analítico) ....	42
3.3.2 -	$E^1(2\tau) \times \tau$ , Seq. $(\pi/2, \tau, \pi/2)$ , $I = 1$ ; $a = 0,6$ MHz (Numérico e Analítico) ....	42
3.3.3 -	$E^1(2\tau) \times \tau$ , Seq. $(\pi/2, \tau, \pi)$ , $I = 3/2$ ; $a = 0,6$ MHz (Numérico e Analítico) ....	43
4.2.1 -	$E^1(2\tau) \times \theta'$ , $\theta' = W_1' t_w'$ , $\theta = W_1 t_w = \pi/2$ , $\tau = 5,5 \mu s$ , $t_w' = 1 \mu s$ ; $a=0,6$ MHz ( $I=1, 3/2$ e $2$ ) .....	47
4.2.2 -	$E^1(2\tau) \times \theta'$ , $\theta' = W_1' t_w'$ , $\theta = W_1 t_w = \pi/2$ , $\tau = 5,5 \mu s$ , $t_w' = 1 \mu s$ ; $a=0,6$ MHz ( $I = 5/2, 3$ e $7/2$ ) .....	47
4.3.1 -	$E^1(2\tau) \times \tau$ , $\theta'_{Max}(170^0, 130^0, 105^0)$ , $I = 1, 3/2$ e $2$ (respectivamente); $a=0,6$ MHz..	52
4.3.2 -	$E^1(2\tau) \times \tau$ , Seq. $(\pi/2, \tau, \pi/4)$ , $I = 1, 3/2$ e $2$ ; $a = 0,6$ MHz .....	52
4.3.3 -	$E^1(2\tau) \times \tau$ , Seq. $(\pi/2, \tau, \theta')$ , $\theta' = \pi/3, \pi, 3\pi/2$ , $I = 3/2$ ; $a = 0,6$ MHz ....	53
4.3.4 -	$E^1(2\tau) \times \tau$ , Seq. $(\pi/2, \tau, \theta')$ , $\theta' = \pi/4$ e $7\pi/4$ , $I = 2$ ; $a = 0,6$ MHz .....	53
4.3.5 -	$E^1(2\tau) \times \tau$ , Seq. $(\pi/2, \tau, \theta')$ , $\theta' = \pi/2$ e $5\pi/4$ , $I = 2$ ; $a = 0,6$ MHz .....	54
4.3.6 -	$E^1(2\tau) \times \tau$ , Seq. $(\pi/2, \tau, \theta')$ , $\theta' = \pi/3, \pi$ e $2\pi$ , $I = 5/2$ ; $a = 0,6$ MHz .....	54
4.3.7 -	$E^1(2\tau) \times \tau$ , Seq. $(\pi/2, \tau, \theta')$ , $\theta' = 7\pi/9, 11\pi/18$ e $\pi/3$ , $I = 5/2$ ; $a = 0,6$ MHz .	55
4.3.8 -	$E^1(2\tau) \times \tau$ , Seq. $(\pi/2, \tau, \theta')$ , $\theta' = \pi, 7\pi/12$ e $31\pi/18$ , $I = 7/2$ ; $a = 0,6$ MHz ..	55
4.3.9 -	$E^1(2\tau) \times \tau$ , Seq. $(\pi/2, \tau, \theta')$ , $\theta' = 7\pi/9$ e $55\pi/36$ , $I = 7/2$ ; $a = 0,6$ MHz .....	56

4.3.10 - $E^1(2\tau) \times \tau$ , Seq. $(\pi/2, \tau, \theta')$ , $\theta' = \pi/3$ e $\pi/2$ , $I = 5/2$ ; $a = 1,4$ MHz .....	56
4.3.11 - $E^1(2\tau) \times \tau$ , Seq. $(\pi/2, \tau, 5\pi/12)$ , $I = 7/2$ ; $a = 2,1$ MHz .....	57
4.3.12 - $E^1(2\tau) \times \tau$ , Seq. $(\pi/2, \tau, \pi/3)$ , $I = 7/2$ ; $a = 2,1$ MHz .....	57
4.4.1 - $E^n((n+1)\tau) \times \tau$ , Seq. $(\pi/2, \tau, \pi/4)$ , $I = 1$ ; $a=0,6$ MHz (o número que antecede a amplitude de $E^2$ é um fator de escala) .....	60
4.4.2 - $E^n((n+1)\tau) \times \tau$ , Seq. $(\pi/2, \tau, \pi)$ , $I = 3/2$ ; $a=0,6$ MHz (os números que antecedem as amplitudes de $(E^2$ e $E^3$ são um fatores de escala) .....	60
4.4.3 - $E^n((n+1)\tau) \times \tau$ , Seq. $(\pi/2, \tau, \pi/2)$ , $I = 3/2$ ; $a=0,6$ MHz (os números que antecedem as amplitudes de $(E^2$ e $E^3$ são um fatores de escala) .....	61
4.4.4 - $E^n((n+1)\tau) \times \tau$ , Seq. $(\pi/2, \tau, 7\pi/4)$ , $I = 2$ ; $a=0,6$ MHz (os números que antecedem as amplitudes de $(E^2$ e $E^3$ são um fatores de escala) .....	61
4.4.5 - $E^n((n+1)\tau) \times \tau$ , Seq. $(\pi/2, \tau, \pi)$ , $I = 5/2$ ; $a=0,6$ MHz (os números que antecedem as amplitudes de $(E^2$ e $E^3$ são um fatores de escala) .....	62
4.4.6 - $E^n((n+1)\tau) \times \tau$ , Seq. $(\pi/2, \tau, \pi)$ , $I = 5/2$ ; $a=0,6$ MHz (os números que antecedem as amplitudes de $(E^3$ , $E^4$ e $E^5$ são um fatores de escala) .....	62
4.4.7 - $E^n((n+1)\tau) \times \tau$ , Seq. $(\pi/2, \tau, \pi)$ , $I = 7/2$ ; $a=0,6$ MHz (os números que antecedem as amplitudes de $(E^3$ e $E^4$ são um fatores de escala) .....	63
4.4.6 - $E^n((n+1)\tau) \times \tau$ , Seq. $(\pi/2, \tau, \pi)$ , $I = 7/2$ ; $a=0,6$ MHz (os números que antecedem as amplitudes de $(E^5$ , $E^6$ e $E^7$ são um fatores de escala) .....	63

5.2.1 - $E^1(2\tau) \times \tau$ , Seq. $(\pi/2, \tau, \pi)$ , $I = 1$ ; $\eta = 0,0 ; 0,2 ; e 0,4$ ; $a = 0,6$ MHz	67
5.2.2 - $E^1(2\tau) \times \tau$ , Seq. $(\pi/2, \tau, \pi/2)$ , $I = 1$ ; $\eta = 0,0 ; 0,2 ; e 0,4$ ; $a = 0,6$ MHz	67
5.2.3 - $E^1(2\tau) \times \tau$ , Seq. $(\pi/2, \tau, \pi)$ , $I = 3/2$ ; $\eta = 0,0 ; 0,2 ; e 0,4$ ; $a = 0,6$ MHz	68
5.2.4 - $E^1(2\tau) \times \tau$ , Seq. $(\pi/2, \tau, \pi/3)$ , $I = 3/2$ ; $\eta = 0,0 ; 0,2 ; e 0,4$ ; $a = 0,6$ MHz	68
5.2.5 - $E^1(2\tau) \times \tau$ , Seq. $(\pi/2, \tau, \pi)$ , $I = 5/2$ ; $\eta = 0,0 ; 0,1 ; e 0,2$ ; $a = 0,6$ MHz	69
5.2.6 - $E^1(2\tau) \times \tau$ , Seq. $(\pi/2, \tau, \pi)$ , $I = 7/2$ ; $\eta = 0,0 e 0,1$ ; $a = 0,6$ MHz	69
5.2.7 - $E^1(2\tau) \times \tau$ , Seq. $(\pi/2, \tau, \pi)$ , $I = 7/2$ ; $\eta = 0,0 ; 0,1 ; e 0,2$ ; $a = 0,6$ MHz	70
5.3.1 - $E^1(2\tau) \times \tau$ , $I=3/2$ , (resultado experimental obtido por H. Abe <sup>[10]</sup> em $^{11}\text{B}$ no composto $\text{Fe}_2\text{B}$ ) mostrando o comportamento assimétrico da oscilação da amplitude do eco.	73
5.3.2 - $E^1(2\tau) \times \tau$ , $I = 5/2$ , ( resultado experimental obtido por H. Abe <sup>[10]</sup> em $^{55}\text{Mn}$ no composto $\text{MnB}$ )	73
5.3.3 - $E^1(2\tau) \times \tau$ , $I=7/2$ , (resultado experimental obtido por A.C.Barata e A.P.Guimarães <sup>[19]</sup> em $^{59}\text{Co}$ no composto $\text{GdCo}_2$ ). (a) amostra para $4,2$ $^{\circ}\text{K}$ ; $62,8$ MHz; (b) amostra para $38,8$ $^{\circ}\text{K}$ , $61,7$ MHz; (c) amostra a $297$ $^{\circ}\text{K}$ , frequência de $52,0$ MHz (segundo pico); (d) amostra $297$ $^{\circ}\text{K}$ frequência de $47,3$ MHz (primeiro pico)	74
5.3.4 - $E^n((n + 1)\tau) \times \tau$ , $I=3/2$ , (resultado experimental obtido por H. Abe <sup>[10]</sup> em $^{11}\text{B}$ no composto $\text{Fe}_2\text{B}$ )	75
5.3.5 - $E^1(2\tau) \times \tau$ , $I=5/2$ , (resultado experimental obtido por Degani e Kaplan <sup>[21]</sup> em $^{27}\text{Al}$ no composto $\text{GdAl}_2$ ) $T=4,2$ $^{\circ}\text{K}$ ; (a) observação no sítio a; (b) observação no sítio b,	

em (b) está inserida a disposição dos Al .....	75
5.3.6 - $E^1(2\tau) \times \tau$ , $I=5/2$ , (resultado experimental obtido por Hirosawa e Nakamura <sup>[20]</sup> em $^{59}\text{Co}$ nos compostos $\text{RCo}_2$ (R= Nd, Tb, Ho, Er, Tm) $T=4,2$ °K). $H_0$ é o campo aplicado .....	75

### LISTA DE TABELAS

tab. 1 - Valores atribuídos aos Parâmetros envolvidos no cálculo analítico e numérico ..	39
tab. 2 - Valores atribuídos aos Parâmetros envolvidos no cálculo da amplitude do eco em função do ângulo de rotação do segundo pulso .....	45

## INTRODUÇÃO

Diferentes técnicas de Ressonância Magnética Nuclear ( RMN ) tem sido desenvolvidas com intuito de observar os efeitos dinâmicos associados com o momentum angular dos núcleos e dos elétrons, usando os conceitos inicialmente desenvolvidos por Bloch. Entre essas, destacamos a técnica de RMN pulsada, desenvolvida nas ultimas décadas, tornando-se um complemento valioso da tradicional técnica de RMN de ondas contínuas.

A partir do espectro de RMN é possível obter informações sobre as interações hiperfinas: distribuições de campos hiperfinos magnéticos, gradientes de campo elétrico, anisotropias, peculiaridades sobre um ou mais sítios não equivalentes, etc. Além disso, a técnica de pulsos permite determinar a evolução temporal do sinal experimentalmente detectado por uma força eletromotriz (fem) induzida na bobina que envolve a amostra: a partir dessa dependência temporal é possível extrair grandezas físicas dinâmicas do sistema, por exemplo, tempos de relaxação.

O principal objetivo desse trabalho consiste em obter, a partir de um modelo simples, um algoritmo que nos permita fazer aplicações numéricas no estudo dos diversos aspectos dos ecos de spin. O ponto crucial é analisar a partir desse algoritmo o comportamento oscilatório da amplitude do eco de spin em função da separação  $\tau$  (intervalo de tempo entre os pulsos) para diversas condições do ângulo de rotação do segundo pulso e para diversos spins nucleares  $I$ . A estrutura desta tese segue a linha descrita nos parágrafos seguintes.

No capítulo 1, destacamos inicialmente as propriedades relevantes ao entendimento desse trabalho: momentos magnéticos em presença de um campo magnético, usando uma formulação quântica e semi-clássica, em sistemas de coordenadas fixa e girante; em seguida introduzimos as equações de Bloch, destacando um procedimento experimental que faz uso de pulsos de rádio frequência (rf). Logo após, mostramos de forma pictórica o comportamento dos momentos magnéticos após um pulso de rf; também discutimos qualitativamente os processos de relaxação e, finalmente, fazemos uma exposição simplificada da técnica de eco de spin e de como os parâmetros de relaxação  $T_2$  e  $T_1$  são obtidos.

No capítulo 2, resolvemos analiticamente um problema específico do ponto de vista de uma formulação quântica, envolvendo interações hiperfinas (magnética e eletrostática) e pulsos de rf. Extraímos quantitativamente grandezas físicas que mostrarão os aspectos mais complexos do problema de eco de spin, por exemplo: existência de ecos múltiplos e oscilações da amplitude do eco em função da separação, entre os pulsos.

No capítulo 3, apresentamos o objetivo principal desta tese: utilizamos o mesmo formalismo do capítulo anterior, porem desenvolvemos um algoritmo que nos permite obter numericamente através de uma simulação os diversos aspectos que apresentam o problema de eco de spin, para qualquer spin nuclear  $I$ . O cálculo analítico desenvolvido no capítulo 2, tem suas limitações, além de ser bastante trabalhoso, principalmente quando se trata de spin nuclear  $I > 1$ . Comparamos os resultados obtidos por ambos os processos usando

valores específicos para os parâmetros envolvidos.

No capítulo 4, apresentamos os diversos comportamentos da amplitude dos ecos de spin, fazendo uso do algoritmo desenvolvido no capítulo 2. Iniciamos fazendo um estudo do comportamento da amplitude do eco em função do ângulo de rotação do segundo pulso (para um valor fixo do primeiro), para diversos spins nucleares  $I$ . Analisamos também o comportamento oscilatório da amplitude do eco em função da separação  $\tau$  entre os pulsos (para diversas condições do ângulo de rotação do segundo pulso), para diversos spins nucleares  $I$ . Mostramos também o comportamento da amplitude dos ecos múltiplos em função de  $\tau$  (intervalo de tempo entre os pulsos).

No capítulo 5 estudamos os efeitos da assimetria do gradiente de campo elétrico (descrito pelo parâmetro  $\eta = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz}$ ) na oscilação da amplitude do primeiro eco de spin em função de  $\tau$ , para diversos valores do spin nuclear  $I$  e uma possível correlação com a atenuação da oscilação. A seguir comentamos os resultados obtidos numericamente e os comparamos com alguns resultados experimentais extraídos da literatura.

A contribuição original da tese encontra-se, pois, distribuída nos capítulos 3, 4 e 5, tendo os capítulos anteriores, o papel de introdução e caracterização dos problemas ligados a amplitude do eco de spin.

# CAPÍTULO 1

## CONCEITOS BÁSICOS DE RMN

### 1.1 MOMENTOS MAGNÉTICOS EM PRESENÇA DE UM CAMPO MAGNÉTICO <sup>[1,2,3,4]</sup>

Os núcleos dos átomos possuem momentum angular  $\vec{I}$  e momento magnético  $\vec{\mu}$ . Em relação a uma direção prefixada, o momentum angular possui  $2I + 1$  componentes com valores  $m\hbar$ , onde  $m$  varia de

$$-I, -(I - 1), \dots, (I - 1), I \quad (1.1)$$

sendo  $I$  o número quântico de spin, o qual depende do núcleo considerado. Núcleos com número quântico de spin diferente de zero tem um momento magnético  $\vec{\mu}$ , o qual é proporcional ao momentum angular nuclear  $\vec{I}$  através da relação:

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I} \quad (1.2)$$

a razão giromagnética  $\gamma$  é própria de cada núcleo e pode ser tanto positiva como negativa. Se o número quântico de spin é maior ou igual a um, o núcleo possuem momento quadrupolar elétrico  $Q$ , o qual pode ser considerado como resultado de uma distribuição não esférica das cargas nucleares.



Muitos aspectos da espectroscopia de RMN só podem ser entendidos a partir da mecânica quântica (M.Q.). Entretanto uma imagem semi-clássica na descrição da ressonância magnética permite uma melhor visualização dessa espectroscopia, particularmente no caso de RMN pulsada. A taxa de variação da quantidade de movimento angular de um sistema é igual ao torque que atua sobre o sistema. O torque sobre o momento magnético  $\vec{\mu}$  num campo magnético  $\vec{H}$  é dado pelo produto vetorial  $\vec{\mu} \times \vec{H}$ , de modo que podemos escrever a equação giroscópica

$$\hbar \frac{d\vec{I}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{H} \quad (1.3)$$

ou

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \times \vec{H} \quad (1.4)$$

A magnetização nuclear  $\vec{M}$  é a soma.  $\sum \vec{\mu}_i$  de todos os momentos nucleares por unidade de volume. Se apenas um único isto for importante, consideraremos somente um valor de  $\gamma$  de modo que

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{H} \quad (1.5)$$

Se o campo  $\vec{H}$  é um campo estático aplicado na direção do eixo  $z$ , de magnitude  $H_z$ , a magnetização precessiona em torno do campo  $H_0$  (fig. (1.1.a) ) com frequência de Larmor

$$W_0 = -\gamma H_0 \quad (1.6)$$

Se um núcleo com momento magnético  $\vec{\mu}$  é introduzido em um campo magnético uniforme  $\vec{H}_0$  na direção do eixo  $z$ , a sua energia é dada por

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_0 = -\mu_z H_0 \quad (1.7)$$

onde  $\mu_z$  é a componente do momento nuclear na mesma direção. Do ponto de vista da M.Q., um núcleo de spin  $I$ , tem  $2I + 1$  valores distintos de níveis de energia dados por

$$E_m = -\mu \cdot H_0 = -\gamma \hbar H_0 m \quad (1.8)$$

A diferença de energia entre dois níveis adjacentes é expressa como

$$\Delta E = E_{(m-1)} - E_m = -\gamma \hbar H_0 = -\hbar H_0 W_0 \quad (1.9)$$

Essa diferença de energia (fig. (1.1.b)) e denominada de separação Zeeman nuclear, em analogia com a separação dos níveis eletrônicos (efeito Zeeman)

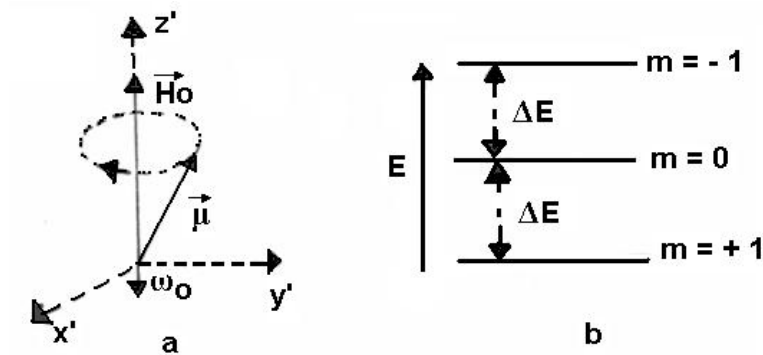


Fig.(1.1) a) — Momento magnético nuclear  $\vec{\mu}$  precessionando em torno do campo  $\vec{H}_0$  (para  $\gamma > 0$ ). b) Níveis de energia de um núcleo de spin nuclear  $I = 1$  em presença do campo  $H_0$  (para  $\gamma > 0$ ).  $m$  é dado com valor positivo na direção do campo.

No método de RMN pulsada é mais proveitoso nos referirmos ao movimento da magnetização em um sistema de coordenadas girante. Seja  $S'$  um sistema de referencia girante em relação ao sistema de laboratório  $S$ , com velocidade angular representada por um vetor  $\vec{W}$ . De acordo com as leis do movimento relativo a derivada em relação ao tempo  $d\vec{A}/dt$

(no sistema fixo  $S$ ) de algum vetor dependente do tempo  $\vec{A}(t)$  esta relacionada a derivada  $\partial A/\partial t$  (calculada no sistema girante  $S'$ ), pela relação

$$\frac{d\vec{A}}{dt} = \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} + \vec{W} \times \vec{A} \quad (1.10)$$

Combinando as equações (1.10) e (1.5), o movimento da magnetização no sistema girante é dado pela equação

$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = \gamma \vec{M} \times \left( \vec{H} + \frac{\vec{W}}{\gamma} \right) \quad (1.11)$$

esta equação (1.11) mostra que, no sistema girante, a magnetização precessiona em torno de um campo efetivo

$$\vec{H}_{ef} = \vec{H} + \frac{\vec{W}}{\gamma} \quad (1.12)$$

dado pela soma do campo  $\vec{H}$  no sistema de laboratório e de um campo fictício

$$\vec{H}_{ef} = \frac{\vec{W}}{\gamma} \quad (1.13)$$

Se o campo magnético  $\vec{H}$  é um campo estático  $\vec{H}_0$  e se o sistema girante tem a frequência de Larmor  $\vec{W} = -\gamma \vec{H}_0$ , então sob essas condições, o campo efetivo é nulo ( $\vec{H}_{ef} = 0$ ). Logo a magnetização  $\vec{M}$ , é um vetor constante (no sistema girante), pois  $\partial \vec{M}/\partial t = 0$ .

Vamos supor que o campo  $\vec{H}$  é dado pela soma de um campo estático  $\vec{H}_0$  aplicado ao longo da direção do eixo  $z$  mais um campo  $\vec{H}_1$  perpendicular a  $\vec{H}_0$  e, como é usual,  $\vec{H}_1$  é um campo de radiofrequência (rf) de frequência  $\vec{\omega}$ , intensidade  $H_1 = W_1/\gamma$  girante no sistema de laboratório. A equação (1.12) é dada agora por

$$\vec{H}_{ef} = \vec{H}_0 + \frac{\vec{W}}{\gamma} + \vec{H}_1 \quad (1.14)$$

Supondo que o campo fictício tenha a frequência de Larmor, O campo efetivo é igual ao campo  $\vec{H}_1$  o qual interage com a magnetização

$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = \gamma \vec{M} \times \vec{H}_1 \quad (1.15)$$

Desta forma a magnetização, no sistema girante, precessiona em torno do campo  $\vec{H}_1$  e sua frequência angular de precessão é  $\vec{W}_1 = \gamma \vec{H}_1$ .

## 1.2 EQUAÇÕES DE BLOCH<sup>[4,5]</sup>

F. Bloch<sup>[4]</sup> propôs em 1945 um conjunto de equações muito simples, derivadas de argumentos fenomenológicos, que se propõe a descrever as propriedades magnéticas de um sistema de spins sujeito a um campo magnético externo. Os argumentos heurísticos utilizados na proposição dessas equações são os seguintes:

- 1) Em um campo homogêneo arbitrário a equação de movimento da Magnetização nuclear  $\vec{M}$  de um sistema de spins livres e dada por  $d\vec{M}/dt = \gamma(\vec{M} \times \vec{H})$  (cf. (1.5)).
- 2) Em presença de um campo estático  $H_z = H_0$ , a magnetização tende a um valor de equilíbrio  $M_z = M_0 = \chi H_0$  (efeito do banho térmico) podendo muitas vezes ser descrita com boa precisão pela equação

$$\frac{dM_z}{dt} = - \frac{(M_z - M_0)}{T_1} \quad (1.16)$$

$T_1$  é denominado tempo de relaxação longitudinal ou tempo de relaxação spin-rede.

- 3) Se por meio de um campo de rf a magnetização adquire componentes perpendiculares a  $\vec{H}_0$ , as componentes  $M_x$  e  $M_y$  da magnetização decaem ao longo do tempo de acordo com

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2} ; \quad \frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2} \quad (1.17)$$

onde  $T_2$  é denominado tempo de relaxação transversal ou tempo de relaxação spin-spin.

- 4) Se o campo aplicado é a soma de um campo estático  $H = H_0$  e um pequeno campo de rf,  $\vec{H}_1$  (perpendicular a  $\vec{H}_0$ ), então

$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = \gamma(\vec{M} \times \vec{H}_{ef}) - \frac{(M_x \vec{i} + M_y \vec{j})}{T_2} - \vec{k} \frac{(M_z - M_0)}{T_1} \quad (1.18)$$

onde  $M_x$  e  $M_y$  são as componentes transversais de  $M$  no sistema girante e

$$\vec{H}_{ef} = \left( H_0 + \frac{W}{\gamma} \right) \vec{k} + H_1 \vec{i} = \frac{[(W - W_0) \vec{k} + W_1 \vec{i}]}{\gamma} \quad (1.19)$$

$W$  é a velocidade angular do sistema girante, que coincide com a frequência do campo rf  $\vec{H}_1$  (no sistema de laboratório) e  $W_0 = -\gamma H_0$  e  $W_1 = \gamma H_1$  (por hipótese  $W_1 \ll W_0$ ).

A equação (1.18) pode ser reescrita como

$$\begin{aligned} \frac{\partial M_x}{\partial t} &= -\frac{M_x}{T_2} - (W_0 - W) M_y \\ \frac{\partial M_y}{\partial t} &= (W_0 - W) M_x - \frac{M_y}{T_2} + W_1 M_z \\ \frac{\partial M_z}{\partial t} &= -W_1 M_y - \frac{(M_z - M_0)}{T_1} \end{aligned} \quad (1.20)$$

Em geral procura-se uma solução estacionária da equação (1.20) de forma que

$$\frac{\partial M_x}{\partial t} = \frac{\partial M_y}{\partial t} = \frac{\partial M_z}{\partial t} = 0 \quad (1.21)$$

dando como resultado

$$\begin{aligned}
 M_x &= \frac{[(W - W_0) T_2^2 \gamma H_1] M_0}{[1 + (W_0 - W)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2]} \\
 M_y &= \frac{(\gamma H_1 T_2) M_0}{[1 + (W_0 - W)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2]} \\
 M_z &= \frac{[1 + (W_0 - W)^2 T_2^2] M_z}{[1 + (W_0 - W)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2]}
 \end{aligned} \tag{1.22}$$

O fato de as componentes de  $\vec{M}$  serem proporcionais a  $M_0$  não é surpreendente: na ausência de uma polarização de equilíbrio, isto é, se não existe desigualdade de população entre os níveis de energia a RMN não pode ser observada. Obviamente as componentes da magnetização no sistema de laboratório são dependentes do tempo e podem induzir uma força eletromotriz (fem) numa bobina envolvendo a amostra. A partir da dependência com a frequência  $W$  dessa fem, que tem um comportamento ressonante na frequência  $W$ , é possível extrair informações sobre o campo  $\vec{H}$  e sobre os tempos de relaxação. Existem vários procedimentos experimentais que permitem a determinação desses parâmetros. A seguir descreveremos esquematicamente um método bastante simples que faz uso de pulsos de rf.

Inicialmente coloca-se uma amostra do material a ser estudado no interior de uma bobina orientada perpendicularmente ao campo estático  $\vec{H}_0$  (fig. (1.2a)); no equilíbrio térmico a magnetização resultante  $\vec{M}$  aponta na direção do campo  $\vec{H}_0$ . A aplicação de uma voltagem alternada produz na bobina um campo magnético alternado  $\vec{H}_1$  perpendicular a  $\vec{H}_0$ ; se o campo  $\vec{H}_1$  tem a frequência de Larmor (usualmente este campo tem apenas uma componente  $H_x = 2H_1 \cos(Wt)$  e é aplicado durante um pequeno intervalo de tempo  $t_w$  (tal que,  $H_1$  e  $t_w$

se ajustam de maneira que o produto  $\gamma H_1 t_w = \pi/2$ ) dizemos que  $\vec{H}_1$  aplicado durante o tempo  $t_w$ , é um pulso de  $90^\circ$  (fig. (1.2b)). Se  $\gamma H_1 t_w = \pi$ , dizemos que o pulso é de  $180^\circ$  (fig. (1.2c)). Logo em seguida a aplicação do pulso, a magnetização passa a ser perpendicular a  $\vec{H}_0$  e precessiona com frequência angular  $\gamma H_0$ , produzindo um fluxo através da bobina de modo que a força eletromotriz induzida resultante pode ser observada. Uma representação pictórica do comportamento dos momentos nucleares os quais contribuem para as componentes da magnetização será demonstrada na seção seguinte.

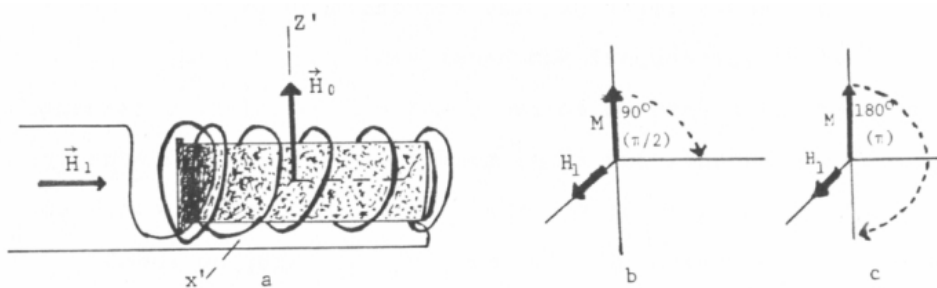


Fig.(1.2) (a) Bobina orientada perpendicularmente a um campo estático  $\vec{H}_0$ , contendo uma amostra em seu interior. (b) pulso de  $90^\circ$  (c) pulso de  $180^\circ$ .

### 1.3 PROCESSOS DE RELAXAÇÃO [6]

Consideremos um sistema composto de  $N$  momentos magnéticos nucleares precessionando em torno de um campo estático não homogêneo de magnitude próxima de  $H_0$  (aplicado na direção do eixo  $z$ ) os quais contribuem para a magnetização macroscópica  $M = M_0$ . Vamos investigar o que acontece se aplicarmos um pulso ao longo do eixo  $x$  de tal forma que esta faça girar o vetor magnetização formando um ângulo  $\theta$  com o eixo  $y'$  (fig. (1.3a)). Logo

após a aplicação do pulso temos uma componente de  $\vec{M}$  ao longo de  $y'$ . Se a princípio os momentos nucleares possuem uma fase comum, no decorrer do tempo os momentos nucleares começarão a se dispersar no plano  $xy$  (fig. (1.3b)), devido essencialmente a dois processos:

- 1) Efeito da troca de energia entre os momentos magnéticos nucleares: se não homogeneidade do campo estático  $\vec{H}_0$  é desprezível, a componente transversal da magnetização  $M_y$  decai exponencialmente com uma constante de tempo  $T_2$  (tempo de relaxação spin-spin).
- 2) Efeito da não homogeneidade: os núcleos em diferentes posições da amostra experimentam valores ligeiramente diferentes de  $\vec{H}_0$  e, portanto, precessionam com frequências ligeiramente diferentes, algumas maiores e outras menores que a do sistema girante. Este processo também causa uma redução em  $M_{y'}$  :  $M_{y'}$  decresce a zero com uma constante de tempo  $\gamma\Delta H_o/2$ .

Como, em geral, os processos 1 e 2 ocorrem simultaneamente,  $M_{y'}$  decai com um tempo  $T_2^*$  dado por

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \gamma \frac{\Delta H_0}{2} \quad (1.23)$$

Outro processo que ocorre é o seguinte: os momentos magnéticos nucleares perdem energia para o meio ambiente (rede), ou seja, a componente longitudinal da magnetização crescerá do valor inicial  $M_z = M_{z'}$  (fig. (1.3c)) até atingir o valor de equilíbrio  $M_0$  com uma constante de tempo  $T_1$  (tempo de relaxação spin-rede - fig. (1.3d) ) e observa-se a seguinte relação:

$$T_2^* \leq T_2 \leq T_1 \quad (1.24)$$



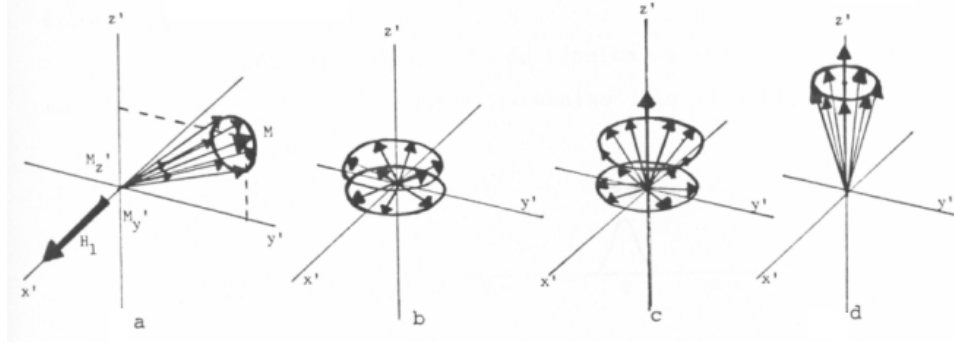


Fig.(1.3) (a) Momentos nucleares e magnetização macroscópica formando um ângulo  $\theta$  com o eixo  $y'$ , em presença de um campo não homogêneo, restabelecendo uma componente transversal  $M_{y'}$ . (b) Redução da componente transversal  $M_{y'}$ , (logo após o pulso de rf) de origem da defasagem dos momentos nucleares pela relaxação spin-spin e do campo não homogêneo. (c) A componente longitudinal  $M_z$  cresce do valor inicial  $M_z = M_{z'}$  e  $M_{y'}$  tende a zero. (d) Restabelecimento da componente longitudinal ao valor de equilíbrio  $M_z = M_0$  pela relaxação spin-rede.

No caso em que os termos da direita da eq. (1.23) tenham a mesma ordem de grandeza, teremos dificuldades em obter, a partir de  $T_2^*$ , informações sobre  $T_2$  e sobre a não homogeneidade  $\Delta H_0$ . Veremos na seção seguinte como esse problema foi superado pela aplicação de uma seqüência de dois pulsos em tempos convenientes.

## 1.4 ECO DE SPIN<sup>[3,6,7]</sup>

Em 1949, E.L.Hahn<sup>[8]</sup> realizou uma importante modificação da técnica de RMN utilizando pulsos de rf (descritos no fim da seção (1.2)) e que deu origem a uma nova técnica conhecida

como eco de spin. Essa técnica permitiu uma determinação de  $T_2$  isenta de efeitos de não homogeneidade. O desenvolvimento da RMN pulsada permitiu a I. Solomon<sup>[9]</sup> observar a existência de ecos múltiplos. H. Abe<sup>[10]</sup> apresentou um modelo para explicar a existência dos ecos múltiplos e das oscilações das amplitudes dos ecos em função do intervalo de tempo entre os pulsos. Esses efeitos serão discutidos a partir do capítulo 2.

Uma descrição pictórica da técnica de eco de spin pode ser feita como auxílio da seqüência abaixo (fig. (1.4))

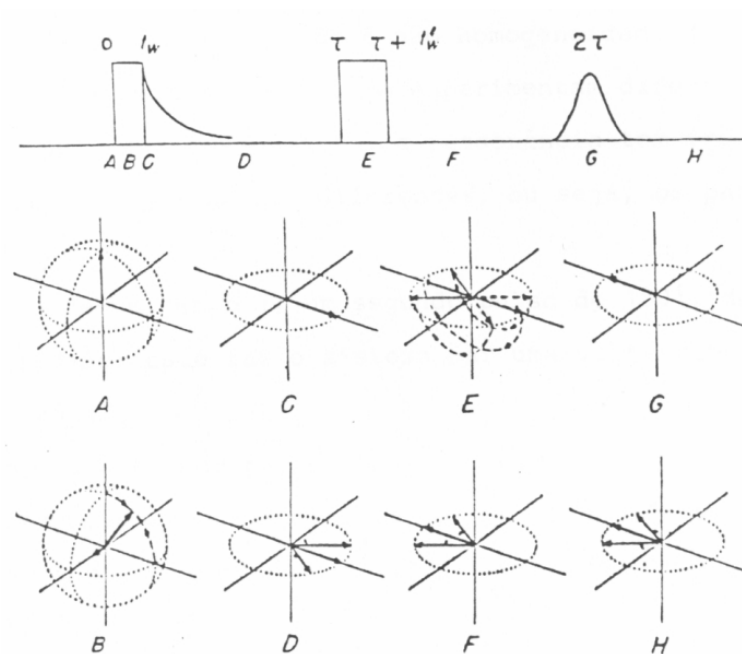


Fig.(1.4) Ilustração esquemática da formação do eco de spin, depois de uma seqüência de pulsos de  $90^\circ$  e  $180^\circ$ .

- A) No equilíbrio térmico a magnetização macroscópica  $\vec{M}$ , resultante da contribuição de todos os momentos nucleares, tem a direção paralela a do campo estático (eixo  $z$ ).

- B) Durante a aplicação do primeiro pulso, o vetor magnetização  $\vec{M}$  é deslocado da direção do eixo  $z$  para a direção do eixo  $y'$  no sistema girante.
- C) Logo depois do pulso de  $90^0$  todos os momentos nucleares que contribuem para a magnetização macroscópica, encontram-se no plano equatorial na direção  $y'$ . Se a duração do pulso  $t_w$  for suficientemente curta, os momentos nucleares ainda estarão em fase.
- D) Depois que o pulso é interrompido, o decaimento da indução livre se processa: os pacotes de spin no plano  $x'y'$  se afastam em forma de leque, devido a não homogeneidade (os núcleos em diferentes partes da amostra experimentam diferentes valores de campo) ; em conseqüência, a ressonância tem freqüências de precessão ligeiramente diferentes, ou seja, os pacotes de spin se defasam.
- E) Depois de um tempo  $\tau$  um segundo pulso de  $180^0$ , de duração  $t'_w$  é aplicado: este faz o sistema dar uma volta completa em torno do eixo  $x'$ .
- F) Depois do segundo pulso, cada momento nuclear individual continua se movendo no sistema girante na mesma direção como antes, porem agora o movimento do leque dos momentos nucleares vai se fechando.
- G) Para um tempo  $2\tau$ , este conjunto de momentos nucleares no plano  $x'y'$  estará completamente em fase, fazendo a magnetização resultante passar por um máximo ao longo da direção negativa do eixo  $y'$ . O sinal induzido na bobina registra o eco de spin.
- H) Depois do eco, os momentos nucleares abrem-se outra vez em forma de leque, perdendo de novo a coerência de fase.

Esta refasagem dos momentos nucleares ocasiona o sinal do eco e este ocorre aproximadamente depois de um intervalo de tempo  $2\tau$ . Aplicando-se esta seqüência de dois pulsos, e variando-se o intervalo de tempo  $\tau$  entre eles, observa-se que a amplitude do eco decresce devido a interação spin-spin caracterizada pelo tempo  $T_2$ . Esta grandeza é determinada trocando-se a curva da amplitude do eco versus a separação  $\tau$  entre os pulsos (fig.(1.5)).

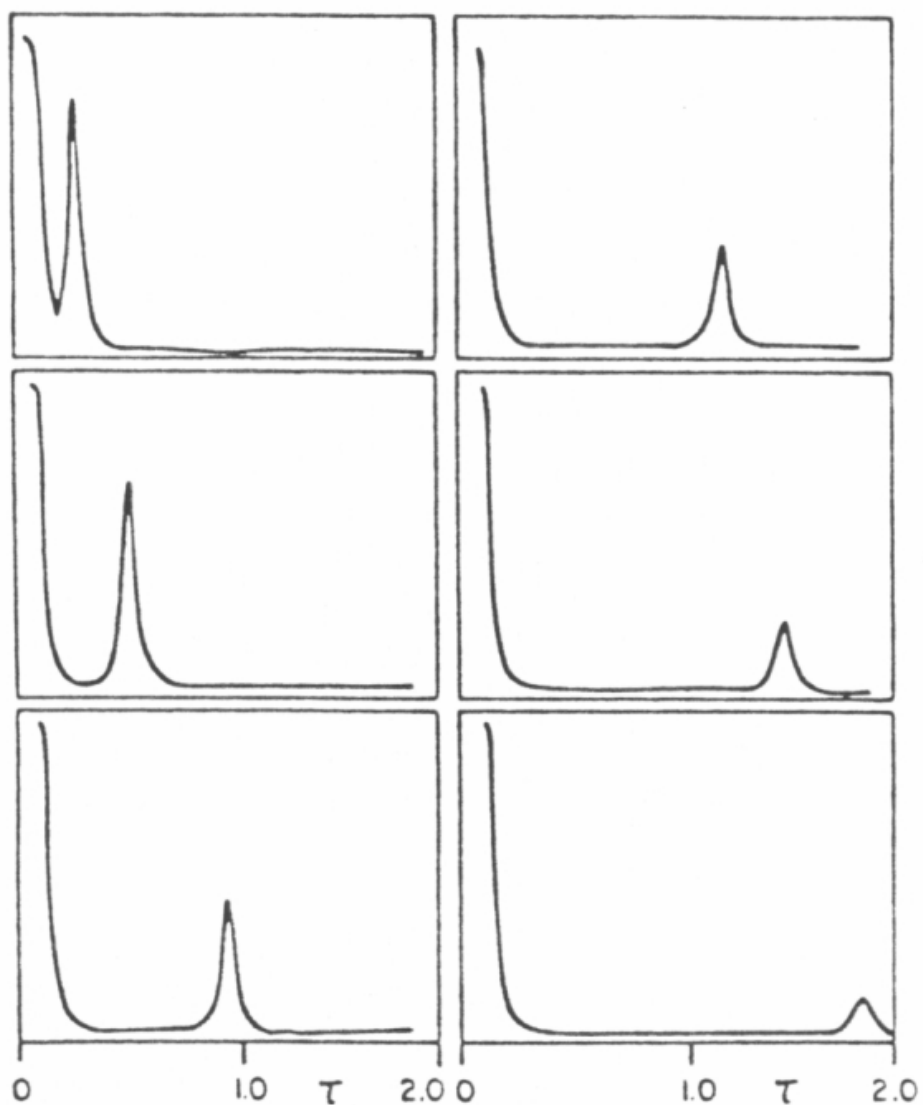


Fig. ( 1.5) Amplitude do eco em função da separação  $\tau$  entre os pulsos

O método de eco de spin também permite medir a constante de tempo  $T_1$  (tempo de relaxação spin-rede) usando-se uma seqüência de pulsos  $\pi$ ,  $\tau$ ,  $\pi/2$ . No entanto, não estamos interessados nesta grandeza. A montagem experimental utilizada é descrita esquematicamente a seguir (fig. (1.6)).

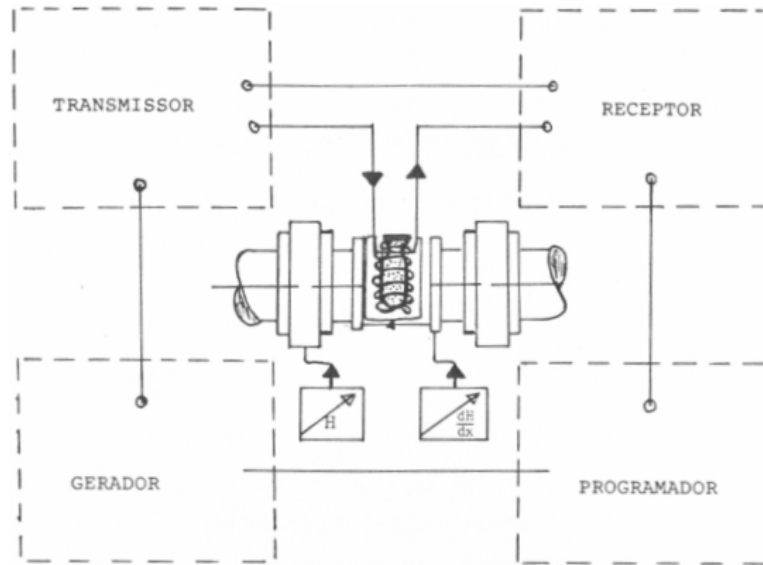


Fig.(1.6) Diagrama de bloco do espectrômetro de RMN pulsada (coerente em fase).

Até o momento fizemos uma discussão sumária e, principalmente qualitativa, do fenômeno de ressonância pulsada e da técnica de eco de spin de E.L.Hahn<sup>[8]</sup>. A seguir daremos uma descrição teórica, do ponto de vista quântico, da interação do núcleo com campos hiperfinos (magnético e eletrostático) e pulsos de rf. Essa descrição servirá de base para o tratamento de dois aspectos essenciais da técnica de eco de spin: a existência de ecos múltiplos e a oscilação da amplitude do eco em função da separação  $\tau$  entre os pulsos. A amplitude do eco (em função de  $\tau$ ) será a grandeza fundamental que permitirá um tratamento quantitativo do problema. Essas considerações serão feitas no capítulo 2.

## CAPÍTULO 2

# CÁLCULO DA AMPLITUDE DO ECO DE SPIN PELO MÉTODO ITERATIVO<sup>[10]</sup>

### 2.1 INTRODUÇÃO

Nesse capítulo apresentamos um modelo simples por H. Abe<sup>[10]</sup>, que a partir da interação dos spins nucleares com campos hiperfinos (interação hiperfina magnética e quadrupolar) e com os pulsos de  $rf$  vai nos permitir compreender:

- 1) A oscilação da amplitude do eco em função do intervalo de tempo entre os pulsos.
- 2) A existência de ecos múltiplos.

A grandeza física, a partir da qual entenderemos os aspectos 1) e 2) e a evolução com o intervalo de tempo entre os pulsos de  $rf$ , no sistema de laboratório, da componente transversal do momentum angular nuclear.

Na obtenção dessa grandeza, começamos estudando a dinâmica da componente transversal do momentum angular nuclear no sistema girante, levando-se em conta a não homogeneidade da interação hiperfina magnética. Obtemos assim, no sistema de laboratório, o

comportamento da amplitude da componente transversal do momentum angular nuclear. A partir dessa, estudaremos os aspectos 1) e 2) já mencionados.

## 2.2 HAMILTONIANO MODELO

O hamiltoniano modelo no sistema girante é

$$\mathcal{H}' = \mathcal{H}_{hip} + \mathcal{H}_{int} , \quad (2.1)$$

com

$$\mathcal{H}_{hip} = \mathcal{H}_q + \mathcal{H}_z \quad (2.2)$$

onde  $\mathcal{H}_q$  descreve a interação quadrupolar,  $\mathcal{H}_z$  a interação hiperfina magnética e  $\mathcal{H}_{int}$  é a interação dos spins nucleares com os pulsos de *rf*.  $\mathcal{H}_{int}$  pode ser obtido facilmente da dependência temporal da seqüência dos pulsos de *rf* (fig.(2.1))

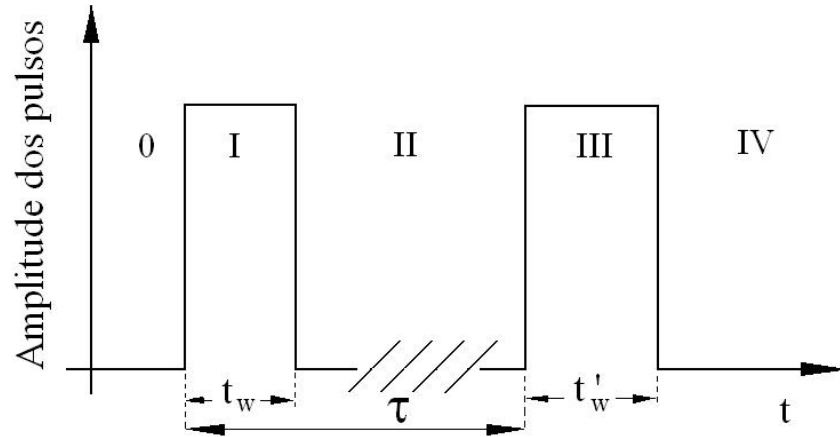


Fig.(2.1) Ilustração esquemática em função do tempo dos pulsos de *rf*.

O primeiro pulso tem largura  $t_w$  e intensidade  $\mathcal{H}_{1(I)} = W_1/\gamma$ . Nesta região, portanto,  $H_{int} = \gamma H_{1(I)} \mathbf{I}_y$  onde  $\mathbf{I}_y$  é o operador componente *y* do momentum angular do núcleo.

Procedendo de modo similar para as demais região, obtemos:

$$H_{int} = \begin{cases} 0 & \text{na região } 0 \\ W_1 \mathbf{I}_y & \text{na região } I \\ 0 & \text{na região } II \\ W'_1 \mathbf{I}_y & \text{na região } III \\ 0 & \text{na região } IV \end{cases} \quad (2.3)$$

Tomamos  $\tau \gg t_w, t'_w$ . O hamiltoniano de interação hiperfina é dado por:

$$H_{hip} = (W_0 - W) \mathbf{I}_z + a \mathbf{I}_z^2 \quad (2.4)$$

onde  $W$  é a frequência dos pulsos de  $rf$  (frequência do sistema girante),  $W_0$  é a frequência de Larmor e  $a$  é o parâmetro de interação quadrupolar.

## 2.3 CÁLCULO NO SISTEMA GIRANTE DA COMPONENTE TRANSVERSAL DO SPIN NUCLEAR

Para obter a amplitude da componente transversal do spin nuclear, seguiremos o formalismo de matriz densidade e também consideraremos que a interação hiperfina magnética é distribuída não homogeneamente (por uma função distribuição  $F(W_0)$ , normalizada, com frequência central  $W_{00}$  e meia largura da ordem de  $\delta w_0$ ). Conforme já mencionamos no



capítulo anterior, a componente transversal do spin nuclear é proporcional a amplitude da *fem* induzida na bobina (que envolve a amostra). No sistema girante a média das magnetizações transversais, por efeito da não homogeneidade dos campos hiperfinos magnéticos, é dada por  $S'(t)$ , onde

$$\mathbf{S}'(t) = \int F(W_0) \mathbf{s}'(t) dW_0 \quad (2.5)$$

com

$$\mathbf{s}'(t) = Tr [ \sigma'(t) \mathbf{I}_+ ] \quad (2.6)$$

e  $\sigma'(t)$  é a matriz densidade que descreve o movimento do sistema de spins no sistema girante com *rf* aplicada de frequência  $W$ , satisfazendo a seguinte equação de movimento<sup>[11]</sup>.

$$\frac{d\sigma'(t)}{dt} = -i [ \mathcal{H}', \sigma'(t) ] \quad (2.7)$$

onde  $\mathcal{H}'$  é o hamiltoniano total (interação hiperfina magnética, quadrupolar e núcleo-campos de *rf*).

A solução da equação de movimento da matriz densidade  $\sigma'(t)$  é, pois,

$$\sigma'(t) = \mathbf{U}_{IV} \mathbf{U}_{III} \mathbf{U}_{II} \mathbf{U}_I \sigma'(0) \mathbf{U}_I^{-1} \mathbf{U}_{II}^{-1} \mathbf{U}_{III}^{-1} \mathbf{U}_{IV}^{-1} \quad (2.8)$$

onde

$$\mathbf{U}_I = e^{-i( \Delta W \mathbf{I}_z + a \mathbf{I}_z^2 + W_1 \mathbf{I}_y ) t_w} \quad (2.9)$$

$$\mathbf{U}_{II} = e^{-i( \Delta W \mathbf{I}_z + a \mathbf{I}_z^2 ) (\tau - t_w)} \quad (2.10)$$

$$\mathbf{U}_{III} = e^{-i( \Delta W \mathbf{I}_z + a \mathbf{I}_z^2 + W'_1 \mathbf{I}_y ) t'_w} \quad (2.11)$$

$$\mathbf{U}_{IV} = e^{-i( \Delta W \mathbf{I}_z + a \mathbf{I}_z^2 ) ( t - \tau - t_w )} \quad (2.12)$$

com

$$\Delta W = W_0 - W$$

Na região zero da (fig. (2.11)), Vamos supor que o sistema de spin encontra-se em equilíbrio térmico com a rede. Logo sua matriz densidade para  $t = 0$  é

$$\sigma'(0) = \frac{e^{-\hbar (W_0 \mathbf{I}_z + a \mathbf{I}_z^2) / kT}}{\text{Tr} [ e^{-\hbar (W_0 \mathbf{I}_z + a \mathbf{I}_z^2) / kT} ]} . \quad (2.13)$$

Para fazer o cálculo explícito da eq.(2.8), faremos as seguintes aproximações : que a energia de Zeeman é muito maior que a energia de interação quadrupolar e que  $\hbar W_0 / kT \ll 1$ , então

$$\sigma'(0) = C_0 \mathbf{1} + C_1 \mathbf{I}_z \quad (2.14)$$

onde  $C_0 = 1/N$ ,  $C_1 = -\hbar W_0 / NkT$  e  $N = \text{Tr}[\mathbf{1}]$  é a ordem da matriz. O primeiro termo de (2.14) é proporcional a matriz identidade e, portanto, não contribue para o traço de  $\sigma'(t) \mathbf{I}_+$ , pois  $\mathbf{I}_+$  tem traço nulo. Vamos supor também que a frequência angular do campo de  $rf$  aplicado ao sistema seja próxima da frequência de Larmor, isto é,

$$\Delta W = | w_0 - w | \ll a, W_1$$

Para obter  $s'(t)$  é necessário escolher uma base completa, com o que nos deparamos com:

- 1) Escolher uma base completa que seja auto-estado do operador  $\mathbf{I}_z$

2) Escolher uma base completa que seja auto-estado do hamiltoniano  $\mathcal{H}'$ .

Nesse capítulo vamos optar pela primeira escolha e, nesse caso, temos a seguinte dificuldade na obtenção de  $\sigma'(t)$ . Os auto-estados de  $\mathbf{I}_z$  não serão auto-estados de  $\mathbf{U}_{III}$   $\mathbf{U}_{IV}$ . No entanto, se  $\mathcal{H}_q$  for menor que  $\mathcal{H}_{int}$ , é possível obter uma solução analítica iterativa utilizando a identidade <sup>[12]</sup>

$$e^{\beta \mathbf{A}} e^{-\beta (\mathbf{A} + \mathbf{B})} = \mathbf{1} - \int_0^\beta e^{\lambda \mathbf{A}} \mathbf{B} e^{-\lambda (\mathbf{A} + \mathbf{B})} d\lambda \quad (2.15)$$

a partir de onde

$$e^{-\beta (\mathbf{A} + \mathbf{B})} = e^{\beta \mathbf{A}} \left\{ \mathbf{1} - \int_0^\beta e^{\lambda \mathbf{A}} \mathbf{B} e^{-\lambda \mathbf{A}} d\lambda + \int_0^\beta d\lambda_1 \int_0^{\lambda_1} e^{\lambda_1 \mathbf{A}} \mathbf{B} e^{-(\lambda_1 - \lambda_2) \mathbf{A}} \mathbf{B} e^{-\lambda_2 \mathbf{A}} d\lambda_2 + \dots \right\} \quad (2.16)$$

O nosso objetivo a seguir, é construir os elementos de matriz da  $\mathbf{U}_I$  e  $\mathbf{U}_{III}$  fazendo uso da eq. (2.16) no caso de spin nuclear  $I = 1$ .

No caso em que  $W_1 > a$ , é conveniente fazer uma rotação de eixos, especificada pelos ângulos de Euler  $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$  cuja rotação transforma  $\mathbf{I}_x \rightarrow -\mathbf{I}_{x'}$ ,  $\mathbf{I}_y \rightarrow \mathbf{I}_{z'}$  e  $\mathbf{I}_z \rightarrow \mathbf{I}_{y'}$ . A representação matricial deste operador de rotação para  $I = 1$  é dada por<sup>[13]</sup>

$$\mathbf{D}(\pi/2, \pi/2, \pi/2) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} -1 & i\sqrt{2} & 1 \\ -i\sqrt{2} & 0 & -i\sqrt{2} \\ 1 & i\sqrt{2} & -1 \end{bmatrix} \quad (2.17)$$

então

$$\mathbf{U}_I = \mathbf{D}^{-1} \mathbf{U}'_I \mathbf{D} \quad (2.18)$$

onde

$$\mathbf{U}'_I = \mathbf{D} \mathbf{U}_I \mathbf{D}^{-1} = e^{-i (W_1 \mathbf{I}_{z'} + a \mathbf{I}_{y'}^2) t_w} \quad (2.19)$$

de forma que

$$\mathbf{U}_I = \begin{bmatrix} A & B & C \\ -B & D & B \\ C & -B & A \end{bmatrix} \quad (2.20)$$

Os detalhes da obtenção de  $\mathbf{U}'_I$  e  $\mathbf{U}_I$  são dados no apêndice A. Como  $\mathbf{U}_I$  é uma matriz unitária, a sua inversa satisfaz a seguinte propriedade:

$$\mathbf{U}_I^{-1} = \mathbf{U}_I^\dagger. \quad (2.21)$$

Com um cálculo similar obtemos os elementos de matriz da  $\mathbf{U}_{III}$ . Por razões de conveniência, vamos escrever  $\mathbf{U}_I \sigma'(0) \mathbf{U}_I^\dagger$  em termos de uma combinação dos operadores<sup>[14,15,16]</sup>  $\mathbf{I}_z$ ,  $\mathbf{I}_+$  e  $\mathbf{I}_-$ .

$$\begin{aligned} \sigma'(t_w) &= \mathbf{U}_I \sigma'(0) \mathbf{U}_I^\dagger = C_1 \mathbf{U}_I \mathbf{I}_z \mathbf{U}_I^\dagger = C_1 \begin{bmatrix} e & b & c \\ b^* & 0 & b^* \\ -c & b & -e \end{bmatrix} \\ &= \sigma'(t_w)_0^0 + \sigma'(t_w)_0^1 + \sigma'(t_w)_1^1 + \sigma'(t_w)_0^2 + \sigma'(t_w)_0^{-1} + \sigma'(t_w)_0^{-2} \end{aligned} \quad (2.22)$$

onde

$$\sigma'_{0d} \equiv \sigma'(t_w)_0^0 = a_0^0 \mathbf{I}_z = a_0^0 \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$\sigma'_{1d} \equiv \sigma'(t_w)_0^1 + \sigma'(t_w)_1^1 = a_0^1 \mathbf{I}_z^2 \mathbf{I}_+ + a_1^1 \mathbf{I}_+ \mathbf{I}_z^2 = a_0^1 \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} + a_1^1 \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\sigma'_{2d} \equiv \sigma'(t_w)_0^2 = a_0^2 \mathbf{I}_+^2 = a_0^2 \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\sigma'_{-1d} \equiv \sigma'(t_w)_0^{-1} + \sigma'(t_w)_1^{-1} = a_0^{-1} \mathbf{I}_z^2 \mathbf{I}_- + a_1^{-1} \mathbf{I}_- \mathbf{I}_z^2 = a_0^{-1} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} + a_1^{-1} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\sigma'_{-2d} \equiv \sigma'(t_w)_0^{-2} = a_0^{-2} \mathbf{I}_-^2 = a_0^{-2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}.$$

Os coeficientes  $a_i^j$  são dados no apêndice B. As matrizes  $\mathbf{U}_{II}$  e  $\mathbf{U}_{IV}$  são diagonais, logo seus elementos são obtidos diretamente. O resultado para  $\mathbf{s}'(t)$  na região *IV* da fig. (2.1) é obtido por uma simples multiplicação de matrizes.

$$\mathbf{s}'(t) = Tr [ \mathbf{U}_{IV} \mathbf{U}_{III} \mathbf{U}_{II} \sigma'(t_w) \mathbf{U}_{II}^\dagger \mathbf{U}_{III}^\dagger \mathbf{U}_{IV}^\dagger ]. \quad (2.23)$$

Fazendo o cálculo de (2.23) separadamente para cada termo de  $\sigma'(t_w)$  obtemos as seguintes expressões

:

$$\mathbf{s}'_{0d} \equiv \mathbf{s}'(t)_0^0 = e^{i(W_0 - W)(t - \tau - t'_w)} \mathbf{M}_0^0(t, \tau, t'_w)$$

$$\mathbf{s}'_{1d} \equiv \mathbf{s}'(t)_0^1 + \mathbf{s}'(t)_1^1 = e^{i(W_0 - W)(t - 2\tau + t_w - t'_w)} [ \mathbf{M}_0^1(t, \tau, t_w, t'_w) + \mathbf{M}_1^1(t, \tau, t_w, t'_w) ]$$

$$\mathbf{s}'_{2d} \equiv \mathbf{s}'(t)_0^2 = e^{i(W_0 - W)(t - 3\tau + 2t_w - t'_w)} \mathbf{M}_0^2(t, \tau, t_w, t'_w)$$

$$\mathbf{s}'_{-1d} \equiv \mathbf{s}'(t)_0^{-1} + \mathbf{s}'(t)_1^{-1} = e^{i(W_0 - W)(t - t_w - t'_w)} [ \mathbf{M}_0^{-1}(t, \tau, t_w, t'_w) + \mathbf{M}_1^{-1}(t, \tau, t_w, t'_w) ]$$

$$\mathbf{s}'_{-2d} \equiv \mathbf{s}'(t)_0^{-2} = e^{i(W_0 - W)(t + \tau - 2t_w - t'_w)} \mathbf{M}_0^{-2}(t, \tau, t_w, t'_w)$$

onde

$$s'_{kd} = \text{Tr} [ \sigma'(t)_{kd} \mathbf{I}_+ ], \quad k = -2, -1, \dots, 2$$

Os termos  $\mathbf{M}_i^j$  são dados no apêndice C e não dependem de  $W_0$ . Portanto podemos expressar  $S'(t)$  como:

$$\begin{aligned} S'(t) &= M_0^0 \int_{-\infty}^{\infty} F(W_0) dW_0 e^{i(W_0 - W)(t - \tau - t'_w)} + \\ &+ (M_0^1 + M_1^1) \int_{-\infty}^{\infty} F(W_0) dW_0 e^{i(W_0 - W)(t - 2\tau + t_w - t'_w)} + \\ &+ M_0^2 \int_{-\infty}^{\infty} F(W_0) dW_0 e^{i(W_0 - W)(t - 3\tau + 2t_w - t'_w)} + \\ &+ (M_0^{-1} + M_1^{-1}) \int_{-\infty}^{\infty} F(W_0) dW_0 e^{i(W_0 - W)(t - t_w - t'_w)} + \\ &+ M_0^{-2} \int_{-\infty}^{\infty} F(W_0) dW_0 e^{i(W_0 - W)(t + \tau - 2t_w - t'_w)} \end{aligned} \quad (2.24)$$

Passando para o sistema de laboratório, temos

$$S(t) = S'(t)e^{iWt} \quad (2.25)$$

Suponhamos que a distribuição representada por  $F(W_0)$  inclua uma função  $h(W'_0)$  que leva em conta o peso relativo dos spins com frequência de Larmor  $W_0$  entre  $W_{00} + W'_0$  e  $W_{00} + W'_0 + dW'_0$  ( $W_{00}$  é o valor da frequência de Larmor dos spins com peso máximo) de forma que  $F(W_0)$  é dada pela expressão

$$F(W_0, W'_0) = f(W_0 - W_{00} + W'_0) h(W'_0) \quad (2.26)$$

onde  $f(W_0 - W_{00} + W'_0)$  é uma distribuição de probabilidade que varia com  $W'_0$  e representa o mesmo que  $F(W_0)$ , descrita anteriormente, só que centrada em  $W_{00} - W'_0$ . Logo, a resposta total da amostra, obtém-se integrando sobre  $W'_0$ .

$$F(W_0) = \int_{-\infty}^{\infty} f(W_0 - W_{00} + W'_0) h(W'_0) dW'_0. \quad (2.27)$$

Fazendo uma mudança de coordenada, (2.25) é dada por

$$\begin{aligned} S(t) = & e^{iW_{00}t} \int e^{-i(W_{00}-W)t} h(W - W_{00}) dW [ M_0^0 e^{-iW(t-\tau-t'_w)} \int e^{iW_0(t-\tau-t'_w)} f(W - W_0) dW_0 + \\ & + (M_0^1 + M_1^1) e^{-iW(t-2\tau+t_w-t'_w)} \int e^{iW_0(t-2\tau+t_w-t'_w)} f(W - W_0) dW_0 + \\ & + M_0^2 e^{-iW(t-3\tau+2t_w-t'_w)} \int e^{iW_0(t-3\tau+2t_w-t'_w)} f(W - W_0) dW_0 + \\ & + (M_0^{-1} + M_1^{-1}) e^{-iW(t-t_w-t'_w)} \int e^{iW_0(t-t_w-t'_w)} f(W - W_0) dW_0 + \\ & + M_0^{-2} e^{-iW(t+\tau-2t_w-t'_w)} \int e^{iW_0(t+\tau-2t_w-t'_w)} ] \quad (2.28) \end{aligned}$$

podemos escrever  $S(t)$  , na seguinte notação :

$$S(t) = M_0^0 G(t - \tau - t'_w) + (M_0^1 + M_1^1) G(t - 2\tau + t_w - t'_w) + M_0^2 G(t - 3\tau + 2t_w - t'_w) + (M_0^{-1} + M_1^{-1}) G(t - t_w - t'_w) + M_0^{-2} G(t + \tau - 2t_w - t'_w)$$

onde  $G(t)$  é denominada de auto-função de correlação definida por [17].

$$G(t) = F[ F(W) ] = F[ f(W) ] F[ h(W) ] = f(t) h(t - t') \quad (2.29)$$

$f(t)$  e  $h(t - t')$  são as transformadas de Fourier de  $f(W)$  e  $h(W)$ . Consideremos  $f(W)$  e  $h(W)$  como funções simétricas (fig. ( 2.2)), de forma que

$$f(W) = f(W - W_0) \equiv f(W_0 - W)$$

$$h(W) = h(W - W_{00}) \equiv h(W_{00} - W) \quad (2.30)$$

Vamos tomar  $f(W)$  como uma função Gaussiana, normalizada dada por

$$f(W_0 - W) = \frac{T_2^*}{\sqrt{2\pi}} e^{-(W_0 - W)^2 (T_2^*)^2 / 2} \quad (2.31)$$

e  $h(W)$  como uma função lorentziana também normalizada.

$$h(W_{00} - W) = \frac{T_2}{\pi [ 1 + (W_{00} - W)^2 T_2^2 ]} \quad (2.32)$$



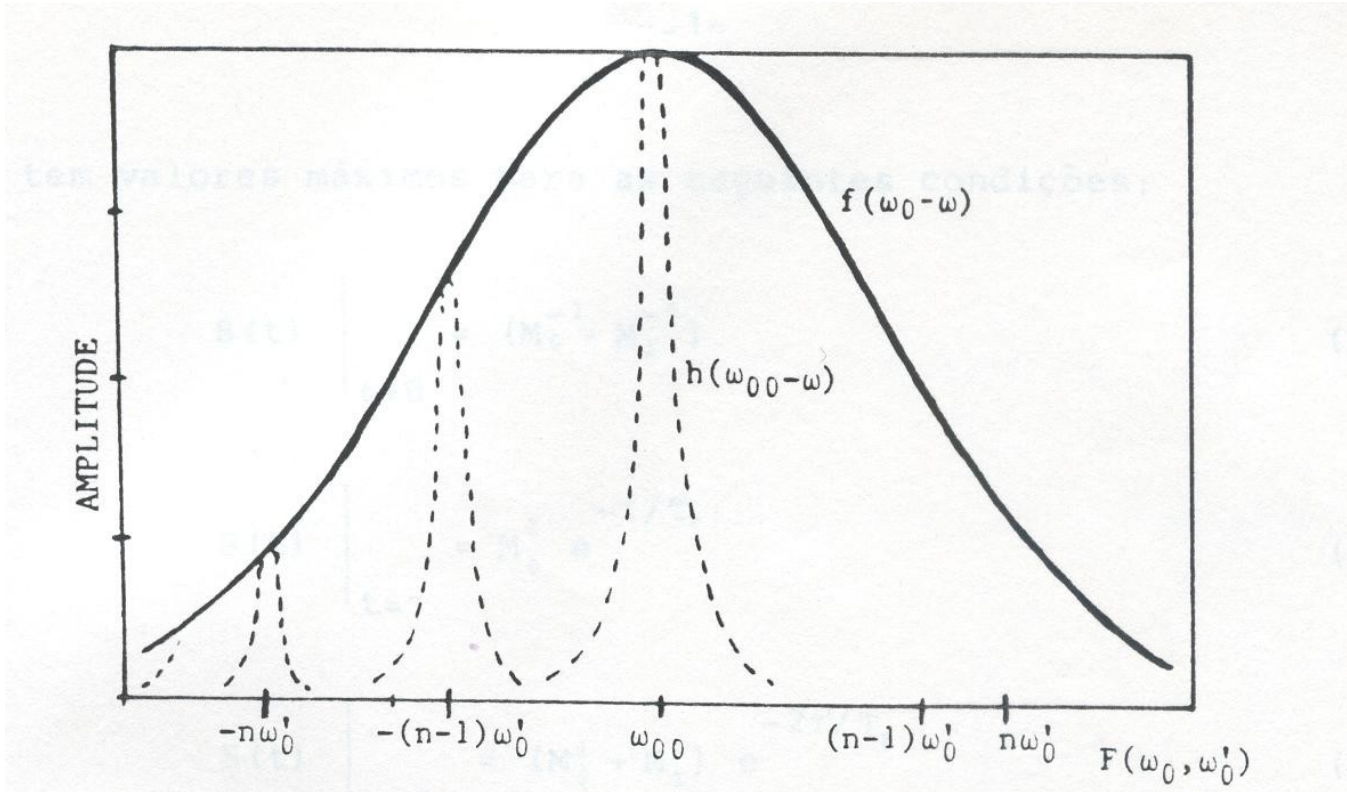


Fig.(2.2) Convolução da distribuição não homogênea dos campos hiperfinos  $f(\omega_0 - \omega)$  com três componentes individual da forma de linha  $h(\omega_{00} - \omega)$  de largura natural

então

$$h(t) = e^{iW_{00}t} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-i(W_{00}-W)t} T_2}{\pi [1 + (W_{00}-W)^2 T_2^2]} dW = e^{-t/T_2}$$

e

$$f(t) = e^{-iW t''} \frac{T_2^*}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iW_0 t''} e^{-(W_0-W)^2 (T_2^*)^2/2} dW_0 = e^{-(t'')^2 / [2(T_2^*)^2]} \quad (2.33)$$

resultando

$$\begin{aligned}
S(t) = & e^{-t/T_2} \{ M_0^0 e^{-(t-\tau-t'_w)^2 / [2(T_2^*)^2]} + (M_0^1 + M_1^1) e^{-(t-2\tau+t_w-t'_w)^2 / [2(T_2^*)^2]} + \\
& + M_0^2 e^{-(t-3\tau+2t_w-t'_w)^2 / [2(T_2^*)^2]} + (M_0^{-1} + M_1^{-1}) e^{-(t-t_w-t'_w)^2 / [2(T_2^*)^2]} + \\
& + M_0^{-2} e^{-(t+\tau-2t_w-t'_w)^2 / [2(T_2^*)^2]} \} \tag{2.34}
\end{aligned}$$

$S(t)$  tem valores máximos para as seguintes condições :

$$S(t) |_{t=0} = ( M_0^{-1} + M_1^{-1} ) \tag{2.35}$$

$$S(t) |_{t=\tau} = M_0 e^{-\tau / T_2} \tag{2.36}$$

$$S(t) |_{t=2\tau} = ( M_0^1 + M_1^1 ) e^{-2\tau / T_2} \tag{2.37}$$

$$S(t) |_{t=3\tau} = M_0^2 e^{-3\tau / T_2} \tag{2.38}$$

onde consideramos  $\tau \gg t_w, t'_w$  e  $T_2^* \ll \tau < T_2$ . Outro ponto de máximo para  $S(t)$  seria para  $t = -\tau$ , o qual não tem significado físico.

A relação (2.36) representa a indução livre logo após o primeiro pulso (região II da fig. (2.1)). No entanto sua amplitude depende do ângulo de rotação do segundo pulso (cf. eq. (C.8) apêndice C). Enquanto que (2.37) também representa a indução livre, só que, situa-se na região IV da fig. (2.1) (logo após o segundo pulso). Sua amplitude em função da separação  $\tau$  entre os pulsos é

escrita como

$$E^0(\tau + t'_w) \equiv S(t = \tau + t'_w) = C_0^0 e^{-(\tau+t'_w) / T_2} \quad (2.39)$$

A relação (2.38) representa o primeiro eco de spin e sua amplitude em função de  $\tau$  é dada por:

$$E^1(2\tau - t_w + t'_w) \equiv S(t = 2\tau - t_w + t'_w) = e^{-(2\tau - t_w + t'_w)/T_2} \{ C_0^0 + C_1^1 \cos[ 2a(\tau - t_w) + \delta_0^1 ] \} \quad (2.40)$$

e (2.39) representa o segundo eco de spin cuja amplitude em função de  $\tau$  é

$$E^2(3\tau - 2t_w + t'_w) \equiv S(t = 3\tau - 2t_w + t'_w) = e^{-(3\tau - 2t_w + t'_w)/T_2} \{ C_1^2 \text{sen}[ 2a(\tau - t_w) + \delta_1^2 ] \} \quad (2.41)$$

onde  $\delta_i^j$  são fases que dependem apenas dos parâmetros do segundo pulso: as constantes  $C_i^j$  dependem do primeiro e do segundo pulso. Desta forma, a existência de múltiplos ecos de spin, no máximo dois para  $I = 1$ , é naturalmente derivada do modelo. A expressão (2.41), que descreve o comportamento da amplitude do primeiro eco de spin, pode ser reescrita numa forma reduzida e também generalizada para qualquer spin nuclear  $I$  pela expressão :

$$E^1(2\tau) = e^{-(2\tau) / T_2} \sum_{n=0}^{2I-1} C_n^1 \cos[ 2\pi n \nu_q \tau + \delta_n^1 ] \quad (2.42)$$

onde  $\nu_q = a/n$  e a frequência quadrupolar; de forma que, se  $n = 1$ , a frequência quadrupolar corresponde ao primeiro Harmônico,  $n = 2$  a frequência quadrupolar correspondente refere-se ao segundo harmônico ( $2\nu_q$ ) etc.

É interessante notar que na obtenção de  $S((n+1)\tau)$  em função de  $\tau(n=1, 2)$ , a partir de 2.35, o primeiro eco de spin ( $n=1$ ) resulta em

$$E^1(2\tau) \equiv S(2\tau) = e^{-2\tau/T_2} \text{Tr} [ \sigma'(2\tau) \mathbf{I}_+ ] \quad (2.43)$$

onde  $\sigma'(2\tau)$  contém apenas os elementos um acima da diagonal de  $\sigma'(t_w)_i^j$  ( $i=1, 2$  e  $j=i+n$ ) (expressão 2.22). Enquanto que o elemento dois acima da diagonal da  $\sigma'(t_w)$  ( $a_{23}$ ) é que contribue para o segundo eco de spin ( $n=2$ ), resultando em

$$E^2(3\tau) \equiv S(3\tau) = e^{-3\tau/T_2} \text{Tr} [ \sigma'(3\tau) \mathbf{I}_+^2 ] \quad (2.44)$$

de forma que podemos escrever uma expressão generalizada dos ecos múltiplos para qualquer spin nuclear

$$E^n((n+1)\tau) = g((n+1)\tau) s'((n+1)\tau), \quad n=1, 2, \dots, N-1 \quad (2.45)$$

com

$$g((n+1)\tau) = e^{-(n+1)\tau/T_2} \quad (2.46)$$

e

$$s'((n+1)\tau) = \text{Tr} [ \sigma'((n+1)\tau) \mathbf{I}_+^2 ] \quad (2.47)$$

onde  $N$  é a ordem da matriz,  $g((n+1)\tau)$  é a função decaimento (resultante da integral de distribuição) de forma que  $s'((n+1)\tau)$  dada por (2.23) (independe de  $\Delta W = W_0 - W$ ), inclui apenas os elementos de  $\sigma'(t_w)_i^j$  ( $i=1, N-1$  e  $j=i+n$ ). Dessa forma, obtemos para  $n=1$  o primeiro eco de spin,  $n=2$ , o segundo eco de spin e  $n=N-1$  o enésimo eco de spin.

Esse procedimento também se verifica no caso não perturbativo (numérico, capítulo 3), pois quem, seleciona os máximos de  $S(t)$  é a função de distribuição da interação hiperfina magnética

## CAPÍTULO 3

# CÁLCULO DA AMPLITUDE DO ECO PELO MÉTODO NUMÉRICO

### 3.1 INTRODUÇÃO

Nesse capítulo desenvolvemos um algoritmo que nos permite estudar (para qualquer spin nuclear  $I$ ), sem as restrições do tratamento perturbativo, vários aspectos do modelo apresentado no capítulo 2, tais como:

- 1) Amplitude dos ecos múltiplos em função da relação entre os pulsos.
- 2) Amplitude dos ecos múltiplos em função do de rotação do segundo pulso.
- 3) Estrutura dos ecos múltiplos em função do tempo.

Na seção 3.2 apresentaremos o algoritmo que nos permite estudar os aspectos acima mencionados. Na seção 3.3, aplicaremos o mesmo, ao estudo do primeiro eco de spin em função  $\tau$  entre os pulsos. Os resultados são , então, obtidos pelo método analítico desenvolvido no capítulo 2.

## 3.2 ALGORITMO NUMÉRICO

Escrevemos a solução formal da eq. (2.3) com a seguinte notação matricial

$$\sigma'(t) = f(\mathbf{A}_{IV})f(\mathbf{A}_{III})f(\mathbf{A}_{II})f(\mathbf{A}_I)f(\mathbf{A}_0) f^{-1}(\mathbf{A}_I)f^{-1}(\mathbf{A}_{II})f^{-1}(\mathbf{A}_{III})f^{-1}(\mathbf{A}_{IV}) \quad (3.1)$$

onde

$$f(\mathbf{A}_J) = e^{\mathbf{A}_J} , \quad J = I, II, \dots, IV , \quad (3.2)$$

com

$$\mathbf{A}_I = -it_w \mathcal{H}_I \equiv -it_w [ \Delta W \mathbf{I}_z + a \mathbf{I}_z^2 + w_1 \mathbf{I}_y ] , \quad (3.3)$$

$$\mathbf{A}_{II} = -i(\tau - t_w) \mathcal{H}_{II} \equiv -i(\tau - t_w) [ \Delta W \mathbf{I}_z + a \mathbf{I}_z^2 ] , \quad (3.4)$$

$$\mathbf{A}_{III} = -it'_w \mathcal{H}_{III} \equiv -it'_w [ \Delta W \mathbf{I}_z + a \mathbf{I}_z^2 + w'_1 \mathbf{I}_y ] , \quad (3.5)$$

$$\mathbf{A}_{IV} = -i(t - \tau - t'_w) \mathcal{H}_{IV} \equiv -i(t - \tau - t'_w) [ \Delta W \mathbf{I}_z + a \mathbf{I}_z^2 ] , \quad (3.6)$$

e

$$f(\mathbf{A}_0) = \frac{e^{\mathbf{A}_0}}{\text{Tr} [ e^{\mathbf{A}_0} ]} \quad (3.7)$$

com

$$\mathbf{A}_0 = -\frac{\hbar}{kT} \mathcal{H}_0 \equiv -\frac{\hbar}{kT} [ W_0 \mathbf{I}_z + a \mathbf{I}_z^2 ] . \quad (3.8)$$

Aplicando-se uma transformação de similaridade a uma função  $f(\mathbf{A})$ , onde  $\mathbf{A}$  é uma matriz  $N \times N$ , não singular, obtém-se a seguinte identidade (R.Bronson)<sup>[18]</sup>

$$f(\mathbf{A}) = \mathbf{M} f(\mathbf{D}) \mathbf{M}^{-1} , \quad (3.9)$$

onde  $\mathbf{M}$ , denominada de matriz modal, é tal que suas colunas são autovetores correspondentes aos autovalores  $\lambda_j, j = 1, 2, \dots, N$ , de  $\mathbf{A}$ , isto é:

$$\mathbf{M} = [ a_i^{\lambda_1}, a_i^{\lambda_2}, \dots, a_i^{\lambda_N} ], \quad (3.10)$$

$\mathbf{D}$  é a matriz  $\mathbf{A}$  diagonalizada na base constituída por estes vetores.  $\mathbf{M}^{-1}$  é a inversa de  $\mathbf{M}$  e  $f(\mathbf{D})$  é uma matriz diagonal denominada de matriz espectral. Observa-se que tanto  $\mathbf{M}$  quanto  $\mathbf{D}$  não são unívocas. No nosso caso específico, a função  $f$  é da forma dada pela expressão (3.2), então:

$$f(\mathbf{D}) = e^{\mathbf{D}} = e^{\begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cdot & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdot & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \lambda_N \end{bmatrix}} = \begin{bmatrix} e^{\lambda_1} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{\lambda_2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cdot & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdot & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e^{\lambda_N} \end{bmatrix} \quad (3.11)$$

Das expressões (3.3)-(3.6), dado que  $\mathcal{H}_j$  é hermitiana,  $\mathbf{A}_j, (J = I, II, \dots, IV)$  é antihermitiana. Logo todos os autovalores de  $\mathbf{A}$  serão imaginários. Deste modo  $f(\mathbf{D})$  toma a seguinte forma:



$$f(\mathbf{D}) = e^{\mathbf{D}} = \begin{bmatrix} \cos(\lambda_1) + i \operatorname{sen}(\lambda_1) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\lambda_2) + i \operatorname{sen}(\lambda_2) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cdot & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdot & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cos(\lambda_N) + i \operatorname{sen}(\lambda_N) \end{bmatrix} \quad (3.12)$$

As matrizes  $\mathbf{A}_{II}$ ,  $\mathbf{A}_{IV}$  e  $\mathbf{A}_0$  são diagonais e tem as seguintes características: as matrizes  $\mathbf{A}_{II}$  e  $\mathbf{A}_{IV}$  tem todos seus elementos imaginários (logo assumem a forma da eq. (3.12) enquanto  $\mathbf{A}_0$  tem todos elementos reais e também pode ser escrita de maneira semelhante com parte imaginária nula. Dessa forma, (3.7) e escrita como:

$$f(\mathbf{A}_0) = \frac{1}{N} e^{\mathbf{A}_0} = \frac{1}{N} \begin{bmatrix} e^{a_{11}} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{a_{22}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cdot & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdot & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e^{a_{NN}} \end{bmatrix} \quad (3.13)$$

onde  $N = \operatorname{Tr}[e_0^{\mathbf{A}}]$  é a ordem da matriz, pois consideremos  $\hbar W_0/kT \ll 1$ .

Por definição  $f(\mathbf{A})$  é unitária, portanto uma transformação similar sobre esta função, resulta também em uma matriz unitária. Vamos supor que na obtenção de  $E^n((n+1)\tau)$  (expressão 2.46) a partir de  $s((n+1)\tau)$ , são válidos os procedimentos deduzidos no caso do tratamento iterativo,

isto é,  $s((n + 1) \tau)$  é obtido da seguinte forma: para o primeiro eco de spin ( $n = 1$ ) tomaremos apenas os elementos um acima da diagonal de  $\sigma'(t_w)$ . Para o segundo eco ( $n = 2$ ) usaremos apenas os elementos dois acima da diagonal de  $\sigma'(t_w)$ , etc.

Portanto, escrevendo  $\sigma'(t_w)$ (2.22) (usando a identidade (3.9) e a expressão (3.7)) de acordo com esses argumentos, obtém-se

$$\sigma'(t_w)_i^j = f(\mathbf{A}_I) f(\mathbf{A}_0) f(\mathbf{A}_I)^\dagger = [\mathbf{M}_I f(\mathbf{D}_I) \mathbf{M}_I^{-1}] f(\mathbf{A}_0) \{[\mathbf{M}_I f(\mathbf{D}_I) \mathbf{M}_I^{-1}]^\dagger\}_i^j \quad (3.14)$$

com  $i = 1, N - 1, \quad j = i + n$

donde  $s((n + 1) \tau)$  é escrito como:

$$s((n + 1) \tau) = Tr\{f(\mathbf{A}_{IV})[\mathbf{M}_{III} f(\mathbf{D}_{III}) \mathbf{M}_{III}^{-1}] f(\mathbf{A}_{II}) \sigma'(t_w)_i^j f(\mathbf{A}_{II})^\dagger [\mathbf{M}_{III} f(\mathbf{D}_{III}) \mathbf{M}_{III}^{-1}]^\dagger f(\mathbf{A}_{IV})^\dagger \mathbf{I}_+\} \quad (3.15)$$

para  $f(\mathbf{A}_0)$ ,  $f(\mathbf{A}_{II})$  e  $f(\mathbf{A}_{IV})$  são diagonais (caso contrário aplica-se a identidade (3.9) nestas funções de matrizes). Entretanto a expressão (2.46) é uma forma reduzida, sendo sua expressão completa

$$E^n[(n + 1)\tau - nt_w + t'_w] = g[(n + 1)\tau - nt_w + t'_w] s[(n + 1)\tau - nt_w + t'_w] . \quad (3.16)$$

Este método nos oferece uma ampla faixa de escolha para os valores dos parâmetros envolvidos. Podemos, por exemplo, fixar os seguintes parâmetros: a temperatura  $T$ , a frequência de precessão angular natural do sistema  $W_0$ , a constante de interação quadrupolar  $a$ , o parâmetro de assimetria quadrupolar  $\eta$  (quando

for o caso), o tempo de relaxação spin-spin  $T_2$  as larguras do primeiro e segundo pulso  $t_w$  e  $t'_w$ , respectivamente. Com estes parâmetros fixos obtemos a amplitude do eco em função da separação  $\tau$  entre os pulsos ou fixamos a separação  $\tau$  entre os pulsos e obtém-se a amplitude do eco em função do ângulo ( $\theta' = W_1 t'_w$ ), do segundo pulso, matendo o primeiro ( $\theta = W_1 t_w$ ) fixo. Podemos ainda fixar a separação  $\tau$  entre os pulsos com larguras fixas para obter a forma do eco em função do tempo t, etc. para qualquer sistema de spins nucleares  $I > 1$ . Os valores atribuídos a esses parâmetros são típicos da RMN do  $^{59}\text{Co}_2$  em compostos intermetálicos do tipo  $\text{RCO}_2$  (tab. 1). No apêndice E esse procedimento é ilustrado para o caso de  $I = 1$ .

T ( $^{\circ}\text{K}$ )	$W_0$ (MHz)	a (MHz)	$t_w$ ( $\mu\text{s}$ )	$t'_w$ ( $\mu\text{s}$ )	$T_2$ ( $\mu\text{s}$ )
4,2	60,0	0,6	0,5	1,0	50,0

tabela 1

### 3.3 COMPARAÇÃO ENTRE OS DOIS PROCESSOS DE CÁLCULO

O modelo desenvolvido no capítulo 2 (processo perturbativo), foi desenvolvido por H.Abe<sup>[10]</sup> (para spins nucleares  $I = 3/2, 5/2$  e  $3$ ), para explicar a existência de ecos múltiplos. Portanto, nessa seção, além de fazermos uma comparação entre os processos de cálculo (numérico e analítico) para o primeiro eco de spin (spin nuclear  $I = 1$ ), comparamos, também, com o resultado obtido por Abe, para  $I = 3/2$ .

Atribuímos valores aos parâmetros mencionados no fim da seção 3.2 (compatíveis com, o processo perturbativo, tab. 1) e tracamos as curvas correspondentes ao primeiro eco de spin ( $n = 1$ , expressão 3.15, spin nuclear  $I = 1$ ) para duas condições do ângulo de rotação do segundo pulso ( $\theta' = \pi$  e  $\theta' = \pi/2$ ). Obviamente usamos as mesmas condições para o processo perturbativo e comparamos com, suas respectivas curvas, fazendo uso das expressões D.3 ( $\theta' = \pi$ ) e D.4 ( $\theta' = \pi/2$ ) (apêndice D). De maneira semelhante, também procedemos para spin nuclear  $I = 3/2$  fazendo uso da expressão D.6 ( $\theta' = \pi$ ) apêndice D (resultado perturbativo, obtido por Abe). As curvas assim obtidas apresentam os seguintes comportamentos:

1. Spin nuclear  $I = 1$ . Os comportamentos oscilatórios da amplitude do eco ( $E^l(2\tau)$ ) obtidos em ambos processos são equivalentes. A frequência quadrupolar ( $\nu_q = a/\pi$ ), corresponde a relação dada pelo primeiro harmônico (expressão 2.43). Nota-se uma pequena diferença entre suas amplitudes (efeito das aproximações do processo iterativo). Entretanto, há uma mudança de comportamento da amplitude, quando usamos condições diferentes para o ângulo do segundo pulso ( $\theta'$ ): por exemplo, para  $\theta' = \pi$ . o eco oscila em torno do eixo  $\tau$  (fig. (3.3.1)); enquanto que, para  $\theta' = \pi/2$ , a oscilação situa-se acima do eixo  $\tau$  (fig. (3.3. 2) ).
2. Spin nuclear  $I = 3/2$ . Também apresenta um comportamento oscilatório semelhante para os dois processos. No entanto, além de apresentar uma pequena diferença entre suas amplitudes, observa-se a presença de um ângulo de fase (consequência das aproximações do cálculo iterativo). Para esta sequência de pulsos ( $\pi/2, \tau, \pi$ ) a frequência quadrupolar e ( $2\nu_q = 2a/\pi$ ) correspondendo ao segundo harmônico, e o comportamento oscilatório da amplitude do eco de spin troca de sinal (fig.3.3.3))

Através destas comparações podemos concluir:

- 1<sup>0</sup> Os métodos de cálculo apresentam resultados compatíveis nos casos estudados ( $I = 1$  e  $3/2$ ,  $a = 0,6$  MHz).
- 2<sup>0</sup> O comportamento oscilatório da amplitude do eco depende do ângulo de rotação do segundo pulso ( $\theta'$ ).

Aspectos mais complexos ligados aos ecos múltiplos já mencionados no início desse capítulo serão detalhados a seguir (capítulo 4).

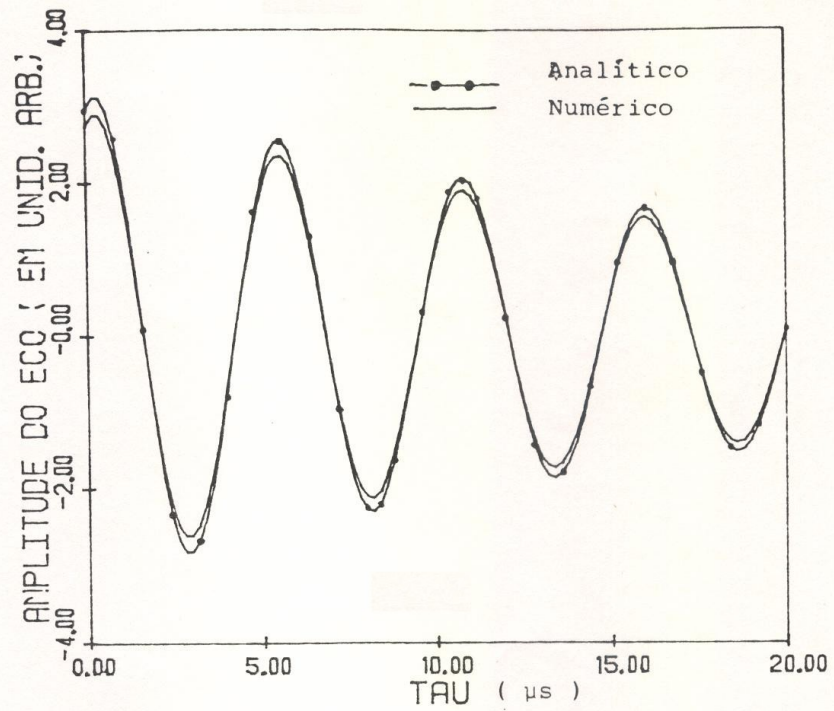


Fig.(3.3.1)  $E^1(2\tau) \times \tau$ , Seq.(  $\pi/2, \tau, \pi$  ),  $I=1$ ;  
 $a=0,6\text{MHz}$  ( Numérico e Analítico )

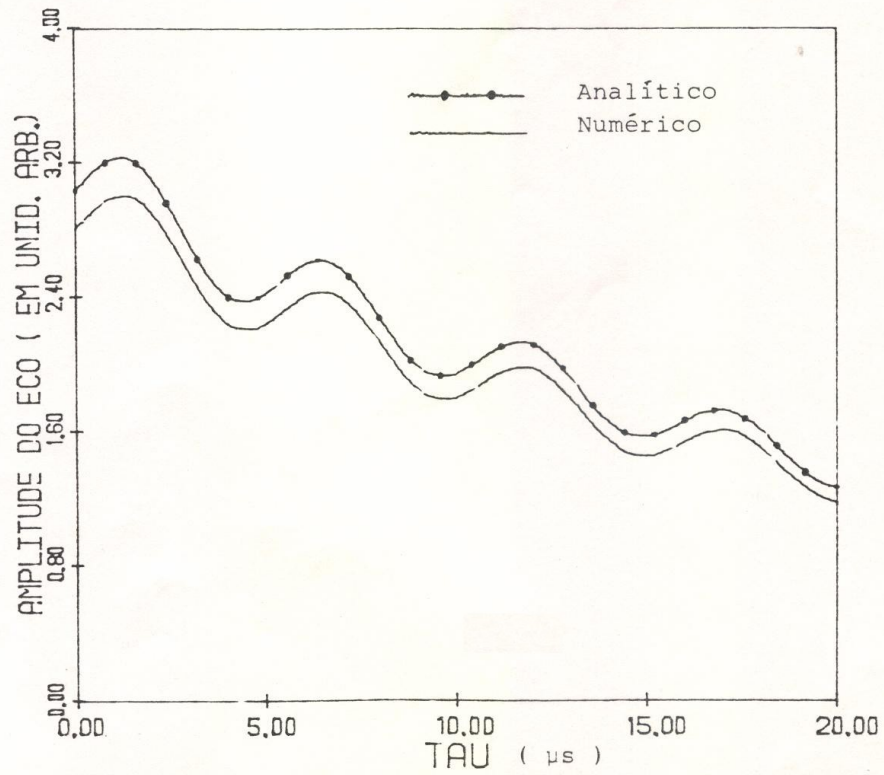


Fig.(3.3.2)  $E^1(2\tau) \times \tau$ , Seq.(  $\pi/2, \tau, \pi/2$  ),  $I=1$ ;  
 $a=0,6\text{MHz}$  ( Numérico e Analítico )

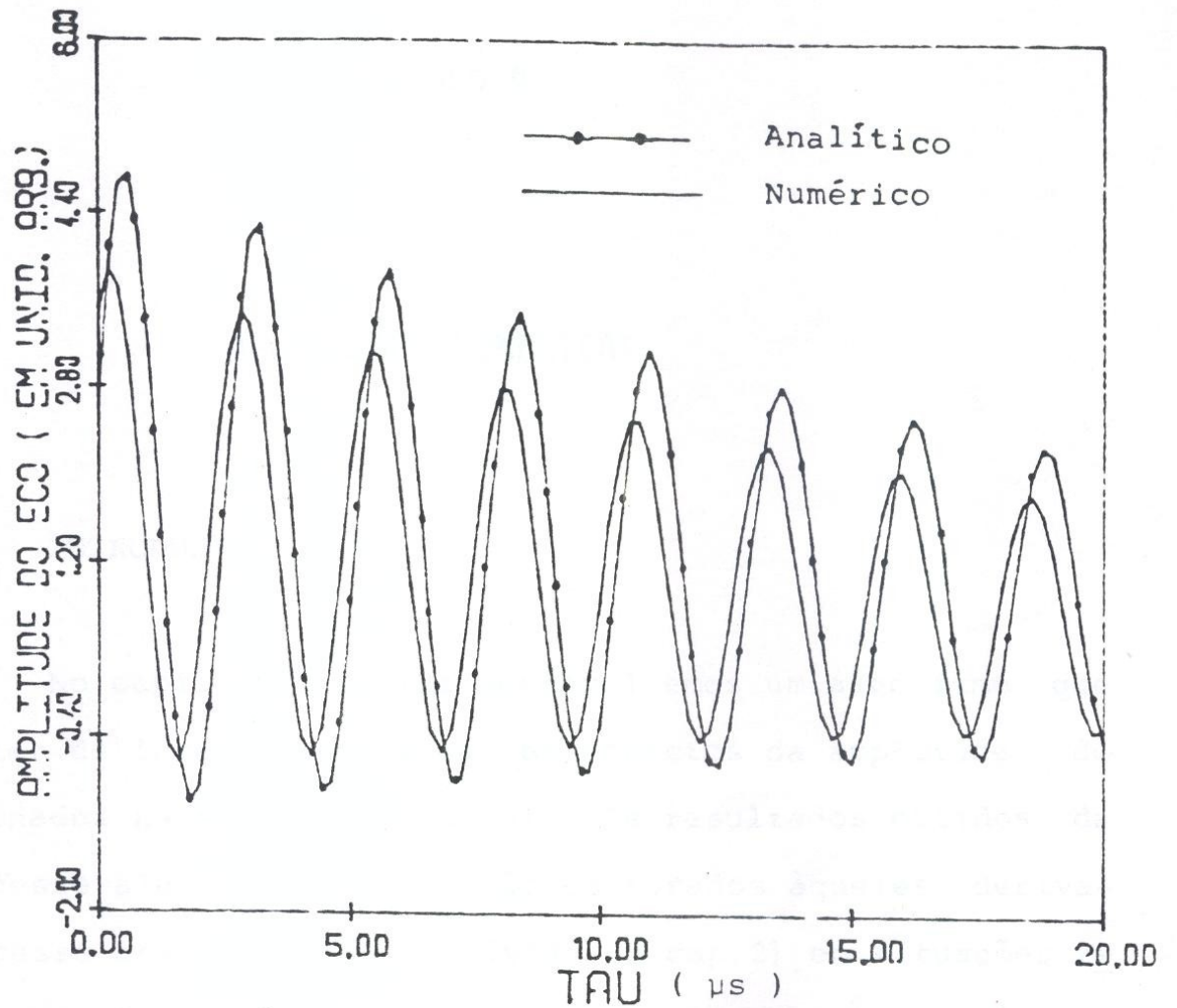


Fig.(3.3.3)  $E^1(2\tau) \times \tau$ , Seq.  $(\pi/2, \tau, \pi)$ ,  $I=3/2$ ;  
 $a=0,6\text{MHz}$  ( Numérico e Analítico )

# CAPÍTULO 4

## APLICAÇÕES NUMÉRICAS

### 4.1 INTRODUÇÃO

No capítulo anterior desenvolvemos um algoritmo que permite obter de forma numérica vários aspectos da amplitude do eco (mencionados na seção 3.1, cap.3). Os resultados obtidos da aplicação desse algoritmo foram então comparados aqueles derivados do processo analítico (desenvolvido no cap.2) em situações relativamente simples. Nesse capítulo, esse mesmo algoritmo é utilizado na análise dos seguintes aspectos do comportamento da amplitude do eco de spin:

- A — Amplitude do primeiro eco (para  $I = 1, 3/2, \dots, 7/2$ ) em função das características do segundo pulso ( $W_1'$  e  $t_w'$ ).
- B — Amplitude do primeiro eco (para diversas condições do ângulo de rotação do segundo pulso, para  $I = 1, 3/2, 2, 5/2$  e  $7/2$ ) em função da separação  $\tau$  entre os pulsos.
- C — Amplitude dos ecos múltiplos em função da separação  $\tau$  entre os pulsos.



## 4.2 ECOS EM FUNÇÃO DO ÂNGULO DE ROTAÇÃO DO SEGUNDO PULSO

Nessa seção fazemos uma aplicação independente do tempo (I. solomon<sup>[9]</sup> fez uma aplicação analítica semelhante para  $5/2$ ) ao estudo do comportamento da amplitude do primeiro eco ( $E^1(2\tau)$ ) em função do ângulo de rotação do segundo pulso (mantendo o ângulo do primeiro fixo), para diversos spins nucleares  $I$ . Os valores atribuídos aos parâmetros envolvidos são dados na tab. 2 seus resultados são comentados a seguir, para cada figura.

T ( $^{\circ}K$ )	$W_0$ (MHz)	a (MHz)	$t_w$ ( $\mu s$ )	$t'_w$ ( $\mu s$ )	$\tau$ ( $\mu s$ )
4,2	60,0	0,6	0,5	1,0	5,5

tabela 2

Na fig.(4.2.1) representamos o comportamento da amplitude do primeiro eco ( $E^1(2\tau)$ ) em função do ângulo do segundo pulso ( $\theta' = W_1 t'_w$ ): mantendo o ângulo do primeiro pulso ( $\theta = w_1 t_w = \pi/2$ ) fixo, para spins nucleares  $I = 1, 3/2$  e  $2$ , as amplitudes são máximas em  $170^{\circ}$ ,  $130^{\circ}$  e  $105^{\circ}$  respectivamente. Na fig.(4.2.2) temos os resultados para  $I = 5/2, 3$  e  $7/2$ . Nesse caso a amplitude do eco apresenta pontos de máximo e mínimo. Para  $I = 5/2$ , os máximos correspondem aos ângulos  $60^{\circ}$  e  $360^{\circ}$  e os mínimos, aos ângulos  $140^{\circ}$  e  $260^{\circ}$ . Para  $I = 3$ , temos máximos em  $60^{\circ}$ ,  $200^{\circ}$  e  $360^{\circ}$  e mínimos em  $125^{\circ}$  e  $280^{\circ}$ . Para  $I = 7/2$ , temos máximos em  $105^{\circ}$  e  $310^{\circ}$  e mínimos em  $55^{\circ}$ ,  $165^{\circ}$  e  $240^{\circ}$ .

Na seção seguinte tomaremos para o ângulo do segundo pulso os ângulos correspondentes à amplitude máxima e também alguns ângulos intermediários para diversos spins nucleares  $I$ , no estudo da amplitude do primeiro eco ( $E^1(2\tau)$ ) em função da separação  $\tau$  entre os pulsos.

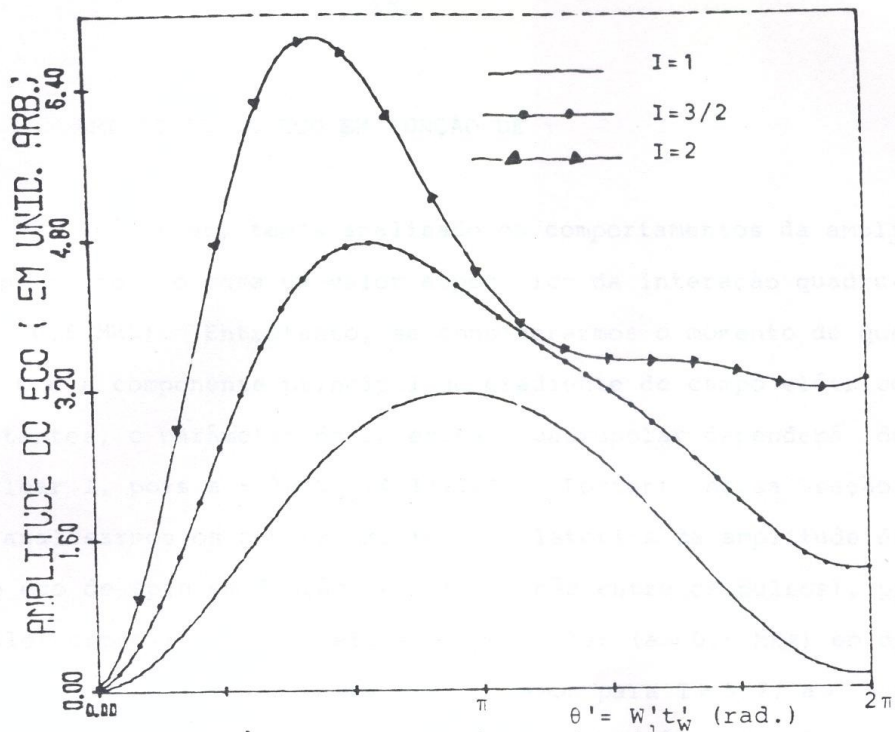


Fig. (4.2.1)  $E^1(2\tau) \times \theta'$ ,  $\theta' = W_1 t'_W$ ;  $\theta = \pi/2$ ;  $\tau = 5,5 \mu s$ ;  $t'_W = 1 \mu s$ ;  $a = 0,6 \text{ MHz}$  ( $I = 1, 3/2 \text{ e } 2$ )

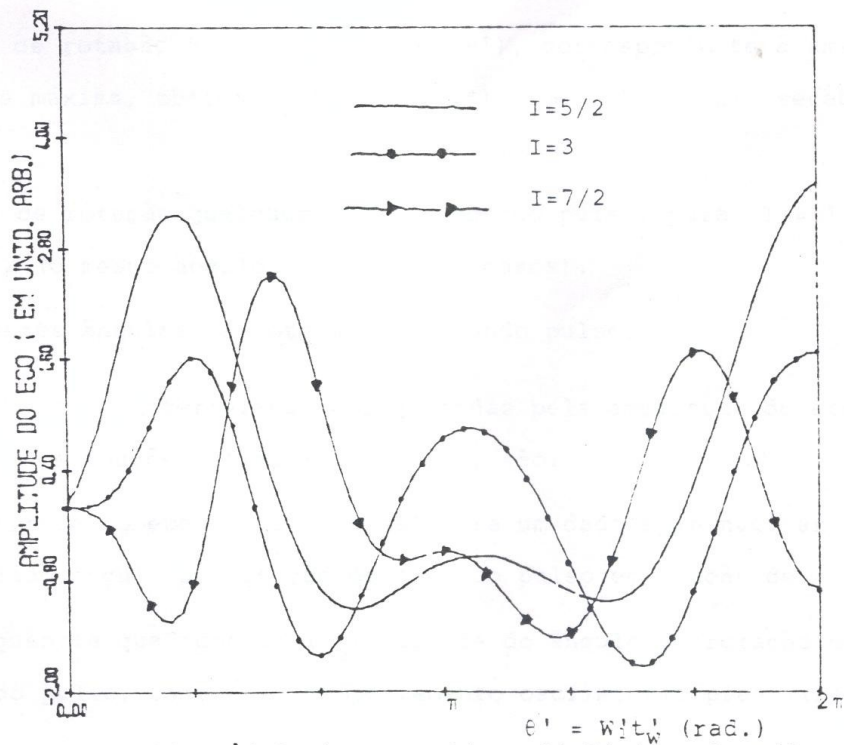


Fig. (4.2.2)  $E^1(2\tau) \times \theta'$ ,  $\theta' = W_1 t'_W$ ,  $\theta = \pi/2$ ,  $\tau = 5,5 \mu s$ ;  $a = 0,6 \text{ MHz}$ ,  $t'_W = 1 \mu s$  ( $I = 5/2, 3 \text{ e } 7/2$ )

## 4.3 AMPLITUDE DO ECO EM FUNÇÃO DE $\tau$

Até então, temos analisado os comportamentos da amplitude do primeiro eco para um valor específico da interação quadrupolar ( $a = 0,6$  MHz). Entretanto, se considerarmos o momento de quadrupolo  $Q$  e a componente principal do gradiente de campo elétrico  $V_{zz}$  constantes, o parâmetro de interação quadrupolar dependerá do spin nuclear  $I$ , pois  $a = 3eQV_{zz}/(4I(2I - 1))$ . Portanto nessa seção, além de analisarmos os comportamentos oscilatórios da amplitude do primeiro eco de spin em função de  $\tau$  (separação entre os pulsos), Para um valor específico da interação quadrupolar ( $a = 0,6$  MHz) em diversos spins nucleares  $I$ , também atribuiremos para  $I = 5/2$ ,  $a = 1,4$  MHz e  $I = 7/2$   $a = 2,1$  MHz (os valores dos demais parâmetros são dados na tabela 1, cap. 2). Nas seguintes situações :

1. Ângulo de rotação do segundo pulso ( $\theta'$ ), correspondente à amplitude máxima, obtida na fig.(4.2.1) ( $I = 1, 3/2$  e  $2$ ) seção 4.2.
2. Ângulo de rotação qualquer para o segundo pulso, para  $I = 3/2$  e  $2$  (o mesmo ângulo para os três casos).
3. Diferentes ângulos de rotação do segundo pulso.

As características apresentadas pela ( $E^1(2\tau)$ ), nas situações acima mencionadas, são :

- I. A amplitude do eco troca de sinal para um dado spin nuclear  $I$  e um dado ângulo de rotação do segundo pulso em função de  $\tau$ .

II. A frequência quadrupolar ( $\nu_q$ ) depende do ângulo de rotação do segundo pulso, isto é, o comportamento oscilatório predominante corresponde ao primeiro harmônico ou segundo harmônico (expressão 2.43 cap. 2).

III. Os termos harmônicos de ordem mais alta, contribuem para o comportamento assimétrico da amplitude do eco ou para pequenas oscilações superpostas as oscilações predominantes.

Essas características são comentadas a seguir para cada figura.

Na fig.(4.3.1) traçamos as curvas de  $E^1(2\tau)$  versus  $\tau$  para spins nucleares  $I = 1, 3/2$  e  $2$ , para ângulos de rotação do segundo pulso correspondentes a amplitude máxima, obtida na fig.(4. 2.1). Observa-se que as frequências quadrupolares  $\nu_q = a/\pi$  são iguais (primeiro harmônico). Notam-se, também, as contribuições do segundo harmônico para  $I = 3/2$  e  $2$ , Na fig.(4.3.2) tomamos um valor fixo para o ângulo do segundo pulso ( $\theta' = \pi/4$ ), spins nucleares  $I = 1, 3/2$  e  $2$ . Nesse caso, o comportamento oscilatório da amplitude do eco situa-se acima do eixo  $\tau$ . O comportamento assimétrico para  $I = 3/2$  e  $2$ , origina-se da contribuição do segundo harmônico. Escolhemos três condições para ângulo do segundo pulso ( $\theta' = \pi/3, 3\pi/2$  e  $\pi$ ), para  $I = 3/2$ ; suas curvas estão representadas na fig.(4.3.3). Para  $\theta' = \pi/3$ , o comportamento oscilatório da amplitude do eco é semelhante ao de  $\theta' = \pi/4$  (fig.(4.3.2)); para  $\theta' = 3\pi/2$ , temos também, um comportamento assimétrico, porém, a amplitude troca de sinal. No entanto, em ambas situações, as amplitudes do eco oscilam com a mesma frequência quadrupolar  $\nu_q$ , enquanto que para  $\theta' = \pi$ , além da amplitude trocar o sinal, o comportamento oscilatório predominante é dado pelo segundo harmônico (não aparece nenhuma contribuição do primeiro harmônico) e sua frequência quadrupolar é  $2\nu_q = 2a/\pi$ .

Para spin nuclear  $I = 2$ , tomamos quatro sequências diferentes e tracamos suas curvas ( $E^1(2\tau)$ ), duas a duas (figs. (4.3.4) e (4.3.5)). O primeiro harmônico em todos os casos é predominante, embora haja contribuições do segundo harmônico, aparecendo mais explicitamente para os ângulos  $\theta' = \pi/4$  (fig. (4.3.4)

) e  $\theta' = 5\pi/4$  fig.(4.3.6). O segundo harmônico contribui para distorção das curvas quando temos  $\theta' = \pi/4$  e  $\pi/2$ .

Para  $I = 5/2$  escolhemos os seguintes ângulos para o segundo pulso:  $\theta' = \pi/3, \pi, \text{ e } 2\pi$ . Traçamos suas curvas na fig.(4.3.6) ( $E^1(2\tau) \times \tau$ ). O comportamento oscilatório predominante é dado pelo primeiro harmônico. Observam-se, também, contribuições do segundo harmônico. Na fig. (4.3.7) outras condições para o segundo pulso são também verificadas, mostrando os efeitos dos harmônicos de ordem mais alta. Em todas as situações, verifica-se que o período entre dois pontos de máximo da amplitude do eco, satisfaz a relação dada pelo primeiro harmônico. As figs. (4.3.8) e (4.3.9) representam as oscilações da amplitude do eco  $E^1(2\tau) \times \tau$ , para spin nuclear  $I = 7/2$ . Na fig. (4.3.8) tomamos três condições para o ângulo do segundo pulso ( $\theta' = 105^\circ, 180^\circ \text{ e } 310^\circ$ ). Também verifica-se que o primeiro harmônico é dominante, porém observa-se contribuições dos segundo e terceiro harmônicos. Na fig.(4.3.9) mostramos mais duas condições para o ângulo do segundo pulso ( $\theta' = 140^\circ \text{ e } 275^\circ$ ), que produzem, comportamentos oscilatórios na amplitude do eco semelhantes. Em todas as situações analisadas até aqui, verifica-se que a frequência quadrupolar ( $\nu_q$ ), predominante, satisfaz a relação dada pelo primeiro harmônico, exceto para  $I = 3/2$ , sequência  $\pi/2, \tau \pi$ , onde a frequência está relacionada com o segundo harmônico ( $2\nu_q$ ).

Atribuímos à constante quadrupolar, o valor  $a = 1,4MHz$ , para spin nuclear  $I = 5/2$  e representamos o comportamento oscilatório da amplitude do eco ( $E^1(2\tau)$  versus  $\tau$ ) para duas condições do ângulo do segundo pulso ( $\theta' = \pi/3 \text{ e } \pi/4$ ), fig. (4.3.10). É interessante notar que para estas condições, apenas observa-se o primeiro harmônico.

Atribuímos a interação quadrupolar o valor  $a = 2,1MHz$ , para spin nuclear  $I = 7/2$ . Obtemos o comportamento oscilatório da amplitude do eco ( $E^1(2\tau)$  versus  $\tau$ ) para duas condições do ângulo do segundo

pulso  $\theta' = \pi/3$  e  $5\pi/12$ , figs.(4.3.11) e (4.3.12) respectivamente. Nesse caso aparecem dois harmônicos (1<sup>o</sup> e 2<sup>o</sup>), no entanto o primeiro é predominante.

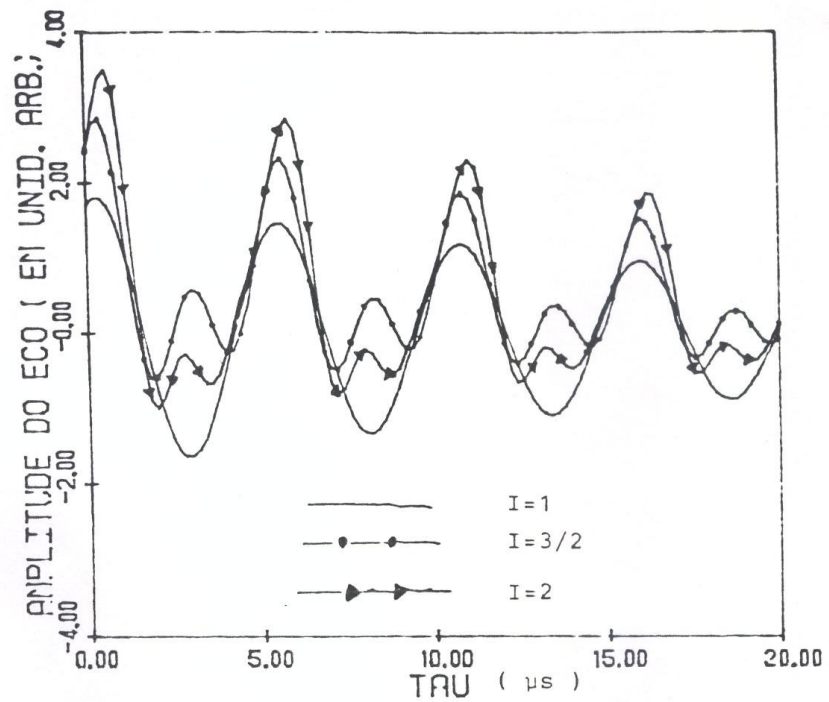


Fig.(4.3.1)  $E^1(2\tau) \times \tau; \theta'_{\text{m\acute{a}x.}$  (  $170^\circ, 130^\circ, 105^\circ$ ,  $I=1, 3/2$  e  $2$  respectivamente ),  $a=0,6\text{MHz}$ .

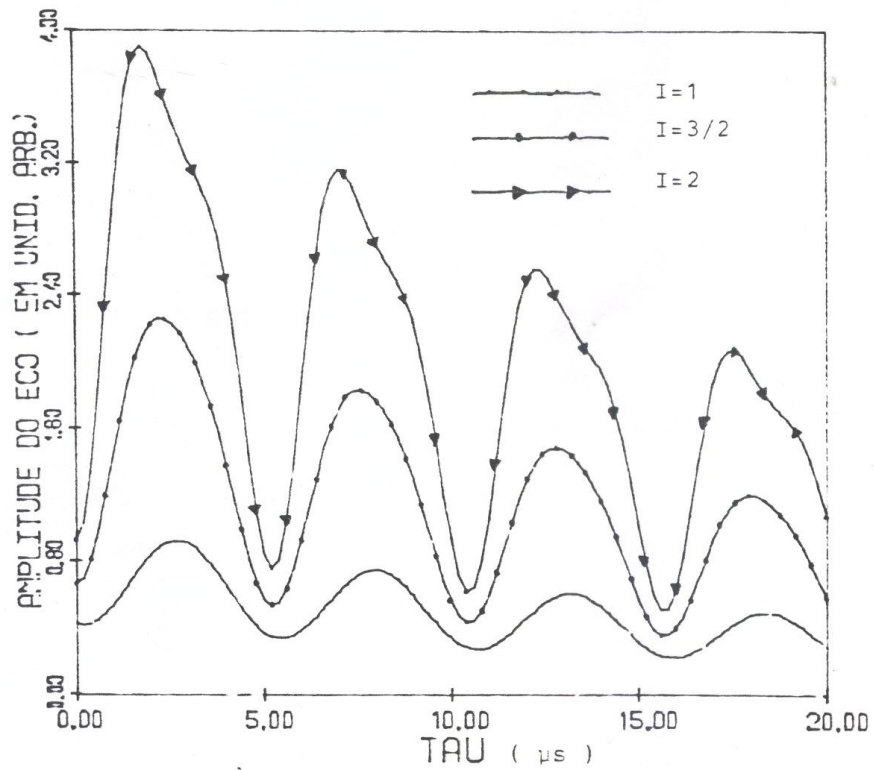


Fig.(4.3.2)  $E^1(2\tau) \times \tau$ , Seq. (  $\pi/2, \tau, \pi/4$  ),  $I=1, 3/2$  e  $2$ ;  $a=0,6\text{MHz}$ .



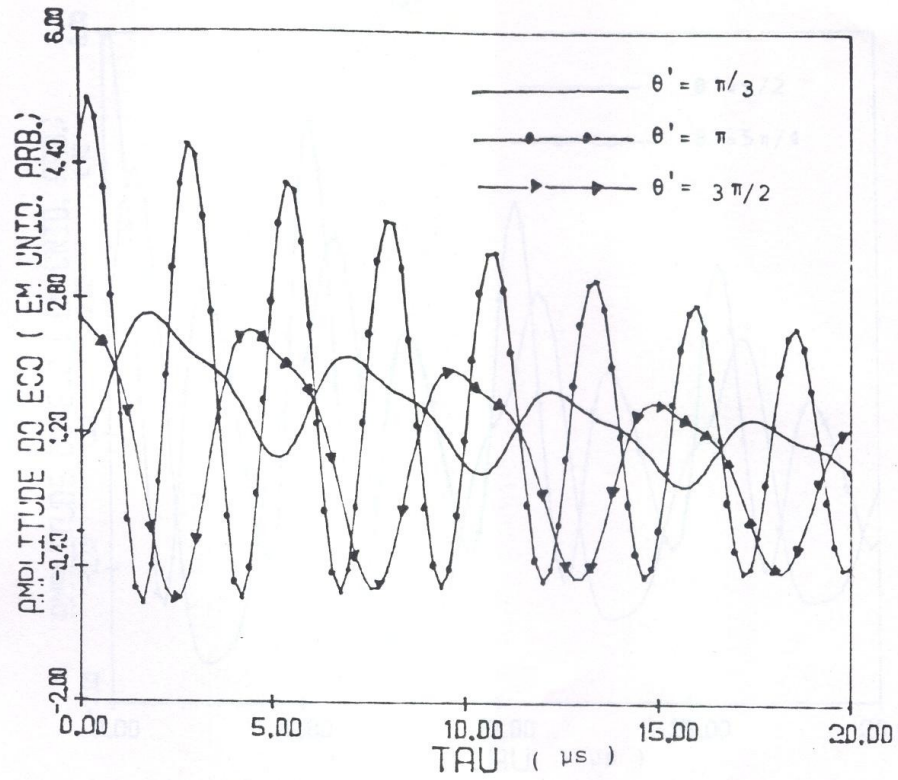


Fig.(4.3.3)  $E^1(2\tau) \times \tau$ , Seq. ( $\pi/2, \tau, \theta'$ ),  $\theta' = \pi/3$ ,  $\tau \in 3\pi/2$ ;  $I=3/2$ ;  $a=0,6\text{MHz}$ .

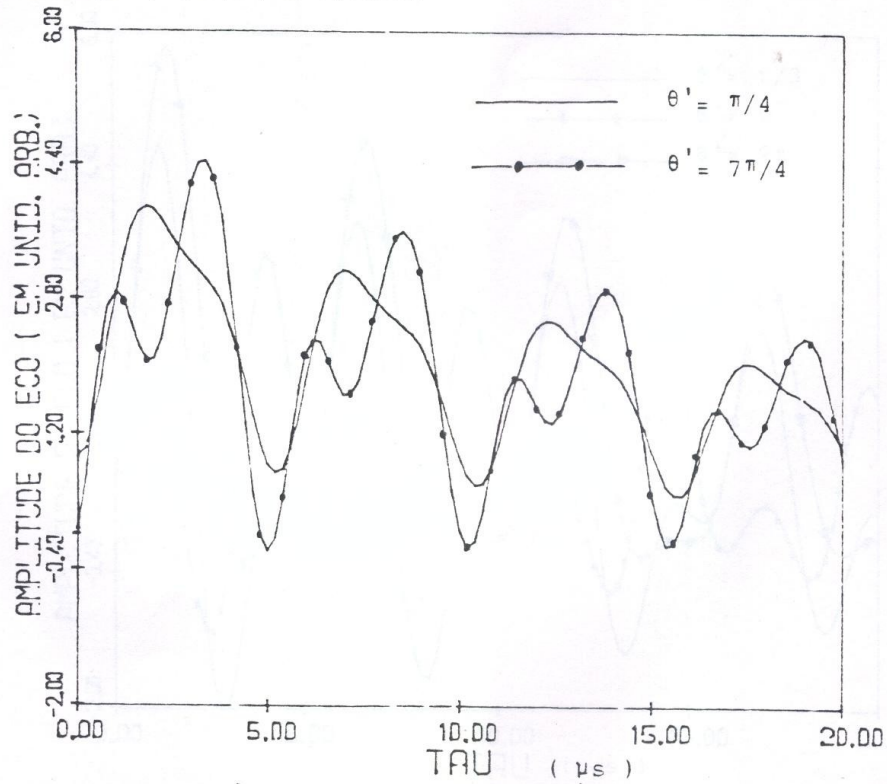


Fig.(4.3.4)  $E^1(2\tau) \times \tau$ , Seq. ( $\pi/2, \tau, \theta'$ ),  $\theta' = \pi/4$  e  $7\pi/4$ ;  $I=2$ ;  $a=0,6\text{MHz}$ .

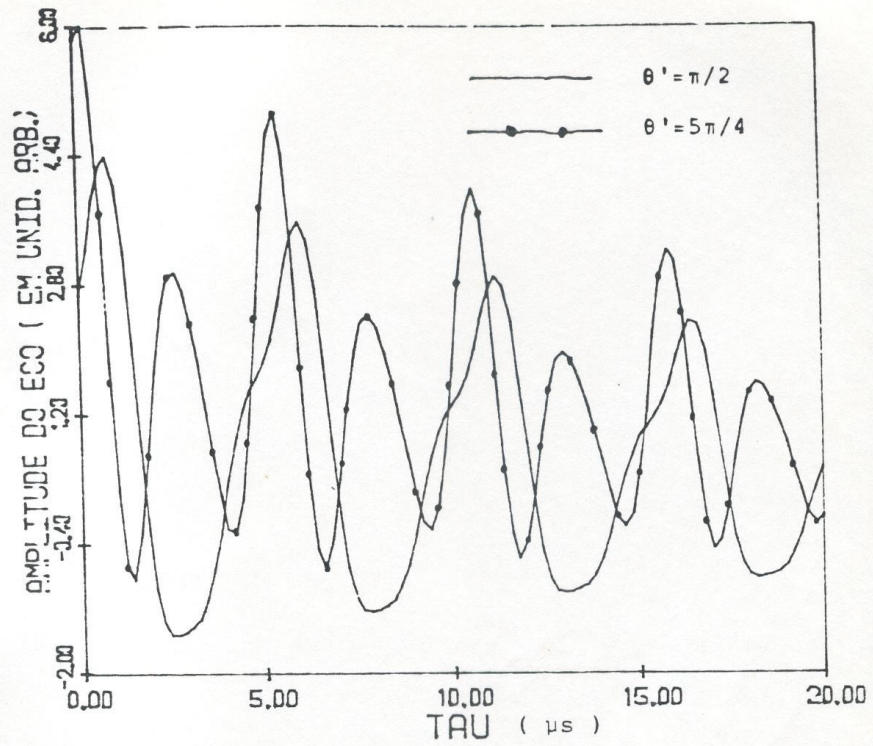


Fig.(4.3.5)  $E^1(2\tau) \times \tau$ , Seq.  $(\pi/2, \tau, \theta')$ ,  $\theta' = \pi/2$   
e  $5\pi/4$ ;  $I=2$ ;  $a=0,6\text{MHz}$ .

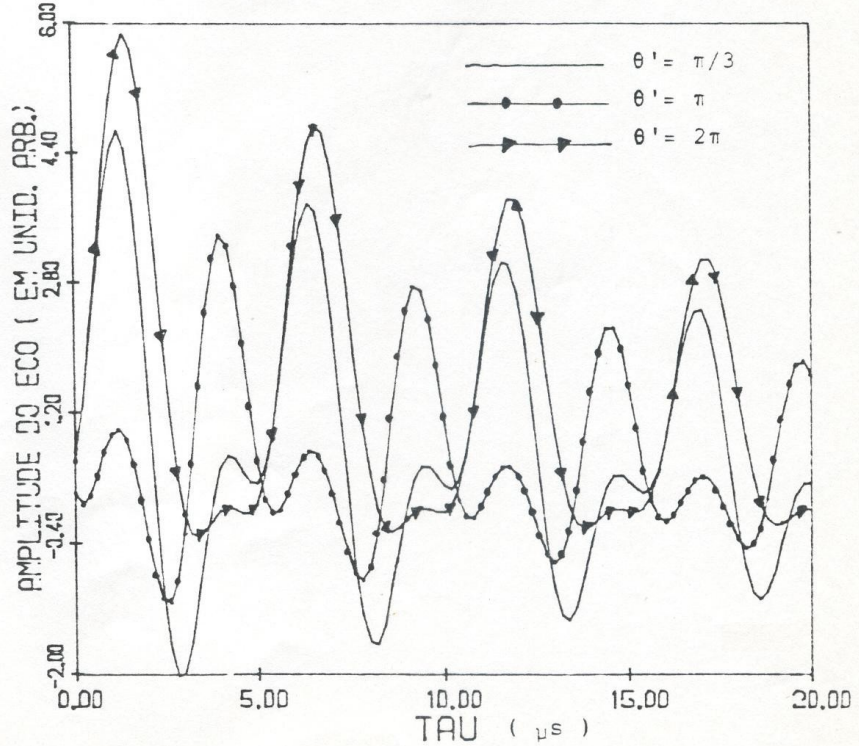


Fig.(4.3.6)  $E^1(2\tau) \times \tau$ , Seq.  $(\pi/2, \tau, \theta')$ ,  $\theta' = \pi/3$ ,  
 $\pi$  e  $2\pi$ ;  $I=5/2$ ;  $a=0,6\text{MHz}$ .

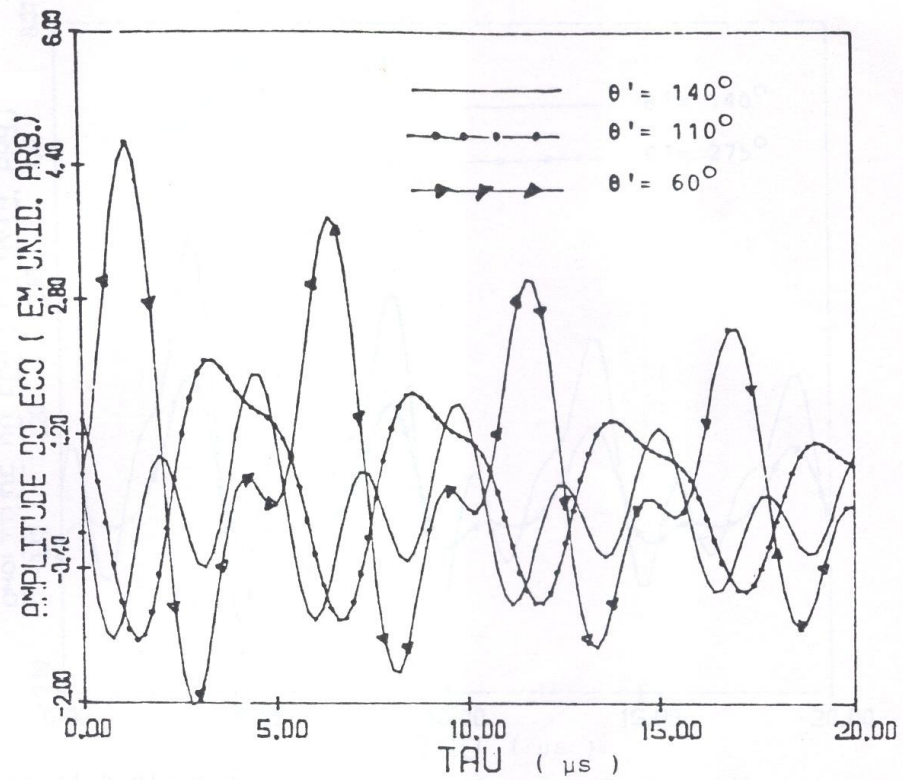


Fig.(4.3.7)  $E^1(2\tau) \times \tau$ , Seq. (  $\pi/2, \tau, \theta'$  ),  $\theta' = 7\pi/9, 11\pi/18$  e  $\pi/3$ ;  $I=5/2$ ;  $a=0,6\text{MHz}$ .

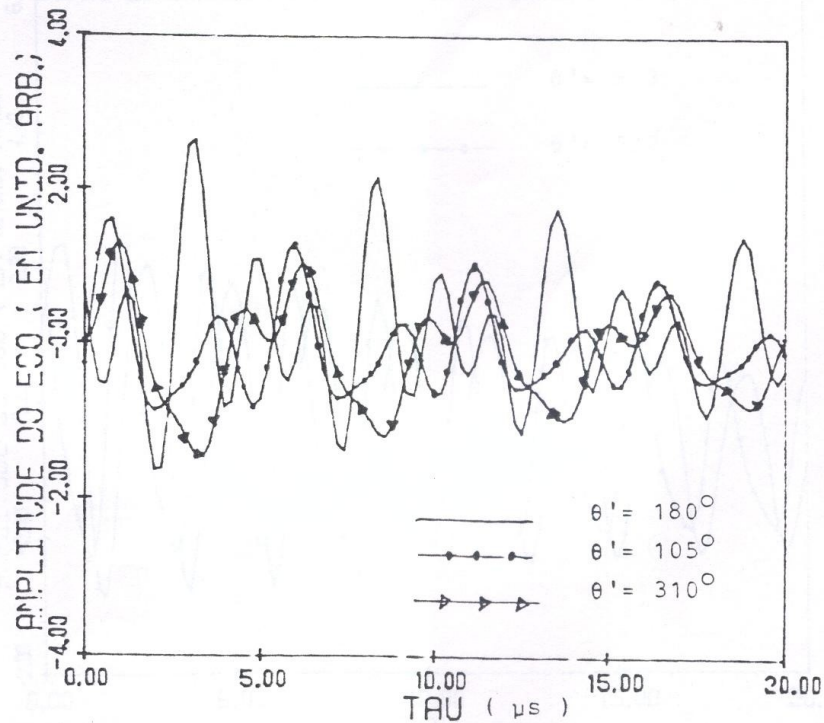


Fig.(4.3.8)  $E^1(2\tau) \times \tau$ , Seq. (  $\pi/2, \tau, \theta'$  ),  $\theta' = \pi, 7\pi/12$  e  $31\pi/18$ ;  $I=7/2$ ;  $a=0,6\text{MHz}$ .

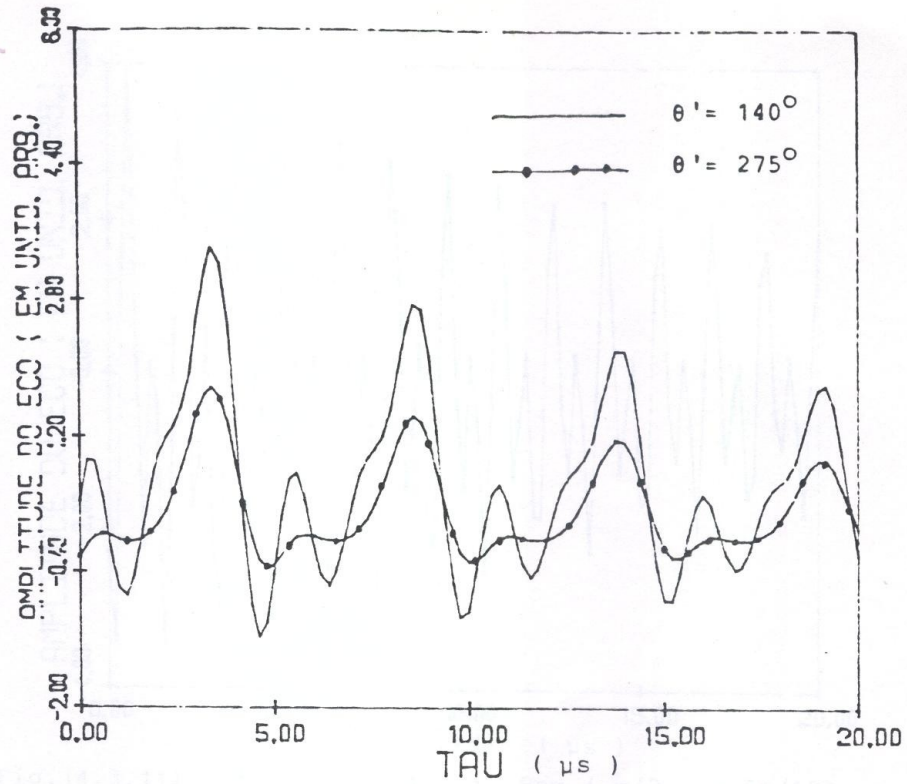


Fig. (4.3.9)  $E^1(2\tau) \times \tau$ , Seq.  $(\pi/2, \tau, \theta')$ ,  $\theta' = 7\pi/9$  e  $55\pi/36$ ;  $I=7/2$ ;  $a=0,6\text{MHz}$ .

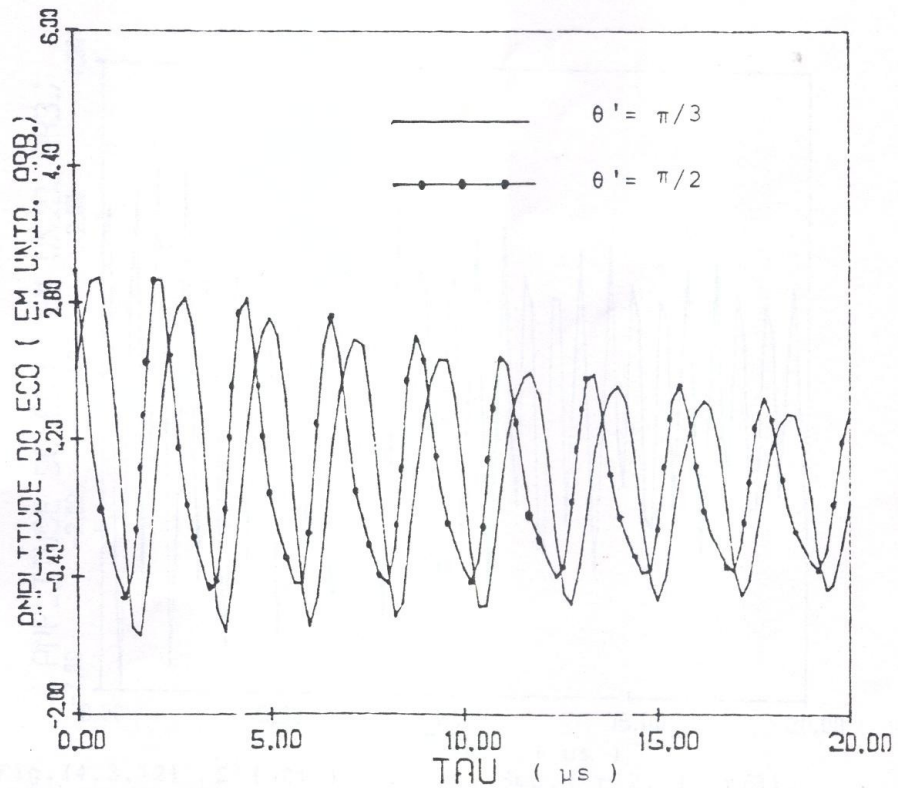


Fig. (4.3.10)  $E^1(2\tau) \times \tau$ , Seq.  $(\pi/2, \tau, \theta')$ ,  $\theta' = \pi/3$  e  $\pi/2$ ;  $I=5/2$ ;  $a=1,4\text{MHz}$ .

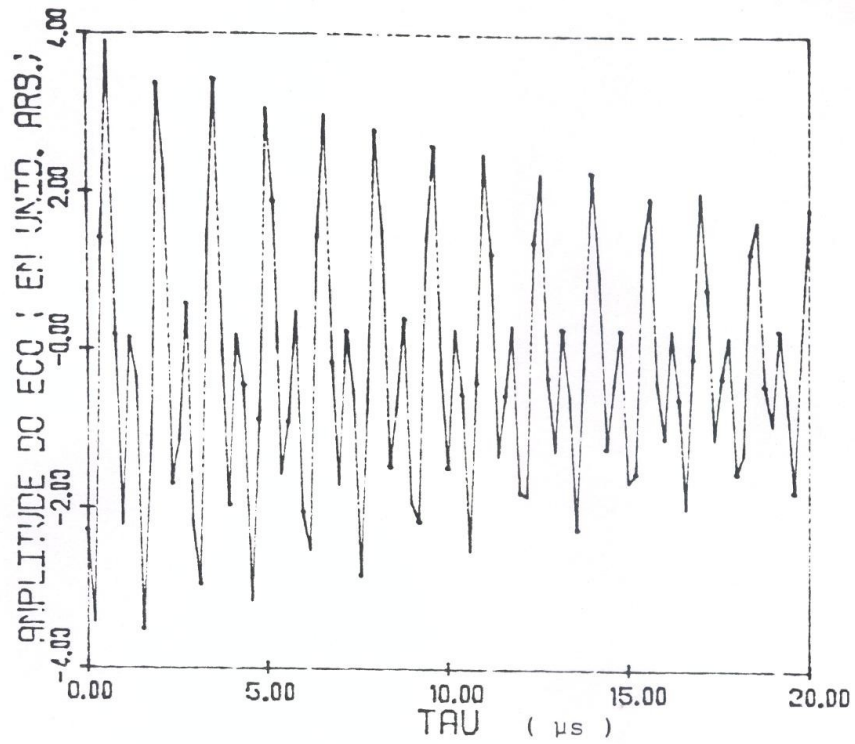


Fig.(4.3.11)  $E^1(2\tau) \times \tau$ , Seq.(  $\pi/2, \tau, 5\pi/12$  ),  
 $I=7/2$ ;  $a=2, 1\text{MHz}$ .

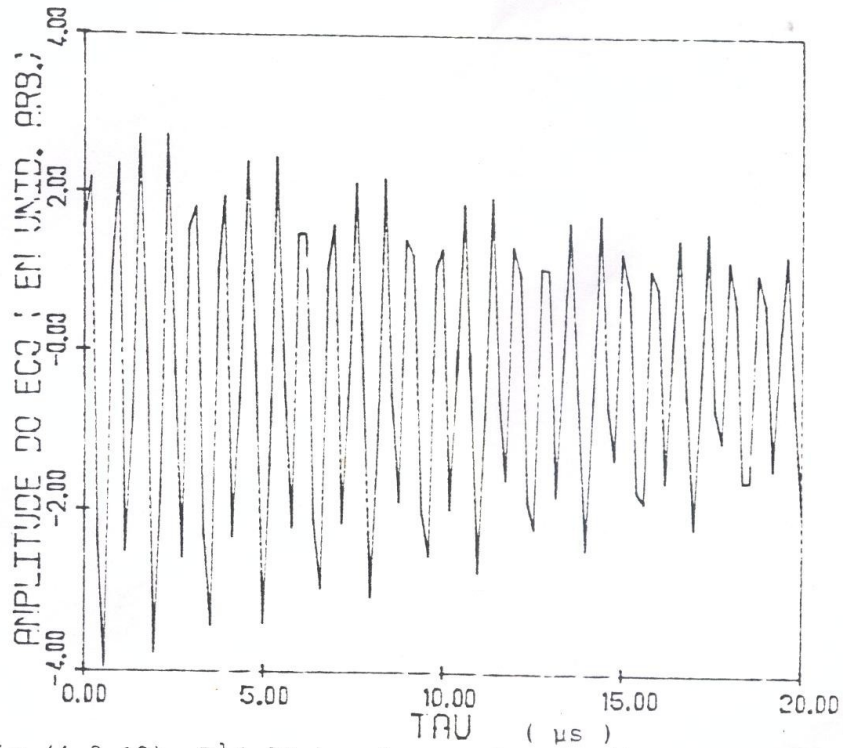


Fig.(4.3.12)  $E^1(2\tau) \times \tau$ , Seq.(  $\pi/2, \tau, \tau/3$  ),  
 $I=7/2$ ;  $a=2, 1\text{MHz}$ .

## 4.4 ECOS MÚLTIPLOS DE SPIN

Os ecos múltiplos correspondem aos valores de máximos da amplitude do eco para uma separação  $\tau$  entre os pulsos (expressão 2.35). A partir daí, obtem-se os termos que contribuem para cada um dos ecos (expressão 2.46). O número de ecos múltiplos depende do spin nuclear  $I$  considerado, ou seja, existem  $2I$  ecos de spin. Os resultados numéricos são obtidos usando a expressão 3.15 (cap. 3): portanto, nessa seção comentaremos sobre as frequências quadrupolares dos ecos múltiplos, para algumas condições do ângulo de rotação do segundo pulso. As amplitudes dos ecos múltiplos são calculadas e mostradas em diferentes escalas nas figs. (4.4.1) e (4.4.8). Os resultados foram obtidos para diversos spins nucleares  $I$ : Os valores dos parâmetros envolvidos são os da tab.1 (cap. 3).

Para spin nuclear  $I = 1$ , temos dois ecos de spin. Representamos suas curvas na fig.(4.4.1), para a sequência de pulsos  $\pi/2, \tau, \pi/4$ . O segundo eco de spin ( $E^2(3\tau)$ ), oscila em torno do eixo com a mesma frequência quadrupolar  $\nu_q$  do primeiro eco ( $E^1(2\tau)$ ), que para esta sequência, oscila acima do eixo  $\tau$ :  $\nu_{q1} = \nu_{q2} = a/\pi$ .

Escolhemos duas sequências de pulsos para observar o comportamento oscilatório da amplitude dos ecos múltiplos para  $I = 3/2$ . Na fig.(4.4.2) mostramos suas respectivas curvas, para a sequência de pulsos  $\pi/2, \tau, \pi$ . Na fig. (4.4.3) usamos a sequência  $\pi/2, \tau, \pi/2$ . Observe a mudança de comportamento oscilatório de seus ecos, quando tomamos sequências de pulsos diferentes. O segundo eco ( $E^2(3\tau)$ ), oscila em torno do eixo  $\tau$  em ambas as situações, cujas frequências quadrupolares são  $\nu_q = a/\pi$ . No entanto a participação do terceiro harmônico na amplitude do eco ( $E^2(3\tau)$ ) para a sequência  $\pi/2, \tau, \pi$  fig.(4.4.2) é aproximadamente da mesma ordem de grandeza da do primeiro harmônico. O terceiro eco ( $E^3(4\tau)$ ) oscila em torno ou acima do eixo  $\tau$ , dependendo da sequência de pulsos, e sua frequência é  $3\nu_q = 3a/\pi$ .

Para spin nuclear  $I = 2$ , mostramos apenas os três primeiros ecos, na fig. (4.4.4) para a sequência de pulsos,  $\pi/2$ ,  $\tau$ ,  $7\pi/4$ . O segundo eco ( $E^2(3\tau)$ ) oscila em torno do eixo, com frequência predominante dada pelo primeiro harmônico ( $\nu_q = a/\pi$ ). Observam-se, também, contribuições dos segundo e terceiro harmônicos. O terceiro eco ( $E^3(4\tau)$ ), oscila com uma frequência dada com o terceiro harmônico e também observam-se do sexto harmônico ( $3\nu_q = 3a/\pi$ ).

No caso de spin nuclear  $I = 5/2$ , surgem cinco ecos de spin. Seus comportamentos oscilatórios são mostrados nas (4.4.5) e (4.4.6), para sequência de pulsos  $\pi/2$ ,  $\tau$ ,  $\pi$ . O segundo eco ( $E^2(3\tau)$ ) e o quarto eco ( $E^4(5\tau)$ ), oscilam em torno do eixo  $\tau$ , enquanto os demais oscilam acima do eixo, exceto o quinto eco (não apresenta oscilação).

As figs. (4.4.7) e (4.4.8) mostram os comportamentos da amplitude dos ecos múltiplos para  $I = 7/2$ , sequência de  $\pi/2$ ,  $\tau$ ,  $\pi$ . Nesse caso os ecos múltiplos oscilam em torno do eixo  $\tau$ , exceto o sétimo  $E^7(8\tau)$  (não oscila). Suas frequências são :

$$\nu_{q_1} = \nu_{q_2}, \quad \nu_{q_3} = \nu_{q_6} = 3\nu_{q_1}, \quad \nu_{q_4} = 2\nu_{q_1} \quad e \quad \nu_{q_5} = 5\nu_{q_1} .$$

Entretanto observam-se contribuições dos altos termos no segundo, terceiro e quarto eco.

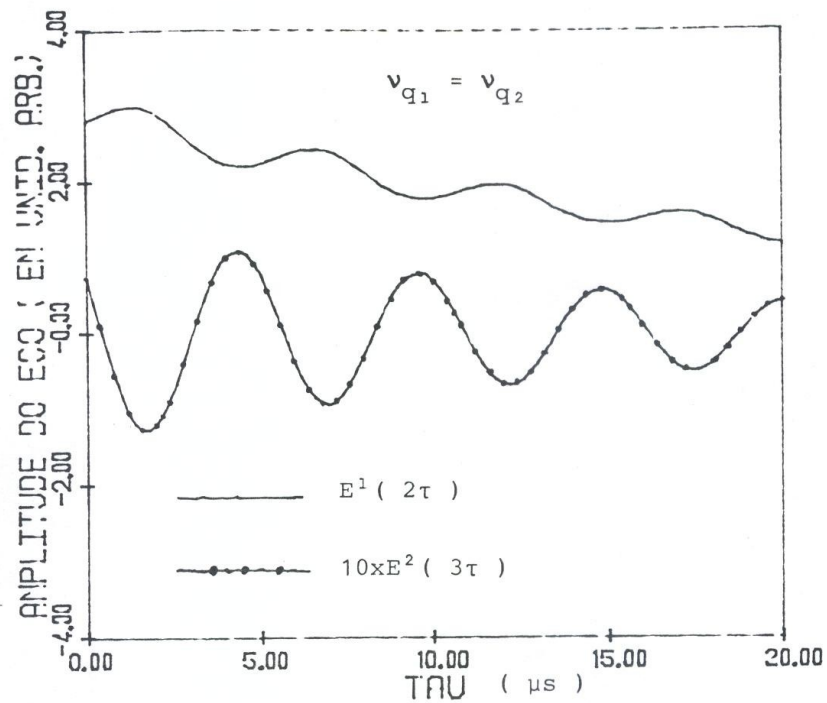


Fig.(4.4.1)  $E^n((n+1)\tau) \times \tau$ , Seq.  $(\pi/2, \tau, \pi/4)$ ,  $I=1$ ;  $a=0,6\text{MHz}$  ( o número que antecede a amplitude de  $E^2$  é um fator de escala ).

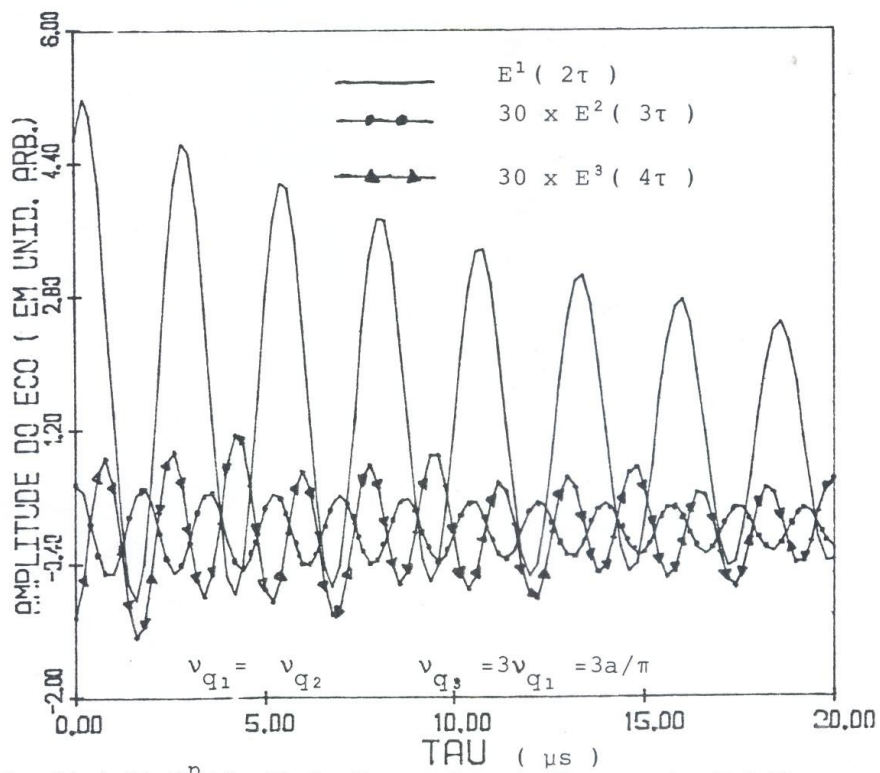


Fig.(4.4.2)  $E^n((n+1)\tau) \times \tau$ , Seq.  $(\pi/2, \tau, \pi)$ ,  $I=3/2$ ,  $a=0,6\text{MHz}$  ( os números que antecedem as amplitudes ( $E^2$  e  $E^3$ ), são fatores de escala ).



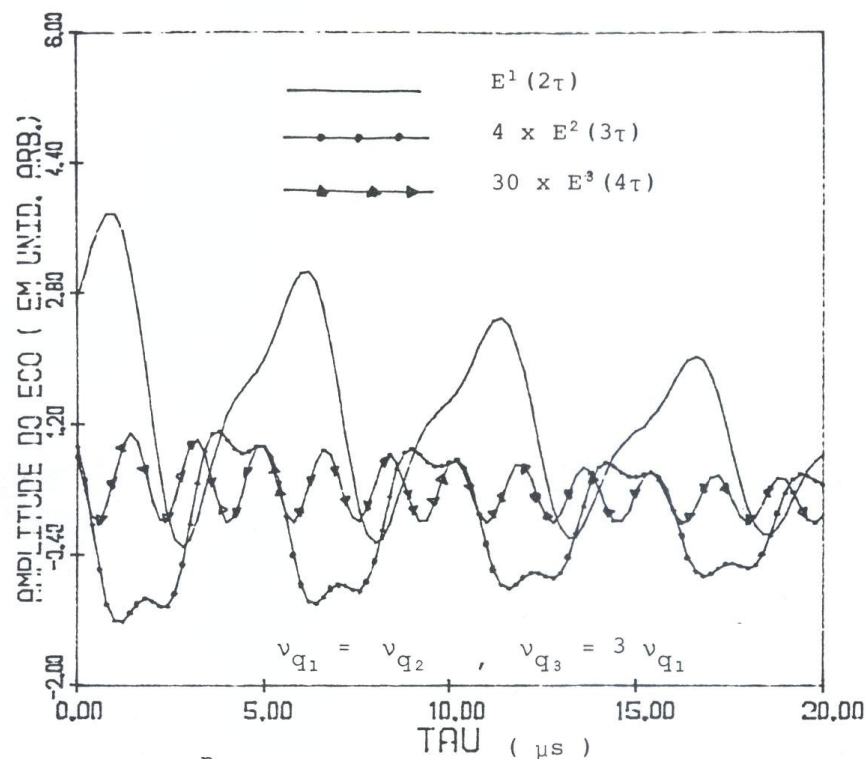


Fig.(4.4.3)  $E^n((n+1)\tau) \times \tau$ , Seq.  $(\pi/2, \tau, \pi/2)$ ,  $I=3/2$ ,  $a=0,6\text{MHz}$  ( os números que antecede as amplitudes ( $E^2$  e  $E^3$ ), são fatores de escala ).

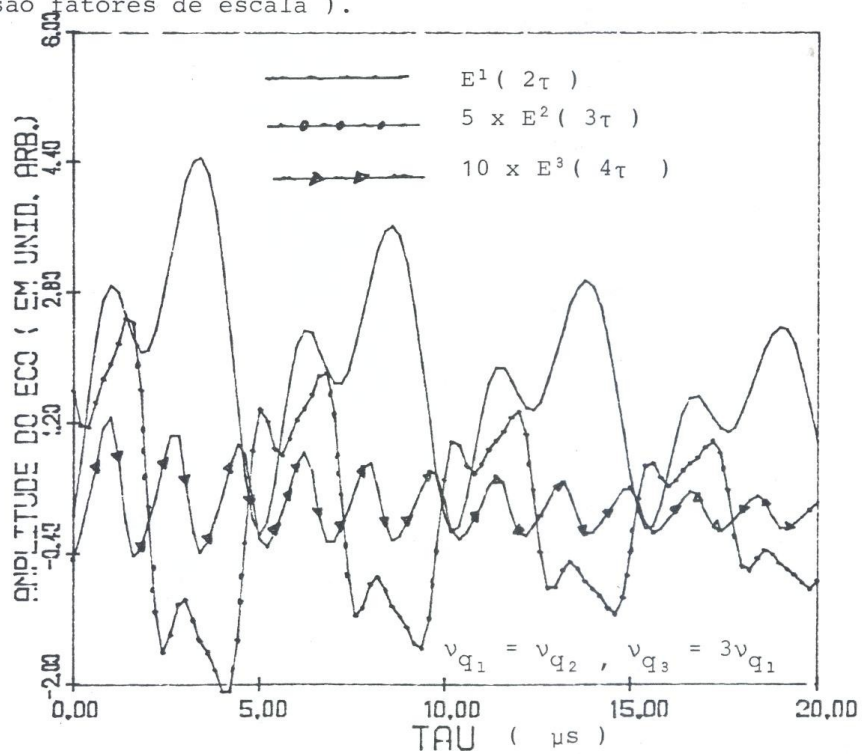


Fig.(4.4.4)  $E^n((n+1)\tau) \times \tau$ , Seq.  $(\pi/2, \tau, \pi/4)$ ,  $I=2$ ,  $a=0,6\text{MHz}$  ( os números que antecede as amplitudes ( $E^2$  e  $E^3$ ), são fatores de escala ).

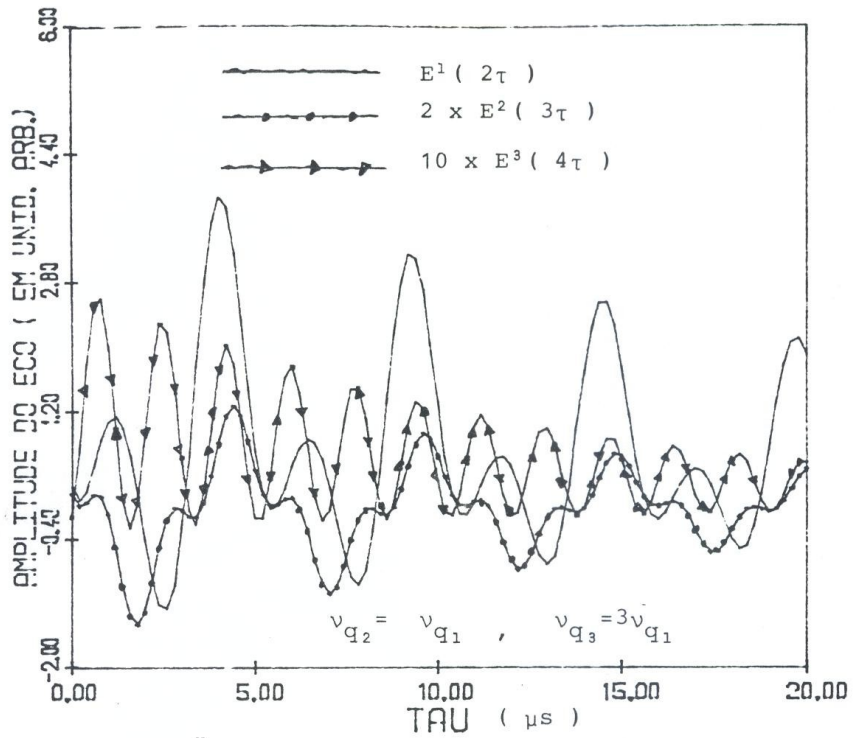


Fig.(4.4.5)  $E^n((n+1)\tau) \times \tau$ , Seq.  $(\pi/2, \tau, \pi)$ ,  $I=5/2$ ;  $a=0,6\text{MHz}$  ( os números que antecedem as amplitudes ( $E^2$  e  $E^3$ ), são fatores de escala ).

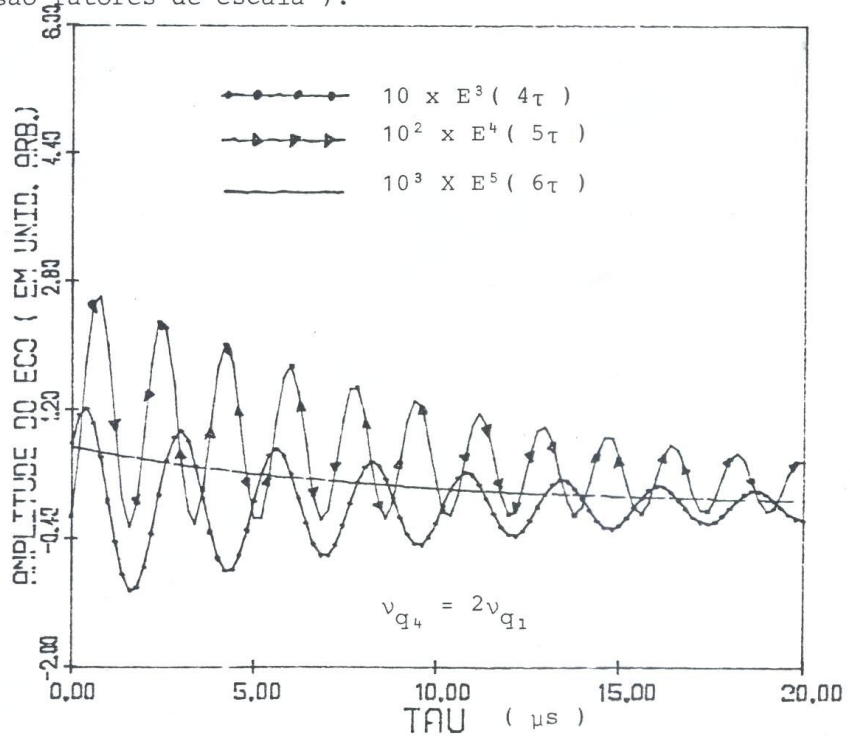


Fig.(4.4.6)  $E^n((n+1)\tau) \times \tau$ , Seq.  $(\pi/2, \tau, \pi)$ ,  $I=5/2$ ;  $a=0,6\text{MHz}$  ( os números que antecedem as amplitudes ( $E^3$ ,  $E^4$  e  $E^5$ ), são fatores de escala ).

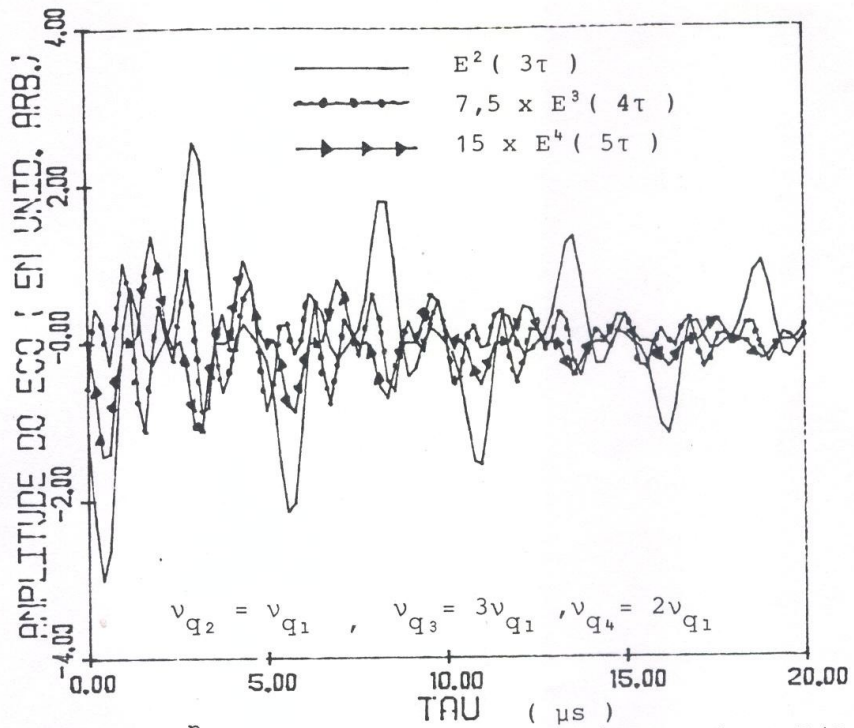


Fig.(4.4.7)  $E^n((n+1)\tau) \times \tau$ , Seq.(  $\pi/2, \tau, \pi$  ),  $I=7/2$ ;  $a=0,6\text{MHz}$  ( os números que antecedem as amplitudes ( $E^3$  e  $E^4$  ), são fatores de escala ).

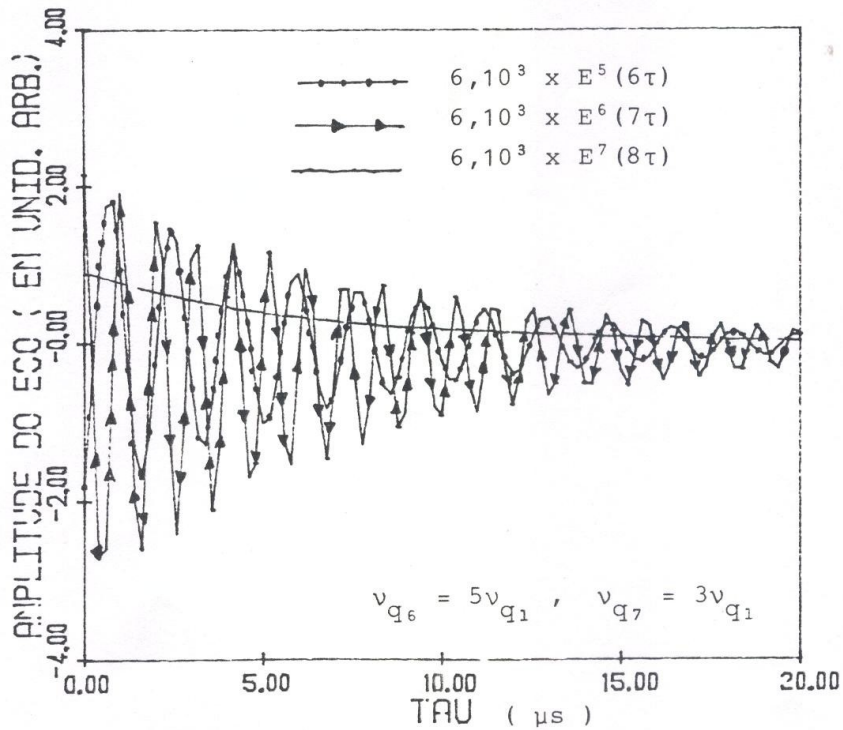


Fig.(4.4.8)  $E^n((n+1)\tau) \times \tau$ , Seq.(  $\pi/2, \tau, \pi$  ),  $I=7/2$ ;  $a=0,6\text{MHz}$  ( os números que antecedem as amplitudes ( $E^5, E^6$  e  $E^7$  ), são fatores de escala ).

## CAPÍTULO 5

# EFEITOS DA ASSIMETRIA DO GRADIENTE DE CAMPO ELÉTRICO

### 5.1 INTRODUÇÃO

Os resultados experimentais de alguns compostos intermetálicos apresentam uma atenuação (queda rápida) no comportamento oscilatório da amplitude do primeiro eco em função de  $\tau$  (intervalo de tempo entre os pulsos). Degani e Kaplan<sup>[21]</sup> sugerem que essa atenuação possa ser devida a um gradiente de campo sem simetria axial, isto é, com  $\eta \neq 0$ . Nesse capítulo faremos um estudo sobre os efeitos de assimetria no gradiente de campo elétrico e alguns comentários sobre os resultados experimentais extraídos da literatura.

### 5.2 PARÂMETRO DE ASSIMETRIA DO GRADIENTE DE CAMPO ELÉTRICO

Até o momento consideramos a interação hiperfina quadrupolar ( $aI^2$ ) correspondente a uma situação de simetria axial do gradiente de campo elétrico. No caso de desvios dessa simetria, o hamiltoniano quadrupolar

do capítulo 2 (escrito em termos dos eixos principais  $(XYZ)$  do tensor  $V_{i,j}$ , que descreve o gradiente de campo elétrico) deve incorporar o termo de assimetria ( $\eta$ ), ou seja<sup>[4]</sup>.

$$\mathcal{H} = a \{ \mathbf{I}_z^2 - I(I+1)/3 + \eta(\mathbf{I}_+^2 + \mathbf{I}_-^2)/6 \} \quad (5.2.1)$$

onde

$$a = \frac{3eQV_{zz}}{4I(2I-1)}; \quad \eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$$

$$V_{zz} \geq V_{xx} \geq V_{yy}$$

de forma que

$$0 \leq \eta \leq 1$$

Nesse caso, as matrizes  $\mathbf{A}_0$ ,  $\mathbf{A}_{II}$  e  $\mathbf{A}_{IV}$  (cap.3, seção 3.2) não são diagonais. Portanto, usa-se o mesmo processo de diagonalização efetuado para  $\mathbf{A}_I$  e  $\mathbf{A}_{III}$ . Assim procedendo, obtemos o comportamento da amplitude do eco ( $E^1(2\tau)$ ), para alguns valores do parâmetro de assimetria do gradiente de campo elétrico ( $\eta$ ) e comparamos com os resultados obtidos para  $\eta = 0$ , spins nucleares  $I = 1, 3/2, 5/2$  e  $7/2$ . Seus comportamentos são comentados a seguir.

A fig. (5.2.1) representa os comportamentos oscilatórios da amplitude do eco ( $E^1(2\tau)$ ) *versus*  $\tau$ , para  $\eta = 0, 0,2$  e  $0,4$  spin nuclear  $I = 1$ , sequência de pulsos  $\pi/2, \tau, \pi$ . Na fig. (5.2.2) tomamos as mesmas condições, para sequência  $\pi/2, \tau, \pi/2$ . Em ambas as situações, os comportamentos oscilatórios tem características de um produto de cossenos, para  $\eta$  diferente de zero. Para spin nuclear  $I = 3/2$ , também fazemos as mesmas comparações, porém tomamos os seguintes ângulos de rotação para o segundo pulso  $\theta' = \pi$  (fig. (5.2.3)) e  $\theta' = \pi/3$  (fig. (5.2.4)). Observam-se características semelhantes, isto é, de um produto de cossenos.

Para  $I = 5/2$ , as comparações foram feitas com  $\eta = 0, 1$  e  $0,2$ . Para sequência de pulsos  $\pi/2, \tau, \pi$  (fig. (5.2.5)). Observa-se que para  $\eta = 0, 2$ , o comportamento oscilatório da amplitude do eco ( $(E^1(2\tau))$  versus  $\tau$ ), tende a ser simétrico, no entanto esse comportamento não difere das características apresentadas para  $I = 1$  e  $3/2$ . Para  $I = 7/2$ , tomamos as mesmas condições que foram utilizadas para  $I = 5/2$ . Os comportamentos oscilatórios da amplitude do eco ( $E^1(2\tau)$  versus  $\tau$ ) para  $\eta = 0$  são comparados nas figs. (5.2.6) (5.2.7), com  $\eta = 0,1$  e  $\eta = 0,1$  e  $0,2$  respectivamente. Observam-se alterações no segundo e terceiro harmônicos para  $\eta = 0,1$  (fig. (5.2. 6.)), enquanto que para  $\eta = 0,2$  fig. (5.2.7)), observam-se, apenas, dois harmônicos ( $2^\circ$  e  $3^\circ$ ).

Podemos simular as características apresentadas nos espectros calculados para  $\eta$  diferente de zero, com a seguinte expressão :

$$E^1(\eta, \tau) = e^{-2\tau/T_2} \sum_{n=0}^{2I-1} C_n^1 \cos(n\eta\tau) \cos[2\pi n\nu_q\tau + \delta_n^1] \quad (5.2.2)$$

As curvas  $E^1(2\tau)$  calculadas com  $\eta \neq 0$  não nos permitem concluir que a atenuação das oscilações seja em geral devida a assimetria do gradiente de campo. No caso  $I = 1$  e sequência  $(\pi/2, \tau, \pi)$ , fig. (5.2.1) observa-se uma aparente atenuação para  $\eta = 0, 2$ , embora se deva notar que esse efeito é periódico em  $\tau$ .

No apêndice F fazemos uma aplicação da expressão (5.2.2) para alguns valores do parâmetro de assimetria do gradiente de campo elétrico ( $\eta$ ) da constante de interação quadrupolar  $a$ , atribuindo valores apropriados às constantes envolvidas.

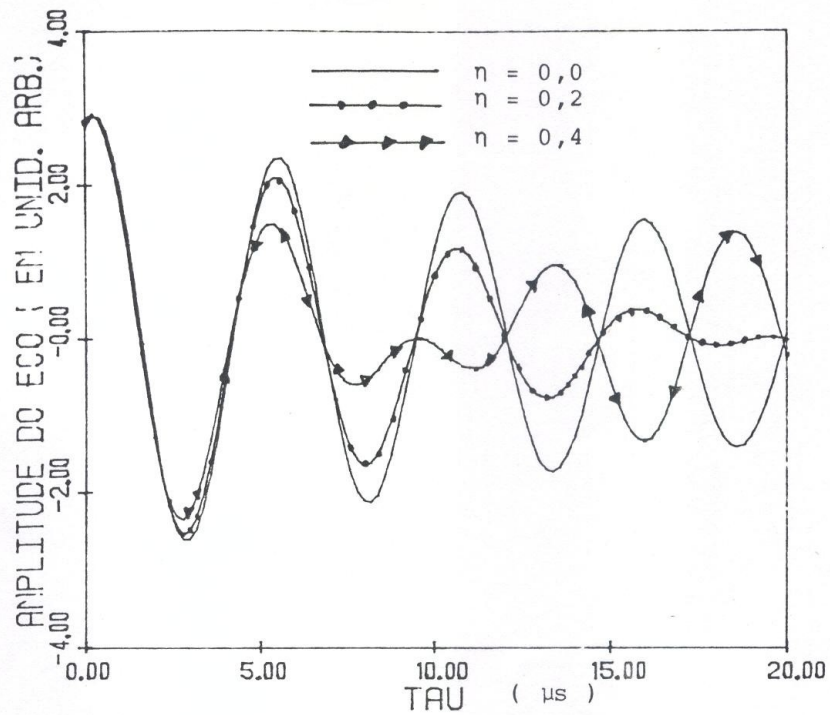


Fig. (5.2.1)  $E^1(2\tau) \times \tau$ , Seq. (  $\pi/2, \tau, \pi$  ),  $I=1$  ;  $\eta = 0,0 ; 0,2$  e  $0,4$  ;  $a=0,6$ MHz.

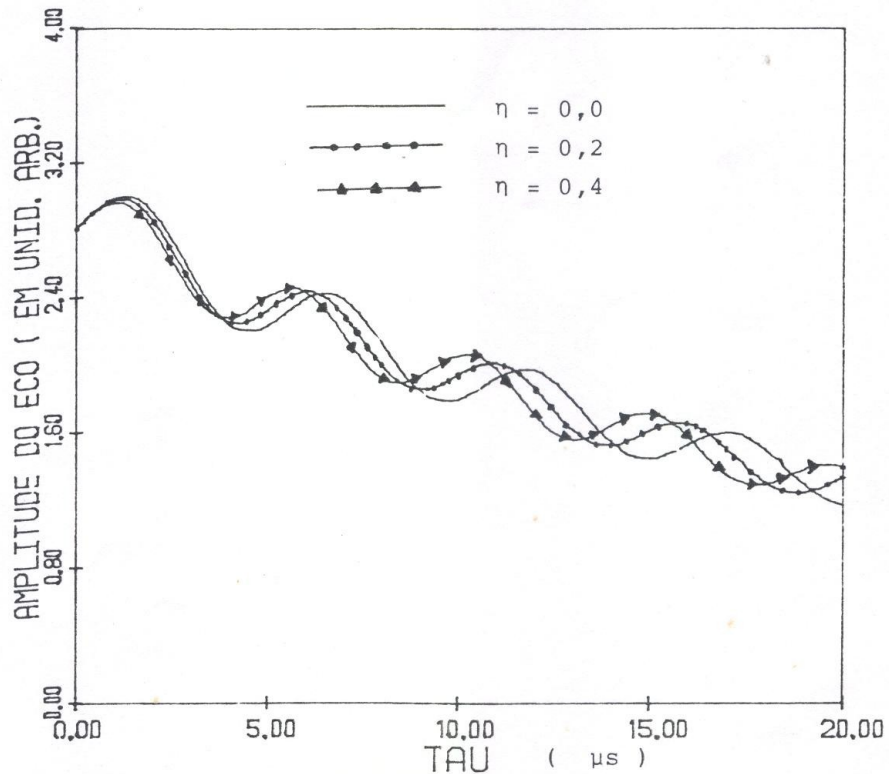


Fig. (5.2.2)  $E^1(2\tau) \times \tau$ , Seq. (  $\pi/2, \tau, \pi/2$  ),  $I=1$  ,  $\eta = 0,0 ; 0,2$  e  $0,4$  ;  $a=0,6$ MHz.

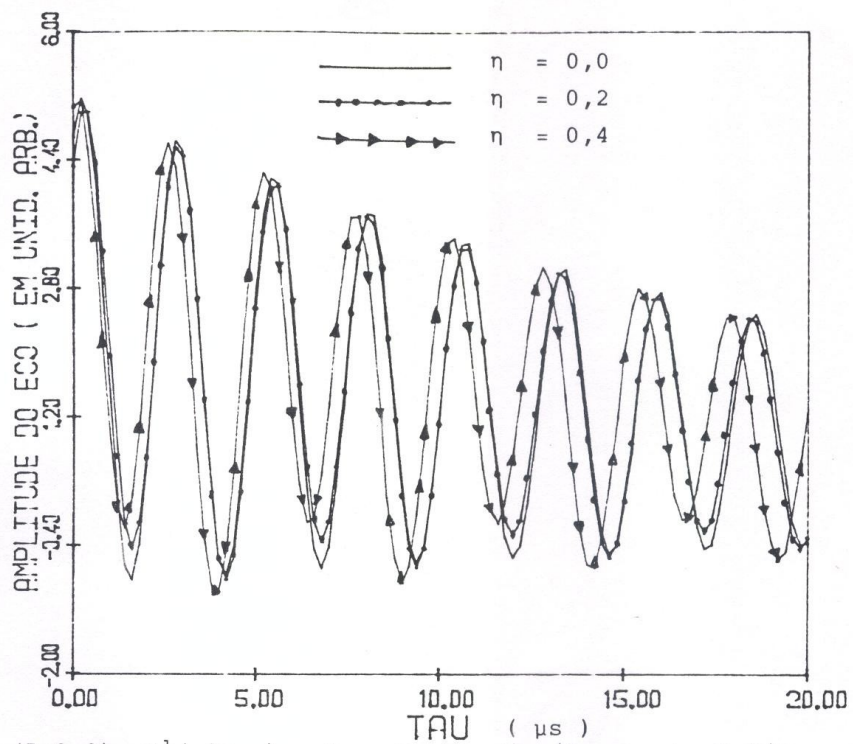


Fig.(5.2.3)  $E^1(2\tau) \times \tau$ , Seq.(  $\pi/2, \tau, \pi$  ),  $I=3/2$  ;  $\eta = 0,0 ; 0,2$  e  $0,4$  ;  $a=0,6$ MHz.

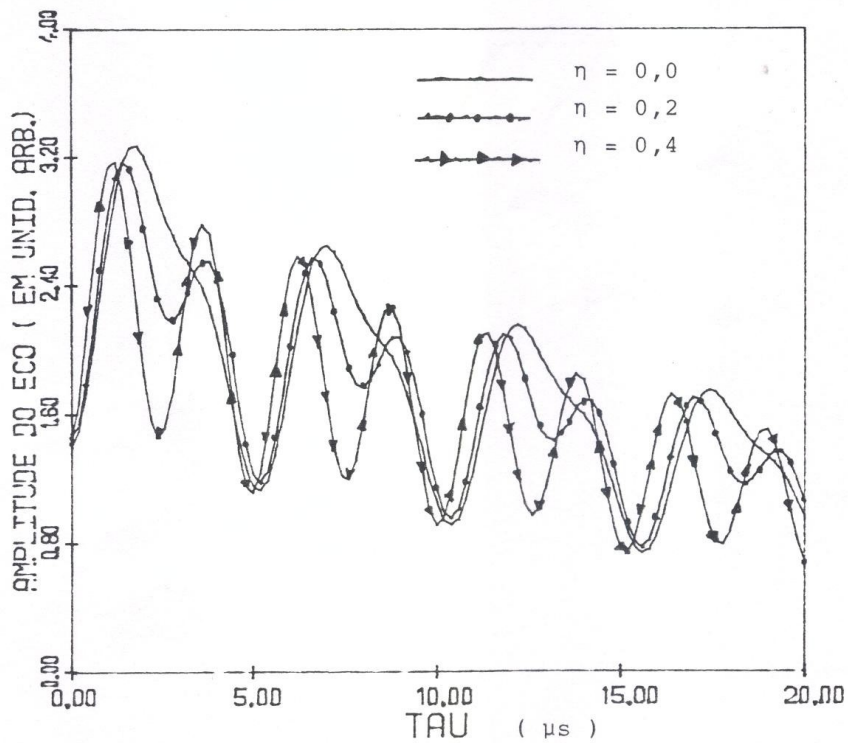


Fig.(5.2.4)  $E^1(2\tau) \times \tau$ , Seq.(  $\pi/2, \tau, \pi/3$  ),  $I=3/2$  ;  $\eta = 0,0 ; 0,2$  e  $0,4$  ;  $a=0,6$ MHz.



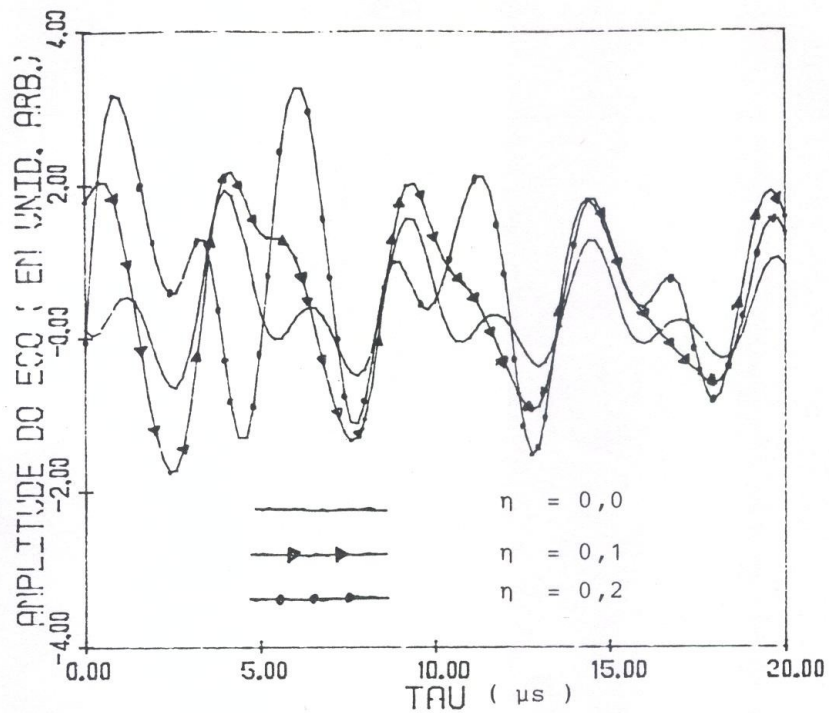


Fig.(5.2.5)  $E^1(2\tau) \times \tau$ , Seq. (  $\pi/2, \tau, \pi$  ),  $I=5/2$ ;  
 $\eta = 0,0 ; 0,1$  e  $0,2$  ;  $a=0,6\text{MHz}$ .

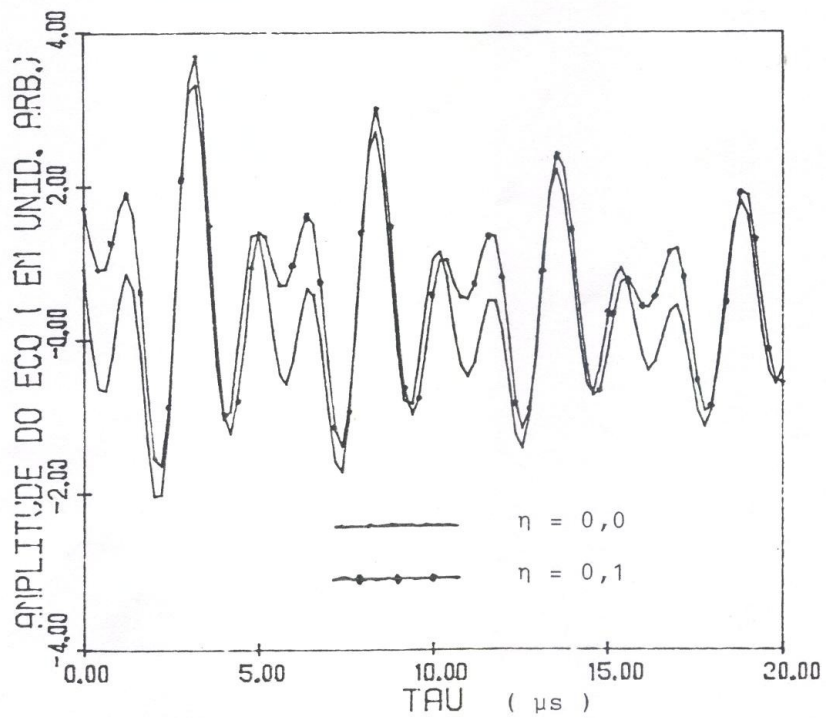


Fig.(5.2.6)  $E^1(2\tau) \times \tau$ , Seq. (  $\pi/2, \tau, \pi$  ),  $I=7/2$ ;  
 $\eta = 0,0$  e  $0,1$  ;  $a=0,6\text{MHz}$ .

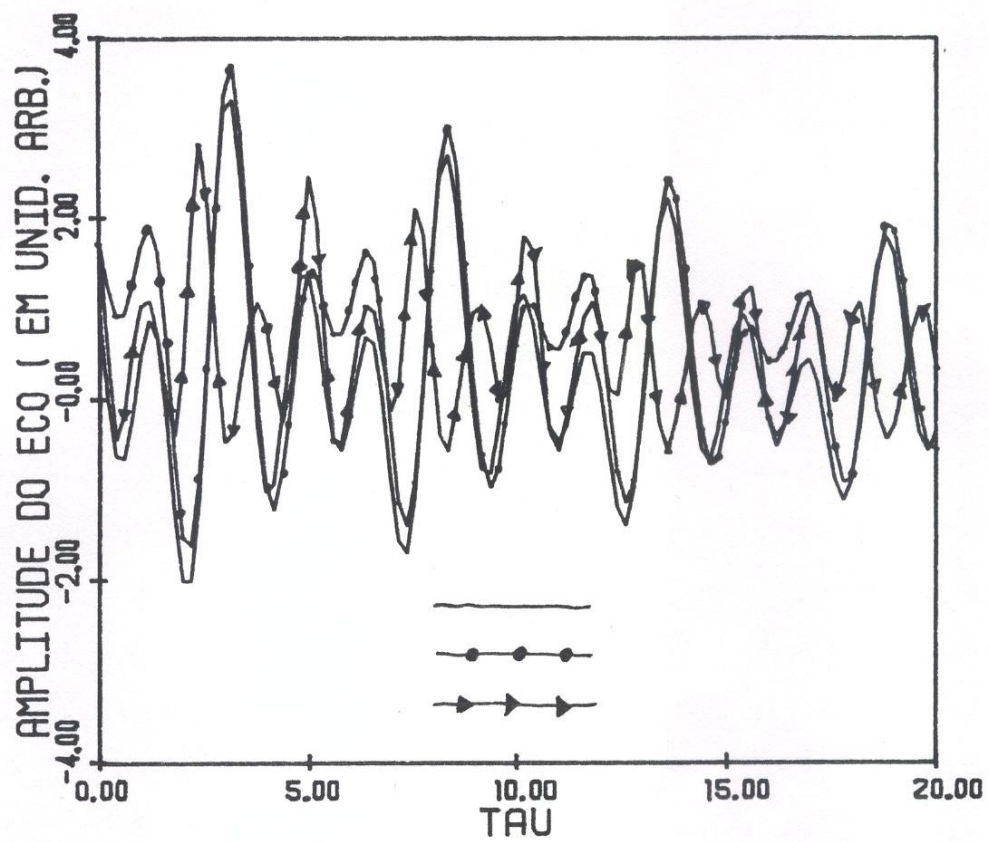


Fig.(5.2.7)  $E^1(2\tau) \times \tau$ , Seq.  $(\pi/2, \tau, \pi)$ ,  $I=7/2$ :  $\eta=0,0$ :  
 $0,1$  e  $0,2$ ;  $a=0,6 \text{ MHz}$

## 5.3 COMENTÁRIO SOBRE OS RESULTADOS NUMÉRICOS E EXPERIMENTAIS

Nessa seção vamos fazer alguns comentários sobre o comportamento oscilatório da amplitude do eco em função de  $\tau$  (separação entre os pulsos), obtidos numericamente com alguns resultados obtidos experimentalmente (extraídos da literatura).

O resultado obtido por H.Abe<sup>[10]</sup>, para  $I = 3/2$  no sistema  $Fe_2^{11}B$  (fig. (5.3.1), a amplitude do eco, apresenta um comportamento oscilatório assimétrico e sua constante de interação quadrupolar é de aproximadamente de 0,65 MHz. Abe explicou esse comportamento assimétrico em termos da presença de harmônicos de ordem mais alta e também comentou sobre as condições de excitações dos pulsos de rf (intensidade e tempos de duração dos pulsos). O resultado numérico que apresenta uma certa semelhança com esse resultado experimental, foi obtido para sequência de pulsos  $\pi/2, \tau, \pi/3$  (cf. fig. (4.3.3)  $a = 0,6$  MHz), diferindo assim, da sequência de pulsos;  $(\pi/2, \tau, \pi)$  comumente encontrada na literatura.

A fig. (5.3.2) representa o comportamento oscilatório da amplitude do eco ( $E^1(2\tau)$  versus  $T$ ), também obtido experimentalmente por Abe, para  $I = 5/2$  (sistema  $^{55}MnB$ ). Sua constante de interação quadrupolar é da ordem de 1,4 MHz. Os resultados numéricos que mais se aproximam das características experimentais ( $I = 5/2, a = 1,4$  MHz) foram obtidos para os ângulos de rotação do segundo pulso  $\theta' = \pi/3$  e  $\pi/2$  (cf. fig. (4.3.10).

Na fig. (5.3.3) mostramos o resultado experimental do comportamento oscilatório da amplitude do eco

( $E^1(2\tau)$  versus  $\tau$ ), obtido por A.C.Barata e A.P.Guimarães<sup>[19]</sup> no sistema  $Gd^{59}CO_2$  ( $I = 7/2$ ,  $a = 2,1$  MHz). Numericamente não obtemos nenhum resultado semelhante, pois a contribuição dos harmônicos interfere na modulação .

Os resultados experimentais dos ecos múltiplos, para  $I = 3/2$  também obtido por Abe<sup>[10]</sup> (fig. (5.3.4), mostram que o segundo eco ( $E^2(3\tau)$ ), tem uma contribuição do segundo harmônica (pico menor entre dois picos maiores). Enquanto os resultados numéricos e analíticos não demonstram a existência desse harmônico, Abe<sup>[10]</sup> observa que os resultados calculados analiticamente estão de acordo com os resultados experimentais. O terceiro eco ( $E^3(4\tau)$ ) apresenta características satisfatórias com os resultados numéricos, principalmente para sequência  $\pi/2, \tau, \pi/2$ , pois para sequência  $\pi/2, \tau, \pi$ , oscila em torno do eixo  $\tau$  (cf. figs. (4.4.2) e (4.4.3)).

Até então, não foi possível a partir dos resultados experimentais do comportamento oscilatório da amplitude do eco em função de  $\tau$ , obter um valor para o parâmetro de assimetria ( $\eta$ ) do gradiente de campo elétrico. No entanto Degani<sup>[21]</sup> (a partir dos resultados experimentais fig. (5.2.5)) sugeriu que esse parâmetro seja o responsável pela atenuação do eco. A partir da análise sobre os resultados numéricos encontramos uma expressão (5.2.2) que propõe a descrever os efeitos de assimetria do gradiente de elétrico.

AMPLITUDE DO ECO  
(EM UNID. ARB.)

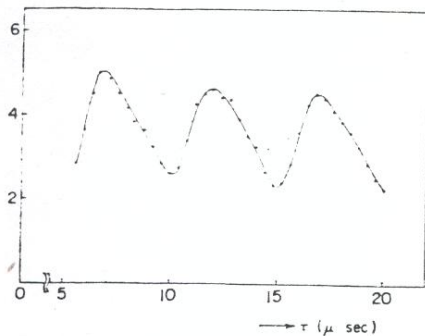


Fig.(5.3.1)  $E^1(2\tau) \times \tau$ ,  $I=3/2$ , (resultado experimental obtido por H. Abe [10] em  $^{11}\text{B}$  no composto  $\text{Fe}_2\text{B}$ ) mostrando o comportamento assimétrico da oscilação da amplitude do eco.

AMPLITUDE DO ECO  
(EM UNID. ARB.)

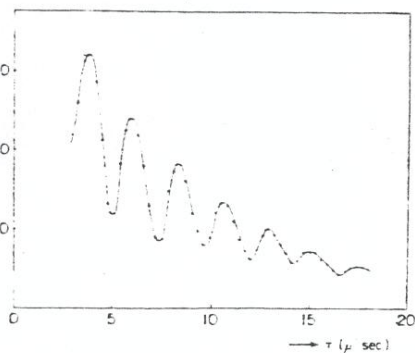


Fig.(5.3.2)  $E^1(2\tau) \times \tau$ ,  $I=5/2$ , (resultado experimental obtido por H. Abe [10] em  $^{55}\text{Mn}$  no composto  $\text{MnB}$ ).

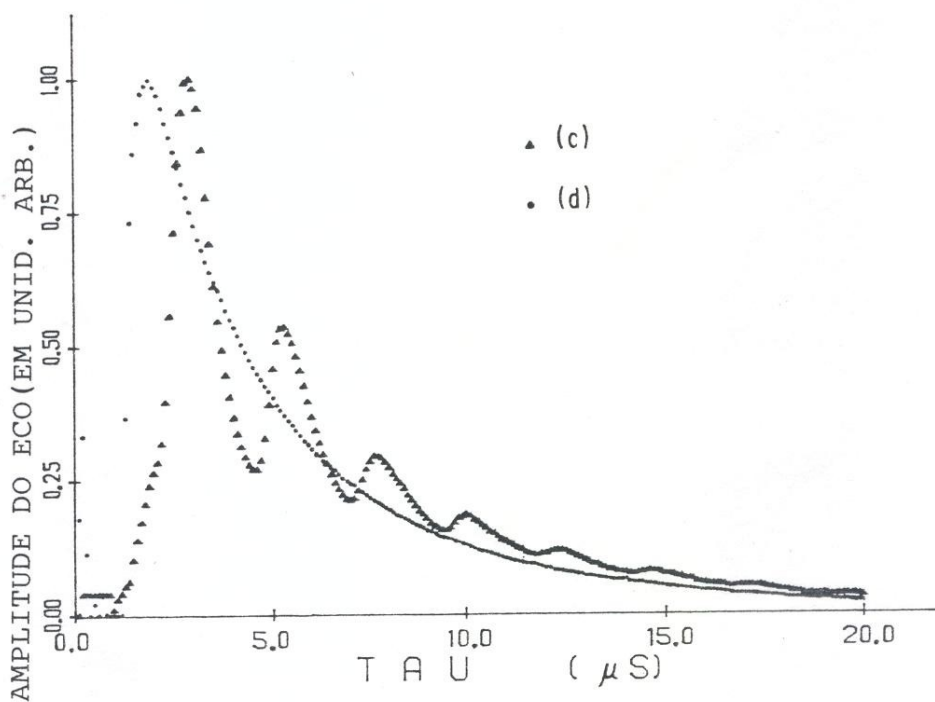
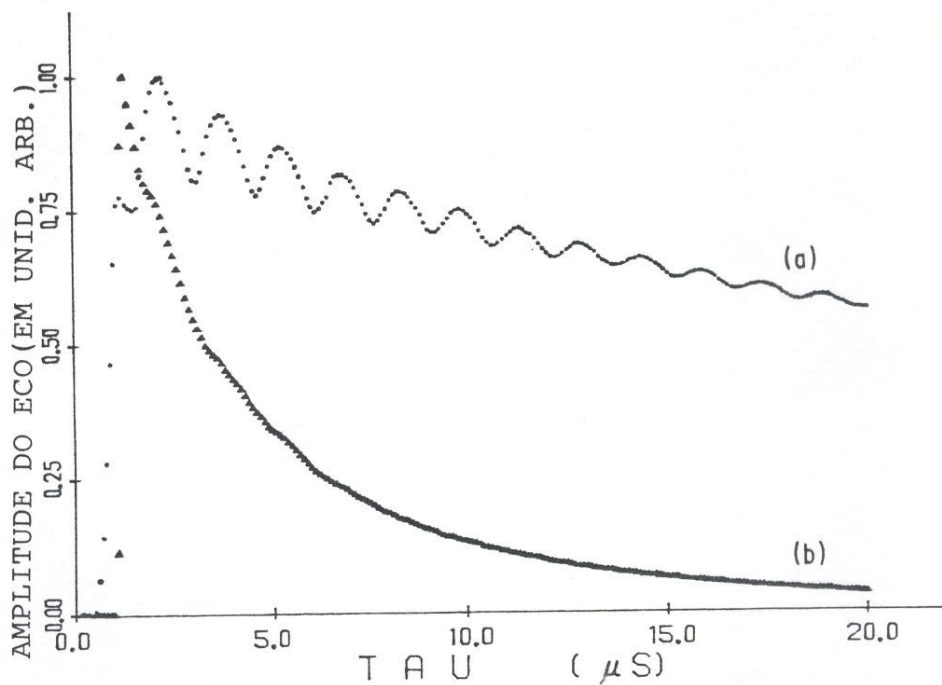


Fig. (5.3.3)  $E^1(2\tau) \times \tau$ ,  $I=7/2$ , (resultado experimental obtido por A.C.Barata e A.P.Guimarães[19] em  $^{59}\text{Co}$  no composto  $\text{GdCo}_2$ ) a) amostra para  $4,2^\circ\text{K}$ ;  $62,8 \text{ MHz}$ ; b) amostra para  $38,0^\circ\text{K}$ ;  $61,7 \text{ MHz}$ ; c) amostra a  $297^\circ\text{K}$ , frequência de  $52,0 \text{ MHz}$  (segundo pico) d) amostra a  $297^\circ\text{K}$ , frequência de  $47,3 \text{ MHz}$  (primeiro pico).

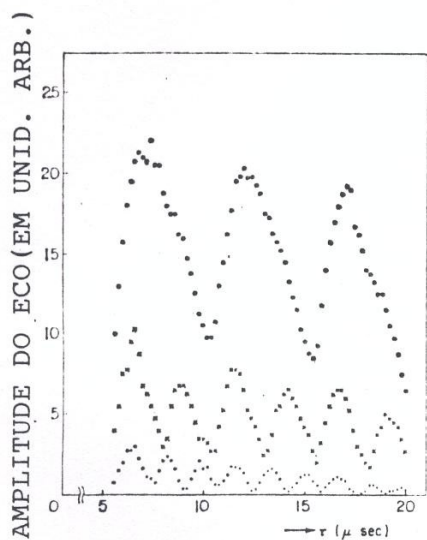


Fig. (5.3.4)  $E^n((n+1)\tau) \times \tau$ ,  $I=3/2$ , (resultado experimental obtido por H. Abe<sup>[10]</sup> em  $^{11}\text{B}$  no composto  $\text{Fe}_2\text{B}$ )

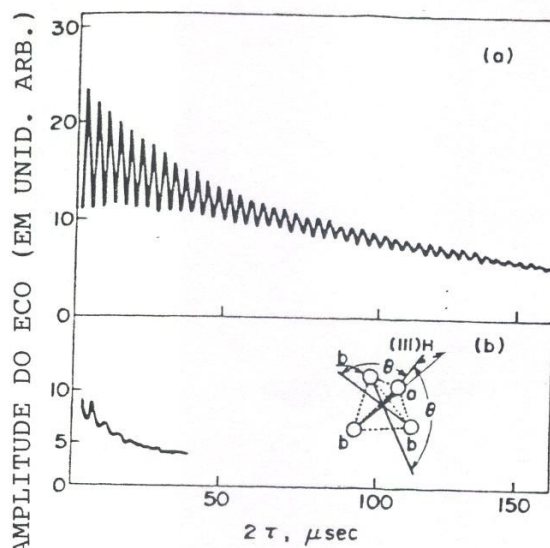


Fig. (5.3.5)  $E^1(2\tau) \times \tau$ ,  $I=5/2$ , (resultado experimental obtido por Kegani e Kaplan<sup>[21]</sup> em  $^{27}\text{Al}$  no composto  $\text{GdAl}_2$ )  $T=4,2^\circ\text{K}$ ; a) observação no sítio a; b) observação no sítio b, em b) está inserida a disposição dos Al.

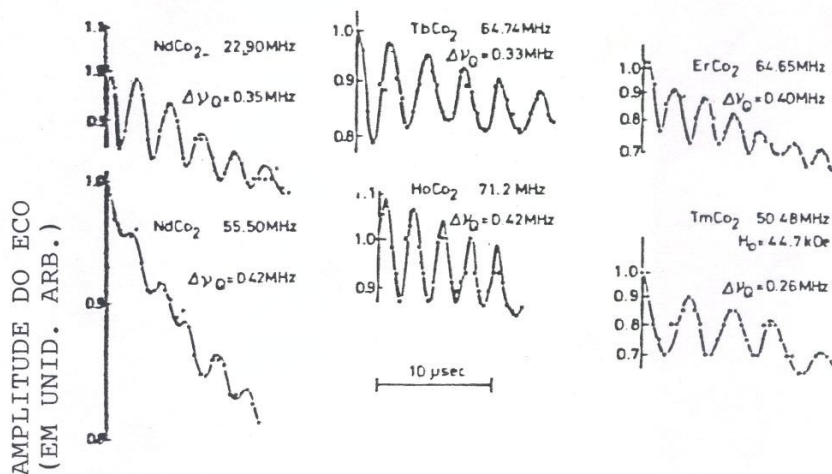


Fig. (5.3.6)  $E^1(2\tau) \times \tau$ ,  $I=5/2$  (resultados experimentais obtidos por Hirose e Nakamura<sup>[20]</sup> em  $^{59}\text{Co}$  nos compostos  $\text{RCo}_2$  ( $\text{R}=\text{Nd}, \text{Ib}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ )  $T=4,2^\circ\text{K}$ ),  $H_0$  é o campo aplicado.

## 5.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O comportamento oscilatório da amplitude do eco ( $E^1(2\tau)$ ) em função da separação  $\tau$  entre os pulsos foi experimentalmente observado em vários compostos:  $^{55}MnB$ ,  $Fe_2^{11}B$ ,  $Gd^{59}Co_2$  ( já mencionados ) também em  $R^{59}Co_2$  (  $R = Nd, Tb, Ho, Er, Tm$  ) por Hirosawa e Nakamura<sup>[20]</sup> (fig. (5.3.6) e em  $Gd^{27}Al_2$  por Degani e Kaplan<sup>[21]</sup> ( fig. (5. 3.5)). Vamos resumir alguns dos aspectos observados:

1. Em todos os casos a oscilação da amplitude do primeiro eco ocorre acima do eixo  $\tau$  (as amplitudes são sempre positivas).
2. No caso de  $Fe_2^{11}B$  observa-se a presença de dois harmônicos na oscilação da amplitude do eco (cf.fig. (5.3.1)). Nos demais casos não foi detectada a presença de segundos harmônicos.
3. Em alguns casos o comportamento oscilatório da amplitude do primeiro eco em função de  $\tau$ , apresenta uma atenuação .

A partir dos resultados numéricos do modelo estudado, interessante notar que:

1. Para a sequência  $(\pi/2, \tau, \pi)$  comumente encontrada na literatura, O cálculo revela a presença de harmônicos, que aumentam com  $I$  além disso, a altura do eco muda de sinal. Apesar desse comportamento (não observado experimentalmente) é possível associar uma frequência quadrupolar  $\nu_q$  a partir dos máximos da amplitude do eco.
2. Para as sequências de pulsos  $(\pi/2, \tau, \pi/2, I = 1)$ ,  $(\pi/2, \tau, \pi/3, I = 3/2)$  e  $(\pi/2, \tau, \pi/4, I = 2)$  os resultados numéricos não apresentam mudança de sinal da amplitude (o que é experimentalmente



observado), mas continuam a apresentar segundos harmônicos para  $I > 1$ .

3. A partir do comportamento oscilatório da amplitude do primeiro eco em função de  $\tau$ , no caso que o gradiente de campo elétrico não tem simetria axial, foi possível obter uma expressão que possibilita fazer um estudo desse efeito.

Dos resultados obtidos pelos processos analíticos ( cap. 2) e numéricos (cap. 3) verifica-se que o comportamento oscilatório da amplitude do primeiro eco em função de  $\tau$  depende do ângulo de rotação do segundo pulso. Esse comportamento é descrito pela expressão 2.43, onde as constantes envolvem os ângulos de rotação do primeiro e segundo pulsos. Observam-se que as constantes  $C_n^1$  para  $n > 1$  não são desprezíveis; no entanto os resultados experimentais são descritos por essa mesma expressão desde que se considere as constantes (em 2.43) para  $C_n^1$  com  $n > 1$  desprezíveis. Entretanto essa expressão não explica a atenuação do eco. Se as mesmas considerações (isto é,  $n > 1$  desprezíveis), em 5.2.2 forem aplicadas para pequenos valores de  $\eta$  observa-se que a amplitude do eco é atenuada (cf. Apêndice F, ex. fig. (F.2.a)). Obviamente a expressão 2.43 é um caso particular da 5.2.2

## APÊNDICE A

Para obter o traço de  $s'(t)$  (expressão 2.6, cap. 2, seção 2.2), vamos escolher uma base completa que seja auto-estado do operador  $\mathbf{I}_z$ . No entanto os auto-estados de  $\mathbf{U}_{III}$  não serão auto-estados de  $\mathbf{U}_{III} \mathbf{U}_{IV}$ . Entretanto se  $\mathcal{H}_q$  for menor que  $\mathcal{H}_{int}$  é possível obter uma solução analítica utilizando a seguinte identidade<sup>[12]</sup>.

$$e^{\beta \mathbf{A}} e^{-\beta (\mathbf{A} + \mathbf{B})} = \mathbf{1} - \int_0^\beta e^{\lambda \mathbf{A}} \mathbf{B} e^{-\lambda (\mathbf{A} + \mathbf{B})} d\lambda \quad (\text{A.1.1})$$

a partir de onde, usando o método de aproximações sucessivas, obtém-se:

$$\begin{aligned} e^{-\beta (\mathbf{A} + \mathbf{B})} &= e^{\beta \mathbf{A}} \left\{ \mathbf{1} - \int_0^\beta e^{\lambda \mathbf{A}} \mathbf{B} e^{-\lambda \mathbf{A}} d\lambda + \right. \\ &\quad \left. + \int_0^\beta d\lambda_1 \int_0^{\lambda_1} e^{\lambda_1 \mathbf{A}} \mathbf{B} e^{-(\lambda_1 - \lambda_2) \mathbf{A}} \mathbf{B} e^{-\lambda_2 \mathbf{A}} d\lambda_2 + \dots \right\} \quad (\text{A.1.2}) \end{aligned}$$

de forma que, podemos escrever  $\mathbf{U}_I$  ou  $\mathbf{U}_{III}$  como:

$$\begin{aligned} \mathbf{U}_I &= e^{-i(a\mathbf{I}_z^2 + W_1\mathbf{I}_y) t_w} = e^{-it_w a\mathbf{I}_z^2} \left\{ \mathbf{1} - \int_0^{t_w} dt e^{ia\mathbf{I}_z^2 t} (-iW_1\mathbf{I}_y) e^{-ia\mathbf{I}_z^2 t} + \right. \\ &\quad \left. + \int_0^{t_w} dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 e^{ia\mathbf{I}_z^2 t} (-iW_1\mathbf{I}_y) e^{-ia(t_1 - t_2)\mathbf{I}_z^2} (-iW_1\mathbf{I}_y) e^{-ia\mathbf{I}_z^2 t_2} + \dots \right\} \\ &= \mathbf{U}_I^{(0)} + \mathbf{U}_I^{(1)} + \mathbf{U}_I^{(2)} + \dots, \quad (\text{A.1.3}) \end{aligned}$$

onde consideramos  $\Delta W = |W_0 - W| \ll a, W_1$ . No caso que  $W_1 > a$  é conveniente fazer uma rotação de eixos, especificadas pelos ângulos de Euler com  $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$ . A representação matricial desse operador para  $I = 1$  é dado por<sup>[13, 14]</sup>.

$$\mathbf{D}(\pi/2, \pi/2, \pi/2) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} -1 & i\sqrt{2} & 1 \\ -i\sqrt{2} & 0 & -i\sqrt{2} \\ 1 & i\sqrt{2} & -1 \end{bmatrix} \quad (\text{A.1.4})$$

Como  $\mathbf{D}$  é uma matriz unitária, satisfaz a relação

$$D(\pi/2, \pi/2, \pi/2)^{-1} = D(\pi/2, \pi/2, \pi/2)^\dagger \quad (\text{A.1.5})$$

Esse operador de rotação transforma  $\mathbf{I}_x \rightarrow -\mathbf{I}_{x'}$ ,  $\mathbf{I}_y \rightarrow \mathbf{I}_{z'}$  e  $\mathbf{I}_z \rightarrow \mathbf{I}_{y'}$ . Portanto, obtém-se  $\mathbf{U}_I$  ou  $\mathbf{U}_{III}$  fazendo uso da seguinte identidade:

$$\mathbf{U}_I = \mathbf{D}^{-1} (\mathbf{D} \mathbf{U}_I \mathbf{D}^{-1}) \mathbf{D} = \mathbf{D}^{-1} \mathbf{U}' \mathbf{D} \quad (\text{A.1.6})$$

onde

$$\begin{aligned} \mathbf{U}'_I &= e^{-i(a\mathbf{I}_{y'}^2 + W_1\mathbf{I}_{z'})t_w} = e^{-iW_1t_w\mathbf{I}_{z'}} \left\{ 1 - \int_0^{t_w} dt e^{iW_1\mathbf{I}_{z'}t} (-ia\mathbf{I}_{y'}^2) e^{-iW_1\mathbf{I}_{z'}t} + \right. \\ &+ \int_0^{t_w} dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 e^{iW_1\mathbf{I}_{z'}t} (-ia\mathbf{I}_{y'}^2) e^{-iW_1(t_1-t_2)\mathbf{I}_{z'}} (-ia\mathbf{I}_{y'}^2) e^{-iW_1\mathbf{I}_{z'}t_2} + \dots \left. \right\} \\ &= \mathbf{U}_I^{(0)'} + \mathbf{U}_I^{(1)'} + \mathbf{U}_I^{(2)'} + \dots, \end{aligned} \quad (\text{A.1.7})$$

com

$$\begin{aligned} \mathbf{U}_I^{(0)'} &= e^{-iW_1t_w\mathbf{I}_{z'}} \\ \mathbf{U}_I^{(1)'} &= e^{-iW_1t_w\mathbf{I}_{z'}} \int_0^{t_w} dt e^{iW_1\mathbf{I}_{z'}t} (-ia\mathbf{I}_{y'}^2) e^{-iW_1\mathbf{I}_{z'}t} \\ \mathbf{U}_I^{(2)'} &= e^{-iW_1t_w\mathbf{I}_{z'}} \int_0^{t_w} dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 e^{iW_1\mathbf{I}_{z'}t} (-ia\mathbf{I}_{y'}^2) e^{-iW_1(t_1-t_2)\mathbf{I}_{z'}} (-ia\mathbf{I}_{y'}^2) e^{-iW_1\mathbf{I}_{z'}t_2} \end{aligned}$$

No caso que  $I = 1$  os termos de segunda ordem são nulos; desse modo obtemos:

$$U_I = \begin{bmatrix} A_0 + A_1 & B_0 + B_1 & C_0 + C_1 \\ -B_0 - B_1 & D_0 + D_1 & B_0 + B_1 \\ C_0 + C_1 & -B_0 - B_1 & A_0 + A_1 \end{bmatrix} \quad (\text{A.1.8})$$

onde

$$\begin{aligned}
A_0 &= \langle 1 | U_I^{(0)} | 1 \rangle = \frac{1}{2} [ \cos (\theta) + 1 ] \\
B_0 &= \langle 1 | U_I^{(0)} | 0 \rangle = \frac{-\sqrt{2}}{2} \text{sen} (\theta) \\
C_0 &= \langle 1 | U_I^{(0)} | -1 \rangle = \frac{1}{2} [ 1 - \cos (\theta) ] \\
D_0 &= \langle 0 | U_I^{(0)} | 0 \rangle = \cos (\theta) \\
A_1 &= \langle 1 | U_I^{(1)} | 1 \rangle = \frac{-i}{4P} [ \theta ( \cos (\theta) - 2 ) + \text{sen} (\theta) ] \\
B_1 &= \langle 1 | U_I^{(1)} | 0 \rangle = \frac{-i\theta\sqrt{2}}{4P} \text{sen} (\theta) \\
C_1 &= \langle 1 | U_I^{(1)} | -1 \rangle = \frac{i}{4P} [ \theta ( \cos (\theta) - 2 ) + \text{sen}(\theta) ] \\
D_1 &= \langle 0 | U_I^{(1)} | 0 \rangle = \frac{-i}{2P} [ \theta \cos (\theta) - \text{sen} (\theta) ]
\end{aligned} \tag{A.1.9}$$

donde

$$\begin{aligned}
\mathbf{U}_I^{(0)} &= \mathbf{D}^{-1} \mathbf{U}_I^{(0)'} \mathbf{D} \\
\mathbf{U}_I^{(1)} &= \mathbf{D}^{-1} \mathbf{U}_I^{(1)'} \mathbf{D}
\end{aligned} \tag{A.1.10}$$

com

$$\theta = W_1 t_w \quad \text{e} \quad P = W_1/a$$

os elementos de matriz para  $\mathbf{U}_{III}$  são similares aos de  $\mathbf{U}_I$ .

## APÊNDICE B

Os coeficientes  $a_i^j$  da expressão 2.22 são obtidos em termos dos elementos das matrizes  $\mathbf{U}_I$ ,  $\mathbf{U}_I^{-1}$  e  $\sigma(0)$ , fazendo uso de uma combinação dos operadores  $\mathbf{I}_z$ ,  $\mathbf{I}_+$  e  $\mathbf{I}_-$ ; portanto

$$\sigma'(t_w) = \mathbf{U}_I \sigma'(0) \mathbf{U}_I^\dagger = c_1 \mathbf{U}_I \mathbf{I}_z \mathbf{U}_I^\dagger = c_1 \begin{bmatrix} e & b & c \\ b^* & 0 & b^* \\ -c & b & -e \end{bmatrix} \quad (\text{B.1.1})$$

onde

$$e = |A|^2 - |C|^2$$

$$b = -(A + C) B^*$$

$$c = A C^* - C A$$

$$d = 0$$

donde, fazendo uso dos operadores  $\mathbf{I}_z$ ,  $\mathbf{I}_+$  e  $\mathbf{I}_-$ , obtém-se os coeficientes

$$a_0^0 = e c_1$$

$$a_0^1 = a_0^{-1} = b \frac{c_1 \sqrt{2}}{2}$$

$$a_1^1 = a_1^{-1} = b^* \frac{c_1 \sqrt{2}}{2}$$

$$a_0^2 = a_0^{-2} = c \frac{c_1}{2} \quad (\text{B.1.2})$$

com

$$c_1 = -\frac{\hbar W_0}{3kT}$$

o sinal ( $\star$ ) refere-se ao conjugado. Note que  $a_1^1 = (a_0^1)^\star$  e  $a_0^0$  é real, enquanto que  $a_0^2$  é imaginário.

## APÊNDICE C

Os termos  $M_i^j$  resultantes do traço de  $\sigma'(t)\mathbf{I}_+$  (expressão 2.23, cap.2, seção 2.3) são :

$$M_0^0 = -2\sqrt{2} a_0^0 \{ |A'^* B'| \cos[ a(t - \tau - t'_w) + \delta_{B' A'^*} ] + |C' B'^*| \cos[ a(t - \tau - t'_w) + \delta_{C' B'^*} ] \} \quad (\text{C.1.1})$$

$$M_0^1 = 2 a_0^1 [ C' D'^* e^{-ia(t-t_w-t'_w)} - |B'|^2 e^{ia(t-2\tau+t_w-t'_w)} ] \quad (\text{C.1.2})$$

$$M_1^1 = 2 a_1^1 [ D' C'^* e^{ia(t-t_w-t'_w)} - |B'|^2 e^{-ia(t-2\tau+t_w-t'_w)} ] \quad (\text{C.1.3})$$

$$M_0^2 = 4i\sqrt{2} a_0^2 |B'^* C'| \text{sen}[ a(t - \tau - t'_w) + \delta_{B'^* C'} ] \quad (\text{C.1.4})$$

$$M_0^{-1} = 2 a_0^{-1} [ A' D'^* e^{-ia(t-t_w-t'_w)} + |B'|^2 e^{ia(t-2\tau+t_w-t'_w)} ] \quad (\text{C.1.5})$$

$$M_1^{-1} = 2 a_1^{-1} [ D' A'^* e^{ia(t-t_w-t'_w)} + |B'|^2 e^{-ia(t-2\tau+t_w-t'_w)} ] \quad (\text{C.1.6})$$

$$M_0^{-2} = -4i\sqrt{2} a_0^{-2} |A' B'^*| \text{sen}[ a(t - \tau - t'_w) + \delta_{A' B'^*} ] \quad (\text{C.1.7})$$

Note que  $M_0^1 = (M_1)^*$  pois  $a_0^1 = (a_1^1)^*$  e  $M_0^{-1} = (M_1^{-1})^*$  pelo mesmo motivo. Então, as relações (2.36) e (2.39), as quais representam os máximos de  $S(t)$  (no sistema de laboratório), são:

$$E^{-1}(t_w + t'_w) \equiv S(t) \Big|_{t=t_w+t'_w} = (M_0^{-1} + M_1^{-1}) = 4\Re\text{al}(a_0^{-1} A' D'^*) + |B'|^2 \Re\text{al}(a_0^{-1}) \cos[2a(\tau - t_w)] \quad (\text{C.1.8})$$

$$E^0(\tau + t_w) \equiv S(t) \Big|_{t=\tau+t_w} = M_0^0 e^{-(\tau+t_w)/T_2} = -2\sqrt{2}(a_0^0) e^{-(\tau+t_w)/T_2} [ \Re\text{al}(A' B'^*) + \Re\text{al}(B' C'^*) ] = C_0^0 e^{-(\tau+t_w)/T_2} \quad (\text{C.1.9})$$

$$E^1(2\tau - t_w + t'_w) \equiv S(t) \Big|_{t=2\tau-t_w+t'_w} = (M_0^1 + M_1^1) e^{-(2\tau-t_w+t'_w)/T_2} = e^{-(2\tau-t_w+t'_w)/T_2} \Re\text{al}(a_0^1) \times \{ -4 |B'|^2 + |C' D'^*| \cos[ 2a(\tau - t_w) + \delta_{C' D'^*} ] \} = C_0^1 + C_1^1 \cos[ 2a(\tau - t_w) + \delta_1^1 ] \quad (\text{C.1.10})$$

$$E^2(3\tau - 2t_w + t'_w) \equiv S(t) \Big|_{t=3\tau-2t_w+t'_w} = M_0^2 e^{-(3\tau-2t_w+t'_w)/T_2} = e^{-(3\tau-2t_w+t'_w)/T_2} \Im\text{mag}(a_0^2) |B'^* C'| \text{sen}[ 2a(\tau - t_w) + \delta_{C' B'^*} ] = C_1^2 \text{sen}[ 2a(\tau - t_w) + \delta_2^2 ] \quad (\text{C.1.11})$$

## APÊNDICE D

Para efeito de comparação com os resultados numéricos, vamos escolher duas condições para o ângulo de rotação do segundo pulso  $\theta' = W_1' t_w'$ , mantendo fixo o ângulo do primeiro ( $\theta = W_1 t_w = \pi/2$ ), portanto os elementos da matriz para  $\theta' = \pi$  (expressão (A.1.9), são :

$$\begin{aligned}
 A' &= -\frac{iat_w'}{4} \\
 C' &= 1 - \frac{3iat_w'}{4} \\
 D' &= -1 + \frac{iat_w'}{2} \\
 B' &= 0
 \end{aligned} \tag{D.1.1}$$

Para  $\theta = \theta' = \pi/2$ , são :

$$\begin{aligned}
 A &\equiv A' = \frac{1}{2} - \frac{ia}{4} \left( 2t_w + \frac{1}{W_1} \right) \\
 B &= B' = -\frac{\sqrt{2}}{2} \left( 1 - \frac{iat_w}{2} \right) \\
 C &\equiv C' = \frac{1}{2} - \frac{ia}{4} \left( 2t_w - \frac{1}{W_1} \right) \\
 D &\equiv D' = \frac{ia}{2W_1}
 \end{aligned} \tag{D.1.2}$$

Atribuindo valores a esses parâmetros (tab.1, cap.3, seção 3.2), temos as seguintes expressões para o primeiro eco de spin  $E^1(2\tau)$ , expressão (C.1.10), apêndice C)

$$E^1(2\tau - 0, 5) \Big|_{\theta'=\pi}^{I=1} = e^{-(2\tau+0,5)/T_2} \{ 0,7779 + \cos[1, 2(\tau - 0, 5)] + 0,1699 \operatorname{sen}[1, 2(\tau - 0, 5)] \} \tag{D.1.3}$$

$$E^1(2\tau - 0, 5) \Big|_{\theta'=\pi/2}^{I=1} = e^{-(2\tau+0,5)/T_2} \{ 0,3888 + 0,0126 \cos[1, 2(\tau - 0, 5)] + 0,0352 \operatorname{sen}[1, 2(\tau - 0, 5)] \} \tag{D.1.4}$$

A expressão para  $I = 3/2$  calculada por H.Abe<sup>[10]</sup> do primeiro eco de spin tem a seguinte forma:

$$E^1(2\tau) = C_0^1 + C_1^1 \cos[2a(\tau - t_w) + \delta_1^1] + C_2^1 \cos[4a(\tau - t_w) + \delta_2^1] \tag{D.1.5}$$

atribuindo os mesmo valores dos parâmetros (tab.1, cap.3, seção 3.2) obtemos a seguinte expressão para  $\theta' = \pi$ .

$$E^1(2\tau - 0, 5) \Big|_{\theta' = \pi}^{I=3/2} = e^{-(2\tau+0,5)/T_2} \{ 0, 6326 + 0, 9986 \cos[2, 4(\tau - 0, 5)] + 0, 1005 \operatorname{sen}[2, 4(\tau - 0, 5)] \} \quad (\text{D.1.6})$$

Observe que  $C_1^1 = 0$  pois  $a = 0,6$  MHz, portanto esta relação envolve apenas o segundo harmônico.



## APÊNDICE E

Ilustração do procedimento numérico. Vamos obter um valor do traço de  $\sigma'(t)\mathbf{I}_+$ , para o primeiro eco de spin. As matrizes  $\mathbf{A}_J$  ( $J = I, \dots, IV$ ) e  $\mathbf{A}_0$  para  $I = 1$ , são :

$$\mathbf{A}_I = \begin{bmatrix} -it_w(a + \Delta W) & -W_1 t_w/2 & 0 \\ W_1 t_w/2 & 0 & -W_1 t_w/2 \\ 0 & W_1 t_w/2 & -it_w(a - \Delta W) \end{bmatrix} \quad (\text{E.1.1})$$

$$\mathbf{A}_{II} = \begin{bmatrix} a + \Delta W & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & a - \Delta W \end{bmatrix} \quad (\text{E.1.2})$$

$$\mathbf{A}_{III} = \begin{bmatrix} -it'_w(a + \Delta W) & -W'_1 t'_w/2 & 0 \\ W'_1 t'_w/2 & 0 & -W'_1 t'_w/2 \\ 0 & W'_1 t'_w/2 & -it'_w(a - \Delta W) \end{bmatrix} \quad (\text{E.1.3})$$

$$\mathbf{A}_{IV} = \begin{bmatrix} a + \Delta W & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & a - \Delta W \end{bmatrix} \quad (\text{E.1.4})$$

$$\mathbf{A}_0 = -\frac{\hbar(W_0 + a)}{kT} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{a - W_0}{W_0 + a} \end{bmatrix} \quad (\text{E.1.5})$$

A partir do desenvolvimento analítico (cap.2) obtem-se que  $S(t)$  tem um valor máximo para  $t = 2\tau - 2t_w + t'_w$  (o qual representa o primeiro eco), portanto substituem-se  $t$  por  $2\tau - 2t_w + t'_w$  em  $\mathbf{A}_{IV}$ , donde  $\mathbf{A}_{IV}$  passa a ser igual a  $\mathbf{A}_{II}$ . Substituindo também estes parâmetros pelos valores dados na tab.1 (cap.2,

seção 3.2) no caso que  $\theta = W_1 t_w = \pi/2$  e  $\theta' = W_1' t_w' = \pi$  e fazendo uso da identidade (3.9) (cap. 3, seção 3.2) obtem-se as seguintes etapas, para um valor do traço de  $\sigma'(t)\mathbf{I}_+$  (seja este valor para  $\tau = 0$ ).

$$\mathbf{A}_I = \begin{bmatrix} -0,3i & -1,11072 & 0 \\ 1,11072 & 0 & -1,11072 \\ 0 & 1,11072 & -0,3i \end{bmatrix} \quad (\text{E.1.6})$$

$$\mathbf{M}_I = \begin{bmatrix} 1,0 & 1,0 & 1,0 \\ -1,556i & 0 & 1,285i \\ -1,0 & 1,0 & -1,0 \end{bmatrix} \quad (\text{E.1.7})$$

$$\mathbf{M}_I^{-1} = \begin{bmatrix} 0,226 & 0,352i & -0,226 \\ -0,5 & 0 & 0,5 \\ 0,274 & -0,352i & -0,274 \end{bmatrix} \quad (\text{E.1.8})$$

$$f(\mathbf{D}_I) = \begin{bmatrix} 0,142 + 0,999i & 0 & 0 \\ 0 & 0,955 - 0,295i & 0 \\ 0 & 0 & 0,156 - 0,988i \end{bmatrix} \quad (\text{E.1.9})$$

$$f(\mathbf{A}_I) = \mathbf{M}_I(\mathbf{D}_I)\mathbf{M}_I^{-1} = \begin{bmatrix} 0,467 - 0,194i & -0,696 + 0,105i & 0,488 - 0,101i \\ 0,696 - 0,105i & 0,007 + 0,095i & -0,696 + 0,105i \\ 0,488 - 0,101i & 0,696 - 0,105i & 0,467 - 0,194i \end{bmatrix} \quad (\text{E.1.10})$$

$$[f(\mathbf{A}_I)]^{-1} = [\mathbf{M}_I(\mathbf{D}_I)\mathbf{M}_I^{-1}]^{-1} = \begin{bmatrix} 0,467 + 0,194i & 0,696 + 0,105i & 0,488 + 0,101i \\ -0,696 - 0,105i & 0,007 - 0,095i & 0,696 + 0,105i \\ 0,488 + 0,101i & -0,696 - 0,105i & 0,467 + 0,194i \end{bmatrix}$$

(E.1.11)

Note que

$$f(\mathbf{A}_I) = \begin{bmatrix} A & B & C \\ -B & D & B \\ C & -B & A \end{bmatrix} \quad (\text{E.1.12})$$

e

$$[f(\mathbf{A}_I)]^{-1} = [f(\mathbf{A}_I)]^\dagger \quad (\text{E.1.13})$$

$$f(\mathbf{A}_0) = \frac{1}{3} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} + 10^{-5} \begin{bmatrix} -0,367 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0,360 \end{bmatrix} \quad (\text{E.1.14})$$

$$\sigma'(t_w) = f(A_I)f(A_0)f(A_I)^\dagger = \begin{bmatrix} -0,004 & -0,2532 + 0,0385i & -0,0018 + 0,0346i \\ -0,2522 - 0,0385i & -0,0036 & -0,2532 - 0,0385i \\ -0,0018 - 0,0346i & -0,2532 + 0,0385i & 0,0007 \end{bmatrix} \quad (\text{E.1.15})$$

os elementos que contribuem para o primeiro eco são

$$\sigma'(t_w) = \begin{bmatrix} 0 & -0,2532 + 0,0385i & 0 \\ 0 & 0 & -0,2532 - 0,0385i \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{E.1.16})$$

de forma que

$$\sigma'(t_w) = \begin{bmatrix} 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & b^* \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{E.1.17})$$

$$f(\mathbf{A}_{II}) \Big|_{\tau=0} = \begin{bmatrix} 0,955 + 0,295i & 0 & 0 \\ 0 & 1,0 & 0 \\ 0 & 0 & 0,955 + 0,295i \end{bmatrix} \quad (\text{E.1.18})$$

$$[f(\mathbf{A}_{II})]^{-1} = [f(\mathbf{A}_{II})]^\dagger \quad (\text{E.1.19})$$

$$\mathbf{A}_{III} = \begin{bmatrix} -0,6i & -2,22145 & 0 \\ 2,22145 & 0 & -2,22145 \\ 0 & 2,22145 & -0,6i \end{bmatrix} \quad (\text{E.1.20})$$

$$\mathbf{M}_{III} = \begin{bmatrix} 1,0 & 1,0 & 1,0 \\ -1,556i & 0 & 1,286i \\ -1,0 & 1,0 & -1,0 \end{bmatrix} \quad (\text{E.1.21})$$

$$\mathbf{M}_{III}^{-1} = \begin{bmatrix} 0,226 & 0,352i - 0,226 & \\ -0,5 & 0 & 0,5 \\ 0,274 & -0,352i & -0,274 \end{bmatrix} \quad (\text{E.1.22})$$

$$f(\mathbf{D}_{III}) = \begin{bmatrix} -0,959 + 0,282i & 0 & 0 \\ 0 & 0,825 - 0,565i & 0 \\ 0 & 0 & 0,951 + 0,309i \end{bmatrix} \quad (\text{E.1.23})$$

$$f(\mathbf{A}_{III}) = \begin{bmatrix} -0,065 - 0,134i & 0,010 - 0,003i & 0,890 - 0,431i \\ -0,010 + 0,003i & -0,956 + 0,294i & 0,010 - 0,003i \\ 0,890 - 0,431i & -0,010 + 0,003i & -0,065 - 0,134i \end{bmatrix} \quad (\text{E.1.24})$$

$$[f(\mathbf{A}_{III})]^{-1} = [f(\mathbf{A}_{III})]^\dagger \quad (\text{E.1.25})$$

$$f(\mathbf{A}_{IV})|_{\tau=0} = f(\mathbf{A}_{II})|_{\tau=0} \quad (\text{E.1.26})$$

Note que  $\mathbf{M}_I$  e  $\mathbf{M}_{III}$  são iguais.

$$\mathbf{I}_+ = \sqrt{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{E.1.27})$$

Fazendo a seguinte multiplicação de matrizes

$$\sigma'(t) = \sigma'(2\tau)\mathbf{I}_+ = f(\mathbf{A}_{IV}) f(\mathbf{A}_{III}) f(\mathbf{A}_{II})\sigma'(t_w) (f(\mathbf{A}_{II})^{-1} (f(\mathbf{A}_{III}))^{-1} (f(\mathbf{A}_{IV})^{-1} \mathbf{I}_+ \quad (\text{E.1.28})$$

obtemos

$$\sigma'(2\tau - t_w) \mathbf{I}_+ = \begin{bmatrix} 0 & -0,0036 + 0,0005i & 0,0175 - 0,0512i \\ 0 & 0,34223 - 0,1955i & -0,001 \\ 0 & 0 & 0,342479 + 0,1055i \end{bmatrix} \quad (\text{E.1.29})$$

Logo o traço de  $\sigma'(2\tau - t_w) \mathbf{I}_+ = 0,684709$  e

$$E^l(2\tau - 0,5) = e^{-(2\tau-0,5)/50} \sigma'(2\tau) \mathbf{I}_+ \Big|_{\tau=0} = 0,69854 \quad (\text{E.1.30})$$

## APÊNDICE F

Vamos mostrar o comportamento da curva  $E^1(\eta, \tau)$  versus  $\tau$ , dada pela expressão (5.2.2) (cap.5, seção 5.2) para os três primeiros harmônicos ( $I = 2$ ).

$$E^1(\eta, \tau) = e^{-2\tau/T_2} \{C_0^1 + C_1^1 \cos(\eta\tau) \cos(2a\tau) + C_2^1 \cos(2\eta\tau) \cos(4a\tau) + C_3^1 \cos(3\eta\tau) \cos(6a\tau)\} \quad (\text{F.1.1})$$

Os valores atribuídos às constantes foram:

$$C_0^1 = 0; \quad C_1^1 = 0,3; \quad C_2^1 = 0,06; \quad e \quad C_3^1 = 0,005$$

para

$$a = 0,6; \quad 1,0 \quad e \quad 1,6(\text{MHz}), \quad \eta = 0,1; \quad 0,2 \quad e \quad 0,4; \quad T_2 = 30,0\mu s$$

Nas figs (F.2.a) a (F.2.i) atribuímos a  $C_0^1$  o valor 0,5 e mantivemos os mesmos valores para os outros parâmetros. Traçamos também nas figuras, as curvas correspondentes a uma das envoltórias dada pelas expressões

$$E(\tau) = 0,37 e^{-2\tau/T_2} \quad e \quad E(\tau) = 0,87 e^{-2\tau/T_2}$$

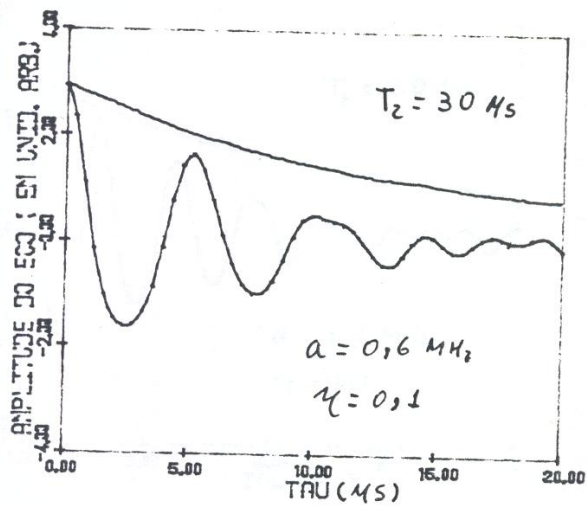


Fig. (F.1.a)

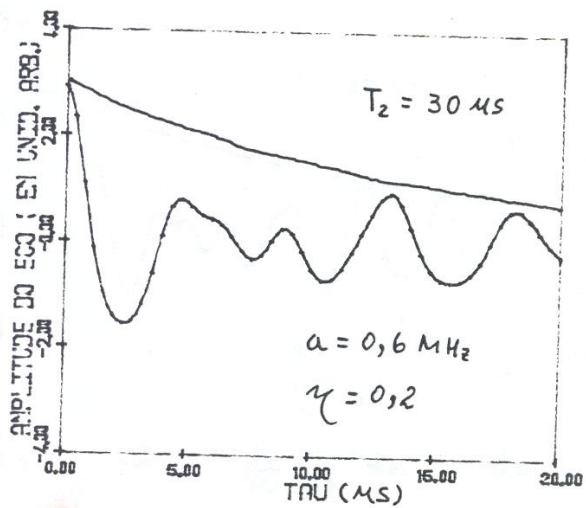


Fig. (F.1.b)

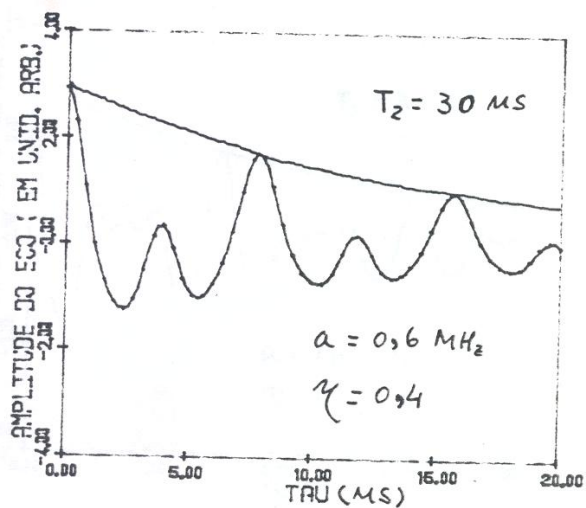


Fig. (F.1.c)

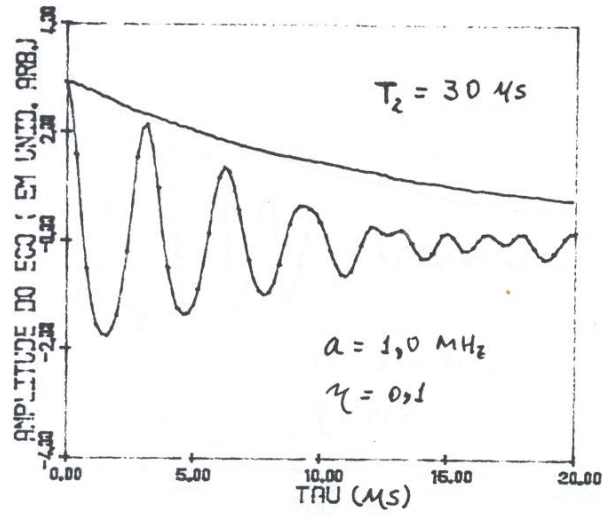


Fig. (F.1.d)

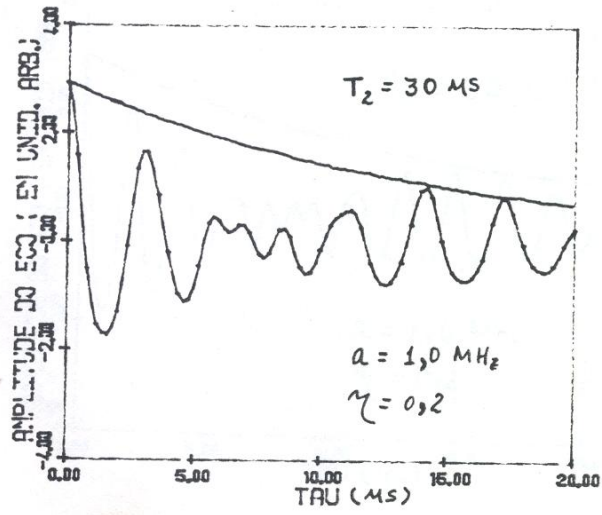


Fig. (F.1.e)

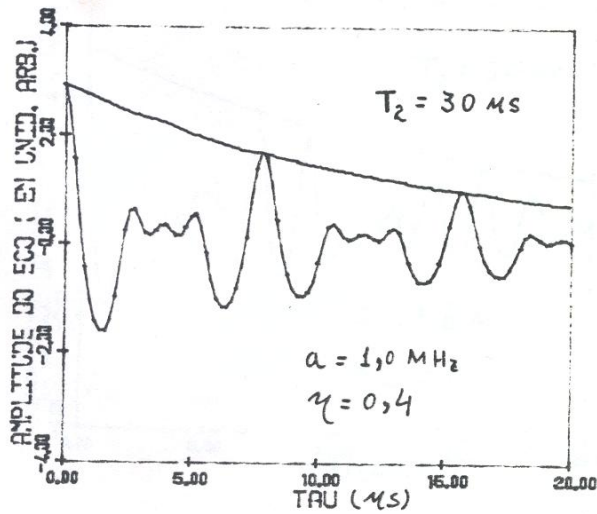


Fig. (F.1.f)



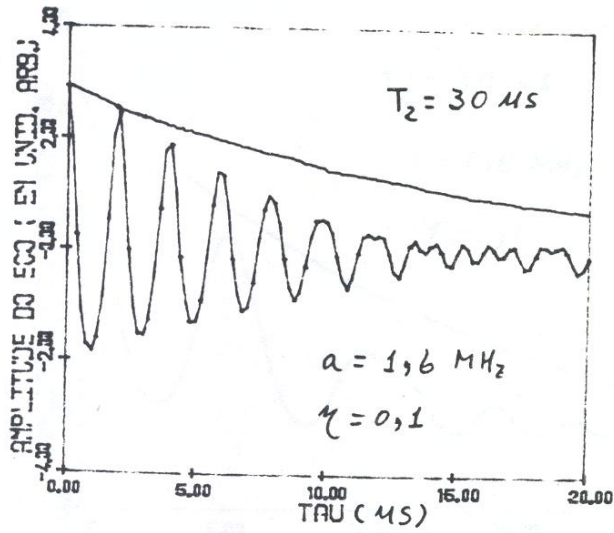


Fig. (F.1.g)

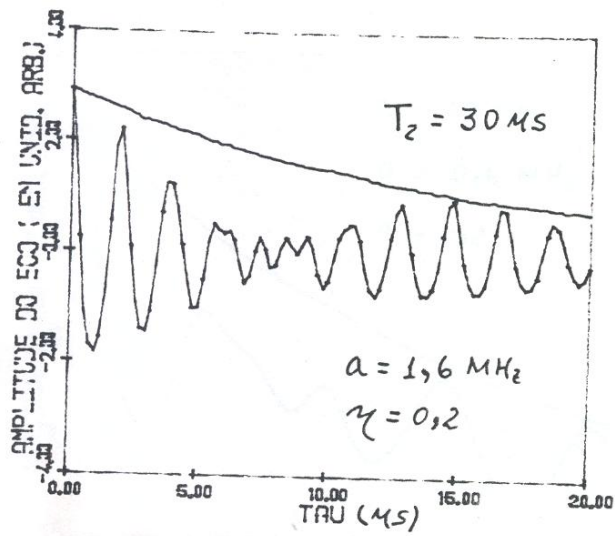


Fig. (F.1.h)

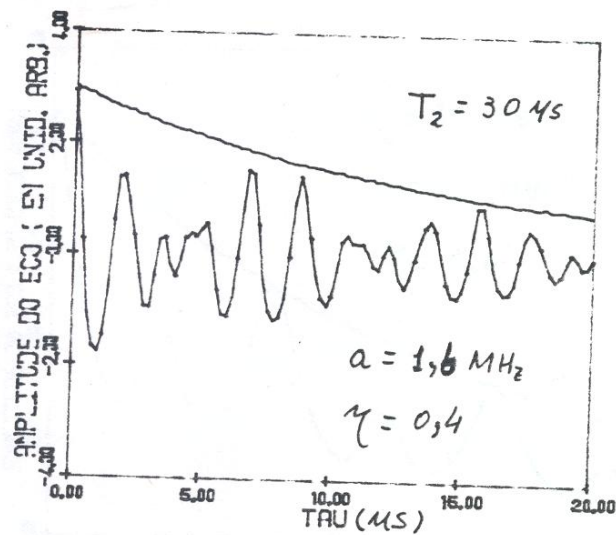


Fig. (F.1.i)

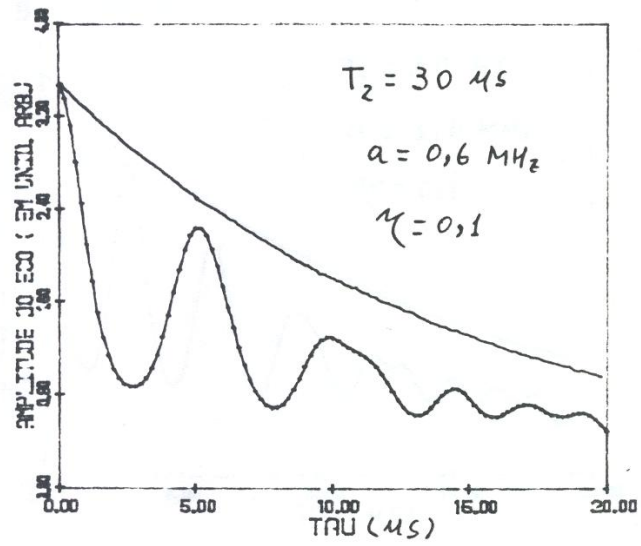


Fig. (F.2.a)

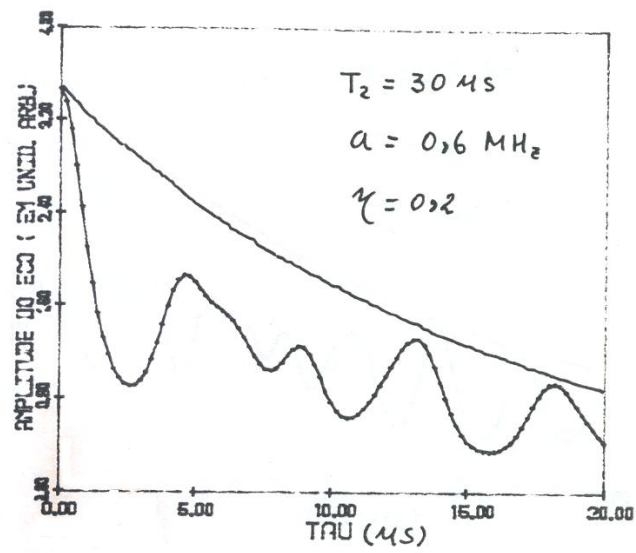


Fig. (F.2.b)

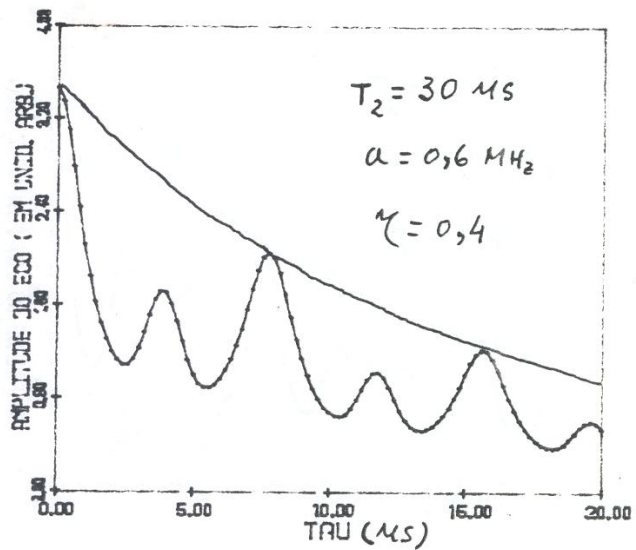


Fig. (F.2.c)

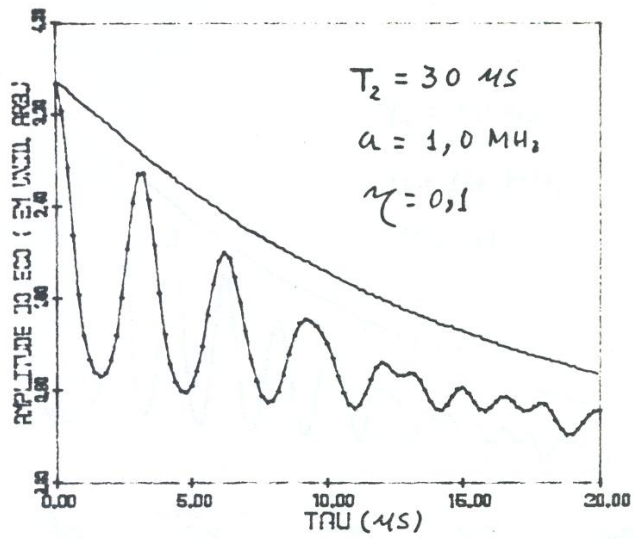


Fig. (F.2.d)

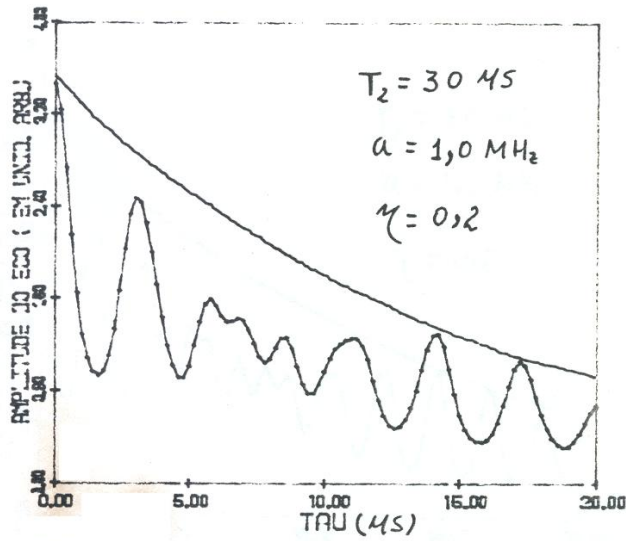


Fig. (F.2.e)

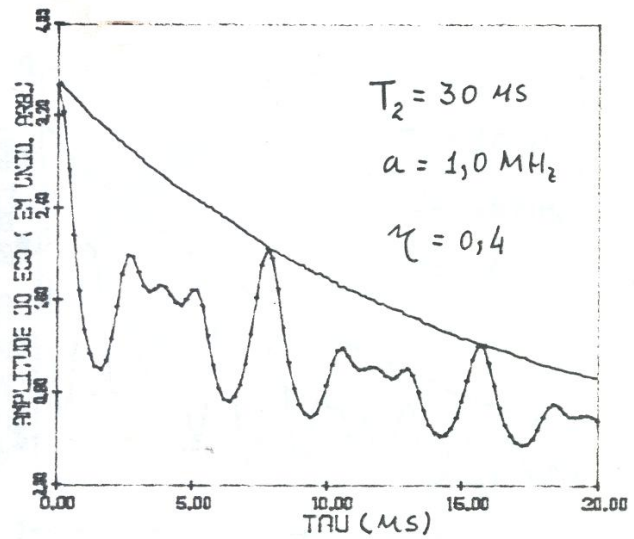


Fig. (F.2.f)

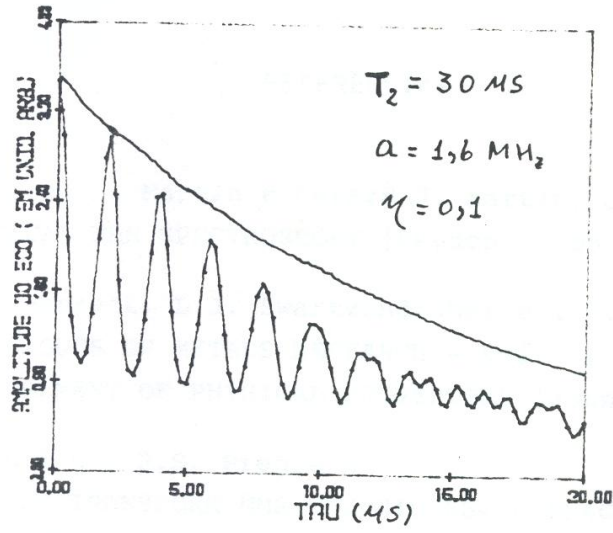


Fig. (F.2.g)

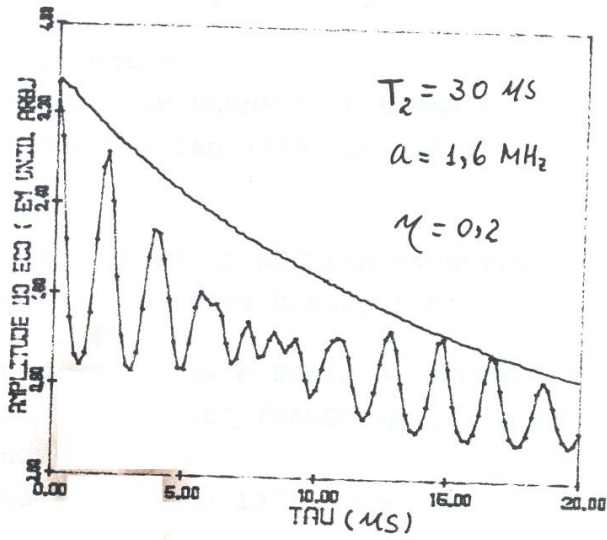


Fig. (F.2.h)

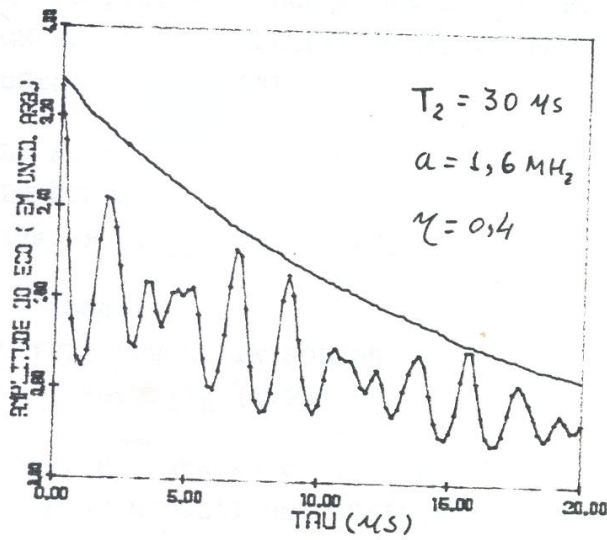


Fig. (F.2.i)

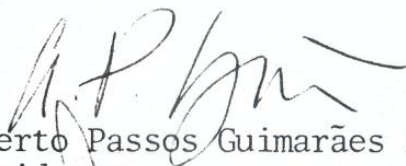
## REFERÊNCIAS

- 1 Marvin L. Martin e Gerard J. Martin, Jean-Jacques Delpuech PRATICAL NMR SPECTROSCOPY [Heyden & Son 1980 cap. 1]
- 2 L.H. Bennett, L.J. Swartzendruber e I.D. Weisman TECHNIQUES OF METALS RESEARCH - vol. VI part 2 MEASUREMENT OF PHYSICAL PROPERTIES [John Wiley & Sons, 1973]
- 3 K. Mullen e P.S. Pregosin FOURIER TRANSFORM NMR TECHNIQUES: A PRACTICAL APPROACH [Academic Press, 1976 cap. 1]
- 4 C.P. Slichter PRINCIPLES OF MAGNETIC RESONANCE [Springer-Verlag 1980, 2nd ed.]
- 5 A. Abragam THE PRINCIPLES OF NUCLEAR MAGNETISM [Oxford University Press, 1961]
- 6 Thomas C. Farrar e Edwin D. Becker PULSE AND FOURIER TRANSFORM NMR INTRODUCTION TO THEORY AND METHODS [Academic press, 1971 - cap. 1]
- 7 J.A. People, W.G. Schneider e H.J. Bernstein HIGH-RESOLUTION NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE [McGraw-Hill, 1959]
- 8 E.L. Hahn SPIN ECHOES [Phys. Rev. 80 (1950) 580]
- 9 I. Solomon MULTIPLE ECHOES IN SOLIDS [Phys. Rev. 110 (1958) 61]
- 10 H. Abe, H. Yasuoka e A. Hirai, SPIN ECHO MODULATION CAUSED BY THE QUADRUPOLE INTERACTION AND MULTIPLE SPIN ECHOES [J. Phys. Soc. Japan 21 (1966) 77]
- 11 Robert H. Dicke e James P. Wittke INTRODUCTION TO QUANTUM MECHANICS [Addison-Weley, 1960 cap. 18]
- 12 Igor Vladimirovich Aleksandrov THE THEORY OF NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE [Academic Press, 1966 cap. 1]

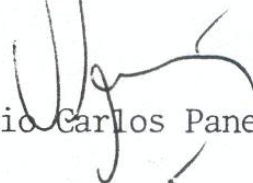
- 13 James T. Cushing APPLIED ANALYTICAL MATHEMATICS FOR PHYSICAL SCIENTISTS  
[John Wiley, 1957 pag. 595]
- 14 K.W. Stevens MAGNETISM Ed. G.T. Rado e H. Suhl [Academic Press, 1963 vol. 1 cap. 1]
- 15 M.E. Rose ELEMENTARY THEORY OF ANGULAR MOMENTUM [John Wiley, 1957]
- 16 Charles P. Pool Jr. e Horacio A. Farach THE THEORY OF MAGNETIC RESONANCE [Wiley-Interscience, 1972 cap. 2]
- 17 Hon Mathews e R.L. Walker MATHEMATICAL METHODS OF PHYSICS [W.A. Benjamin, Inc. 1970, 2nd ed.]
- 18 Richard Bronson MATRIX METHODS - AN INTRODUCTION [Academic Press, 1970, 3rd ed. 1972]
- 19 A.C. Barata e A.P. Guimarães NMR STUDY OF ELECTRIC QUADRUPOLE INTERACTIONS IN GdCo<sub>2</sub> [Physica] 130B (1985) 484]
- 20 S. Hirose e V. Nakamura, [J. Magn. Magn. Mat. 25 (1982) 284]
- 21 J. Degani e N. Kaplan [Phys. Rev. B7 (1973) 2132]



Tese apresentada ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, fazendo parte da Banca Examinadora os seguintes professores:



Alberto Passos Guimarães Filho  
Presidente



Horácio Carlos Panepucci



Ximenes Alexandrino da Silva  
Co-orientador



Jorge Silvio Helman  
Suplente

Rio de Janeiro, 30 de janeiro de 1986