UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

CHRISTIAN RIVERA ASCONA

Manipulação de coerências de múltiplo quantum em materiais
magnéticos via RMN em campo externo nulo

SÃO CARLOS

2011

CHRISTIAN RIVERA ASCONA

Manipulação de coerências de múltiplo quantum em materiais
magnéticos via RMN em campo externo nulo

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Física do Instituto de Física
de São Carlos da Universidade de São Paulo
para a obtenção do título de Mestre em
Ciências.

Área de Concentração: Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Tito José Bonagamba

Versão Corrigida

(Versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos

2011

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do IFSC,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Rivera Ascona, Christian
Manipulação de coerências de múltiplo quantum em
materiais magnéticos via RMN em campo externo nulo /
Christian Rivera Ascona; orientador Tito José
Bonagamba - versão corrigida -- São Carlos, 2011.
156 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em
Física Aplicada style=) -- Instituto de Física de São
Carlos, Universidade de São Paulo, 2011.

1. RMN sem campo magnético externo. 2. Ecos de
múltiplo quantum. 3. Seleção de coerências. 4.
Ciclagem de fases. I. José Bonagamba, Tito , orient.
II. Título.

*Para Germán e Antonia, que além de me
dar a vida me ensinaram viver. E para
Jacqueline e Jennifer, minhas parceiras na
aprendizagem.*

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Tito José Bonagamba, por acreditar em mim, pela oportunidade concebida, por haver me acolhido no seu grupo de pesquisa, pela amizade e orientação que foram decisivos para que este trabalho contribuísse para o meu desenvolvimento científico e pessoal.

Ao meu amigo, grande parceiro de trabalho, Rodrigo de Oliveira Silva, por compartilhar os seus conhecimentos, pela motivação e pelas valiosas ajudas que me permitiram iniciar e concluir este trabalho de mestrado.

Ao meu amigo Dr. Ruben Auccaise Estrada, por compartilhar sua experiência, pelo incentivo amigo, pela ajuda, o auxílio e as sugestões que foram valiosas para o desenvolvimento desta dissertação.

Ao Prof. Dr. João Teles de Carvalho, que contribuiu de forma fundamental para o sucesso deste trabalho, com destaque para as formulações teóricas.

Ao Dr. Diogo Soares Pinto, por sua amizade, e pela revisão minuciosa do texto da dissertação.

Ao Sr. Aparecido Donizeti Fernandes de Amorim, pelo enorme apoio oferecido para o desenvolvimento, construção e manutenção de toda a infraestrutura dos nossos laboratórios.

Ao Prof. Dr. José Roberto Tozoni, que deu início aos estudos desenvolvidos nesta dissertação.

Ao Dr. Edson Luiz Géa Vidoto, pelas grandes contribuições para a construção e manutenção do espectrômetro de RMN utilizado.

Aos amigos do grupo: André Alves de Souza, Artur Gustavo de Araújo Ferreira, Daniel César Braz, Elton Tadeu Montrazi, Everton Lucas de Oliveira, Jefferson Esquina Tsuchida, Mariane Barsi Andreeta, Marcel Nogueira d' Euridyce e Roberson Saraiva Polli.

Aos órgãos financiadores deste projeto: CAPES, CNPq e FAPESP.

*“Uno no sabe cómo va hilvanando mentiras,
y uno dice por ellas, y ellas hablan por uno.
Piensa que tengo el alma toda llena de risas,
y no te engañarás, hermana, te lo juro.”*

Pablo Neruda

RESUMO

RIVERA-ASCONA, C. **Manipulação de coerências de múltiplo quantum em materiais magnéticos via RMN em campo externo nulo.** 2011. 156p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

Neste trabalho desenvolvemos metodologias para o estudo de materiais magnéticos usando Ressonância Magnética Nuclear em campo magnético externo nulo (RMNz), via a análise e manipulação das transições entre os estados de energia nucleares. Na primeira etapa, revisamos e complementamos os modelos teóricos, encontrados na literatura, que são utilizados para prever a formação dos múltiplos ecos. Concluímos deste estudo, que o aparecimento destes múltiplos ecos está associado com as transições entre os níveis de energia nuclear que são chamadas de transições de múltiplo quantum (MQ). Adicionalmente, concluímos que os instantes nos quais surgem os ecos de múltiplo quantum e os tipos de coerências que contribuem para cada eco estão diretamente relacionados com as distribuições dos acoplamentos Zeeman e/ou quadrupolar ao longo da amostra. Na segunda etapa deste projeto estudamos a seleção de coerências mediante a aplicação de ciclagem das fases dos pulsos de radiofrequências. Além de permitir o estudo individual de cada eco, a seleção de coerências permitiu a realização de medidas com tempos ao eco muito mais curtos e, conseqüentemente, a medida de sinais com maiores relações sinal/ruído. O que permitiu o estudo seletivo de cada eco, em detrimento dos outros, e assim pudemos inferir que coerências contribuem para formação do eco selecionado. Os compostos usados para o estudo experimental foram o GdAl_2 e GdCo_2 . Os sinais de RMN dos núcleos $^{155,157}\text{Gd}$, ^{27}Al e ^{59}Co apresentaram ecos de múltiplo quantum. Posteriormente realizamos a seleção de coerências para estes núcleos.

Palavras-chave: RMN sem campo magnético externo. Ecos de múltiplo quantum. Seleção de coerências. Ciclagem de fases.

ABSTRACT

RIVERA-ASCONA, C. **Multiple-quantum coherence manipulation in magnetic materials by zero-field NMR**. 2011. 156p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

This study we developed methodologies for the study of magnetic materials using nuclear magnetic resonance without the application of external magnetic field (RMNz), by manipulating transitions between the nuclear energy states. In the first step, we revised and complemented the theoretical models found in the literature, which were proposed to predict the formation of multiple echoes. We concluded from this study that the appearance of multiple echoes is associated with transitions between the levels of nuclear transitions that are called multiple-quantum (MQ). Moreover, we understood that the instants in which the multiple quantum echoes appear and the types of coherences that contribute to each echo are directly associated with the Zeeman and electric quadrupolar coupling heterogeneities along the sample. In the second step of this project, we studied the selection of coherences by phase cycling the radiofrequency pulses. This allowed the individual study of each echo, enabling us to infer which coherences contribute to the formation of the selected echo. Besides the individual study of each echo, the coherence selection allowed measuring them with the smallest echo time and, consequently, observing signals with much higher signal-to-noise ratios. The compounds used for the experimental study were the GdAl_2 and GdCo_2 . The NMR signals of nuclei $^{155,157}\text{Gd}$, ^{27}Al and ^{59}Co showed multiple quantum echoes. Later we performed the selection of coherences for these nuclei.

Keywords: zero-field NMR. Multiple-quantum echoes. Coherence selection. Phase cycling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	- a) Estrutura cúbica de Laves C15 do composto intermetálico GdAl_2 e GdCo_2 . e b) os eixos cristalográficos da estrutura cristalina, mostrados na estrutura tetragonal formada pelos átomos de Al e Co.....	32
Figura 2.1	- Rotação da magnetização sobre o plano yz, desde a posição de equilíbrio sobre o eixo z, devido ao pulso de RF aplicado na direção do eixo x.....	38
Figura 2.2	- a) Movimento de precessão da magnetização depois da aplicação de um pulso $\pi/2$ na direção x. b) Sinal FID detectada no plano xy depois da aplicação do pulso $\pi/2$	39
Figura 2.3	- Forma da linha do espectro de RMN para diferentes fases relativas da magnetização e do receptor no tempo inicial.....	41
Figura 2.4	- Esquematização da sequência spin-eco. a) Aplicação do pulso $\pi/2$, a magnetização situa-se sobre o eixo y. b) A magnetização transversal inicia o movimento de precessão em torno do eixo z com frequência de Larmor. c) Depois de um tempo τ da aplicação do primeiro pulso aplica-se o pulso π . d) No instante 2τ a magnetização transversal refocaliza, a intensidade do eco tem valor máximo. e) A magnetização transversal torna-se zero.....	42
Figura 3.1	- Densidade de corrente $J(r')$ no ponto r' na região da distribuição de cargas, dando origem a um potencial no ponto P fora da distribuição de cargas.....	60

Figura 3.2	- a) Efeito de um campo magnético constante aplicado em um sistema de núcleos com spin $I = 5/2$, em b) além do efeito do campo magnético, o efeito da interação quadrupolar de primeira ordem, e em c) o espectro do sistema de núcleos, onde se pode observar o desdobramento das linhas espectrais devido ao acoplamento quadrupolar.....	73
Figura 4.1	- Mecanismo de amplificação do campo de RF, B_1 , dentro dos domínios magnéticos, devido à componente do campo hiperfino, B_{hf} , na direção do campo de RF.....	83
Figura 4.2	- Simples mecanismo de amplificação dos pulsos de RF, a) em uma esfera de diâmetro D , que possui uma parede domínio magnético de espessura d . b) efeito do campo de RF, B_1 , nos momentos magnéticos dentro da parede de domínio magnético.....	85
Figura 5.1	- Sequência de dois pulsos de RF, p_1 e p_2 separados um tempo τ . Onde são mostradas as matrizes densidade para o instante depois do primeiro pulso de RF, $\rho(0)$, para o instante antes do segundo pulso, $\rho(\tau)$, instante depois do segundo pulso, $\tilde{\rho}(0)$, e para um tempo t depois da aplicação do segundo pulso, $\tilde{\rho}(t)$	90
Figura 5.2	- Forma das linhas espectrais no espectro do eco que aparece em τ , para um sistema com spin nuclear $I = 5/2$, que apresenta: a) heterogeneidade Zeeman, b) heterogeneidade quadrupolar, e c) heterogeneidade completa, na região onde se origina o sinal que produz o espectro.....	97
Figura 5.3	- Experimento de oscilação quadrupolar para o primeiro eco de um sistema de núcleos com spin $I = 5/2$. Em a) se mostra em preto o sinal obtido em função do tempo, τ , de separação entre os pulsos de RF, e em azul este sinal removendo o <i>offset</i> . b) o espectro obtido pela TF desta oscilação, onde podem se observar quatro picos	

	centrados nas frequências múltiplos inteiros obtidos para primeiro eco neste sistema de spin nuclear.....	104
Figura 6.1	- Diagrama de blocos do equipamento utilizado. Dentro da região limitada com linhas vermelhas encontra-se o diagrama do espectrômetro de RMN.....	116
Figura 6.2	- Diagrama da sonda de RMN em campo zero utilizada em nossos experimentos.....	117
Figura 6.3	- Espectro sem correção (vermelho) do primeiro eco obtido da varredura em frequências para os núcleos de ^{27}Al no composto intermetálico GdAl_2 . Sinal obtido no experimento de <i>loop-back</i> (verde) e sua segunda derivada (azul). Espectro corrigido (preto) obtido ao remover contribuições espúrias observadas no <i>loop-back</i> , e as oscilações não correlacionadas com medidas de acoplamento quadrupolar ⁶	118
Figura 6.4	- Simulação da evolução temporal da magnetização expressa na equação (5.52) onde foram variadas os valores das heterogeneidades Zeeman $\delta\nu_0$ e quadrupolar $\delta\nu_Q$. Os pulsos utilizados são $p_1 = 1,2 \mu\text{s}$ e $p_2 = 0,5 \mu\text{s}$, separados um tempo $\tau = 30 \mu\text{s}$, sobre núcleos com spin $I = 5/2$, na frequências Zeeman de $\nu_0 = 40 \text{ MHz}$ e quadrupolar de $\nu_Q = 300 \text{ kHz}$	120
Figura 6.5	- Sinal de RMN mostrando o sinal dos núcleos de ^{27}Al (spin nuclear $I = 5/2$) no composto intermetálico GdAl_2 , na frequência de 48,9 MHz, na sequência de dois pulso de RF. O valor do primeiro pulso foi de $p_1 = 1,2 \mu\text{s}$, o segundo pulso de $p_2 = 0,5 \mu\text{s}$, e com uma separação de $\tau = 30 \mu\text{s}$. Podem se observar cinco ecos e o FID.....	121

Figura 6.6	-	Espectros obtidos da varredura em frequências de 44 a 68 MHz em passos de 0,3125 MHz, do: a)FID, b)primeiro eco, c) segundo eco, d) terceiro eco e) quarto eco, e f) quinto eco de ^{27}Al . Os tempos dos pulsos utilizados foram. $p_1 = 1,2 \mu\text{s}$ e $p_2 = 0,5 \mu\text{s}$, separados um tempo $\tau = 30 \mu\text{s}$	122
Figura 6.7	-	Ampliação dos espectros do ^{27}Al em torno do pico maior. a) comparação dos espectros do FID, o segundo e quarto eco. b) comparação entre o primeiro, terceiro e quinto eco.....	123
Figura 6.8	-	Seleção de coerências para o sinal do ^{27}Al na frequência de 48,9 MHz, onde se mostram a seleção de coerências de: a) ordem zero, b) primeira ordem, c) segunda ordem, d) terceira ordem, e) quarta ordem, f) quinta ordem. Os tempos utilizados para os pulsos de RF foram de $p_1 = 1,2 \mu\text{s}$ e $p_2 = 0,5 \mu\text{s}$, e o tempo de separação entre os pulsos de $\tau = 30 \mu\text{s}$	124
Figure 6.9	-	Ampliação dos espectros do ^{27}Al em torno de 48,9 MHz, que foram obtidos mediante seleção de coerências dos pulsos de RF. a) Comparação dos espectros da seleção de coerências de ordem par. b) Comparação dos espectros da seleção de coerências de ordem impar.....	125
Figura 6.10	-	Experimentos de oscilação quadrupolar do primeiro eco para o ^{27}Al . a) Sinal sem o decaimento exponencial na frequência de 48,9 MHz, e em b) a TF desse sinal. c) Sinal sem decaimento exponencial na frequência de 62.1 MHz, e em d) sua respectiva TF.....	126

- Figura 6.11 - Sinal de RMN mostrando a parte real (vermelho) e imaginária (verde) do núcleo de ^{157}Gd (spin nuclear $I = 3/2$) no composto intermetálico GdAl_2 , na frequência de 27,1 MHz, na sequência de dois pulso de RF, com o primeiro pulso $p_1 = 1 \mu\text{s}$, o segundo pulso $p_2 = 0,5 \mu\text{s}$, e com uma separação $\tau = 40\mu\text{s}$ 127
- Figura 6.12 - Espectros obtidos da varredura em frequências de 18 a 32 MHz, em passos de 0.3125 MHz, dos núcleos de $^{155,157}\text{Gd}$, obtidos processando o FID (preto), eco no tempo τ (vermelho) e eco no tempo 3τ (verde). Também foi processada a região onde deveria se observar um eco em 2τ (azul). Os tempos para os pulsos de RF foram de $p_1 = 1 \mu\text{s}$ e $p_2 = 0,5 \mu\text{s}$, e o tempo de separação entre os pulsos de RF de $\tau = 40 \mu\text{s}$ 127
- Figura 6.13 - Espectros obtidos das TF dos sinais dos núcleos de: a) ^{155}Gd na frequência de 20,6 MHz, e b) de ^{157}Gd na frequência de 27,1 MHz..... 128
- Figura 6.14 - Seleção de coerências para o sinal do ^{157}Gd na frequência de 27,1 MHz com o primeiro pulso $p_1 = 1 \mu\text{s}$, o segundo pulso $p_2 = 0,5 \mu\text{s}$, e a separação inicial entre os pulsos $\tau = 40 \mu\text{s}$, onde se mostram a seleção de: a) coerências de ordem zero, b) coerências de primeira ordem, c) coerências de segunda ordem, e d) coerências de terceira ordem..... 130
- Figura 6.15 - Experimentos de oscilação quadrupolar da seleção de coerências de primeira ordem no $^{155,157}\text{Gd}$. Os tempos dos pulsos de RF foram $p_1 = 1 \mu\text{s}$ e $p_2 = 0,5 \mu\text{s}$, e a separação inicial entre os pulsos $\tau = 30 \mu\text{s}$, com um incremento do tempo de separação entre os pulsos de 400 ns. a) O sinal na frequência de 20,6 MHz, e b) a TF desse sinal. c) O sinal na frequência de 27,1 MHz, e d) a TF..... 131

- Figura 6.16 - Sinal de RMN mostrando a parte real (vermelho) e imaginária (verde) do núcleo de ^{59}Co (spin nuclear $I = 7/2$) no composto intermetálico GdCo_2 , na frequência de 61,6 MHz, na sequência de dois pulso de RF, com o primeiro pulso $p_1 = 0,6 \mu\text{s}$, o segundo pulso $p_2 = 0,3 \mu\text{s}$, e com uma separação $\tau = 10 \mu\text{s}$. O deslocamento observado nos tempos de aparição dos ecos é devido ao *ring delay* (2 μs), o *acquisition delay* (1 μs) e o tempo do segundo pulso usados, e que têm valores comparáveis com o tempo de separação entre os pulsos..... 133
- Figura 6.17 - Seleção de coerências para o sinal do ^{59}Co na frequência de 60,6 MHz, $p_1 = 0,6 \mu\text{s}$, $p_2 = 0,3 \mu\text{s}$, e $\tau = 10 \mu\text{s}$, para coerências de: a) ordem zero, b) primeira ordem, c) segunda ordem, d) terceira ordem, e) quarta ordem, f) quinta ordem, g) sexta ordem, h) sétima ordem..... 134
- Figura 6.18 - Espectros dos núcleos de ^{59}Co obtidos da varredura em frequências desde 54 MHz até 70 MHz em passos de 0.3125 MHz com seleção para coerências de: a) ordem zero, b) primeira ordem, c) segunda ordem, d) terceira ordem, e) quarta ordem, f) quinta ordem, g) sexta ordem, e h) sétima ordem..... 135
- Figura 6.19 - Experimentos de oscilação quadrupolar no ^{59}Co , usando seleção de coerências de primeira ordem, sendo $p_1 = 0,6 \mu\text{s}$, $p_2 = 0,3 \mu\text{s}$, τ inicial 30 μs , com um incremento em passos de 400 ns. a) Sinal na frequência de 60,6 MHz, e em b) a TF desse sinal..... 135
- Figura 6.20 - Experimentos de oscilação quadrupolar no ^{59}Co usando seleção de coerências de segunda ordem no, sendo $p_1 = 0,6 \mu\text{s}$, $p_2 = 0,3 \mu\text{s}$, τ inicial 10 μs , com um incremento em passos de 400 ns.. a) Sinal na frequência de 60,6 MHz, e em b) a TF desse sinal..... 136

Figura 6.21	- Experimentos de oscilação quadrupolar no ^{59}Co usando seleção de coerências de terceira ordem no, sendo $p_1 = 0,6\mu\text{s}$, $p_2 = 0,3\mu\text{s}$, τ inicial $10\mu\text{s}$, com um incremento em passos de 100 ns. a) Sinal na frequência de $60,6\text{ MHz}$, e em b) a TF desse sinal.....	136
Figura 6.22	- Experimentos de oscilação quadrupolar, usando seleção de coerências de quarta ordem, sendo $p_1 = 0,6\mu\text{s}$, $p_2 = 0,3\mu\text{s}$, τ inicial $10\mu\text{s}$, com um incremento em passos de 100 ns. a) Sinal na frequência de $60,6\text{ MHz}$, e em b) a TF desse sinal.....	136
Figura 6.23	- Experimentos de oscilação quadrupolar no ^{59}Co , usando seleção de coerências de quinta ordem no, sendo $p_1 = 0,6\mu\text{s}$, $p_2 = 0,3\mu\text{s}$, τ inicial $10\mu\text{s}$, com um incremento em passos de 100 ns. a) Sinal na frequência de $60,6\text{ MHz}$, e em b) a TF desse sinal.....	137
Figura 6.24	- Experimentos de oscilação quadrupolar no ^{59}Co , usando seleção de coerências de sexta ordem no, sendo $p_1 = 0,6\mu\text{s}$, $p_2 = 0,3\mu\text{s}$, τ inicial $5\mu\text{s}$, com um incremento em passos de 100 ns. a) Sinal na frequência de $60,6\text{ MHz}$, e em b) a TF desse sinal.....	137
Figura 6.25	- Experimentos de oscilação quadrupolar no ^{59}Co , usando seleção de coerências de sétima ordem, sendo $p_1 = 0,6\mu\text{s}$, $p_2 = 0,3\mu\text{s}$, τ inicial $5\mu\text{s}$, com um incremento em passos de 100 ns. a) Sinal na frequência de $60,6\text{ MHz}$, e em b) a TF desse sinal.....	137

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1	- Comparação entre as frequências de RMNz (4,2 K) para o núcleo de ^{27}Al , calculadas, ν_{cal} , e medidas, ν_{med} , por Bauer <i>et al.</i> ¹¹ e as observadas diretamente, ν , do espectro de RMNz ⁴	33
Tabela 5.1	- Instantes de ocorrência dos múltiplos ecos num sistema com spin nuclear $I = 5/2$, para heterogeneidade Zeeman, heterogeneidade quadrupolar e heterogeneidade completa.....	95
Tabela 5.2	- Frequências múltiplos inteiros do acoplamento quadrupolar $\langle \omega_Q \rangle$ esperados nos espectros quadrupolares para cada eco, em um sistema com spin nuclear $I = 5/2$	103
Tabela 5.3	- Fases dos dois pulsos de RF minimamente necessárias para efetuar a seleção de coerências num sistema com spin nuclear $I = 5/2$	113
Tabela 6.1	- Valores aproximados para a largura da linha centrada em 48,9 MHz, para os espectros do FID e os cinco ecos no ^{27}Al	124
Tabela 6.2	- Instante de aparição dos múltiplos ecos num sistema com spin nuclear $I = 3/2$, para os heterogeneidade Zeeman, heterogeneidade quadrupolar e heterogeneidade completa.....	129
Tabela 6.3	- Frequências múltiplos inteiros do acoplamento quadrupolar $\langle \omega_Q \rangle$ esperados nos espectros quadrupolares para cada eco, em um sistema com spin nuclear $I = 5/2$	135
Tabela C.1	- Instante de aparição dos múltiplos ecos num sistema com spin nuclear $I = 7/2$, para o caso de heterogeneidade Zeeman.....	155

Tabela C.2	- Instante de aparição dos múltiplos ecos num sistema com spin nuclear $I = 5/2$, para o caso heterogeneidade completa.....	155
Tabela C.3	- Instante de aparição dos múltiplos ecos num sistema com spin nuclear $I = 5/2$, para os caso de heterogeneidade quadrupolar.....	156

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

USP	–	Universidade de São Paulo
CAPES	–	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CNPq	–	Conselho Nacional Desenvolvimento Científico e Tecnológico
FAPESP	–	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
RMN	–	Ressonância Magnética Nuclear
TF	–	Transformada de Fourier
RMNz	–	Ressonância Magnética Nuclear em campo externo nulo
MQ	–	Múltiplo-quantum
FID	–	Free Induction Decay
RF	–	Radiofrequência
EFG	–	Electric Field Gradient
PAS		Principal Axis System
LEAR	–	Laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução
IFSC	–	Instituto de Física de São Carlos

SUMÁRIO

1 Introdução	31
2 Princípios básicos da ressonância magnética nuclear	35
2.1 Modelo vetorial ou semi-clássico	36
2.2 Experimentos básicos: pulsos-aquisição	38
2.3 Modelo quântico	42
2.3.1 Matriz densidade.....	44
2.3.2 Aplicação da matriz densidade em RMN	49
3 Interações hiperfinas	55
3.1 Interação quadrupolar elétrica	55
3.2 Interações magnéticas.....	59
3.2.1 Contribuições para o campo magnético hiperfino nos íons livres.....	62
3.3 Interações hiperfinas nos sólidos.....	65
3.3.1 Contribuições para o campo magnético hiperfino em metais não magnéticos.....	66
3.3.2 Contribuições para o campo magnético hiperfino em metais magnéticos	67
3.3.3 Contribuição quadrupolar elétrica nos metais	68
3.4 Hamiltoniana hiperfina	68
3.4.1 Efeito da interação quadrupolar nos espectros de RMN	72
4 Ressonância magnética nuclear aplicada ao estudo de materiais magnéticos.....	75
4.1 Ressonância magnética em um sistema de dois spins acoplados	76
4.2 Fator de amplificação nos domínios e paredes dos domínios	83
4.3 Considerações experimentais	85
5 Efeitos do acoplamento quadrupolar elétrico em RMNz sobre materiais magnéticos:	
Resultados teóricos	87
5.1 Matriz densidade para um material magnético.....	87
5.2 Expressões para os instantes de aparecimento dos múltiplos ecos.....	93
5.2.1 Heterogeneidade Zeeman	95
5.2.2 Heterogeneidade Quadrupolar	95
5.2.3 Heterogeneidade completa	96
5.3 Oscilações dos Múltiplos Ecos	100
5.4 Seleção de Coerências utilizando ciclagem de fase dos pulsos de RF	105
5.4.1 Caminhos de coerência.....	105

5.4.2 Seleção de coerências usando-se média temporal.....	109
5.4.3 Seleção de Coerências para uma sequência de dois pulsos de RF.....	110
6 Resultados Experimentais	115
6.1 Materiais e Métodos.....	115
6.2 Simulações da magnetização para uma sequência de dois pulsos	119
6.3 Núcleo de ^{27}Al no GdAl_2	121
6.4 Núcleos $^{155,157}\text{Gd}$ no GdAl_2	126
6.5 Núcleos de ^{59}Co no GdCo_2	132
7 Conclusões e perspectivas.....	139
Referências	141
Apêndice A.....	145
Apêndice B.....	153
Apêndice C.....	155

1 Introdução

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) sem a presença de um campo magnético externo, ou RMN em campo zero (RMNz), aplicada a materiais com ordenamento magnéticos é uma técnica espectroscópica que pode ser utilizada no processo de caracterização das propriedades elétricas e magnéticas desses materiais¹. A magnetização nuclear de equilíbrio térmico é estabelecida pela existência de campos magnéticos hiperfinos gerados dentro dos domínios magnéticos¹. A anisotropia das regiões de interface entre diferentes domínios (paredes de domínio) é o principal fator para o alargamento dos espectros obtidos por RMNz¹. A intensidade desse alargamento também é dependente da amostra e do equipamento, e é forte o bastante para dificultar a observação completa das respostas transientes imediatamente após a aplicação do pulso de radiofrequência (RF). Isso torna necessário adquirir o sinal de eco dos spins nucleares mediante a aplicação de pulsos de RF. E desta maneira, obter o sinal em tempos posteriores ao tempo morto inerente ao sistema de aquisição do espectrômetro. Portanto, o entendimento da natureza da formação dos ecos de RMN em materiais magnéticos é fundamental para a caracterização das propriedades elétricas, magnéticas e estruturais.

Os núcleos quadrupolares (spin $I > 1/2$) além de momento dipolar magnético, possuem momento quadrupolar elétrico, devido à sua distribuição não esférica de cargas². A interação entre os momentos de quadrupolo elétricos com os gradientes de campo elétricos é conhecida como interação quadrupolar elétrica ou simplesmente interação quadrupolar. Um efeito da interação quadrupolar observado diretamente nos espectros de RMN é o desdobramento da linha espectral³⁻⁶. Outro efeito da interação quadrupolar observado em experimentos de RMN, onde são aplicados mais de dois pulsos de RF, é a aparição de ecos de múltiplo-quantum (MQ). Estes ecos de múltiplo quantum podem aparecer para tempos que são múltiplos inteiros⁷ ou semi-inteiros⁸ do tempo de separação entre os pulsos de RF, dependendo dos tipos de distribuições das interações internas presentes na região onde se origina o eco⁶.

Uma importante propriedade observada, e que é compartilhada por diversos materiais magnéticos, é a linearidade da fase dos pulsos de RF experimentada pelos núcleos. Tem-se observado que, embora o fator de amplificação dos pulsos de RF dentro dos domínios e paredes de domínios cause uma enorme dispersão de amplitude do campo de radiofrequência, a relação de fase entre dois pulsos consecutivos é mantida⁶. Essa propriedade permite explorar a grande capacidade que a RMN possui para a excitação e seleção de estados coerentes de MQ.

Os compostos intermetálicos estudados neste trabalho foram o GdAl_2 e o GdCo_2 . Estas duas amostras possuem estrutura cúbica de Laves do tipo C15⁹. Esta estrutura cristalina é mostrada na figura 1.1.

Abaixo de 176 K o GdAl_2 apresenta ordenamento ferromagnético, com a direção preferencial de fácil magnetização $[111]$ ¹⁰. Para esta direção de magnetização, os átomos de Al no tetraedro, apresentam dois sítios magneticamente equivalentes⁹ (vide figura 1.1). As frequências de ressonância na temperatura de 4,2 K do ^{27}Al para as diferentes direções de fácil magnetização para os diferentes sítios magnéticos calculadas e medidas por Bauer *et al.*¹¹, e observadas diretamente do espectro de ^{27}Al ^{5,6} são mostrados na tabela (1.1).

Estudos mostram que para temperaturas abaixo de 404 K o GdCo_2 apresenta ordenamento ferrimagnético¹². A direção preferencial de fácil magnetização no GdCo_2 muda em torno de 200 K. Abaixo de 200 K é $[001]$. Para esta direção, os quatro átomos de Co no tetraedro fazem um ângulo de $54,7^\circ$ com esta direção. Sob estas condições os quatro átomos são magneticamente equivalentes, e é por este fato que se torna difícil observar resolução espectral no espectro do núcleo ^{59}Co ¹². Para temperaturas acima de 200 K a direção preferencial de fácil magnetização muda para $[111]$.

Figura 1.1 - a) Estrutura cúbica de Laves C15 do composto intermetálico GdAl_2 e GdCo_2 , e b) os eixos cristalográficos da estrutura cristalina, mostrados na estrutura tetragonal formada pelos átomos de Al e Co.

Tabela 1.1 – Comparação entre as frequências de RMNz (4,2 K) para o núcleo de ^{27}Al , calculadas, ν_{cal} , e medidas, ν_{med} , por Bauer *et al.*¹¹ e as observadas diretamente, ν , do espectro de RMNz⁴.

[hkl]	$\nu_{cal}(\text{MHz})$	$\nu_{med}(\text{MHz})$	$\nu(\text{MHz})$
[001] _{abcd}	53,6	53,7	53,8
[111] _a	62,3	61,8	62,1
[111] _{bcd}	50,3	50,3	50,8
[110] _a	58,1	58,0	57,8
[110] _{cd}	48,6	48,6	48,9

Esta dissertação está organizada como segue:

No capítulo 2 o fenômeno de RMN é descrito clássica e quanticamente. Nesse capítulo são mostrados aspectos teóricos básicos, como a sequência de dois pulsos de RF e o formalismo da matriz densidade.

No capítulo 3 há uma revisão sobre interações hiperfinas presentes em materiais magneticamente ordenados mostram quais são as contribuições para o campo magnético hiperfino em sólidos magneticamente ordenados, e como isso se reflete no espectro como um todo, e a interação elétrica quadrupolar com o gradiente de campo elétrico para sistemas com spin quadrupolar.

O capítulo 4 é dedicado à RMN em materiais magnéticos. O aspecto mais importante deste capítulo é o mecanismo de amplificação do campo de RF dentro dos domínios e paredes dos domínios nos materiais magnéticos.

No capítulo 5 é desenvolvido um modelo teórico para explicar a aparição dos múltiplos ecos, e as oscilações na intensidade destes ecos. Além disso, é tratada a seleção de coerências mediante à variação das fases dos pulsos de RF, em experimentos com dois pulsos.

O capítulo 6 mostra os resultados experimentais obtidos. E o capítulo 7 as conclusões e perspectivas deste trabalho.

2 Princípios básicos da ressonância magnética nuclear

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma técnica espectroscópica que, fundamentalmente, estuda o comportamento de núcleos atômicos com momento angular nuclear total diferente de zero $\hbar\mathbf{I}$, e que são submetidos a campos magnéticos $\mathbf{B}$. Associado com o momento angular nuclear total existe um momento magnético nuclear, $\boldsymbol{\mu} = \gamma\hbar\mathbf{I}$, onde γ é o fator giromagnético do núcleo. A energia magnética de interação entre o momento magnético $\boldsymbol{\mu}$ e um campo magnético $\mathbf{B}$ é dada pela relação $E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$. Para um campo magnético constante ao longo da direção z , $\mathbf{B}_0 = B_0\hat{k}$, no sistema de coordenadas de laboratório xyz , a energia magnética é $E = -\gamma\hbar B_0 m$. Este resultado mostra que ao aplicar um campo magnético constante tem como efeito o desdobramento dos níveis de energia nucleares, sendo este efeito denominado de Zeeman. Os experimentos de RMN consistem basicamente em detectar transições entre estes níveis de energia nucleares, que são induzidas mediante a aplicação de um campo magnético transversal à direção z que varia com o tempo, e que tem frequência de oscilação na região das radiofrequências (RF).

O estado do sistema de núcleos $|I, m\rangle$ correspondente com os autovalores do módulo quadrado do operador de spin (denotado por $\mathbf{I}^2$) e a componente z (denotado por I_z), é especificado pelos números quânticos I e m (onde $m = -I, -I + 1, \dots, I - 1, I$). O número quântico I é chamado de spin nuclear. Na maioria de experimentos de RMN, a magnitude da energia envolvida é bem menor que a energia entre o estado de energia excitado e fundamental do núcleo (tipicamente a diferença entre o estado fundamental e excitado é da ordem de MeV e a energia envolvida nos experimentos de RMN é da ordem de keV)¹³. Portanto, pode-se considerar que o núcleo permanece no estado fundamental, ou seja, o núcleo está num estado com momento angular total bem definido, ou que, o spin nuclear é uma constante do movimento. Então o estado do sistema pode se denotar simplesmente como $|m\rangle$.

2.1 Modelo vetorial ou semi-clássico

Consideremos uma amostra constituída de um sistema com N núcleos não interagentes, cada um com momento magnético dipolar nuclear $\boldsymbol{\mu}_i$ ocupando um volume total V . Inicialmente, a orientação de cada momento magnético individual esta distribuído aleatoriamente com igual probabilidade. Sob estas condições a magnetização do sistema, $\mathbf{M} = (1/V) \sum_i \boldsymbol{\mu}_i$, é zero ¹.

Se no instante inicial, $t = 0$, aplica-se sobre o sistema um campo magnético constante $\mathbf{B}_0 = B_0 \hat{k}$, então os momentos magnéticos iniciam um movimento de precessão em torno deste campo magnético com uma frequência angular $\boldsymbol{\omega}_0 = 2\pi\nu_0$, que é conhecida como frequência de Larmor, e que é dada pela relação:

$$\boldsymbol{\omega}_0 = -\gamma \mathbf{B}_0. \quad (2.1)$$

Como o campo magnético $\mathbf{B}_0$ é constante, a frequência de precessão também permanecerá constante.

Após certo tempo de exposição da amostra a um dado campo magnético constante na direção z , a magnetização do sistema de núcleos atingirá um equilíbrio dinâmico com valor médio M_0 alinhado na direção z . Esta tendência da magnetização em alcançar o equilíbrio é chamada de relaxação. O processo de relaxação em que a magnetização aparece na direção z ocorre em um tempo característico T_1 chamado de tempo de relaxação longitudinal. O processo de relaxação em que as componentes transversais (com respeito à orientação do campo magnético $\mathbf{B}_0$) da magnetização vão ao zero no momento de equilíbrio é caracterizado por um tempo T_2 chamado de tempo de relaxação transversal. O comportamento da magnetização $\mathbf{M}$ pode ser descrita fenomenologicamente de acordo com a equação de Bloch ¹⁴:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{B} - \frac{M_x \hat{i} + M_y \hat{j}}{T_2} - \frac{(M_z - M_0) \hat{k}}{T_1}. \quad (2.2)$$

O que se mede num experimento de RMN é o sinal elétrico gerado pela precessão do vetor de magnetização do sistema de núcleos, através de uma bobina de excitação na qual a amostra é inserida, e que na maioria de experimentos de RMN também é utilizada para detectar o sinal de RMN. A excitação se faz através da aplicação de campos magnéticos transversais que variam como o tempo, e que tem energia na região das RF. Por convenção, estes campos são aplicados na direção x , porém, são separadas em duas componentes que giram nas direções horárias e anti-horárias no plano xy . Destas duas componentes, a usada em experimentos de RMN tem a forma:

$$\mathbf{B}_1 = B_1 [\cos(\omega t) \hat{i} + \sin(\omega t) \hat{j}], \quad (2.3)$$

Define-se o sistema de coordenadas girante $x'y'z'$ como aquele que gira com frequência angular ω ao redor do eixo ($z = z'$), e donde o campo de RF é $\mathbf{B}_1 = B_1 \hat{i}'$. Neste novo sistema referencial, a equação de movimento de um momento magnético nuclear é dado por:

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}'}{dt} = \frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} - \boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{\mu}, \quad (2.4)$$

onde:

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \gamma \boldsymbol{\mu} \times (\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1), \quad (2.5)$$

é a equação do movimento do momento magnético no sistema de laboratório xyz . Substituindo a equação (2.5) na equação (2.4), obtemos:

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}'}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times (\boldsymbol{\Omega} - \boldsymbol{\omega}), \quad (2.6)$$

nesta equação $\Omega = \omega - \omega_0$, e $\omega_1 = -\gamma \mathbf{B}_1$. Define-se no sistema girante o campo magnético efetivo como $\mathbf{B}_{ef} = -(\Omega - \omega_1) / \gamma$, e que na condição de ressonância, $\omega \approx \omega_0$ o que implica $\Omega = 0$, escreve-se $\mathbf{B}_{ef} = \omega_1 / \gamma$, ou seja, o campo efetivo tem a mesma magnitude que o campo $\mathbf{B}_1(t)$.

Se o campo $\mathbf{B}_1(t)$ for aplicado um tempo t_p , na condição de ressonância, a magnetização girará em torno do plano $y'z'$ um ângulo $\theta = \omega_1 t_p$, como se mostra na figura 2.1. Mudando-se o tempo t_p pode-se alterar o ângulo de rotação da magnetização. Esta técnica não contínua de se aplicar o campo magnético $\mathbf{B}_1(t)$ é conhecida como RMN pulsado.

Figura 2.1 - Rotação da magnetização sobre o plano yz , desde a posição de equilíbrio sobre o eixo z , devido ao pulso de RF aplicado na direção do eixo x .

2.2 Experimentos básicos: pulsos-aquisição

O experimento mais simples em RMN é aquele onde é aplicado um único pulso de RF na presença de um campo magnético constante $\mathbf{B}_0$. Este pulso desloca a magnetização do equilíbrio sobre o eixo z , até uma posição na qual a magnetização apresenta componentes no plano xy . Por exemplo, se o pulso de RF for aplicado na direção x' durante um tempo tal que a magnetização rodasse um ângulo $\theta = \pi/2$ (90°) sobre o plano $y'z'$ desde a posição de equilíbrio sobre o eixo z , então, imediatamente depois de cessar a aplicação do pulso a magnetização encontra-se sobre o eixo $-y'$. Logo após, a magnetização inicia um movimento de precessão em torno do eixo z com frequência angular de Larmor, desde a posição inicial sobre o eixo $-y'$, até alcançar novamente o equilíbrio sobre o eixo z (vide a figura 2.2a).

Se a aplicação do pulso de RF cessa no tempo $t = 0$, a variação temporal da componente da magnetização no eixo x pode ser escrita da forma:

$$M_x = M_0 \exp(-t/T_2) \cos(\omega_0 t). \quad (2.7)$$

Este sinal de decaimento, detectado no plano xy (figura 2.2b) é chamado de FID (do inglês *Free Induction Decay*). Num experimento real de RMN o decaimento exponencial do FID ocorre num tempo T_2^* menor que T_2 , isto acontece geralmente como resultado da falta de homogeneidade do campo magnético estático $\mathbf{B}_0$. Os tempos T_2 e T_2^* estão relacionados pela equação:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \gamma \Delta B, \quad (2.8)$$

onde ΔB representa a não-homogeneidade do campo magnético estático.

De maneira geral, no tempo inicial $t = 0$ a componente da magnetização no eixo x poderia ter uma defasagem inicial. Neste caso se diz que o sinal está fora de fase, e pode se reescrever como:

$$M_x = M_0 \exp(-t/T_2^*) \cos(\omega_0 t + \phi) \quad (2.9)$$

onde ϕ representa a defasagem no tempo inicial.

Figura 2.2 - a) Movimento de precessão da magnetização depois da aplicação de um pulso $\pi/2$ na direção x . b) Sinal FID detectada no plano xy depois da aplicação do pulso $\pi/2$.

O espectro de RMN se obtém mediante a aplicação da transformada de Fourier (TF) do sinal no domínio do tempo. A TF da expressão (2.9) resulta em um espectro com dois picos. Para evitar este problema se faz a aquisição através de dois sinais com diferença de fase de 90° , esta técnica é conhecida na literatura como detecção em quadratura¹⁵. Logo após estes sinais são multiplicadas por um sinal de referência que oscila com uma frequência de referência ω_{ref} , e que é a mesma frequência, ω , usada nos pulsos de RF¹⁵. Os dois sinais medidos são:

$$\begin{aligned}
 M_x &= M_0 \exp(-t/T_2^*) \cos(\omega_0 t + \phi) \cos(\omega_{ref} t + \phi_{ref}) \\
 &= M_0 \exp(-t/T_2^*) \left[\cos(\omega_0 t + \phi + \omega_{ref} t + \phi_{ref}) + \cos(\omega_0 t + \phi - \omega_{ref} t - \phi_{ref}) \right], \\
 M_y &= M_0 \exp(-t/T_2^*) \cos(\omega_0 t + \phi) \sin(\omega_{ref} t + \phi_{ref}) \\
 &= M_0 \exp(-t/T_2^*) \left[\sin(\omega_0 t + \phi + \omega_{ref} t + \phi_{ref}) - \sin(\omega_0 t + \phi - \omega_{ref} t - \phi_{ref}) \right],
 \end{aligned} \tag{2.10}$$

onde ϕ_{ref} é a defasagem da frequência de referência. Os sinais expressas em (2.10) são filtrados para remover as componentes com altas frequências¹⁵:

$$\begin{aligned}
 M_x &= M_0 \exp(-t/T_2^*) \left[\cos(\omega_0 t + \phi - \omega_{ref} t - \phi_{ref}) \right], \\
 M_y &= M_0 \exp(-t/T_2^*) \left[-\sin(\omega_0 t + \phi - \omega_{ref} t - \phi_{ref}) \right].
 \end{aligned} \tag{2.11}$$

O sinal resultante é expresso como um número complexo M_+ :

$$M_+ = M_x + iM_y = M_0 \exp(-t/T_2^*) \exp\left\{-i\left[(\omega_0 - \omega_{ref})t + (\phi - \phi_{ref})\right]\right\}. \tag{2.12}$$

A TF da equação (2.12) dá um tipo de linha específico dependendo da diferença de fase $\phi - \phi_{ref}$, como se mostra na figura 2.3. A habilidade de alterar livremente a fase ϕ_{ref} é parte da chave da técnica de ciclagem de fase¹⁵.

Figura 2.3 - Forma da linha do espectro de RMN para diferentes fases relativas da magnetização e do receptor no tempo inicial.

Até agora assumiu-se que os pulsos de RF são aplicados ao longo do eixo x . Se os pulsos forem aplicados, por exemplo, na direção y , se diz que o pulso está defasado 90° com respeito ao eixo x , que é considerada como a direção de aplicação de pulsos com fase 0° . Um pulso na direção y na condição de ressonância faz que a magnetização gire sua posição sobre o plano xz , para localizar-se finalmente sobre o eixo x . Além de pulsos na direção y , também podem se aplicar pulsos nas direções $-x$ e $-y$, nestes casos se diz que os pulsos estão com defasagem de 180° e 270° respectivamente.

Outro experimento muito utilizado em RMN é a sequência spin-eco, mostrada na figura 2.4, onde são aplicados dois pulsos de RF, um pulso $\pi/2$ (90°) e outro pulso π (180°). Na figura 2.4 se apresenta de maneira esquemática o comportamento da componente transversal da magnetização na sequência spin-eco. Imediatamente após a aplicação do pulso $\pi/2$ na direção x , a magnetização transversal inicia um movimento de precessão no mesmo sentido da frequência de Larmor. O pulso π é aplicado depois de um tempo τ da aplicação do pulso $\pi/2$, também na direção x . Durante a aplicação deste último pulso a direção dos spins se inverte com respeito ao eixo x , ou seja, só a componente M_y da magnetização é afetado. Depois de aplicado o pulso π a magnetização continua o movimento de precessão no sentido da frequência de Larmor. No tempo 2τ a componente transversal da magnetização encontra-se sobre o eixo y , onde é observado uma refocalização dos momentos magnéticos dos núcleos. Este sinal é o chamado eco. Para tempos maiores a 2τ , a magnetização transversal diminui até tornar-se zero.

Figura 2.4 - Esquemática da sequência spin-eco. a) Aplicação do pulso $\pi/2$, a magnetização situa-se sobre o eixo y . b) A magnetização transversal inicia o movimento de precessão em torno do eixo z com frequência de Larmor. c) Depois de um tempo τ da aplicação do primeiro pulso aplica-se o pulso π . d) No instante 2τ a magnetização transversal refocaliza, a intensidade do eco tem valor máximo. e) A magnetização transversal torna-se zero.

2.3 Modelo quântico

Um sistema formado por núcleos com momento magnético $\boldsymbol{\mu} = \gamma \hbar \mathbf{I}$, sob a aplicação de um campo magnético constante $\mathbf{B}_0 = B_0 \hat{k}$, apresenta desdobramento dos seus níveis de energia:

$$E = -\hbar \gamma B_0 m, \quad (2.13)$$

onde $m = -I, -I + 1, \dots, I - 1, I$. As transições entre estes níveis de energia são induzidas por um campo magnético que varia no tempo e que, de maneira geral, é dado pela expressão:

$$\mathbf{B}_1 = B_1 [\cos(\omega t) \hat{i} + \sin(\omega t) \hat{j}]. \quad (2.14)$$

Sob estas condições, a hamiltoniana total do sistema é dada por:

$$H = \hbar \omega_0 I_z + \hbar \omega_1 [I_x \cos(\omega t) + I_y \sin(\omega t)], \quad (2.15)$$

utilizando a identidade ²:

$$\exp(-i\theta I_z) I_x \exp(i\theta I_z) = I_x \cos\theta + I_y \sin\theta, \quad (2.16)$$

a hamiltoniana (2.15) pode se reescrever como:

$$H = \hbar \exp(-i\omega t I_z) [\omega_0 I_z + \omega_1 I_x] \exp(i\omega t I_z), \quad (2.17)$$

com isto, a equação de Schrödinger para a hamiltoniana (2.17) é dada por:

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = -\hbar \exp(-i\omega t I_z) [\omega_0 I_z + \omega_1 I_x] \exp(i\omega t I_z) |\psi\rangle, \quad (2.18)$$

definindo:

$$|\psi'\rangle = \exp(i\omega t I_z) |\psi\rangle, \quad (2.19)$$

substituindo esta expressão em (2.18), obtemos:

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi'\rangle = -\hbar [(\omega_0 - \omega) I_z + \omega_1 I_x] |\psi'\rangle. \quad (2.20)$$

Nesta nova equação a dependência temporal da hamiltoniana desaparece. Este resultado pode ser interpretado semi-classicamente como uma transformação para o sistema de coordenadas girante. A solução para equação (2.20) é:

$$|\psi'(t)\rangle = \exp\{-i[(\omega_0 - \omega)I_z + \omega I_x]t\}|\psi'(0)\rangle. \quad (2.21)$$

Na condição de ressonância, $\omega_0 \approx \omega$, a equação (2.21) pode ser reescrita como:

$$|\psi'(t)\rangle = \exp(-i\omega I_x t)|\psi'(0)\rangle, \quad (2.22)$$

nesta equação o efeito do operador $\exp(-i\omega I_x t)$ sobre $|\psi'(0)\rangle$ é a rotação em torno do eixo x .

Num experimento de RMN lidamos com amostras macroscópicas contendo enormes quantidades de spins por unidade de volume ($\sim 10^{23}$). Sob a ação do campo magnético estático os spins distribuem-se estatisticamente nos níveis de energia do sistema. Para incorporar estes sistemas estatísticos na mecânica quântica, faz-se uso do formalismo da matriz densidade ¹³.

2.3.1 Matriz densidade

A informação do estado de um sistema é descrita em mecânica quântica usando probabilidades. A probabilidade de achar o sistema num estado $|\psi_k\rangle$ é representada por p_k , onde a soma das probabilidades satisfazem a conhecida relação $\sum_k p_k = 1$. Um sistema pode se formar por uma mistura estatística de estados $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \dots, |\psi_n\rangle$ com probabilidades $p_1, p_2, \dots, p_n$. Um observável A neste tipo de sistema pode ser escrito como ¹⁶:

$$A = \sum_n a_n P_n, \quad (2.23)$$

onde a_n é o autovalor associado com o projetor P_n , que é dado por:

$$P_n = \sum_{m=1}^{g_n} |\psi_n^m\rangle \langle \psi_n^m|, \quad (2.24)$$

onde g_n é o grau de degenerescência do autovalor a_n .

A probabilidade de uma medida do observável A resultar a_n , se o sistema esta no estado $|\psi_k\rangle$ é ¹⁶:

$$\mathcal{P}_k(a_n) = \langle \psi_k | P_n | \psi_k \rangle, \quad (2.25)$$

portanto a probabilidade de uma medida do observável A resultar em a_n na mistura estatística será:

$$\mathcal{P}(a_n) = \sum_k p_k \mathcal{P}_k(a_n). \quad (2.26)$$

O estado $|\psi_k\rangle$ num instante t , pode se escrever em função de uma base ortogonal $\{|u_i^k\rangle\}$ para esse estado, como:

$$|\psi_k\rangle = \sum_i c_i^k |u_i^k\rangle. \quad (2.27)$$

Substituindo a equação (2.27) na equação (2.25), obtém-se:

$$\mathcal{P}_k(a_n) = \sum_i \sum_j c_i^{k*} c_j^k [P_n]_{ij}, \quad (2.28)$$

onde os $[P_n]_{ij}$ são os elementos de matriz de P_n na base $\{|u_i^k\rangle\}$.

Define-se o operador densidade para um estado puro $|\psi_k\rangle$ como:

$$\rho_k = |\psi_k\rangle\langle\psi_k|. \quad (2.29)$$

Pela forma do operador densidade pode se concluir que é um operador auto-adjunto. Os elementos da matriz densidade na base $\{|u_i^k\rangle\}$ são calculados como:

$$[\rho_k]_{ij} = \langle u_i^k | \rho_k | u_j^k \rangle = \langle u_i^k | \psi_k \rangle \langle \psi_k | u_j^k \rangle = c_i^{k*} c_j^k. \quad (2.30)$$

Substituindo a equação (2.30) em (2.28);

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(a_n) &= \sum_i \sum_j [\rho_k]_{ji} [P_n]_{ij} \\ &= \sum_i \sum_j \langle u_j^k | \rho_k | u_i^k \rangle \langle u_i^k | P_n | u_j^k \rangle \\ &= \sum_j \langle u_j^k | \rho_k P_n | u_j^k \rangle \\ &= \text{Tr}\{\rho_k P_n\}. \end{aligned} \quad (2.31)$$

Substituindo o resultado obtido em (2.31) na equação (2.26), resulta em:

$$\mathcal{P}(a_n) = \sum_k p_k \text{Tr}\{\rho_k P_n\} = \text{Tr}\left\{\sum_k p_k \rho_k P_n\right\}. \quad (2.32)$$

Para a mistura estatística define-se o operador densidade do estado como:

$$\rho = \sum_k p_k \rho_k, \quad (2.33)$$

então, com esta definição em (2.32), tem-se finalmente que:

$$\mathcal{P}(a_n) = \text{Tr}\{\rho P_n\}. \quad (2.34)$$

O valor médio de um observador A na mistura estatística pode ser calculado da expressão:

$$\langle A \rangle = \sum_n a_n \mathcal{P}(a_n), \quad (2.35)$$

substituindo a equação (2.34) em (2.35):

$$\langle A \rangle = \sum_n a_n \text{Tr}\{\rho P_n\} = \text{Tr}\left\{\rho \sum_n a_n P_n\right\}, \quad (2.36)$$

e da equação (2.23), obtém-se finalmente:

$$\langle A \rangle = \text{Tr}\{\rho A\}. \quad (2.37)$$

O que mostra que o valor médio de um operador pode se calcular como o traço do produto do operador densidade com o operador.

A evolução temporal do operador densidade do estado $|\psi_k\rangle$ pode ser obtida mediante:

$$\frac{d\rho_k}{dt} = \frac{d}{dt}(|\psi_k\rangle\langle\psi_k|) = \frac{1}{i\hbar} H |\psi_k\rangle\langle\psi_k| - \frac{1}{i\hbar} |\psi_k\rangle\langle\psi_k| H = \frac{1}{i\hbar} [H\rho_k - \rho_k H] = \frac{1}{i\hbar} [H, \rho_k], \quad (2.38)$$

esta expressão é a chamada de equação de Liouville-von-Neumann¹³. Como estas expressões são lineares, então a evolução temporal do operador densidade da mistura estatística fica:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [H, \rho]. \quad (2.39)$$

A partir do operador evolução:

$$U(t) = \exp(-iHt / \hbar), \quad (2.40)$$

a evolução temporal do operador densidade pode ser escrita como:

$$\rho(t) = U(t)\rho(0)U^\dagger(t), \quad (2.41)$$

esta relação é solução da equação de Liouville-von-Neumann, como pode se comprovar substituindo (2.41) na equação (2.39). Para evoluções sob hamiltonianas distintas em intervalos de tempo diferentes, a evolução temporal do operador densidade se calcula da seguinte forma:

$$\rho(t) = U_n(t_n) \cdots U_2(t_2) \underbrace{U_1(t_1)\rho(0)U_1^\dagger(t_1)}_{\text{evento 1}} \underbrace{U_2^\dagger(t_2) \cdots U_n^\dagger(t_n)}_{\text{evento 2}} \cdots \underbrace{U_n^\dagger(t_n)}_{\text{evento } n\text{-ésimo}}. \quad (2.42)$$

Os elementos da diagonal principal da matriz densidade na base $\{|u_i^k\rangle\}$ são dados pela expressão:

$$[\rho]_{ii} = \sum_k p_k [\rho_k]_{ii} = \sum_k p_k |c_i^k|^2, \quad (2.43)$$

como $|c_i^k|^2$ é a probabilidade do sistema se encontrar no estado $|u_i\rangle$ numa determinada medida, e levando em conta a indeterminação do estado antes da medida, então, $[\rho]_{ii}$ representa a probabilidade média de encontrar o sistema no estado $|u_i\rangle$. Por essa razão os elementos da diagonal principal da matriz densidade ρ_{ii} são denominados população do estado $|u_i\rangle$ ¹⁶. Fazendo cálculos similares para os elementos não-diagonais da matriz densidade se obtém:

$$[\rho]_{ij} = \sum_k p_k c_i^{k*} c_j^k, \quad (2.44)$$

os termos $c_i^{k*}(t)c_j^k(t)$ expressam os efeitos de interferência entre os estados $|u_i\rangle$ e $|u_j\rangle$ que podem surgir quando o estado $|\psi_k\rangle$ for uma sobreposição linear de estados ¹⁶. De acordo com a equação (2.44) os elementos não-diagonais da matriz densidade são a média destes termos cruzados, tomados sobre todos os possíveis estados da mistura estatística sendo denominados de coerências. Se estes elementos forem nulos, serão cancelados quaisquer efeitos de coerência entre os estados $|u_i\rangle$ e $|u_j\rangle$.

2.3.2 Aplicação da matriz densidade em RMN

O operador densidade para um sistema em equilíbrio termodinâmico com um reservatório térmico à temperatura absoluta T é dado por ¹³:

$$\rho_{eq} = \frac{\exp(-H / kT)}{Z}, \quad (2.45)$$

onde H é a hamiltoniana do sistema, k é a constante de Boltzmann, e Z é a função de partição definida por:

$$Z = \sum_m \exp(-E_m / kT), \quad (2.46)$$

onde E_m são as energias dos estados possíveis do sistema de núcleos.

Podem-se calcular os elementos da matriz densidade para uma base ortonormal $\{|u_k\rangle\}$ no sistema como:

$$[\rho]_{ij} = \frac{1}{Z} \langle u_i | \exp(-H / kT) | u_j \rangle = \frac{1}{Z} \exp(-E_j / kT) \langle u_i | u_j \rangle = \frac{1}{Z} \exp(-E_j / kT) \delta_{ij}. \quad (2.47)$$

Pode-se concluir deste último resultado que no equilíbrio termodinâmico as populações dos estados estacionários são funções exponencialmente decrescentes em função da energia, e as coerências entre os estados estacionários são nulas.

Em experimentos de RMN a contribuição dominante para a hamiltoniana dos spins é a interação Zeeman, $H = -\hbar\gamma B_0 I_z = \hbar\omega_0 I_z$. Mesmo na temperatura de 4,2 K (temperatura do hélio líquido) a energia térmica será muitas ordens de grandeza maior do que a energia magnética. Por exemplo, tomando para o momento magnético de um núcleo o valor $\mu = 3,15 \times 10^{-8}$ eV num campo magnético de 10 T, a energia magnética será $E \approx 3,15 \times 10^{-7}$ eV/T, enquanto que a energia térmica a 4,2 K será $kT \approx 3,64 \times 10^{-4}$ eV. Por tanto, $E/kT \approx 10^{-3}$. Consequentemente na maioria das situações pode-se aproximar (2.47) como:

$$\rho_{eq} = \frac{1}{2I+1} \left(\mathbf{1} - \frac{H}{kT} \right) = \frac{1}{2I+1} \left(\mathbf{1} + \frac{\hbar\gamma B_0 I_z}{kT} \right), \quad (2.48)$$

Finalmente, pode se separar esta expressão em dois termos:

$$\rho_{eq} = \left(\frac{1}{2I+1} \right) \mathbf{1} + \left(\frac{1}{2I+1} \right) \frac{\hbar\gamma B_0 I_z}{kT}, \quad (2.49)$$

onde $\mathbf{1}$ é o operador identidade. O primeiro termo na expressão (2.49) é independente do campo magnético aplicado, e pode ser ignorado por que não muda com o tempo. O segundo termo em (2.49) é chamado de operador densidade de desvio¹³, representado por $\Delta\rho$, e que no equilíbrio térmico é escrito como:

$$\Delta\rho_{eq} = \alpha I_z, \quad (2.50)$$

onde $\alpha = \hbar\gamma B_0 I_z / (2I+1)kT$. Em muitos experimentos de RMN se considera que a matriz densidade no equilíbrio térmico é dado por a expressão $\rho \approx I_z$ ¹³.

Como a magnetização do sistema é proporcional ao valor médio do momento angular, então para calcular a evolução temporal da magnetização, basta calcular os valores esperados das componentes do momento angular I_x , I_y e I_z , em função do tempo. Para o valor médio temporal de I_z se tem a relação:

$$\langle I_z(t) \rangle = \text{Tr}\{\rho(t)I_z(t)\} = \text{Tr}\{\exp(-i\omega_0 I_z t) \rho(0) \exp(i\omega_0 I_z t) I_z(t)\}. \quad (2.51)$$

Levando em conta que $\text{Tr}\{AB\} = \text{Tr}\{BA\}$, e que o sistema encontra-se inicialmente no equilíbrio térmico, $\rho(0) \approx I_z$, então em (2.51):

$$\langle I_z(t) \rangle = \text{Tr}\{I_z(t)\rho(0)\} = \langle I_z(0) \rangle, \quad (2.52)$$

pode-se concluir que o valor médio da componente I_z do momento angular é independente do tempo numa rotação em torno da direção z .

Para obter os valores esperados das outras componentes do momento angular, calculam-se os valores de $\langle I_+(t) \rangle$ e $\langle I_-(t) \rangle$. Para $\langle I_+(t) \rangle$, tem-se:

$$\begin{aligned} \langle I_+(t) \rangle &= \text{Tr}\{I_+(t)\rho(t)\} \\ &= \text{Tr}\{I_+(t)\exp(-i\omega_0 I_z t) \rho(0) \exp(i\omega_0 I_z t)\} \\ &= \text{Tr}\{\exp(i\omega_0 I_z t) I_+(t) \exp(-i\omega_0 I_z t) \rho(0)\}, \end{aligned} \quad (2.53)$$

substituindo a expressão a seguir ²:

$$\exp(i\omega_0 I_z t) I_+(t) \exp(-i\omega_0 I_z t) = I_+ \exp(i\omega_0 t), \quad (2.54)$$

na equação (2.53), obtém-se:

$$\langle I_+(t) \rangle = \text{Tr}\{I_+ \exp(i\omega_0 t) \rho(0)\} = \exp(i\omega_0 t) \langle I_+(0) \rangle. \quad (2.55)$$

Fazendo cálculos similares se obtém o valor médio de I_- :

$$\langle I_-(t) \rangle = \exp(-i\omega_0 t) \langle I_-(0) \rangle. \quad (2.56)$$

Das equações (2.55) e (2.56), finalmente se obtém:

$$\begin{aligned} \langle I_x(t) \rangle &= \langle I_x(0) \rangle \cos(\omega_0 t) - \langle I_y(0) \rangle \sin(\omega_0 t), \\ \langle I_y(t) \rangle &= \langle I_x(0) \rangle \sin(\omega_0 t) + \langle I_y(0) \rangle \cos(\omega_0 t). \end{aligned} \quad (2.57)$$

As variações temporais dos valores médios das componentes no plano xy do momento angular correspondem a rotações em torno do campo magnético aplicado na direção z , ou seja, a componente transversal da magnetização executa um movimento de precessão com frequência angular ω_0 em torno de z . O mesmo resultado foi obtido resolvendo este mesmo problema utilizando-se o modelo vetorial.

Pode-se eliminar o movimento de precessão com a mudança para o sistema de referência girante, $x'y'z'$, que gira em torno do eixo z com frequência angular $\omega_0 \approx \omega$. O operador densidade neste novo sistema pode ser escrito como ²:

$$\begin{aligned} \rho'(t) &= \exp(i\omega I_z t) \rho(t) \exp(-i\omega I_z t) \\ &= \exp(i\omega I_z t) \left[\exp(-i\omega_0 I_z t) \rho(0) \exp(i\omega_0 I_z t) \right] \exp(-i\omega I_z t) \\ &= \exp \left[i(\omega - \omega_0) I_z t \right] \rho(0) \exp \left[-i(\omega - \omega_0) I_z t \right] \\ &= \rho(0). \end{aligned} \quad (2.58)$$

Pode-se usar o sistema referencial girante para analisar todas as outras interações dos spins nucleares com campos magnéticos e elétricos. Por exemplo, para um campo de RF no sistema girante $\mathbf{B}_1 = B_1 \hat{i}'$, a hamiltoniana se escreve:

$$H' = -\gamma \hbar B_1 I_{x'}. \quad (2.59)$$

A matriz densidade na presença do campo $\mathbf{B}_1$ no sistema de referência girante e utilizando-se o operador evolução, escreve-se:

$$\rho'(t) = \exp(-i\gamma B_1 I_x t) \rho'(0) \exp(i\gamma B_1 I_x t), \quad (2.60)$$

e como $\rho'(0) = \rho(0) = I_z$, e $I_z = I_{z'}$, então a matriz densidade no sistema girante fica:

$$\rho'(t) = \exp(-i\gamma B_1 I_x t) I_z \exp(i\gamma B_1 I_x t). \quad (2.61)$$

Se o pulso fora aplicado durante um tempo $t = t_p$, de modo que $\gamma B_1 t_p = \pi/2$, tem-se:

$$\rho'(t) = \exp(-i\pi I_x / 2) I_z \exp(i\pi I_x / 2) = I_z \cos\left(\frac{\pi}{2}\right) + I_y \sin\left(\frac{\pi}{2}\right) = I_y \quad (2.62)$$

O resultado obtido na equação (2.62) no sistema girante é equivalente ao de se executar rotações em torno dos eixos de coordenadas neste sistema.

Logo após do pulso $\pi/2$, o operador I_y evoluirá sob a ação do campo magnético estacionário $\mathbf{B}_0$. A evolução da matriz densidade será:

$$\rho(t) = \exp(-i\omega_0 I_z t) I_y \exp(i\omega_0 I_z t) = I_y \cos(\omega_0 t) - I_x \sin(\omega_0 t). \quad (2.63)$$

Pode-se escrever a magnetização transversal como:

$$\langle M_{xy}(t) \rangle = \langle M_y \rangle \cos(\omega_0 t) - \langle M_x \rangle \sin(\omega_0 t), \quad (2.64)$$

a precessão desta magnetização transversal resulta na geração do FID.

3 Interações hiperfinas

As interações hiperfinas nucleares são aquelas que envolvem multipolos nucleares elétricos e/ou magnéticos, que interatuam com os campos elétricos e magnéticos gerados por fontes externas ao núcleo. As duas principais contribuições das interações hiperfinas para o espectro hiperfino (espectro resultante das interações hiperfinas) são a quadrupolar elétrica e a dipolar magnética. A primeira, deve-se à interação entre o momento quadrupolar elétrico nuclear e os gradientes de campo elétrico, EFG (do inglês *Electric Field Gradient*), gerado pelos elétrons ao redor do núcleo. E a segunda, à interação do momento de dipolo magnético nuclear com o campo magnético externo. A seguir detalharemos as mais importantes interações hiperfinas nucleares.

3.1 Interação quadrupolar elétrica

Classicamente a energia de interação, W , entre uma distribuição de cargas por volume, $\rho(\mathbf{r})$, com um potencial elétrico devido a fontes externas, $V(\mathbf{r})$, é dada pela equação:

$$W = \int \rho(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d^3r. \quad (3.1)$$

Fazendo a expansão do potencial elétrico, $V(\mathbf{r})$, numa série de Taylor em torno da origem no sistema de coordenadas do laboratório xyz , obtém-se:

$$V(\mathbf{r}) = V(0) + \sum_i x_i \left. \frac{\partial V}{\partial x_i} \right|_{x_i=0} + \frac{1}{2!} \sum_i \sum_j x_i x_j \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{x_i=0} + \dots, \quad (3.2)$$

onde os sub-índices $i, j = 1, 2, 3$ representam as componentes do vetor posição, $\mathbf{r}$, no sistema de referência do laboratório xyz .

Define-se V_i e V_{ij} como

$$V_i = \left. \frac{\partial V}{\partial x_i} \right|_{x_i=0}, \quad V_{ij} = \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{x_i=0} = -\frac{\partial E_j}{\partial x_i}, \quad (3.3)$$

onde os E_j são as componentes do campo elétrico gerado pelas fontes externas, e os V_{ij} são gradientes deste campo elétrico. Substituindo as expressões (3.3) e (3.2) na equação (3.1), obtemos:

$$W = V(0) \int \rho(\mathbf{r}) dv + \sum_i V_i \int x_i \rho(\mathbf{r}) dv + \frac{1}{2!} \sum_i \sum_j V_{ij} \int x_i x_j \rho(\mathbf{r}) dv + \dots \quad (3.4)$$

O primeiro termo do lado direito na equação (3.4) representa o núcleo como se possuísse carga pontual. O segundo termo em (3.4) envolve o momento dipolar elétrico do núcleo. Escolher-se que o centro de massa e a carga do núcleo estão na origem de coordenadas, o termo dipolar elétrico é zero². O terceiro termo à direita da igualdade na equação (3.4) é o momento quadrupolar elétrico.

É conveniente definir Q_{ij} como:

$$Q_{ij} = \int (3x_i x_j - \delta_{ij} r^2) \rho(\mathbf{r}) dv. \quad (3.5)$$

Em função deste Q_{ij} o termo quadrupolar na equação (3.4) reescreve-se:

$$W_Q = \frac{1}{6} \sum_i \sum_j \left[V_{ij} Q_{ij} + V_{ij} \delta_{ij} \int r^2 \rho(\mathbf{r}) d^3 r \right]. \quad (3.6)$$

Em princípio sempre é possível obter um sistema de referência onde as componentes do gradiente de campo elétrico sejam $V_{ij} = 0$ para $i \neq j$. Neste sistema de coordenadas o potencial elétrico satisfaz a equação de Laplace: $\nabla^2 V(\mathbf{r}) = 0$, e que calculada na origem de coordenadas fornece $V_{11} + V_{22} + V_{33} = 0$ ². O sistema de referência que satisfaz estas condições é conhecido como sistema de eixos principais PAS (nas siglas do inglês *principal axis system*), XYZ. Se o sistema de referência utilizado obedece estas condições, o segundo termo da equação (3.6) é zero, então:

$$W_Q = \frac{1}{6} \sum_{i,j} V_{ij} Q_{ij}. \quad (3.7)$$

Para se obter a expressão do momento quadrupolar elétrico, se substitui a distribuição de cargas $\rho(\mathbf{r})$ pelo operador $\rho^{op}(\mathbf{r})$, dado por²:

$$\rho^{op}(\mathbf{r}) = \sum_k q_k \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k), \quad (3.8)$$

como esta soma é sobre partículas nucleares e todas as cargas são prótons, então a equação (3.8) fica:

$$\rho^{op}(\mathbf{r}) = e \sum_k \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k). \quad (3.9)$$

Substituindo a equação (3.9) na equação (3.5) se obtém o operador quadrupolar:

$$Q_{ij}^{op} = \int (3x_i x_j - \delta_{ij} r^2) \rho^{op}(\mathbf{r}) d^3 r = e \sum_k (3x_{ik} x_{jk} - \delta_{ij} r_k^2). \quad (3.10)$$

Utilizando-se este operador a hamiltoniana da interação quadrupolar (3.7) resulta em a hamiltoniana:

$$H_Q = \frac{1}{6} \sum_{i,j} V_{ij} Q_{ij}^{op}. \quad (3.11)$$

Pode-se escrever esta hamiltoniana de maneira mais simples, como função dos operadores de momento angular nuclear utilizando o teorema de Wigner-Eckart ², nos elementos da matriz do operador quadrupolar Q_{ij}^{op} como:

$$\langle I m \zeta | Q_{ij}^{op} | I m' \zeta' \rangle = \frac{eQ}{I(2I-1)} \left\langle I m \zeta \left| \frac{3}{2} (I_i I_j + I_j I_i) - \delta_{ij} I^2 \right| I m' \zeta' \right\rangle, \quad (3.12)$$

onde I é o spin nuclear, ζ , ζ' , m e m' são números quânticos usados para especificar o estado do sistema, e Q é o momento quadrupolar dado pela expressão:

$$Q = \left\langle I m \zeta \left| e \sum_k (3x_{ik}x_{jk} - r_k^2) \right| I m \zeta \right\rangle. \quad (3.13)$$

Substituindo Q_{ij}^{op} em função dos operadores de momento angular, dados pela equação (3.12), na hamiltoniana quadrupolar dada por (3.11), obtém-se:

$$H_Q = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \sum_{i,j} V_{ij} \left[\frac{3}{2} (I_i I_j + I_j I_i) - \delta_{ij} I^2 \right]. \quad (3.14)$$

No PAS a equação (3.14) escreve-se:

$$H = \frac{eQ}{6I(2I-1)} [V_{xx}(3I_x^2 - I^2) + V_{yy}(3I_y^2 - I^2) + V_{zz}(3I_z^2 - I^2)]. \quad (3.15)$$

Utilizando a condição que $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$, a equação (3.15) torna-se:

$$H = \frac{eQ}{4I(2I-1)} [V_{zz}(3I_z^2 - I^2) + (V_{xx} - V_{yy})(I_x^2 - I_y^2)], \quad (3.16)$$

ou:

$$H = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I^2 + \eta(3I_x^2 - I_y^2)] \quad (3.17)$$

com:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}, \quad (3.18)$$

onde η é o chamado parâmetro de assimetria. No caso de simetria axial $V_{xx} = V_{yy}$, então $\eta = 0$.

3.2 Interações magnéticas

A energia de interação do momento dipolar magnético nuclear, $\boldsymbol{\mu}_I$, com o campo magnético devido aos elétrons da vizinhança do núcleo, $\mathbf{B}_e$, é dada pela expressão:

$$W_m = -\boldsymbol{\mu}_I \cdot \mathbf{B}_e. \quad (3.19)$$

Lembrando que o momento dipolar magnético nuclear e o spin do núcleo, $\mathbf{I}$, estão relacionados mediante a equação $\boldsymbol{\mu}_I = \gamma \hbar \mathbf{I}$, onde γ é o fator giromagnético nuclear. As diferentes contribuições para o campo magnético $\mathbf{B}_e$ são devidas: ao momento orbital dos elétrons, a distribuição de spin dos elétrons fora dos núcleos e a densidade de spin de elétrons s na região do núcleo¹. Uma distribuição de correntes $\mathbf{J}(\mathbf{r})$ gera num ponto P , a uma distância $\mathbf{r}$ (vide figura 3.1), um potencial vetor dado por:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_o}{4\pi} \int_V \frac{\mathbf{J}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r', \quad (3.20)$$

Figura 3.1 - Densidade de corrente $J(r')$ no ponto r' na região da distribuição de cargas, dando origem a um potencial no ponto P fora da distribuição de cargas.

onde μ_o é a permeabilidade magnética no vácuo. Dado um campo magnético $\mathbf{B}$ no ponto P , pode-se determinar o potencial vetor através da seguinte igualdade:

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}). \quad (3.21)$$

Para distribuições de correntes de dimensões pequenas comparadas com $|\mathbf{r}|$, pode-se expandir a parte radial na equação (3.20):

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \frac{1}{|\mathbf{r}|} + \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}'}{|\mathbf{r}|^3} + \dots, \quad (3.22)$$

assim, a i -ésima componente de $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ pode se escrever:

$$A_i(\mathbf{r}) = \frac{\mu_o}{4\pi|\mathbf{r}|} \left[\int_V J_i(\mathbf{r}') d^3r' + \frac{\mathbf{r}}{|\mathbf{r}|^2} \cdot \int_V \mathbf{r}' J_i(\mathbf{r}') d^3r' + \dots \right]. \quad (3.23)$$

Como a distribuição de correntes, $\mathbf{J}(\mathbf{r})$, é limitada no espaço e possui divergente zero, então, para a primeira integral na equação (3.23): $\int_V J_i(\mathbf{r}') d^3r' = 0$ ¹. Para reduzir a segunda integral, escreve-se o produto escalar como uma somatória das componentes de $\mathbf{r}$ no sistema de referência xyz , assim¹:

$$\mathbf{r} \cdot \int_V \mathbf{r}' J_i(\mathbf{r}') d^3 r' = \sum_j x_j \int_V x_j' J_i(\mathbf{r}') d^3 r' = -\frac{1}{2} \sum_j x_j \int_V (x_i' J_i(\mathbf{r}') - x_j' J_i(\mathbf{r}')) d^3 r', \quad (3.24)$$

utilizando-se o fato de que ¹:

$$\int_V (x_i' J_j + x_j' J_i) d^3 r' = 0, \quad (3.25)$$

Finalmente:

$$\mathbf{r} \cdot \int_V \mathbf{r}' J_i(\mathbf{r}') d^3 r' = -\frac{1}{2} \left[\mathbf{r} \times \int_V (\mathbf{r}' \times \mathbf{J}(\mathbf{r}')) d^3 r' \right]_i. \quad (3.26)$$

Define-se o momento magnético associado à densidade de corrente $\mathbf{J}(\mathbf{r})$ como:

$$\mathbf{m} = \frac{1}{2} \int_V (\mathbf{r}' \times \mathbf{J}(\mathbf{r}')) d^3 r', \quad (3.27)$$

a equação (3.23) pode se reescrever como:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_o}{4\pi} \frac{\mathbf{m} \times \mathbf{r}}{|\mathbf{r}|^3}. \quad (3.28)$$

A equação (3.28) representa o potencial vetor num ponto P , longe do centro do sistema de referência (vide figura 3.1) devido a um dipolo magnético na origem. O campo magnético $\mathbf{B}$ associado com este potencial vetor $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ pode ser calculado a partir da equação (3.21):

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_o}{4\pi |\mathbf{r}|^5} [3(\mathbf{r} \cdot \mathbf{m})\mathbf{r} - r^2 \mathbf{m}]. \quad (3.29)$$

A equação (3.29) mostra que o campo magnético longe da distribuição arbitrária de correntes é idêntico ao campo magnético obtido para um dipolo magnético.

3.2.1 Contribuições para o campo magnético hiperfino nos íons livres

Num íon livre, os elétrons das camadas incompletas fornecem um campo magnético que interagirá com o momento magnético nuclear e com camadas fechadas no átomo. A principal contribuição ao campo magnético hiperfino num íon livre provém do momento orbital dos elétrons das camadas incompletas¹⁷. A energia de interação do potencial vetor $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ na distância $\mathbf{r}$, produzido por o momento dipolar nuclear $\boldsymbol{\mu}_I$, com uma densidade de corrente $\mathbf{J}_e(\mathbf{r})$, gerado por um elétron da camada incompleta é:

$$W_I = -\int_V \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{J}_e(\mathbf{r}) d^3r. \quad (3.30)$$

Nesta equação o potencial vetor é dado pela equação (3.28), então:

$$W_I = -\frac{\mu_o}{4\pi} \int_V \frac{(\boldsymbol{\mu}_I \times \mathbf{r}) \cdot \mathbf{J}_e(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}|^3} d^3r = -\frac{\mu_o}{4\pi} \int_V \frac{(\mathbf{r} \times \mathbf{J}_e(\mathbf{r})) \cdot \boldsymbol{\mu}_I}{|\mathbf{r}|^3} d^3r. \quad (3.31)$$

Usando $\mathbf{J}_e(\mathbf{r}) d^3r = \mathbf{v} dq$, onde $\mathbf{v}$ é a velocidade do elétron, e dq um elemento de carga, a energia de interação (3.31) fica:

$$W_I = -\frac{\mu_o}{4\pi} \boldsymbol{\mu}_I \cdot \int_V \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{v}}{|\mathbf{r}|^3} dq. \quad (3.32)$$

O momento orbital angular, $\mathbf{l}$, do elétron é dado por:

$$\hbar \mathbf{l} = m_e \mathbf{r} \times \mathbf{v}, \quad (3.33)$$

e

$$\int |\mathbf{r}|^{-3} dq = -e \langle r_I^{-3} \rangle, \quad (3.34)$$

em que $\langle r_l^{-3} \rangle$ é o valor médio sobre as coordenadas do elétron com momento angular $\mathbf{l}$. A equação (3.32) fica:

$$W_l = \frac{\mu_o}{4\pi} 2\mu_B (\boldsymbol{\mu}_l \cdot \mathbf{l}) \langle r_l^{-3} \rangle, \quad (3.35)$$

onde $\mu_B = e\hbar/2m_e$, é o magnéton de Bohr. Como $W_l = -\boldsymbol{\mu}_l \cdot \mathbf{B}_l$, na equação (3.35) pode se calcular o campo magnético produzido pelo momento angular do elétron:

$$\mathbf{B}_l = -2\mu_B \frac{\mu_o}{4\pi} \langle r_l^{-3} \rangle \mathbf{l}. \quad (3.36)$$

Somando-se sobre todos os N elétrons da camada incompleta:

$$\mathbf{B}_L = \sum_{i=1}^N \mathbf{B}_{li} = -2\mu_B \frac{\mu_o}{4\pi} \sum_{i=1}^N \langle r_l^{-3} \rangle_i \mathbf{l}_i, \quad (3.37)$$

e supondo que todos os elétrons da camada incompleta possuem o mesmo valor médio de $\langle r^{-3} \rangle$, obtém-se finalmente:

$$\mathbf{B}_L = -2\mu_B \frac{\mu_o}{4\pi} \langle r^{-3} \rangle \mathbf{L}, \quad (3.38)$$

onde $\mathbf{L}$ é o momento angular total da camada incompleta. Esta contribuição para o campo magnético hiperfino pode chegar a centenas de teslas em algumas terras raras pesadas ¹⁷.

A interação entre os spins dos elétrons das camadas iônicas e o momento magnético nuclear tem outra contribuição sobre o campo magnético hiperfino. Destas contribuições, a mais simples é a chamada contribuição de campo dipolar, que é dada por ¹⁷:

$$\mathbf{B}_d = \frac{\mu_o}{4\pi} 2\mu_B \langle r^{-3} \rangle \xi \frac{L(L+1)(\mathbf{S} \cdot \mathbf{J}) - 3(\mathbf{L} \cdot \mathbf{J})(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S})}{J(J+1)} \mathbf{J}, \quad (3.39)$$

onde $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ é o momento total da camada iônica, $\mathbf{L}$ e $\mathbf{S}$ são os momentos orbital e de spin da camada iônica, e ξ é dado por:

$$\xi = \frac{2l+1-4S}{S(2l-1)(2l+3)(2L-1)}, \quad (3.40)$$

em que l é o momento angular de um único elétron na camada. A contribuição de campo dipolar normalmente é pequena em comparação com outras contribuições para o campo magnético hiperfino¹⁷.

Outra contribuição para o campo magnético hiperfino é o campo de contato de Fermi, produzido pelos elétrons da camada S no núcleo (e os elétrons $p_{1/2}$ nos átomos pesados). Para uma camada de simetria esférica que possui magnetização interna uniforme $\mathbf{M}(0)$, pode-se calcular o campo magnético com a expressão¹:

$$\mathbf{B}_c = \frac{\mu_o}{4\pi} \frac{8\pi}{3} \mathbf{M}(0). \quad (3.41)$$

A magnetização uniforme é dada por $\mathbf{M}(0) = -g\mu_B\rho(0)\mathbf{s}$ ¹, onde g é o fator giromagnético, $\rho(0)$ a densidade eletrônica na origem de coordenadas, e $\mathbf{s}$ é o spin de um elétron. Se $|\Psi(0)|^2$ é a probabilidade de encontrar um elétron na origem, então a equação (3.41) pode ser reescrita como:

$$\mathbf{B}_c = -\frac{\mu_o}{4\pi} \frac{8\pi}{3} g\mu_B |\Psi(0)|^2 \mathbf{s}. \quad (3.42)$$

A interação de troca entre camadas atômicas S cheias e camadas incompletas, leva a um desequilíbrio na densidade eletrônica do sítio do núcleo, criando a contribuição chamada de polarização do caroço (do inglês *core polarization*)¹. Esta contribuição é uma diferença entre os termos de contato para os elétrons *up* e os elétrons *down* da seguinte forma:

$$\mathbf{B}_{cp} = -\frac{\mu_o}{4\pi} \frac{8\pi}{3} g\mu_B \left(|\Psi_{\uparrow}(0)|^2 - |\Psi_{\downarrow}(0)|^2 \right) \mathbf{s}. \quad (3.43)$$

Este termo é dominante no campo hiperfino em íons terras-raras de estado s , como o Gd^{3+} , e nos metais de transição d . No íon Gd^{3+} livre, o campo de polarização do caroço possui o valor aproximado de 21 T ¹⁷.

O campo magnético hiperfino num íon livre é composto principalmente pela soma das contribuições do momento orbital $\mathbf{B}_L$, do campo dipolar $\mathbf{B}_d$, do campo do contato de Fermi $\mathbf{B}_c$, e do campo de polarização do caroço $\mathbf{B}_{cp}$.

3.3 Interações hiperfinas nos sólidos

Um sólido é formado por um número imenso de íons (tipicamente da ordem de 10^{23} íons por centímetro cúbico). O momento magnético médio de um número enorme de íons pode ser calculado como:

$$\langle \boldsymbol{\mu} \rangle = g \mu_B \frac{\sum_m m e^{-E_m/k_B T}}{Z}, \quad (3.44)$$

onde g é o fator de Landé, Z é a função de partição, E_m representa as auto-energias magnéticas do íon no sólido ¹⁷, e a magnetização do material é proporcional ao valor médio $\langle \boldsymbol{\mu} \rangle$. Num íon livre a existência de $\boldsymbol{\mu}$ depende da existência de camadas eletrônicas incompletas. No caso de um sólido, $\boldsymbol{\mu}$ pode ser zero para os íons, mas $\langle \boldsymbol{\mu} \rangle$ pode não ser nulo. Por exemplo, num metal não magnético $\boldsymbol{\mu}$ é zero, mas existe uma banda de condução que pode ser polarizada por um campo magnético externo, o que permitirá a aparição de uma magnetização média $\langle \boldsymbol{\mu} \rangle$.

3.3.1 Contribuições para o campo magnético hiperfino em metais não magnéticos

Em metais não magnéticos, os íons não possuem momento magnético. Então, a observação do espectro hiperfino demanda a aplicação de um campo magnético externo, que por sua vez polariza a banda de condução, gerando uma contribuição adicional para o campo magnético hiperfino. A aplicação do campo externo, $\mathbf{B}_{ex}$, origina uma magnetização, $\mathbf{M}'(0)$, e esta por sua vez um campo magnético adicional, $\Delta\mathbf{B}$, ao campo magnético hiperfino dado por ¹:

$$\Delta\mathbf{B} = \frac{\mu_o}{4\pi} \frac{8\pi}{3} \mathbf{M}'(0). \quad (3.45)$$

A magnetização, $\mathbf{M}'(0)$ é dada pela expressão ¹:

$$\mathbf{M}'(0) = \left\langle |\Psi(0)|^2 \right\rangle_F \chi_p \mathbf{B}_{ex} \quad (3.46)$$

onde χ_p é a suscetibilidade de Pauli, $\left\langle |\Psi(0)|^2 \right\rangle_F$ é a amplitude da função de onda do elétron na origem e $\langle \dots \rangle_F$ indica uma média sobre todos os estados eletrônicos no nível de Fermi.

A equação (3.45) pode ser reescrita como:

$$\Delta\mathbf{B} = K \mathbf{B}_{ex}, \quad (3.47)$$

onde:

$$K = \frac{\mu_o}{4\pi} \frac{8\pi}{3} \left\langle |\Psi(0)|^2 \right\rangle_F \chi_p, \quad (3.48)$$

é o chamado deslocamento de *Knight*.

3.3.2 Contribuições para o campo magnético hiperfino em metais magnéticos

Em um metal magnético a presença de ordenamento magnético espontâneo dá origem a situações que se refletem no campo magnético hiperfino ¹⁷. É útil diferenciar duas situações de interesse: (i) O caso dos metais puros, (ii) o caso das misturas metálicas em que dois ou mais metais formam ligas intermetálicas.

No primeiro caso, o campo hiperfino pode ser normalmente escrito como a contribuição de três termos ¹⁷:

$$\mathbf{B}_{hf} = \mathbf{B}_p + \mathbf{B}_t + \mathbf{B}_d, \quad (3.49)$$

onde $\mathbf{B}_p$ é o campo produzido pelos elétrons do próprio íon (íon pai), $\mathbf{B}_t$ é o campo transferido devido aos íons magnéticos que circundam o íon pai, e $\mathbf{B}_d$ é o campo dipolar. Todos esses termos são proporcionais ao valor médio do momento magnético do íon, $\langle \mu \rangle$, mas possuem origens físicas e magnéticas distintas. Se $\langle \mu \rangle \neq 0$, $\mathbf{B}_p$ é sempre a contribuição dominante ¹⁷.

Nos metais de transição esta contribuição pode atingir algumas dezenas de teslas, e nas terras raras com momento orbital não nulo pode chegar a várias centenas de teslas ¹⁷. O termo $\mathbf{B}_d$ é aproximadamente dado por:

$$\mathbf{B}_d \approx z \frac{\mu_o}{4\pi} \frac{\langle \mu \rangle}{r^3}, \quad (3.50)$$

onde z é o número de primeiros vizinhos do íon pai, e r a ordem do parâmetro de rede.

O campo $\mathbf{B}_t$ aparece devido à polarização da banda de condução pelos momentos magnéticos localizados, também depende de $\langle \mu \rangle$ e da simetria local e do número de vizinhos ¹⁷.

Nas ligas metálicas, o campo magnético hiperfino dependerá das concentrações relativas dos metais constituintes ¹⁷. Um composto particularmente ilustrativo é o GdAl_2 . O íon Gd^{3+} possui 7 elétrons na camada 4f, e portanto, sua contribuição para o campo hiperfino é nula ¹⁷. Além disso, existem dois isótopos importantes do Gd para fins de interações hiperfinas: o ^{155}Gd

($I = 3/2$) e o ^{157}Gd ($I = 3/2$). Todos os outros isótopos estáveis Gd possuem spin zero. Adicionalmente, o ^{27}Al possui spin $I = 5/2$ ¹⁷. Isto quer dizer que no GdAl_2 temos a oportunidade de estudar as interações hiperfinas em dois sítios distintos utilizando três isótopos.

3.3.3 Contribuição quadrupolar elétrica nos metais

Numa rede metálica as cargas extra-iônicas da rede dão e os elétrons de condução dão sua própria contribuição para o gradiente de campo elétrico no núcleo¹⁷. Costuma-se escrever estas contribuições, V'_{zz} , como¹⁷:

$$V'_{zz} = (1 - \gamma_\infty)V_{zz}^{lat} + (1 - R)V_{zz}^c, \quad (3.51)$$

onde V_{zz}^{lat} é a contribuição da rede, V_{zz}^c é a contribuição dos elétrons de condução, γ_∞ é o chamado de fator de anti-blindagem de Sternheimer e R é um fator de correção¹⁷. O fator γ_∞ varia entre -10 e -100 , para terras raras ~ -75 ¹.

3.4 Hamiltoniana hiperfina

A hamiltoniana hiperfina será igual à soma da parte magnética, H_m , e da parte elétrica, H_Q , incluindo as contribuições internas e externas ao íon pai. De maneira geral a direção de simetria magnética, xyz (direção de fácil magnetização), não coincide com a direção dos eixos de simetria do gradiente de campo elétrico, XYZ . Neste caso, a hamiltoniana hiperfina total se escreve como:

$$H = -\gamma\hbar B_{hf} I_z + \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I^2 + \eta(3I_x^2 - I_y^2)], \quad (3.52)$$

onde B_{hf} e V_{ZZ} incluem todas as contribuições ao campo hiperfino.

Na maioria dos experimentos de RMN a interação quadrupolar pode ser considerada como perturbação da interação Zeeman ². Para calcular a forma da hamiltoniana quadrupolar sob esta condição, primeiramente, é conveniente representar a interação quadrupolar em coordenadas esféricas, como um tensor irredutível de segunda ordem ¹⁸, como:

$$H_Q = \frac{eQ}{4I(2I-1)} \sum_{q=-2}^2 (-1)^q V^{(2,-q)} T^{(2,q)}. \quad (3.53)$$

As componentes dos tensores $\vec{V}$ e $\vec{T}$ no sistema de coordenadas cartesiano xyz , estão relacionadas com as componentes do tensor no sistema de coordenadas esféricas como ¹⁸:

$$\begin{aligned} V^{(2,0)} &= V_0 = \sqrt{\frac{3}{2}} V_{zz}, \\ V^{(2,1)} &= V_1 = -V_{zz} - iV_{yz}, \\ V^{(2,-1)} &= V_{-1} = V_{xz} - iV_{yz}, \\ V^{(2,2)} &= V_2 = \frac{1}{2}(V_{xx} - V_{yy}) + iV_{xy}, \\ V^{(2,-2)} &= V_{-2} = \frac{1}{2}(V_{xx} - V_{yy}) - iV_{xy}, \end{aligned} \quad (3.54)$$

e

$$\begin{aligned} T^{(2,0)} &= \sqrt{\frac{2}{3}} V_{zz} [3I_z^2 - I(I+1)], \\ T^{(2,1)} &= -I_z I_+ - I_+ I_z, \\ T^{(2,-1)} &= I_z I_- + I_- I_z, \\ T^{(2,2)} &= I_+ I_+, \\ T^{(2,-2)} &= I_- I_-, \end{aligned} \quad (3.55)$$

com $I_+ = I_x + iI_y$ e $I_- = I_x - iI_y$. Usando estas relações a hamiltoniana quadrupolar no sistema de coordenadas cartesiano xyz se escreve:

$$H_Q = \frac{eQ}{4I(2I-1)} \left\{ \frac{\sqrt{6}}{3} [3I_z^2 - I(I+1)] V_0 + (I_z I_+ + I_+ I_z) V_{-1} - (I_z I_- + I_- I_z) V_1 + I_+^2 V_{-2} + I_-^2 V_2 \right\}. \quad (3.56)$$

Antes de resolver a hamiltoniana quadrupolar como uma pequena perturbação da hamiltoniana Zeeman, é conveniente expressa-la no sistema girante de coordenadas como:

$$\begin{aligned} H_Q' &= \exp(-i\omega_0 I_z t) H_Q \exp(i\omega_0 I_z t) \\ &= \frac{eQ}{4I(2I-1)} \left\{ \frac{\sqrt{6}}{3} [3I_z^2 - I(I+1)] V_0 + I_+ (2I_z + 1) V_{-1} \exp(-i\omega_0 t) \right. \\ &\quad \left. - I_- (2I_z - 1) V_1 \exp(i\omega_0 t) + I_+^2 V_{-2} \exp(-i2\omega_0 t) + I_-^2 V_2 \exp(i2\omega_0 t) \right\}. \end{aligned} \quad (3.57)$$

Na equação (3.57), só o primeiro termo entre chaves permanece independente do tempo. Como a aplicação dos pulsos de RF ocorre para tempos curtos (da ordem de microssegundos), pode se considerar as interações internas independentes do tempo durante estes períodos¹⁸. A fim de se tornar toda a interação quadrupolar independente do tempo calcula-se a média sobre o período de Larmor $2\pi/\omega_0$ no primeiro ordem¹⁸, usando-se a expansão de Magnus²:

$$\langle H_Q(t) \rangle = \frac{\omega_0}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega_0} dt H_Q(t) - \frac{i\omega_0}{4\pi} \int_0^{2\pi/\omega_0} dt [H_Q(t), H_Q(t')] = H_Q^{[0]} + H_Q^{[1]}, \quad (3.58)$$

onde:

$$H_Q^{[0]} = \frac{eQ}{4I(2I-1)} \frac{\sqrt{6}}{3} [3I_z^2 - I(I+1)] V_0, \quad (3.59)$$

e

$$\begin{aligned} H_Q^{[1]} &= -\frac{1}{\omega_0} \left[\frac{eQ}{4I(2I-1)} \right]^2 \left\{ \sqrt{6} V_0 V_{-1} I_+ (2I_z + 1)^2 - \sqrt{6} V_0 V_1 I_- (2I_z + 1)^2 + 2\sqrt{6} V_0 V_{-2} I_+^2 (I_z + 1) \right. \\ &\quad \left. + 2\sqrt{6} V_0 V_2 I_-^2 (I_z - 1) + 2V_{-1} V_1 I_z [4I(I+1) - 8I_z^2 - 1] + 2V_{-2} V_2 I_z [4I(I+1) - 2I_z^2 - 1] \right\}, \end{aligned} \quad (3.60)$$

onde $\mathbf{1}$ representa o operador unitário.

Usualmente são só considerados os dois últimos termos de $H_Q^{[1]}$ que comutam com I_z ¹⁹. Com esta simplificação $H_Q^{[0]}$ e $H_Q^{[1]}$ são equivalentes aos termos de primeira e segunda ordem que são obtidas com teoria de perturbação ¹⁸:

$$H_Q^{(1)} = \frac{eQ}{4I(2I-1)} \frac{\sqrt{6}}{3} V_0 [3I_z^2 - I(I+1)\mathbf{1}], \quad (3.61)$$

$$H_Q^{(2)} = -\frac{1}{\omega_0} \left[\frac{eQ}{4I(2I-1)} \right]^2 \left\{ 2V_{-1}V_1I_z [4I(I+1) - 8I_z^2 - 1] + 2V_{-2}V_2I_z [4I(I+1) - 2I_z^2 - 1] \right\}. \quad (3.62)$$

As equações (3.61) e (3.62) foram derivadas no sistema girante de coordenadas, como estas equações comutam com I_z , então são válidas do sistema de coordenadas de laboratório. Também pode se observar que $H_Q^{(1)}$ é independente de ω_0 , enquanto que $H_Q^{(2)}$ é inversamente proporcional de ω_0 . A interação quadrupolar de segunda ordem $H_Q^{(2)}$ pode ser desprezada se o campo magnético $\mathbf{B}_0$ for muito intenso, ou para experimentos com núcleos livres ¹⁹. A interação quadrupolar de primeira ordem $H_Q^{(1)}$ não pode ser desprezada durante o período de aplicação dos pulsos de RF, pois, em alguns casos esta interação pode ser muito maior do que a amplitude do pulso RF ²⁰.

A equação (3.61) pode se reescrever como:

$$H_Q^{(1)} = \hbar \frac{\omega_Q}{6} [3I_z^2 - I(I+1)], \quad (3.63)$$

onde:

$$\omega_Q = \frac{3eQV_{zz}}{2I(2I-1)\hbar}, \quad (3.64)$$

é a frequência de acoplamento quadrupolar.

3.4.1 Efeito da interação quadrupolar nos espectros de RMN

Os núcleos com spin maior que $1/2$ são chamados de núcleos quadrupolares devido ao momento quadrupolar elétrico que possuem, e que é sensível ao gradiente de campo elétrico gerado pelos elétrons do próprio átomo e/ou elétrons dos íons da vizinhança.

A interação Zeeman para um sistema com spin nuclear semi-inteiro I , desdobra os níveis de energia em $2I + 1$ linhas ($m = -I, -I + 1, \dots, I - 1, I$). A energia destes níveis é calculada como:

$$\langle m | H_z | m \rangle = \langle m | \hbar \omega_0 I_z | m \rangle = m \hbar \omega_0. \quad (3.65)$$

Para dois níveis consecutivos ($m, m + 1$), a diferença de energias devida à interação Zeeman é:

$$\hbar \omega_z^{m+1,m} = \langle m + 1 | H_z | m + 1 \rangle - \langle m | H_z | m \rangle = \hbar \omega_0. \quad (3.66)$$

Então, transição entre dois níveis de energia consecutivos, num sistema de spins I sob interação Zeeman, tem diferença de energia constantes, e iguais a $\hbar \omega_0$.

Para a hamiltoniana de interação quadrupolar de primeira ordem, $H_Q^{(1)}$, dada pela equação (3.63), os níveis de energia são dados por:

$$\langle m | H_Q^{(1)} | m \rangle = \left\langle m \left| \hbar \frac{\omega_Q}{6} [3I_z^2 - I(I+1)] \right| m \right\rangle = \hbar \frac{\omega_Q}{6} [3m^2 - I(I+1)]. \quad (3.67)$$

E a diferença de energia entre dois níveis de energia consecutivos ($m, m + 1$):

$$\hbar \omega_{Q_1}^{m+1,m} = \langle m + 1 | H_Q^{(1)} | m + 1 \rangle - \langle m | H_Q^{(1)} | m \rangle = \left(m + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_Q. \quad (3.68)$$

Este resultado mostra que para a transição entre os níveis $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ tem $\omega_{Q_1}^{m+1,m} = 0$, ou seja, a interação quadrupolar de primeira ordem não tem efeito sobre esta transição. Esta transição é chamada central, devido a que aparece no espectro centrado na frequência de Larmor ω_0 . As outras transições são chamadas satélites e aparecem no espectro como deslocadas por um múltiplo inteiro de ω_Q com respeito à frequência ω_0 .

Na figura 3.2 se mostra o deslocamento na separação dos níveis de energia nucleares, e a forma do espectro resultante, para um sistema quadrupolar de spin $I = 5/2$.

Figura 3.2 - a) Efeito de um campo magnético constante aplicado em um sistema de núcleos com spin $I = 5/2$, em b) além do efeito do campo magnético, o efeito da interação quadrupolar de primeira ordem, e em c) o espectro do sistema de núcleos, onde se pode observar o desdobramento das linhas espectrais devido ao acoplamento quadrupolar.

O efeito da interação quadrupolar de segunda ordem, $H_Q^{(2)}$, resulta num deslocamento adicional em relação à frequência de Larmor. Este deslocamento é geralmente muito menor que o causado pela interação quadrupolar de primeira ordem. Quando $H_Q^{(2)}$ começa a ser importante, a linha central também é deslocada.

4 Ressonância magnética nuclear aplicada ao estudo de materiais magnéticos

A RMN em materiais magneticamente ordenados (ferromagnéticos ou antiferromagnéticos) é um método utilizado para medir parâmetros de interação hiperfina presentes na amostra⁹. Sistemas magneticamente ordenados apresentam magnetização espontânea, o que permite seu estudo sem a aplicação de um campo magnético externo¹. Esta área da RMN em que não se necessita a aplicação de um campo magnético externo é denominada ressonância magnética nuclear em campo zero (RMNz).

A RMNz em materiais com ordenamento magnético difere da ressonância magnética observada em materiais diamagnéticos e paramagnéticos em muitos aspectos. As diferenças fenomenológicas nos estudos de materiais magneticamente ordenados via RMNz, em relação à RMN tradicional são¹:

- **Duas espécies magnéticas.** Em materiais ordenados a ressonância magnética pode ser observada, em princípio, em duas espécies magnéticas acopladas: íons e núcleos.
- **Campos hiperfinos.** Num material com ordenamento magnético os núcleos atômicos estão sob a ação de um campo magnético hiperfino, quase estático. É a presença deste campo hiperfino o que permite a observação da RMNz sem a necessidade de se aplicar um campo magnético externo.
- **Amplificação do campo magnético de radiofrequências.** A dependência temporal do campo magnético transversal sentido pelo núcleo é muito maior que o campo oscilante $\mathbf{B}_1(t)$ aplicado sobre a amostra. Isto acontece porque dentro dos domínios magnéticos, no material magneticamente ordenado, o campo $\mathbf{B}_1(t)$ desloca a magnetização da sua posição de equilíbrio. A componente transversal do campo hiperfino que é proporcional à

magnetização, é amplificada 10-100 vezes em relação ao campo $\mathbf{B}_1(t)$. Dentro das paredes dos domínios magnéticos $\mathbf{B}_1(t)$ também é amplificado por um fator de 10^3 - 10^5 , isto é resultado do deslocamento das paredes dos domínios, ocasionado pelo pulso de RF e consequentemente, ocorre a mudança na direção dos campos magnéticos hiperfinos que atuam sobre os núcleos nesta região, gerando o aparecimento de grandes componentes oscilatórias e transversais ao campo hiperfino.

- **Largura de linha.** As larguras de linha espectrais obtidas por RMNz em materiais magneticamente ordenados, geralmente, são algumas ordens de grandeza maiores que os encontrados nos estudos com amostras diamagnéticas. Isto se deve à distribuição de campos hiperfinos presente nas amostras magnéticas. Este efeito é conhecido como alargamento heterogêneo. As interações quadrupolares elétricas também contribuem para o alargamento da largura de linha.

4.1 Ressonância magnética em um sistema de dois spins acoplados

Em geral, num material magnético estão presentes duas espécies que apresentam momento magnético: os íons e os núcleos. Consequentemente, ao se realizar os experimentos de RMNz poderia se observar o sinal destas duas espécies magnéticas acopladas. O acoplamento ocorre devido às interações dos núcleos com os elétrons desemparelhados dos íons¹. Se as magnetizações das espécies nuclear e iônica são representadas por $\mathbf{m}$ e $\mathbf{M}$, respectivamente, classicamente pode-se descrever o comportamento de cada magnetização por um sistema de equações de Bloch acopladas, no sistema do laboratório^{1,21}, como segue:

$$\begin{aligned}\frac{d\mathbf{m}}{dt} &= \gamma_n \mathbf{m} \times \mathbf{b} + \mathbf{r}, \\ \frac{d\mathbf{M}}{dt} &= \gamma_e \mathbf{M} \times \mathbf{B} + \mathbf{R},\end{aligned}\tag{4.1}$$

sendo $\mathbf{r}$ e $\mathbf{R}$ os correspondentes termos de relaxação, $\mathbf{B}$ e $\mathbf{b}$ os campos magnéticos agindo sobre cada uma das duas espécies, e γ_n e γ_e são os fatores giromagnéticos nuclear e iônico, respectivamente.

Assume-se que num experimento de RMNz os campos magnéticos sobre cada espécie podem ser escritos como:

$$\begin{aligned}\mathbf{b} &= \mathbf{B}_1 + \lambda_m \mathbf{M}, \\ \mathbf{B} &= \mathbf{B}_a + \mathbf{B}_1 + \lambda_m \mathbf{m}.\end{aligned}\tag{4.2}$$

Nestas equações, $\mathbf{B}_1$ é o campo gerado pelo pulso de RF, $\mathbf{B}_a$ é o campo de anisotropia que representa os efeitos de anisotropia magnética (efeito que leva a magnetização total dos íons a girar para a direção preferencial de fácil magnetização) sobre o eixo z do sistema de referência do laboratório, e λ_m o parâmetro do campo molecular usado para representar o comportamento de um material com ordenamento magnético¹. O termo $\lambda_m \mathbf{M}$ representa o campo magnético hiperfino, $\mathbf{B}_{hf}$, sentido pelo núcleo¹.

As magnetizações no plano transversal à direção z podem ser escritas de maneira complexa como:

$$\begin{aligned}M_{\pm} &= M_x \pm iM_y, \\ m_{\pm} &= m_x \pm im_y.\end{aligned}\tag{4.3}$$

Estas componentes são descritas classicamente pelas expressões^{1,21}:

$$\begin{aligned}\frac{dm_{\pm}}{dt} &= \pm \gamma_e i (-m_{\pm} b_z + m_z b_{\pm}) + r_{\pm}, \\ \frac{dM_{\pm}}{dt} &= \pm \gamma_n i (-M_{\pm} B_z + M_z B_{\pm}) + R_{\pm}.\end{aligned}\tag{4.4}$$

Os campos magnéticos para pequenos movimentos transversais da magnetização podem ser decompostos em²¹:

$$\begin{aligned}
B_{\pm} &= B_{1\pm} + \lambda_m m_{\pm} \\
B_z &= B_a + \lambda_m m_0 \\
b_{\pm} &= B_{1\pm} + \lambda_m M_{\pm} \\
b_z &= \lambda_m M_0,
\end{aligned} \tag{4.5}$$

onde m_0 e M_0 são os valores de equilíbrio das magnetizações, que definem a direção z de nosso sistema referencial no domínio magnético. No regime estacionário assume-se que as magnetizações transversais são $m_{\pm}(t) = m_{\pm}(0)e^{i\omega t}$ e $M_{\pm}(t) = M_{\pm}(0)e^{i\omega t}$. Substituindo estas expressões na expressão (4.4), e desprezando os termos de relaxação¹, obtemos:

$$\begin{aligned}
\omega m_{\pm} &= \pm \gamma_n (-m_{\pm} b_z + m_z b_{\pm}), \\
\omega M_{\pm} &= \pm \gamma_n (-M_{\pm} B_z + M_z B_{\pm}).
\end{aligned} \tag{4.6}$$

Substituindo as expressões (4.5) para os campos magnéticos nas equações (4.6), e expressando as equações acopladas de forma matricial:

$$\begin{pmatrix} -\gamma_n \lambda_m m_0 & \pm \omega + \gamma_n \lambda_m M_0 \\ \pm \omega + \gamma_e (B_a + \lambda_m m_0) & -\gamma_e \lambda_m M_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_{\pm} \\ m_{\pm} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{4.7}$$

O sistema de equações (4.7) tem solução se o determinante da matriz dos coeficientes for igual a zero, tem-se então:

$$\pm \omega^2 \pm \omega [\gamma_n \lambda_m M_0 + \gamma_e (B_a + \lambda_m m_0)] + \gamma_e \gamma_n B_a \lambda_m M_0 = 0, \tag{4.8}$$

as raízes de $(\pm \omega)$ são:

$$\begin{aligned}
(\pm \omega) &= \frac{1}{2} \left\{ -[\gamma_n \lambda_m M_0 + \gamma_e (B_a + \lambda_m m_0)] \right. \\
&\quad \left. \pm \sqrt{[\gamma_n \lambda_m M_0 + \gamma_e (B_a + \lambda_m m_0)]^2 - 4\gamma_e \gamma_n B_a \lambda_m M_0} \right\}
\end{aligned} \tag{4.9}$$

No segundo termo entre chaves da equação (4.9) pode se utilizar a aproximação $(a^2 - \varepsilon)^{1/2} \approx a - \varepsilon / 2a$, porque o termo $\varepsilon = 4\gamma_e\gamma_n B_a \lambda_m M_0$ é muito menor que $a = \gamma_n \lambda_m M_0 + \gamma_e (B_a + \lambda_m m_0)$, então:

$$(\pm\omega) = \frac{1}{2} \left\{ - \left[\gamma_n \lambda_m M_0 + \gamma_e (B_a + \lambda_m m_0) \right] \pm \left(\left[\gamma_n \lambda_m M_0 + \gamma_e (B_a + \lambda_m m_0) \right] - \frac{4\gamma_e\gamma_n B_a \lambda_m M_0}{2 \left[\gamma_n \lambda_m M_0 + \gamma_e (B_a + \lambda_m m_0) \right]} \right) \right\}. \quad (4.10)$$

A primeira raiz é dada por:

$$(\pm\omega)_1 = - \frac{\gamma_e \gamma_n B_a \lambda_m M_0}{\gamma_n \lambda_m M_0 + \gamma_e (B_a + \lambda_m m_0)}, \quad (4.11)$$

e considerando que a frequência $\gamma_e B_a$ é muito maior que a frequência $\gamma_n \lambda_m M_0$, obtém-se:

$$(\pm\omega)_1 = -\gamma_n \lambda_m M_0 \left(1 - \frac{\lambda_m m_0}{B_a} \right). \quad (4.12)$$

Fazendo-se cálculos similares, obtém-se para a outra raiz:

$$(\pm\omega)_2 = -\gamma_e B_a \left(1 + \frac{\lambda_m m_0}{B_a} \right). \quad (4.13)$$

Do módulo da equação (4.12) é obtida a chamada frequência de ressonância nuclear:

$$\omega_n = \left| \gamma_n \lambda_m M_0 \left(1 - \eta \frac{m_0}{M_0} \right) \right|, \quad (4.14)$$

e do módulo da equação (4.13) se obtém a frequência de ressonância iônica ou também conhecida como frequência de ressonância ferromagnética:

$$\omega_e = \left| \gamma_e B_a \left(1 + \eta' \frac{m_0}{M_0} \right) \right|. \quad (4.15)$$

onde a grandeza:

$$\eta' = \frac{\lambda_m M_0}{B_a}, \quad (4.16)$$

é conhecida como um fator de aumento ou amplificação. A equação (4.14) mostra que a frequência de ressonância magnética nuclear é deslocada por um termo proporcional à razão de magnetização nuclear com a magnetização iônica (no equilíbrio). Este deslocamento normalmente é muito pequeno, mas é significativo em temperaturas muito baixas²¹.

A partir do sistema de equações (4.6), mais, desta vez incluindo o campo de RF:

$$\begin{pmatrix} -\gamma_n \lambda_m m_0 & \pm \omega + \gamma_n \lambda_m M_0 \\ \pm \omega + \gamma_e (B_a + \lambda_m m_0) & -\gamma_e \lambda_m M_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_{\pm} \\ m_{\pm} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \gamma_n m_0 B_{1\pm} \\ \gamma_e M_0 B_{1\pm} \end{pmatrix}, \quad (4.17)$$

pode se calcular os termos para as magnetizações $m_{\pm}$ e $M_{\pm}$. De (4.17) se obtém para $M_{\pm}$:

$$M_{\pm} = \frac{\gamma_e (\lambda_m M_0 m_{\pm} + B_{1\pm} M_0)}{\pm \omega + \gamma_e (B_a + \lambda_m m_0)}. \quad (4.18)$$

Utilizando a aproximação de que o campo $\lambda_m m_0$ é pequeno em comparação com B_a , e $\pm \omega$ é pequeno em comparação com $\gamma_e B_a$ ¹, então a expressão (4.18) fica:

$$M_{\pm} \approx \frac{\lambda_m M_0 m_{\pm} + B_{1\pm} M_0}{B_a}. \quad (4.19)$$

Substituindo a equação (4.19) na primeira equação das expressões (4.17), obtém-se:

$$m_{\pm} = \frac{\gamma_n m_0 B_{1\pm} (B_a + \lambda_m M_0)}{B_a (\pm\omega + \gamma_n \lambda_m M_0) - \gamma_n \lambda_m m_0 \lambda_m M_0}. \quad (4.20)$$

Esta expressão também pode ser escrita como:

$$m_{\pm} = (1 + \eta') \frac{\gamma_n B_{1\pm} m_0}{\pm\omega + \omega_n}, \quad (4.21)$$

com η' dado pela equação (4.15) e ω_n pela equação (4.14).

A suscetibilidade nuclear magnética transversal pode ser calculada como:

$$\chi_n^{\pm} = \mu_o \frac{\partial m_{\pm}}{\partial B_{1\pm}}, \quad (4.22)$$

sendo μ_o a permeabilidade magnética no vácuo. Das equações (4.21) e (4.22):

$$\chi_n^{\pm} = \mu_o (1 + \eta') \frac{\gamma_n m_0}{\pm\omega + \omega_n}. \quad (4.23)$$

Também se pode calcular a suscetibilidade iônica transversal como:

$$\chi_M^{\pm} = \mu_o \frac{\partial M_{\pm}}{\partial B_{1\pm}}. \quad (4.24)$$

De esta expressão e (4.19), obtemos:

$$\chi_M^{\pm} = \mu_o \left(\frac{\lambda_m M_0 m_{\pm}}{B_{1\pm} B_a} + \frac{M_0}{B_a} \right). \quad (4.25)$$

Substituindo em (4.25) a expressão a equação (4.21), obtém-se:

$$\chi_M^\pm = \mu_o \frac{M_0}{B_a} + \mu_o \eta' (1 + \eta') \frac{\gamma_n m_0}{\pm \omega + \omega_n}. \quad (4.26)$$

A suscetibilidade transversal total será a soma dos termos nuclear e iônico:

$$\chi^\pm = \chi_n^\pm + \chi_M^\pm, \quad (4.27)$$

então, das equações (4.23) e (4.26):

$$\chi_n^\pm = \chi_e + (1 + \eta')^2 \frac{\gamma_n \lambda_m M_0}{\pm \omega + \omega_n} \chi_n, \quad (4.28)$$

onde:

$$\begin{aligned} \chi_e &= \mu_o \frac{M_0}{B_a}, \\ \chi_n &= \mu_o \frac{m_0}{\lambda_m M_0}, \end{aligned} \quad (4.29)$$

são as susceptibilidades eletrônica e nuclear estáticas, respectivamente ¹.

Como o campo de RF é transversal à magnetização, por hipótese, os sinais medidos são proporcionais às susceptibilidades ²², e como pode se observar nas equações (4.28), estas susceptibilidades estão multiplicadas pelo fator $(1 + \eta')$. Isto quer dizer que a resposta magnética medida por RMNz em um material magnético é aumentada. Este fator de aumento pode variar de 10^2 nos domínios, até 10^5 nas paredes de domínios ¹.

$$B_{hf}^{\perp} = \frac{\lambda_m M_0}{B_a} B_1 = \eta_d B_1. \quad (4.31)$$

onde:

$$\eta_d = \frac{\lambda_m M_0}{B_a}. \quad (4.32)$$

Dentro da parede de domínio, o campo B_1 é amplificado por um fator η_p , usualmente muito maior que η_d . Pode-se entender este efeito de amplificação como segue. O campo magnético B_1 desloca a parede, favorecendo o crescimento dos domínios com a direção da magnetização sendo a mesma que B_1 . Este deslocamento induz a rotação da magnetização dentro da parede, que leva ao aparecimento de componentes de campo hiperfino ao longo da direção de aplicação do campo de RF, que são adicionadas ao campo B_1 . Para ilustrar o mecanismo de amplificação nas paredes, considera-se uma simples partícula esférica de diâmetro D , com uma parede no seu centro de espessura d , como se mostra na figura 4.2a. Na figura 4.2b mostra-se o deslocamento da magnetização na parede, para um campo B_1 aplicado no plano da parede, para uma distância x perpendicular à direção do campo dentro dos domínios, o campo B_{hf} é deslocado o ângulo $\theta = \pi x / d$, o fator de amplificação dentro da parede de domínio magnético pode ser calculado como ²³:

$$\eta_p = \frac{\theta B_{hf}}{B_1}. \quad (4.33)$$

O deslocamento dentro da parede está limitado por o campo de desmagnetização $N_d M_s$, onde N_d é o fator de desmagnetização, M_s a magnetização de saturação, como ²³:

$$\frac{x}{D} = \frac{B_1}{\mu_o N_d M_s}, \quad (4.34)$$

Figura 4.2 - Simple mecanismo de amplificação dos pulsos de RF, a) em uma esfera de diâmetro D , que possui uma parede domínio magnético de espessura d . b) efeito do campo de RF, B_1 , nos momentos magnéticos dentro da parede de domínio magnético²³.

onde μ_0 a permeabilidade magnética no vácuo. Finalmente das equações (4.33) e (4.34) se obtém o fator de amplificação para este modelo simplificado:

$$\eta_p = \frac{\pi D B_{hf}}{\mu_0 N_d d M_s}, \quad (4.35)$$

Devido ao fator de amplificação a potência do campo de RF necessária em experimentos com materiais magnéticos é menor que a utilizada em materiais não magnéticos¹.

4.3 Considerações experimentais

Um inconveniente importante presente em experimentos de RMNz sobre metais está relacionado com o efeito pele (*skin depth*). A condutividade elétrica da amostra metálica faz que a penetração do campo de RF na amostra decaia com a profundidade, o que torna impossível submeter a todos os núcleos sob o mesmo grau de excitação de RF, e desta forma, reduzindo grandemente o volume efetivo de amostra.

Uma expressão para a profundidade de penetração do pulso de RF δ_p , é dado por⁹:

$$\delta_p = (2 / \mu \sigma \omega)^{1/2}, \quad (4.35)$$

onde μ e σ são, são a permeabilidade magnéticas e a condutividade elétrica do meio, respectivamente, e ω é a frequência de RF.

Estes problemas são solucionados usando amostras em pó, com o tamanho das partículas da ordem de δ_p , e dispersas num meio isolante elétrico (geralmente óleo de silicone ou parafina)⁹.

5 Efeitos do acoplamento quadrupolar elétrico em RMNz sobre materiais magnéticos: Resultados teóricos

Um efeito observado nos experimentos de RMNz sobre materiais magnéticos é a aparição de ecos de múltiplo-quantum (MQ) durante o período de aquisição do sinal ^{7,8,24-26}. Estes ecos podem aparecer para tempos que são múltiplos inteiros ² ou semi-inteiros ³ do tempo de separação entre os pulsos RF, dependendo do tipo de distribuição do acoplamento (Zeeman e/ou acoplamento quadrupolar) da região onde se origina o eco ⁶.

Pode-se desenhar um experimento para selecionar transições de MQ específicas. Há duas maneiras principais para efetuar esta seleção: a ciclagem de fase e o uso de gradientes de campo magnético ¹⁵. Neste trabalho faz-se uso da seleção de coerências através da ciclagem de fase dos pulsos de RF para selecionar um só tipo de transição entre os níveis de energia ²⁷.

5.1 Matriz densidade para um material magnético

Num material magnético devido aos domínios magnéticos, existe distribuição nos valores dos acoplamentos Zeeman e quadrupolar. Então, os acoplamentos Zeeman e quadrupolar têm dependência com a posição $\mathbf{r}$. Além disso, o ângulo entre o campo magnético hiperfino e a direção dos gradientes de campo magnético varia entre diferentes sítios, mas como uma boa aproximação pode se considerar este ângulo constante ²⁸. As principais interações na evolução livre dos núcleos que podem contribuir para a hamiltoniana nos materiais magnéticos são a interação Zeeman e a interação quadrupolar de primeira ordem ^{7,26}. Então, a hamiltoniana na evolução livre escreve-se:

$$H = \hbar\omega_0(\mathbf{r})I_z + \frac{\hbar\omega_Q(\mathbf{r})}{6}[3I_z^2 - I^2]. \quad (5.1)$$

A direção do eixo z é definida como sendo a direção do campo hiperfino no sítio de cada núcleo.

Como durante a aplicação de um pulso de RF é considerada a interação quadrupolar de primeira ordem, em princípio, todas as transições de MQ entre os níveis de energia nucleares poderiam ser excitadas²⁰. A evolução dos núcleos durante e depois da aplicação dos pulsos de RF, pode ser descrita utilizando o formalismo da matriz densidade¹³. Na matriz densidade são representadas as transições de MQ pelos elementos das diagonais secundárias (vide figura 5.1).

Figura 5.1 – Matriz densidade para um sistema com spin nuclear $I = 5/2$. Os elementos das diagonais secundárias representam as transições de MQ entre os níveis de energia nucleares.

A evolução temporal do operador densidade sob a hamiltoniana (5.1) é escrita como:

$$\rho(t) = U(t)\rho(0)U^\dagger(t). \quad (5.2)$$

onde $\rho(0)$ é o valor do operador densidade no tempo $t = 0$, e o propagador, $U(t)$, é dado por:

$$U(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^t H dt\right), \quad (5.3)$$

Os elementos de matriz do operador densidade (5.2) são calculados como:

$$[\rho(t)]_{ij} = \langle m_i | \rho(t) | m_j \rangle = \langle m_i | U(t) \rho(0) U^\dagger(t) | m_j \rangle = [\rho(0)]_{ij} \exp(i\omega_{ij}(\mathbf{r})t), \quad (5.4)$$

onde:

$$\omega_{ij}(\mathbf{r}) = \omega_0(\mathbf{r})[m_j - m_i] + \frac{\omega_Q(\mathbf{r})}{2}[m_j^2 - m_i^2], \quad (5.5)$$

e m_j, m_i são os números quânticos magnéticos nucleares ($-I \leq m_j, m_i \leq I$).

Na presença de um pulso de RF, a hamiltoniana do sistema de núcleos tem a forma geral:

$$H(\mathbf{r}) = \hbar\omega_0(\mathbf{r})I_z + \frac{\hbar\omega_Q(\mathbf{r})}{6}[3I_z^2 - I^2] + \hbar\omega_1(\mathbf{r})[\cos(\omega t)I_x + \sin(\omega t)I_y]. \quad (5.6)$$

Os pulsos de RF são aplicados em intervalos de tempo curtos se comparados aos períodos de evolução das fases dos spins, é por esta característica que não é considerada a dependência espacial da hamiltoniana (5.6) durante a aplicação dos pulsos de RF. Como só são observados durante o período de medida efeitos das transições de primeira ordem (primeira diagonal secundária a matriz densidade) para se observar os ecos de MQ de todas as ordens no período de medida é utilizado um segundo pulso de RF.

Numa sequência de dois pulsos de RF (figura 5.2), se inicialmente o sistema encontra-se no equilíbrio térmico, a evolução do operador densidade é calculada com a expressão:

$$\rho_2(t) = U(t) \cdot U_{p_1}(t_2) \cdot U(\tau) \cdot U_{p_1}(t_1) \cdot I_z \cdot U_{p_1}^\dagger(t_1) \cdot U^\dagger(\tau) \cdot U_{p_1}^\dagger(t_2) \cdot U^\dagger(t), \quad (5.7)$$

onde $U_{p_1}(t_1)$ e $U_{p_2}(t_2)$ representa o propagador do primeiro e segundo pulso de RF, respectivamente. E $U(\tau)$ e $U(t)$ são os operadores evolução durante a evolução livre dos núcleos entre os pulsos de RF e depois da aplicação do segundo pulso, respectivamente.

Figura 5.2 - Sequência de dois pulsos de RF, p_1 e p_2 separados um tempo τ . Onde são mostradas as matrizes densidade para o instante depois do primeiro pulso de RF, $\rho_1(0)$, para o instante antes do segundo pulso, $\rho_1(\tau)$, instante depois do segundo pulso, $\rho_2(0)$, e para um tempo t depois da aplicação do segundo pulso, $\rho_2(t)$.

Os elementos da matriz do operador densidade na sequência de dois pulso de RF são calculados como:

$$[\rho_2(t)]_{kl} = \sum_{i,j} [U_{p_2}(t_2)]_{ki} [\rho_1(0)]_{ij} [U_{p_2}^\dagger(t_2)]_{jl} \exp[i\phi_{ij}^{kl}(t)], \quad (5.8)$$

onde:

$$[\rho_1(0)]_{ij} = [U_{p_1}(t_1) \cdot I_z \cdot U_{p_1}^\dagger(t_1)]_{ij}, \quad (5.9)$$

são os elementos de matriz criados pela aplicação do primeiro pulso. E:

$$\phi_{ij}^{kl}(t) = \omega_{ij}\tau + \omega_{kl}t, \quad (5.10)$$

onde:

$$\begin{aligned} \omega_{ij}(\mathbf{r}) &= \omega_0(\mathbf{r})[m_j - m_i] + \frac{\omega_Q(\mathbf{r})}{2}[m_j^2 - m_i^2], \\ \omega_{kl}(\mathbf{r}) &= \omega_0(\mathbf{r})[m_l - m_k] + \frac{\omega_Q(\mathbf{r})}{2}[m_l^2 - m_k^2]. \end{aligned} \quad (5.11)$$

são os termos associados com os períodos de evolução livre.

Como pode-se observar na equação (5.8), os termos da matriz densidade depois da aplicação de segundo pulso, $[\rho_2(0)]_{kl}$, contém, em princípio, todos os termos das transições de MQ criadas pelo primeiro pulso, $[\rho_1(0)]_{ij}$. Então, os elementos da matriz densidade, depois da aplicação do segundo pulso de RF, que representam as transições de primeira ordem contém todas as contribuições dos elementos da matriz densidade criados pelo primeiro pulso, este fato permite observar no período de medida a formação dos ecos de MQ que são formados por todas as transições entre os níveis de energia nucleares.

Para descrever a evolução do operador densidade num material magnético pode-se substituir sua dependência discreta para diferentes sítios magnéticos por uma distribuição continua devido à enorme distribuição das interações internas que existem dentro do material magnético ⁶:

$$\rho(t) = \int \rho_2(t) p(\omega_0, \omega_Q) d\omega_0 d\omega_Q \quad (5.12)$$

sendo:

$$p(\omega_0, \omega_Q) = f(\omega_0) g(\omega_Q), \quad (5.13)$$

onde $p(\omega_0, \omega_Q) d\omega_0 d\omega_Q$ é a probabilidade de encontrar um núcleo com frequência entre ω_0 e $\omega_0 + d\omega_0$, e ω_Q e $\omega_Q + d\omega_Q$. As funções $f(\omega_0)$ e $g(\omega_Q)$, que serão tomadas como reais, simétricas e normalizadas, representam as funções das distribuições dos acoplamentos Zeeman e quadrupolar, respectivamente (vide figura 5.3).

Os elementos da matriz densidade $\rho(t)$ na equação (5.12) são dados pela equação:

$$[\rho(t)]_{kl} = \int [\rho_2(t)]_{kl} p(\omega_0, \omega_Q) d\omega_0 d\omega_Q \quad (5.14)$$

Os elementos $[\rho_2(t)]_{kl}$ na equação (5.14) são dados pela equação (5.8). Então, substituindo (5.8) em (5.14):

Figura 5.3 - Funções $f(\omega_0)$ e $g(\omega_Q)$, que representam as distribuições dos acoplamentos Zeeman e quadrupolar, respectivamente.

$$\begin{aligned} & \int [\rho_2(t)]_{kl} p(\omega_0, \omega_Q) d\omega_0 d\omega_Q \\ &= \sum_{i,j} \int [U_{p_2}(t_2)]_{ki} [\rho_1(0)]_{ij} [U_{p_2}^\dagger(t_2)]_{jl} f(\omega_0) g(\omega_Q) \exp[i\phi_{ij}^{kl}(t)] d\omega_0 d\omega_Q. \end{aligned} \quad (5.15)$$

Reescrevendo os acoplamentos Zeeman e quadrupolar: $\omega_0 \rightarrow \langle \omega_0 \rangle + \delta\omega_0$ e $\omega_Q \rightarrow \langle \omega_Q \rangle + \delta\omega_Q$ (figura 5.3), na equação (5.15):

$$\begin{aligned} & \int [\rho_2(t)]_{kl} p(\omega_0, \omega_Q) d\omega_0 d\omega_Q \\ &= \sum_{i,j} [U_{p_2}(t_2)]_{ki} [\rho_1(0)]_{ij} [U_{p_2}^\dagger(t_2)]_{jl} \\ & \times \int f[\langle \omega_0 \rangle + \delta\omega_0] \exp[-i\delta\omega_0 [t(m_l - m_k) - \tau(m_j - m_i)]] d(\delta\omega_0) \\ & \times \int g[\langle \omega_Q \rangle + \delta\omega_Q] \exp\left[-i\delta\omega_Q \left[\frac{t}{2}(m_l^2 - m_k^2) - \frac{\tau}{2}(m_j^2 - m_i^2)\right]\right] d(\delta\omega_Q) \\ & \times \exp\left[-i\langle \omega_0 \rangle [t(m_l - m_k) - \tau(m_j - m_i)] - i\langle \omega_Q \rangle \left[\frac{t}{2}(m_l^2 - m_k^2) - \frac{\tau}{2}(m_j^2 - m_i^2)\right]\right] \end{aligned} \quad (5.16)$$

Reagrupando termos, finalmente se obtém:

$$\int [\rho_2(t)]_{kl} p(\omega_0, \omega_Q) d\omega_0 d\omega_Q = \sum_{ij} a_{ij}^{kl} F_{ij}^{kl}(t) G_{ij}^{kl}(t) \exp\left[-i\left(\langle \omega_0 \rangle (m_l - m_k) + \langle \omega_Q \rangle \frac{t}{2}(m_l^2 - m_k^2)\right)t\right] \quad (5.17)$$

onde:

$$F_{ij}^{kl}(t) = \int f[\langle \omega_0 \rangle + \delta \omega_0] \exp \left[-i \delta \omega_0 \left[t(m_l - m_k) - \tau(m_j - m_i) \right] \right] d(\delta \omega_0), \quad (5.18)$$

$$G_{ij}^l(t) = \int g[\langle \omega_Q \rangle + \delta \omega_Q] \exp \left[-i \delta \omega_Q \left[\frac{t}{2}(m_l^2 - m_k^2) - \frac{\tau}{2}(m_j^2 - m_i^2) \right] \right] d(\delta \omega_Q), \quad (5.19)$$

$$d_{ij}^{kl} = [U_{p_2}(t_2)]_{ki} [\rho_1(0)]_{ij} [U_{p_2}^\dagger(t_2)]_{jl} \exp \left(i \langle \omega_0 \rangle \tau(m_j - m_i) + i \langle \omega_Q \rangle \frac{\tau}{2}(m_j^2 - m_i^2) \right). \quad (5.20)$$

$F_{ij}(t)$ e $G_{ij}^l(t)$ são as transformadas de Fourier (TF) das distribuições espectrais Zeeman e quadrupolar, respectivamente. Como as funções $f(\langle \omega_0 \rangle + \delta \omega_0)$ e $g(\langle \omega_Q \rangle + \delta \omega_Q)$ são simétricas centradas em $\langle \omega_0 \rangle$ e $\langle \omega_Q \rangle$, respectivamente, e normalizadas, então, $F_{ij}(t)$ e $G_{ij}^l(t)$ são reais e normalizadas, centradas nos tempos $t = \tau(m_j - m_i)/(m_l - m_k)$ e $t = \tau(m_j^2 - m_i^2)/(m_l^2 - m_k^2)$, respectivamente.

5.2 Expressões para os instantes de aparecimento dos múltiplos ecos

A expressão para a evolução da magnetização transversal pode se calcular como:

$$M_+(t) = \text{Tr} \{ \rho(t) \cdot I_+ \} = \sum_{m_l} [\rho(t)]_{l+1,l} [I_+]_{l,l+1} \quad (5.21)$$

Para calcular a evolução da magnetização num material magnético, é substituída a expressão para os termos da matriz densidade (5.17) na expressão da magnetização (5.21):

$$M_+(t) = \sum_{i,j,l} b_{ij}^l F_{ij}(t) G_{ij}^l(t) \exp \left[-i \left(\langle \omega_0 \rangle + \langle \omega_Q \rangle (m_l + 1/2) \right) t \right], \quad (5.22)$$

onde:

$$F_{ij}(t) = \int f(\langle \omega_0 \rangle + \delta\omega_0) \exp\left\{-i\delta\omega_0\left[t - \tau(m_j - m_i)\right]\right\} d(\delta\omega_0) \quad (5.23)$$

$$G_{ij}^l(t) = \int g(\langle \omega_Q \rangle + \delta\omega_Q) \exp\left\{-i\delta\omega_Q\left[\frac{t}{2}(2m_l + 1) - \frac{\tau}{2}(m_j^2 - m_i^2)\right]\right\} d(\delta\omega_Q) \quad (5.24)$$

$$b_{ij}^l = a_{ij}^l [I_+(t)]_{l,l+1} \quad (5.25)$$

sendo:

$$a_{ij}^l = [U_{p_2}(t_2)]_{l+1,i} [\rho_1(0)]_{ij} [U_{p_2}^\dagger(t_2)]_{jl} \exp\left\{i\left[\langle \omega_0 \rangle \tau(m_j - m_i) + \langle \omega_Q \rangle \frac{\tau}{2}(m_j^2 - m_i^2)\right]\right\} \quad (5.26)$$

Da na parte exponencial na equação (5.22) pode se observar que devido ao número quântico m_l o número de linhas espectrais esperados, em principio, serão $2I$ ($-I \leq m_l < I$). Estas linhas estarão igualmente espaçadas pela frequência $\langle \omega_Q \rangle$, e a linha central ($m_l = -1/2$) encontra-se na frequência $\langle \omega_0 \rangle$. Além disso, pode se observar pelas formas das funções $F_{ij}(t)$ e $G_{ij}^l(t)$ que estão centradas para tempos $t - (m_j - m_i)\tau = 0$ e $(2m_l + 1)t - (m_j^2 - m_i^2)\tau = 0$, respectivamente. Estas serão as condições analisadas para encontrar o tempo de aparecimento dos ecos de MQ.

Serão achados os tempos de aparecimento dos ecos sob três condições de distribuição dos acoplamentos:

- Quando o sistema apresenta apenas distribuição no acoplamento Zeeman^{7,25} ($\delta\omega_0 \neq 0$, $\delta\omega_Q = 0$), condição que chamaremos de heterogeneidade Zeeman.
- Quando o sistema apresenta só distribuição no acoplamento quadrupolar^{8,25} ($\delta\omega_0 = 0$, $\delta\omega_Q \neq 0$), que chamaremos de heterogeneidade quadrupolar.
- E, quando o sistema tem os dois tipos de distribuições ($\delta\omega_0 \neq 0$, $\delta\omega_Q \neq 0$), condição que chamaremos de heterogeneidade completa.

5.2.1 Heterogeneidade Zeeman

No caso de distribuição no acoplamento Zeeman ($\delta\omega_0 \neq 0$, $\delta\omega_Q = 0$) a função $G_{ij}^l(t) = 1$, os tempos de aparecimentos dos ecos na aplicação da sequência de dois pulsos de RF são obtidos parte exponencial da integral F_{ij} :

$$t = (m_j - m_i) \tau. \quad (5.27)$$

Observam-se que a diferença entre os dois números quânticos $m_j - m_i$ é inteira, então, os ecos aparecerão para tempos que são múltiplos inteiros do tempo, τ , de separação dos pulsos de RF. Além disso, que cada eco esta formado pelas contribuições de um só tipo de transição de MQ. Ou seja, o eco que aparece no tempo τ está formado por transições de primeira ordem $m_j - m_i = 1$, o eco que aparece no tempo 2τ por transições de segunda ordem $m_j - m_i = 2$, etc.

As larguras das linhas espectrais serão determinadas pela função $F_{ij}(t)$. No termo exponencial desta função, o tempo está multiplicado por o termo que representa a heterogeneidade Zeeman que contribui igual para o alargamento de todas as linhas espectrais. Podemos representar esta largura com o valor $\Delta\omega_0$ à meia altura da distribuição do acoplamento Zeeman (vide Figura 5.4). Como os valores de m_l não têm restrição, então todas as linhas espectrais são esperadas da TF de cada eco, exceto a TF do último eco que como é formado pela transição de maior ordem, então não é afetado pela interação quadrupolar de primeira ordem.

5.2.2 Heterogeneidade Quadrupolar

No caso de heterogeneidade quadrupolar ($\delta\omega_0 = 0$, $\delta\omega_Q \neq 0$) a função $F_{ij}(t) = 1$, os tempos de aparecimentos dos ecos na aplicação da sequência de dois pulsos de RF são obtidos da parte exponencial da integral G_{ij}^l , os tempos de aparecimentos dos ecos são obtidos da expressão:

$$t = \left(\frac{m_j^2 - m_i^2}{2m_l + 1} \right) \tau, \quad m_l \neq -1/2. \quad (5.28)$$

Em princípio, as soluções da equação (5.28) mostram que os ecos aparecerão para tempos que são múltiplos inteiros e semi-inteiros de tempo τ . Estes ecos são conhecidos na literatura como ecos de Solomon [5]. Outra característica sob esta condição de distribuição é que os ecos terão contribuições de diferentes tipos transições de MQ.

Outra característica observada nesta condição de heterogeneidade, é que devido à função $G_{ij}^l(t)$ observa-se que a largura espectral das linhas satélite depende de m_l como $\Delta\omega_Q |m_l + 1/2|$, onde o termo $\Delta\omega_Q$ é o valor a meia altura da distribuição do acoplamento quadrupolar. Também observa-se a ausência de algumas linhas satélites nos espectros de RMN para ecos que aparecem em tempos diferentes de τ devido à restrição nos valores de m_l . E, os espectros não apresentarão linha central ($m_l \neq -1/2$).

5.2.3 Heterogeneidade completa

No caso de que as duas distribuições dos acoplamentos estejam presentes, os tempos de aparecimento dos ecos são obtidos de resolver o sistema de equações formado pelas expressões:

$$\begin{cases} t - (m_j - m_i) \tau = 0 \\ (2m_l + 1)t - (m_j^2 - m_i^2) \tau = 0 \end{cases} \quad (5.29)$$

Ao se resolver este sistema de equações se obtém como resultado que os ecos apareceram para tempos que são múltiplos inteiros pares de τ , e que, similar que no caso onde só existe heterogeneidade Zeeman, cada eco estará formado por um só tipo de transição de MQ [2].

Sob esta condição de heterogeneidade, o espectro apresentará uma largura de linha central $\Delta\omega_Q$, e larguras de linhas satélites dadas por $\Delta\omega_0 + \Delta\omega_Q |m_l + 1/2|$. E, como no caso de heterogeneidade quadrupolar, também é observada a ausência de algumas linhas satélites para os espectros de ecos que aparecem para tempos maiores de τ .

Para que a refocalização da fase ocorra simultaneamente para todos os spins nucleares, combinações de m_i , m_j e m_k têm que fazer as expressões (5.27), (5.28) e (5.29) independente dos valores locais das constantes de acoplamento.

Para ilustrar como calcular os tempos de aparecimento dos ecos, trataremos um sistema de núcleos com spin nuclear $I = 5/2$. Quando ocorre somente heterogeneidade Zeeman, obtêm-se soluções para a equação (5.27) nos tempos:

- $t = 0$, onde $m_j = m_i$ e para todo m_l .
- $t = \tau$, onde $m_j = m_i + 1$ e para todo m_l .
- $t = 2\tau$, onde $m_j = m_i + 2$ e para todo m_l .
- $t = 3\tau$, onde $m_j = m_i + 3$ e para todo m_l .
- $t = 4\tau$, onde $m_j = m_i + 4$ e para todo m_l .
- $t = 5\tau$, onde $m_j = m_i + 5$ e para todo m_l .

Para caso de heterogeneidade quadrupolar, a equação (5.28) tem soluções nos tempos:

- $t = 0$, onde $|m_i| = |m_j|$ e $m_l \neq -1/2$
- $t = \tau/2$, onde $m_j^2 - m_i^2 = m_l + 1/2$.
- $t = 2\tau/3$, onde $m_j^2 - m_i^2 = (4/3)m_l + 2/3$.
- $t = \tau$, onde $m_j^2 - m_i^2 = 2m_l + 1$.
- $t = 3\tau/2$, onde $m_j^2 - m_i^2 = 3m_l + 3/2$.
- $t = 2\tau$, onde $m_j^2 - m_i^2 = 4m_l + 2$.
- $t = 3\tau$, onde $m_j^2 - m_i^2 = 6m_l + 3$.

Descarta-se a solução para $t = 2\tau/3$, porque esta condição só tem solução quando $m_l = 5/2$ (lembrando que $-I \leq m_l < I$). No caso de heterogeneidade completa, das equações (5.29), a formação de ecos ocorre para os tempos:

- $t = 0$, onde $m_i = m_j$ e para todo m_l .
- $t = \tau$, onde $m_j = m_i + 1$ e $m_j = m_l$.
- $t = 3\tau$, onde $m_j = m_i + 3$ e $m_j = m_l + 1$.
- $t = 5\tau$, onde $m_j = m_i + 5$ e $m_j = m_l + 2$.

Na tabela 5.1 se mostram as combinações possíveis para os números magnéticos nestes três casos.

Na figura 5.4 é apresentado o espectro de RMN do eco que aparece no tempo igual ao tempo de separação entre os pulsos de RF, τ , para um sistema com spin nuclear $I = 5/2$, mostrando as diferenças nas larguras das linhas espectrais segundo o tipo de heterogeneidade da região onde se origina o sinal que produz o espectro (vide tabela 5.1).

Figura 5.4 – Forma das linhas espectrais no espectro do eco que aparece em τ , para um sistema com spin nuclear $I = 5/2$, que apresenta: a) heterogeneidade Zeeman, b) heterogeneidade quadrupolar, e c) heterogeneidade completa, na região onde se origina o sinal que produz o.

Tabela 5.1 - Instantes de ocorrência dos múltiplos ecos num sistema com spin nuclear $I = 5/2$, para heterogeneidade Zeeman, heterogeneidade quadrupolar e heterogeneidade completa.

Heterogeneidade Zeeman ($\delta\omega_0 \neq 0$, $\delta\omega_Q = 0$)			
$m_j - m_i$	m_l	t	
1	todos	τ	
2	todos	2τ	
3	todos	3τ	
4	todos	4τ	
5	todos	5τ	
Heterogeneidade Quadrupolar ($\delta\omega_0 = 0$, $\delta\omega_Q \neq 0$)			
m_j	m_i	$m_l (\neq -1/2)$	t
3/2	$\pm 1/2$	3/2	$\tau/2$
$\pm 1/2$	$-3/2$	$-5/2$	
5/2	$\pm 3/2$	3/2	τ
3/2	$\pm 1/2$	1/2	
$\pm 1/2$	3/2	$-3/2$	
$\pm 3/2$	$-5/2$	$-5/2$	
5/2	$\pm 1/2$	3/2	$3\tau/2$
$\pm 1/2$	$-5/2$	$-5/2$	
5/2	$\pm 3/2$	1/2	2τ
$\pm 3/2$	$-5/2$	$-3/2$	
5/2	$\pm 1/2$	1/2	3τ
$\pm 1/2$	$-5/2$	$-3/2$	
Heterogeneidade Completa ($\delta\omega_0 \neq 0$, $\delta\omega_Q \neq 0$)			
m_j	m_i	m_l	t
5/2	3/2	3/2	τ
3/2	1/2	1/2	
1/2	$-1/2$	$-1/2$	
$-1/2$	$-3/2$	$-3/2$	
$-3/2$	$-5/2$	$-5/2$	
5/2	$-1/2$	1/2	3τ
1/2	$-5/2$	$-3/2$	
3/2	$-3/2$	$-1/2$	
5/2	$-5/2$	$-1/2$	5τ

5.3 Oscilações dos Múltiplos Ecos

Uma característica reportada na literatura é o comportamento oscilatório da intensidade dos ecos de MQ, em função da frequência do acoplamento quadrupolar, e que depende do tempo de separação entre os pulsos de RF ⁷.

A expressão para a evolução da magnetização transversal dada pela equação (5.22):

$$M_+(t) = \sum_{i,j,l} b_{ij}^l F_{ij}(t) G_{ij}^l(t) \exp \left[-i \left(\langle \omega_0 \rangle + \langle \omega_Q \rangle (m_l + 1/2) \right) t \right], \quad (5.30)$$

apresenta relações de reflexão (apêndice A). Então, pode se reescrever esta expressão como:

$$M_+(t) = \sum_{m_i} \sum_{m_j \geq -m_i} \sum_{m_l} |c_{ij}^l| F_{ij}(t) G_{ij}^l(t) \cos \left[\beta_{ij}^l(t) + \chi_{ij}^l \right] \exp(i\alpha_{ij}(t)), \quad (5.31)$$

onde:

$$\begin{aligned} c_{ij}^l &= \frac{2}{(1 + \delta_{m_i - m_j})} [I_+(t)]_{l,l+1} [U_{p_2}(t_2)]_{l+1,i} [U_{p_2}^\dagger(t_2)]_{j,l} [\rho_o]_{ij}, \\ \chi_{ij}^l &= \arg(c_{ij}^l), \\ \alpha_{ij}(t) &= -\langle \omega_0 \rangle [t - \tau(m_j - m_i)], \\ \beta_{ij}^l(t) &= \frac{\langle \omega_Q \rangle}{2} \left[\tau(m_j^2 - m_i^2) - t(2m_l + 1) \right]. \end{aligned} \quad (5.32)$$

Na condição de heterogeneidade Zeeman se tem que $G_{ij}^l(t) = 1$, e considerando-se que não há sobreposição do sinal proveniente dos ecos ($1/\tau \ll \delta\omega_0$), fato que implica que as funções $F_{ij}(t)$ não têm sobreposição, os ecos aparecem em tempos $n\tau$, para n inteiro, então $t - \tau(m_j - m_i) = 0$, o que faz que a função (5.23) fique: $F_{ij}(t) = 1$. A relação entre os números quânticos magnéticos criados pelo primeiro pulso de RF é $m_j - m_i = n$, e os valores de m_l são

todos os possíveis dentro da sua restrição. E, na equação (5.31) temos a restrição $m_j \geq -m_i$, então, $m_j \geq n/2$. Com isto, a expressão (5.31) é reescrita como:

$$M_+(n\tau) = \sum_{m_j \geq n/2} \sum_{m_i} |c_j^l| \cos[\beta_j^l(n\tau) + \chi_j^l] \exp(i\alpha_j(n\tau)), \quad (5.33)$$

onde:

$$\beta_j^l(n\tau) = -\frac{n\langle\omega_Q\rangle\tau}{2} [2(m_j - m_i) - n - 1]. \quad (5.34)$$

Para obter o comportamento das amplitudes dos ecos, desconsiderar-se a parte complexa na expressão (5.33):

$$E^{(n)}(n\tau) = \sum_{m_j \geq n/2} \sum_{m_i} |c_j^l| \cos[\beta_j^l(n\tau) + \chi_j^l] \quad (5.35)$$

Esta expressão mostra que a intensidade dos ecos tem comportamento oscilatório quanto o tempo de separação entre os pulsos de RF é variado. Por exemplo, para um sistema de núcleos com spin $I = 3/2$, a amplitude do primeiro eco ($n = 1$) será:

$$E^{(1)}(\tau) = |c_{1/2}^{-3/2}| \cos(-2\langle\omega_Q\rangle\tau + \chi_{1/2}^{-3/2}) + |c_{1/2}^{-1/2}| \cos(-\langle\omega_Q\rangle\tau + \chi_{1/2}^{-1/2}) + |c_{1/2}^{1/2}| \cos(\chi_{1/2}^{1/2}) \\ + |c_{3/2}^{-3/2}| \cos(-3\langle\omega_Q\rangle\tau + \chi_{3/2}^{-3/2}) + |c_{3/2}^{-1/2}| \cos(-2\langle\omega_Q\rangle\tau + \chi_{3/2}^{-1/2}) + |c_{3/2}^{1/2}| \cos(-2\langle\omega_Q\rangle\tau + \chi_{3/2}^{1/2}) \quad (5.36)$$

Reescrevendo esta expressão como:

$$E^{(1)}(\tau) = C_0^{(1)} + C_1^{(1)} \cos(2\langle\omega_Q\rangle\tau + \phi_1^{(1)}) + C_2^{(1)} \cos(3\langle\omega_Q\rangle\tau + \phi_2^{(1)}), \quad (5.37)$$

onde $C_0^{(1)}$, $C_1^{(1)}$ e $C_2^{(1)}$ são coeficientes que não dependem do acoplamento quadrupolar nem de τ .

Fazendo cálculos similares pode-se encontrar a amplitude dos ecos que apareceram nos tempos 2τ e 3τ :

$$E^{(2)}(2\tau) = C_0^{(2)} \cos(\langle \omega_Q \rangle \tau + \phi_0^{(2)}) + C_1^{(2)} \cos(3\langle \omega_Q \rangle \tau + \phi_1^{(2)}), \quad (5.38)$$

$$E^{(3)}(3\tau) = C_0^{(3)} + C_1^{(3)} \cos(3\langle \omega_Q \rangle \tau + \phi_1^{(3)}). \quad (5.39)$$

De maneira geral, as frequências de oscilação para o n -ésimo eco de um sistema de spin semi-inteiro I podem apresentar duas situações distintas:

1. Para ecos ímpares (n ímpar), temos que:

$$\omega = cn \langle \omega_Q \rangle, \quad 0 \leq c \leq 2I - \frac{n+1}{2} \quad (5.40)$$

2. Para ecos pares (n par):

$$\omega = \left(c + \frac{1}{2} \right) n \langle \omega_Q \rangle, \quad 0 \leq c \leq 2I - \frac{n+2}{2} \quad (5.41)$$

onde c é um inteiro. Utilizando-se as expressões (5.40) e (5.41) pode se determinar as amplitudes dos múltiplos ecos para sistemas com spin nuclear semi-inteiro para os tempos de aparição dos ecos.

Por exemplo, para um sistema com spin $I = 5/2$, as amplitudes para os cinco ecos que são dadas por:

$$\begin{aligned}
E^{(1)}(1\tau) &= C_0^{(1)} + C_1^{(1)} \cos(\langle \omega_Q \rangle \tau + \phi_1^{(1)}) + C_2^{(1)} \cos(2\langle \omega_Q \rangle \tau + \phi_2^{(1)}) + C_3^{(1)} \cos(3\langle \omega_Q \rangle \tau + \phi_3^{(1)}) \\
&\quad + C_4^{(1)} \cos(4\langle \omega_Q \rangle \tau + \phi_4^{(1)}), \\
E^{(2)}(2\tau) &= C_0^{(2)} \cos(\langle \omega_Q \rangle \tau + \phi_0^{(2)}) + C_1^{(2)} \cos(3\langle \omega_Q \rangle \tau + \phi_1^{(2)}) + C_2^{(2)} \cos(5\langle \omega_Q \rangle \tau + \phi_2^{(2)}) \\
&\quad + C_3^{(2)} \cos(7\langle \omega_Q \rangle \tau + \phi_3^{(2)}), \\
E^{(3)}(3\tau) &= C_0^{(3)} + C_1^{(3)} \cos(3\langle \omega_Q \rangle \tau + \phi_1^{(3)}) + C_2^{(3)} \cos(6\langle \omega_Q \rangle \tau + \phi_2^{(3)}) + C_3^{(3)} \cos(9\langle \omega_Q \rangle \tau + \phi_3^{(3)}), \\
E^{(4)}(4\tau) &= C_0^{(4)} \cos(2\langle \omega_Q \rangle \tau + \phi_0^{(4)}) + C_1^{(4)} \cos(6\langle \omega_Q \rangle \tau + \phi_1^{(4)}) + C_2^{(4)} \cos(10\langle \omega_Q \rangle \tau + \phi_2^{(4)}), \\
E^{(5)}(5\tau) &= C_0^{(5)} + C_1^{(5)} \cos(5\langle \omega_Q \rangle \tau + \phi_1^{(5)}) + C_2^{(5)} \cos(10\langle \omega_Q \rangle \tau + \phi_2^{(5)}).
\end{aligned} \tag{5.42}$$

Note-se que as amplitudes dos ecos ímpares apresentam um termo que não está sendo modulado pela função cosseno. O efeito desse termo é produzir um *offset* nos sinais quadrupolares dos ecos ímpares. As expressões (5.42) são as mesmas que foram calculadas por *Abe et al.* utilizando procedimentos similares ⁷.

Na tabela 5.2 se apresentam as frequências múltiplos inteiros do acoplamento quadrupolar, $\langle \omega_Q \rangle$, presentes na oscilação da intensidade dos ecos de MQ no caso de heterogeneidade Zeeman, em um sistema com spin nuclear $I = 5/2$.

Tabela 5.2 - Frequências múltiplos inteiros do acoplamento quadrupolar $\langle \omega_Q \rangle$ esperados nos espectros quadrupolares para cada eco, em um sistema com spin nuclear $I = 5/2$.

	$\times \langle \omega_Q \rangle$
Primeiro eco	0, 1, 2, 3, 4
Segundo eco	1, 3, 5, 7
Terceiro eco	0, 3, 6, 9
Quarto eco	2, 6, 10
Quinto eco	0, 5, 10

No caso de existir distribuição no acoplamento quadrupolar o tempo de aparecimento dos ecos deveria cumprir a condição $(2m_l + 1)t - (m_j^2 - m_i^2)\tau = 0$, então, nas expressões (5.32) se tem

que $\beta_{ij}^k(t)=0$ para todo i, j, l . O que implica que na equação (5.33) não se obtém termos oscilatórios. Ou seja, não será observada oscilação de nenhum dos ecos de MQ. Pode-se concluir que sob os casos de heterogeneidade quadrupolar e máxima não será observado oscilação de nenhum dos ecos.

Toda a teoria descrita anteriormente dá um método para calcular o valor do acoplamento quadrupolar quando os espectros de RMN não apresentam separação das linhas. O procedimento consiste em mudar o tempo, τ , de separação entre os pulsos de RF, com passos bem definidos, e para uma frequência de Larmor fixa, e observar a oscilação na intensidade do eco, devido à evolução do acoplamento quadrupolar^{3,7,29}. Esta técnica é conhecida simplesmente como experimentos de oscilação quadrupolar.

Por exemplo, na figura 5.3 se apresenta o resultado de um experimento de oscilação quadrupolar para o primeiro eco de um sistema de núcleos com spin $I = 5/2$.

Figura 5.3 - Experimento de oscilação quadrupolar para o primeiro eco de um sistema de núcleos com spin $I = 5/2$. Em a) se mostra em preto o sinal obtido em função do tempo, τ , de separação entre os pulsos de RF, e em azul este sinal removendo o *offset*. b) o espectro obtido pela TF desta oscilação, onde podem se observar quatro picos centrados nas frequências múltiplos inteiros obtidos para primeiro eco neste sistema de spin nuclear.

5.4 Seleção de Coerências utilizando ciclagem de fase dos pulsos de RF

Do que foi discutido até agora neste capítulo, ecos de MQ centrados em instantes de tempo diferentes têm contribuições de diferentes tipos de transições de MQ dependendo do tipo de heterogeneidade de interação nuclear presente na região onde se origina o eco. Em algumas situações experimentais, diferentes condições podem contribuir para produzir padrão de múltiplos ecos. A situação experimental mais importante é o uso de intervalos de repetição para a aquisição muito curta. A aquisição de sinais de RMN baseia-se no acúmulo de repetições do mesmo experimento com o intuito de aumentar a relação sinal/ruído, que, na maioria dos casos, é baixa. Um valor do intervalo de repetição adequado dependerá dos tempos de relaxação que levam os estados dos spins nucleares para o estado de equilíbrio térmico. Se não há um completo retorno ao estado de equilíbrio térmico, as fases de repetições anteriores serão refocalizadas durante o período de aquisição. Esses sinais de ecos estimulados podem sobrepor-se aos genuínos ecos de MQ.

Outro problema ao se trabalhar com ecos de MQ é a sobreposição de informação contida em cada um deles. Este problema é grave quando são utilizados tempos de separação curtos entre os pulsos de RF.

Uma maneira de confirmar que os ecos observados são de MQ é empregar técnicas de seleção de transições de MQ e para evitar o problema da sobreposição é utilizar um método de seleção de coerências que utiliza a ciclagem das fases dos pulsos de RF²⁷. Através desse procedimento é possível filtrar o sinal de eco de forma que ele seja produzido somente pelos estados com a ordem de coerência $m = m_i - m_j$ selecionada.

5.4.1 Caminhos de coerência

A transição de MQ entre um par de estados $|i\rangle$ e $|j\rangle$ tem uma diferença em números quânticos magnéticos $m = m_{ij} = m_i - m_j$, este m é chamado de ordem de coerência da transição de

MQ. Por exemplo, para um núcleo com spin $I = 1/2$, a ordem de coerência associado com a transição do estado $|+\rangle$ para o estado $|+\rangle$ é $m = +1$, o que representa uma coerência de primeira ordem.

Durante a aplicação de um pulso de RF:

$$[\rho(t)]_{kl} = \sum_{i,j} [U_p(t)]_{ki} [U_p^\dagger(t)]_{jl} [\rho(0)]_{ij}, \quad (5.43)$$

ocorrem mudanças de coerência inicial $m = m_j - m_i$ para a coerência final $m' = m_l - m_k$.

O operador densidade de um sistema de núcleos pode-se separar nas contribuições das diferentes ordens de coerências³⁰:

$$\rho = \sum_m \rho^{(m)}, \quad (5.44)$$

onde os termos $\rho^{(m)}$ representam a matriz densidade que tem ordem de coerência específica m , e que é expressa:

$$\rho^{(m)} = |\psi_m\rangle\langle\psi_m| = \sum_{i,j} c_i c_j^* |i\rangle\langle j|, \quad (5.45)$$

sendo $|\psi_m\rangle = \sum_i c_i |i\rangle$.

Sob rotações em torno do eixo z um ângulo ϕ :

$$\begin{aligned} \exp(i\phi I_z) \rho^{(m)} \exp(-i\phi I_z) &= \sum_{i,j} c_i c_j^* \exp(i\phi I_z) |i\rangle\langle j| \exp(-i\phi I_z) \\ &= \sum_{i,j} c_i c_j^* |i\rangle\langle j| \exp[-i(m_j - m_i)\phi] \\ &= \rho^{(m)} \exp(-im\phi), \end{aligned} \quad (5.46)$$

A matriz densidade $\rho^{(m)}$ adquire uma fase $-m\phi$.

Um pulso de RF, representado pelo operador evolução U_p , produz uma transferência na ordem de coerência inicial m , para ordens de coerência final m' , representado pela matriz densidade $\rho^{(m')}$ ³⁰:

$$U_p \rho^{(m)} U_p^\dagger = \sum_{m'} \rho^{(m')} \quad (5.47)$$

Um pulso de RF com fase arbitrária ϕ , em relação ao eixo x , aplicado num tempo Δt , pode ser descrito mediante o operador evolução como:

$$U_p^\phi = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_0^t H_p dt \right], \quad (5.48)$$

onde:

$$H_p = \hbar \omega_0 I_z + \frac{\hbar \omega_Q}{6} [I_z^2 + I^2] + \hbar \omega_1 [\cos(\omega t + \phi) \cdot I_x + \sin(\omega t + \phi) \cdot I_y]. \quad (5.49)$$

Utilizando a expressão ²:

$$\cos \phi \cdot I_x + \sin \phi \cdot I_y = \exp(-i\phi I_z) \cdot I_x \cdot \exp(i\phi I_z), \quad (5.50)$$

a hamiltoniana (5.49) pode se reescrever:

$$H_p = \hbar \omega_0 I_z + \frac{\hbar \omega_Q}{6} [I_z^2 + I^2] + \hbar \omega_1 \exp[-i(\omega t + \phi) I_z] \cdot I_x \cdot \exp[i(\omega t + \phi) I_z]. \quad (5.51)$$

e substituindo esta nova hamiltoniana na expressão (5.48):

$$\begin{aligned}
U_p^\phi &= \exp \left\{ -i \left(\omega_0 I_z \Delta t + \frac{\omega_Q}{6} [I_z^2 - I^2] \Delta t \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \omega_1 \exp(-i\phi I_z) \left[\int_0^t \exp(-i\omega I_z) I_x \exp(i\omega I_z) dt \right] \exp(i\phi I_z) \right) \right\} \\
&= \exp(-i\phi I_z) \exp \left\{ -i \left(\omega_0 I_z \Delta t + \frac{\omega_Q}{6} [I_z^2 - I^2] \Delta t \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \omega_1 \int_0^t \exp(-i\omega I_z) I_x \exp(i\omega I_z) dt \right) \right\} \exp(i\phi I_z) \\
&= \exp(-i\phi I_z) U_p^0 \exp(i\phi I_z),
\end{aligned} \tag{5.52}$$

sendo que:

$$U_p^0 = \exp \left\{ -i \left(\omega_0 I_z \Delta t + \frac{\omega_Q}{6} [I_z^2 - I^2] \Delta t + \omega_1 \int_0^t \exp(-i\omega I_z) I_x \exp(i\omega I_z) dt \right) \right\}, \tag{5.53}$$

é o operador evolução de um pulso de RF sem defasagem inicial. Então, a maneira de representar o deslocamento em fase ϕ_k causado por o operador evolução de um pulso é usando o propagador U_p^ϕ ³⁰:

$$U_p^\phi = \exp(-i\phi I_z) U_p^0 \exp(i\phi I_z) \tag{5.54}$$

Sob um propagador de deslocamento de fase, para uma ordem particular de coerência:

$$\begin{aligned}
U_p^\phi \rho^{(m)} U_p^{\phi\dagger} &= \exp(-i\phi I_z) U_p^0 \exp(i\phi I_z) \rho^{(m)} \exp(-i\phi I_z) U_p^{0\dagger} \exp(i\phi I_z) \\
&= \exp(-i\phi I_z) U_p^0 \rho^{(m)} \exp(im\phi) U_p^{0\dagger} \exp(i\phi I_z) \\
&= \sum_{m'} \exp(-i\phi I_z) \rho^{(m')} \exp(i\phi I_z) \exp(im\phi) \\
&= \sum_{m'} \rho^{(m')} \exp[-i(m' - m)\phi].
\end{aligned} \tag{5.55}$$

O deslocamento de fase adquirido pelo operador densidade para uma mudança de ordem de coerência $m \rightarrow m'$ sob um propagador U_p^ϕ , pode ser escrito como ³⁰:

$$\rho(m'-m, \phi) = \rho(m'-m) \exp[-i(m'-m)\phi]. \quad (5.56)$$

O sinal observado no plano transversal à direção z para um caminho de transferência de coerência $m \rightarrow m'$ é calculado como:

$$M_+^\phi(m'-m, t) = \text{Tr}\{\rho(m'-m, \phi) I_+(t)\}. \quad (5.57)$$

Substituindo em (5.57) a equação (5.56), obtemos:

$$\begin{aligned} M_+^\phi(m'-m, t) &= \text{Tr}\{\rho(m'-m) \exp[-i(m'-m)\phi] I_+(t)\} \\ &= \text{Tr}\{\rho(m'-m) I_+(t)\} \exp[-i(m'-m)\phi] \\ &= M_+(m'-m, t) \exp[-i(m'-m)\phi]. \end{aligned} \quad (5.58)$$

O sinal total é composto das contribuições de todos os caminhos ³⁰:

$$M_+^\phi(t) = \sum_{m'-m} M_+^\phi(m'-m, t). \quad (5.59)$$

Substituindo (5.58) em (5.59)

$$M_+^\phi(t) = \sum_{m'-m} M_+(m'-m, t) \exp[-i(m'-m)\phi]. \quad (5.60)$$

5.4.2 Seleção de coerências usando-se média temporal

A técnica de seleção de coerências utilizada baseia-se na possibilidade de, ao longo das várias repetições dos experimentos, produzirem-se uma variação específica das fases do pulso, de

tal forma que o sinal médio adquirido seja produzido somente pelos estados com a ordem de coerência $m = m_i - m_j$ selecionada. Este procedimento é conhecido como média temporal ²⁷:

$$\bar{M}_+(t) = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} M_+^{\phi_n}(t). \quad (5.61)$$

Por exemplo, aplicando a média temporal na expressão da magnetização transversal (5.60):

$$\bar{M}_+(t) = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} \sum_{m'-m} M_+(m'-m, t) \exp[-i(m'-m)\phi_n], \quad (5.62)$$

e fazendo que as fases do pulso de RF tome os valores discretos ³⁰:

$$\phi_n = \frac{2\pi n}{N}, \quad (5.63)$$

onde $n = 0, 1, 2, \dots, N-1$. Então em (5.62):

$$\begin{aligned} M_+(m'-m, t) &= \sum_{m'-m} M_+(m'-m, t) \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} \exp\left(i(m-m') \frac{2\pi n}{N}\right) \\ &= \sum_{m'-m} M_+(m'-m, t) \delta_{m, m'}, \quad N > m' + 2I. \end{aligned} \quad (5.64)$$

Este resultado mostra que para uma mudança na ordem de coerência $m \rightarrow m'$ pode se selecionar exatamente a ordem de coerência m depois da aplicação do pulso de RF.

5.4.3 Seleção de Coerências para uma sequência de dois pulsos de RF

Da expressão (5.22) para a magnetização transversal numa sequência de dois pulsos de RF:

$$M_+(t) = \sum_{i,j,l} b_{ij}^l F_{ij}(t) G_{ij}^l(t) \exp \left[-i \left(\langle \omega_0 \rangle + \langle \omega_Q \rangle (m_l + 1/2) \right) t \right], \quad (5.65)$$

expressando o termo associado com os pulsos de RF como:

$$d_{ij}^l = \left[U_{p_2} \right]_{l+1,i} \left[\rho_1(0) \right]_{ij} \left[U_{p_2}^\dagger \right]_{jl}, \quad (5.66)$$

Onde:

$$\left[\rho_1(0) \right]_{ij} = \left[U_{p_1} \cdot I_z \cdot U_{p_1}^\dagger \right]_{ij}. \quad (5.67)$$

O método de ciclagem de fase emprega as fases dos pulsos de RF, então se necessita trabalhar apenas com as expressões d_{ij}^l . Se a fase do primeiro pulso for, ϕ_1 , e do segundo, ϕ_2 , os propagadores para o primeiro e segundo pulso serão reescritos $U_{p_1}^{\phi_1}$ e $U_{p_2}^{\phi_2}$, respectivamente.

Os elementos de matriz para um pulso de fase ϕ podem se calcular como:

$$\begin{aligned} \left[U_p^\phi \right]_{ij} &= \langle i | \exp(-i\phi I_z) U_0 \exp(i\phi I_z) | j \rangle \\ &= \sum_{a,b} \langle i | \exp(-i\phi I_z) | a \rangle \langle a | U_0 | b \rangle \langle b | \exp(i\phi I_z) | j \rangle \\ &= \exp \left[i\phi(m_j - m_i) \right] \left[U_p^0 \right]_{ij}, \end{aligned} \quad (5.68)$$

onde U_p^0 é expresso na equação (5.53). E, os elementos de matriz para $U_p^{\phi^\dagger}$ são:

$$\left[U_p^{\phi^\dagger} \right]_{ij} = \exp \left[i\phi(m_j - m_i) \right] \left[U_p^{0^\dagger} \right]_{ij} \quad (5.69)$$

Utilizando-se (5.68) e (5.69) se calcula a defasagem total obtido pelos pulsos de RF se calcula como:

$$\begin{aligned}
\left[U_{p_2}^{\phi_2} \right]_{l+1,i} [\rho_1(0)]_{ij} \left[U_{p_2}^{\phi_2 \dagger} \right]_{jl} &= \left[U_{p_2}^{\phi_2} \right]_{l+1,i} \sum_r \left[U_{p_1}^{\phi_1} \right]_{ir} [I_z]_{rr} \left[U_{p_1}^{\phi_1 \dagger} \right]_{rj} \left[U_{p_2}^{\phi_2 \dagger} \right]_{jl} \\
&= \exp[i\phi_2(m_i - m_{l+1})] \exp[i\phi_1(m_r - m_i)] \exp[i\phi_1(m_r - m_j)] \\
&\quad \times \exp[i\phi_2(m_l - m_j)] \left[U_{p_2}^0 \right]_{l+1,i} \sum_r \left[U_{p_1}^0 \right]_{ir} [I_z]_{rr} \left[U_{p_1}^{0 \dagger} \right]_{rj} \left[U_{p_2}^{0 \dagger} \right]_{jl}.
\end{aligned} \tag{5.70}$$

Lembrando que $m = m_i - m_j$, e para transições de primeira ordem $m_l - m_{l+1} = -1$:

$$\begin{aligned}
\left[U_{p_2}^{\phi_2} \right]_{l+1,i} [\rho_1(0)]_{ij} \left[U_{p_2}^{\phi_2 \dagger} \right]_{jl} &= \exp[-i\phi_2 + i(\phi_1 - \phi_2)m] \left[U_{p_2}^0 \right]_{l+1,i} \sum_r \left[U_{p_1}^0 \right]_{ir} [I_z]_{rr} \left[U_{p_1}^{0 \dagger} \right]_{rj} \\
&\quad \times \left[U_{p_2}^{0 \dagger} \right]_{jl},
\end{aligned} \tag{5.71}$$

Voltando à expressão (5.65) se tem:

$$M_+(t) = \exp[-i\phi_2 + i(\phi_1 - \phi_2)m] \sum_{i,j,l} e_{ij}^{l+1,l} F_{ij}^l(t) G_{ij}^l(t) \exp[-i(\langle \omega_0 \rangle + \langle \omega_Q \rangle)(m_l + 1/2)t], \tag{5.72}$$

onde:

$$\begin{aligned}
e_{ij}^l &= [I_+(t)]_{l,l+1} \left[U_{p_2}^0 \right]_{l+1,i} \sum_r \left[U_{p_1}^0 \right]_{ir} [I_z]_{rr} \left[U_{p_1}^{0 \dagger} \right]_{rj} \left[U_{p_2}^{0 \dagger} \right]_{jl} \\
&\quad \times \exp \left\{ i \left[\langle \omega_0 \rangle \tau (m_j - m_i) + \langle \omega_Q \rangle \frac{\tau}{2} (m_j^2 - m_i^2) \right] \right\},
\end{aligned} \tag{5.73}$$

Utilizando-se o procedimento de média temporal na expressão (5.72):

$$\bar{M}_+(t) = \sum_{i,j,l} e_{ij}^l F_{ij}^l(t) G_{ij}^l(t) \exp[-i(\langle \omega_0 \rangle + \langle \omega_Q \rangle)(m_l + 1/2)t] \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} \exp[-i\phi_2 + i(\phi_1 - \phi_2)m] \tag{5.74}$$

O objetivo é obter um delta da soma que contém a exponencial com as fases dos pulsos de RF. Igualando esta parte exponencial com a parte exponencial de expressão (5.74):

$$\frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} \exp \left[i \frac{2\pi}{N} n(m-m') \right] = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} \exp \left[-i\phi_2 + i(\phi_1 - \phi_2)m \right], \quad (5.75)$$

Pode se reescrever as fases dos pulsos de RF de maneira discreta como:

$$\phi_1 = \frac{2\pi}{N} \alpha_1 n, \quad \phi_2 = \frac{2\pi}{N} \alpha_2 n. \quad (5.76)$$

Substituindo as expressões (5.76) na equação (5.75), e para poder encontrar um delta de Dirac, e igualando os termos exponenciais:

$$-\alpha_2 - (\alpha_1 - \alpha_2)m = m - m', \quad (5.77)$$

obtém-se:

$$\alpha_2 = m', \quad \alpha_1 = 1 + m'. \quad (5.78)$$

Finalmente, substituindo (5.78) na equação (5.76):

$$\phi_1 = \frac{2\pi}{N} n(1+m'), \quad \phi_2 = \frac{2\pi}{N} nm', \quad n = 0, 1, 2, \dots, N-1, \quad N > m' + 2I, \quad (5.79)$$

obtém-se os valores discretos das fases dos pulsos de RF para selecionar uma ordem de coerência específico.

Por exemplo, para um sistema com spin nuclear $I = 5/2$, quer-se selecionar coerências de primeira ordem, $m' = 1$, então o número de passos para as fases dos pulsos de RF é $N > 6$, ou seja, o número mínimo de passos necessários será 7. Na tabela 5.3 mostram-se os valores das fases dos pulsos de RF para o valor mínimo de passos N , para a seleção de cada ordem de coerência num sistema de spin $I = 5/2$.

Tabela 5.3 - Fases dos dois pulsos de RF minimamente necessárias para efetuar a seleção de coerências num sistema com spin nuclear $I = 5/2$.

m'	0		1		2		3		4		5	
n	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_1	ϕ_2
0	0°	0°	0°	0°	0°	0°	0°	0°	0°	0°	0°	0°
1	60°	0°	90°	45°	135°	90°	160°	120°	180°	144°	180°	150°
2	120°	0°	180°	90°	270°	180°	320°	240°	0°	288°	0°	300°
3	180°	0°	270°	135°	45°	270°	120°	0°	180°	72°	180°	90°
4	240°	0°	0°	180°	180°	0°	280°	120°	0°	216°	0°	240°
5	300°	0°	90°	225°	315°	90°	40°	240°	180°	0°	180°	30°
6	0°	0°	180°	270°	90°	180°	200°	0°	0°	144°	0°	180°
7			270°	315°	225°	270°	0°	120°	180°	288°	180°	330°
8					0°	0°	160°	240°	0°	72°	0°	120°
9							320°	0°	180°	216°	180°	270°
10									0°	0°	0°	60°
11											180°	210°

Um aspecto muito interessante a ser ressaltado da seleção de coerência é que auxilia nos problemas relacionados com a sobreposição dos ecos de MQ, e fazendo possível usar tempos separação curtos entre os pulsos de RF.

Após o procedimento de seleção de coerências, a expressão da magnetização (5.22) mantém sua forma, mas as somatórias sofrem uma nova restrição nos índices i e j , a ordem de coerência escolhida m' .

Na expressão (5.31), para a oscilação da amplitude dos ecos, também há que se fazer a mesma restrição na somatória. A forma dessa expressão diz que para cada elemento (m_i, m_j) deve existir o elemento refletido ($-m_j, -m_i$). Ao se selecionar um $m' = m_i - m_j$, está selecionando-se simultaneamente um $m' = (-m_j) - (-m_i) = m_i - m_j$. Isto mostra que a expressão para a oscilação dos ecos também é a mesma depois da seleção de coerências²⁸.

6 Resultados Experimentais

Os experimentos realizados com os compostos intermetálicos GdAl_2 e GdCo_2 na temperatura de 4,2 K, utilizando-se a sequência de dois pulsos de RF tanto para a obtenção dos espectros, como para os experimentos de oscilação quadrupolar e a seleção de coerências.

No caso do GdAl_2 , os experimentos foram feitos para os núcleos $^{155,157}\text{Gd}$ e ^{27}Al . Para o GdCo_2 , os experimentos foram realizados apenas para os núcleos de ^{59}Co . Além disso, para termos uma estimativa de como a heterogeneidade Zeeman e quadrupolar afetam a formação dos ecos, foi realizada uma simulação a partir da equação da magnetização para a sequência de dois pulsos de RF.

6.1 Materiais e Métodos

As amostras policristalinas de GdAl_2 e GdCo_2 , utilizadas neste trabalho, foram preparadas no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), pelo Dr. Ruben Auccaise Estrada, utilizando-se a técnica de arco voltaico numa atmosfera de argônio, para a fundição dos elementos que compõem as ligas intermetálicas. Este procedimento foi repetido até se obter uma homogeneidade satisfatória na mistura. Depois da fundição, as amostras receberam um tratamento térmico para corrigir regiões não homogêneas que ainda estavam presentes, e que são produto de impurezas absorvidas pelas amostras durante o processo de fundição. Posteriormente, as amostras foram moídas e colocadas dentro de uma porta amostras. A homogeneidade das amostras foi verificada através de difração de raios-X, comparando o espectro na amostra com o espectro de raios-X obtido pelo *International Centre for diffraction Data* (ICDD) ³¹.

Os experimentos de RMN realizados em nosso trabalho foram adquiridos na temperatura de 4,2 K (Helio líquido), utilizando-se um espectrômetro marca TEOMAG modelo DISCOVERY, que opera na banda de 1 a 600 MHz. O amplificador de potência utilizado foi o TIA-1000-1R8 da empresa Mini-Circuits. Pode se dividir de forma geral o espectrômetro de RMN em quatro módulos principais: transmissor, receptor, duplexador e gerador de pulsos. O diagrama de blocos do equipamento utilizado está apresentado na figura 6.1. O transmissor é o módulo responsável pela geração e transmissão do sinal de RF até a sonda de RMN ³². Depois que os pulsos chegam até a sonda, o sinal é captado pelo receptor. O duplexador é o módulo que realiza a interligação entre o transmissor, o receptor e a sonda ³². Sua função é a segurança de o transmissor e o receptor. Tipicamente são duas as configurações de duplexadores: ativos e passivos. Os duplexadores ativos são controlados pelo gerador de pulsos (por exemplo: os diodos), e os passivos são independentes do controle do gerador de pulsos (por exemplo: os cabos $\lambda/4$). Em nossos experimentos não foram utilizados duplexadores, sendo empregada apenas uma ligação direta do amplificador de potência à sonda. Isto, devido à baixa potencia de RF utilizada para a excitação dos núcleos das amostras magnéticas. O gerador de pulsos, além de gerar os pulsos utilizados nos experimentos de RMN é responsável pela sincronização dos eventos necessários para que os experimentos ocorram ³².

A sonda de RMN utilizada (figura 6.2). é formada por uma bobina de RF de fio de cobre de aproximadamente 1,15 mm de diâmetro, colocada num dos extremos de um tubo de aço Inox que tem aproximadamente um comprimento de 1,10m, e que contem em seu interior um cabo coaxial. No outro extremo do tubo se tem uma terminação com impedância de 50 Ω e um conector.

Figura 6.1 - Diagrama de blocos do equipamento utilizado. Dentro da região limitada com linhas vermelhas encontra-se o diagrama do espectrômetro de RMN.

Figura 6.2 - Diagrama da sonda de RMN em campo zero utilizada em nossos experimentos.

Para os experimentos com o GdAl_2 foi utilizada uma bobina com 14 espiras de aproximadamente 7 mm de diâmetro externo. E para os experimentos com o GdCo_2 foi fabricada uma bobina com 16 espiras e aproximadamente 7 mm de diâmetro externo.

Os espectros gerados a partir do sinal adquirido são muito largos em relação à banda de excitação. Por essa razão, há a necessidade de se fazer uma varredura da banda de observação da amostra em passos discretos e, posteriormente, reunir todas as contribuições para reconstruir o espectro. Como são feitos experimentos de varreduras em frequência, o equipamento utilizado nos experimentos poderia apresentar artefatos que afetam a forma da linha espectral⁶. Para evitar algumas destas contribuições indesejáveis, a bobina foi projetada para evitar auto-ressonância na faixa de frequência experimental usada para fazer a varredura (10 a 100 MHz). Para obter as principais contribuições espúrias que afetam a forma dos espectros se faz um experimento de *loop-back*, que consiste em observar a resposta do espectrômetro fazendo o experimento de varredura sem colocar uma amostra na bobina da sonda. Na figura 6.3 se mostra um espectro sem correção do primeiro eco obtido da varredura em frequências para os núcleos de ^{27}Al no composto intermetálico GdAl_2 ⁶. Também são mostradas: o sinal obtido no experimento de *loop-back*, a segunda derivada do *loop-back* (isto pode indicar contribuições de oscilações espúrias encontradas no espectro e que não são associadas com o desdobramento quadrupolar) e o espectro corrigido, obtido da remoção de contribuições espúrias observadas no *loop-back* e as oscilações não correlacionadas com medidas de acoplamento quadrupolar.

O método de reconstrução consiste em montar uma tabela em que o número de colunas é igual ao número de frequências utilizado para varrer todo o espectro. As colunas são ordenadas de maneira tal que uma coluna corresponde a uma frequência que é soma da frequência da coluna anterior com o passo utilizado para fazer a varredura.

Figura 6.3 - Espectro sem correção (vermelho) do primeiro eco obtido da varredura em frequências para os núcleos de ^{27}Al no composto intermetálico GdAl_2 . Sinal obtido no experimento de *loop-back* (verde) e sua segunda derivada (azul). Espectro corrigido (preto) obtido ao remover contribuições espúrias observadas no *loop-back*, e as oscilações não correlacionadas com medidas de acoplamento quadrupolar ⁶.

Cada coluna terá os dados referentes à TF dos dados referente à frequência que corresponde com aquela coluna. Então, o que se obtém é uma tabela, onde cada coluna tem um espectro centrado na frequência correspondente com essa coluna. Em seguida faz-se o deslocamento em cada coluna do incremento de frequência utilizado para se varrer todo o espectro. Este deslocamento é feito somando para cada coluna o resultado de multiplicar o passo usado para fazer a varredura com o número de coluna na tabela. Para se obter o espectro total, faz-se o somatório de cada linha da tabela, e finalmente, faz-se o gráfico deste somatório em função da frequência. O processamento dos espectros foi feito utilizando um programa desenvolvido no LEAR ³³ (laboratório de espectroscopia de alta resolução) no programa MATLAB.

No caso do processamento dos experimentos de oscilação quadrupolar, os dados são separados em duas tabelas mostrando a parte real e imaginária do sinal fornecida pela oscilação da intensidade do eco, que está em função do tempo de separação entre os pulsos de RF. Como foi mostrada na seção 5.3, os ecos que aparecem em tempo que são múltiplo inteiro impar do tempo de separação entre os pulsos de RF apresentam um *offset*, este offset é subtraído antes de fazer a TF, que é o último passo para obter o espectro quadrupolar.. Para o processamento de experimentos de oscilação quadrupolar foi utilizado o programa ORIGIN.

6.2 Simulações da magnetização para uma sequência de dois pulsos

O objetivo das simulações foi corroborar a relação entre os valores das heterogeneidades Zeeman e quadrupolar para que o sinal observado corresponda a um dos três casos de heterogeneidades que foram estudados. Foi feita a simulação da expressão para a evolução da magnetização para uma sequência de dois pulsos de RF, para um sistema de spin nuclear $I = 5/2$, variando os valores da heterogeneidade Zeeman, $\delta\omega_0$, e quadrupolar, $\delta\omega_Q$. Os valores usados para os tempos de aplicação dos pulsos de RF foram $p_1 = 1,2 \mu s$ e $p_2 = 0,5 \mu s$, separados por um tempo $\tau = 30 \mu s$, na frequência Zeeman de 40 MHz e frequência quadrupolar de 300 kHz. A simulação foi elaborada em MATLAB, o código fonte está apresentado no apêndice B.

Da equação (5.34):

$$M_+(t) = \sum_{i,j,l} a_{ij}^l F_{ij}(t) G_{ij}^l(t) \exp \left[-i \left(\langle \omega_0 \rangle + \langle \omega_Q \rangle (m_l + 1/2) \right) t \right], \quad (6.1)$$

onde:

$$\begin{aligned} b_{ij}^l &= [I_+(t)]_{l,l+1} [U_{p_2}(t_2)]_{l+1,i} [\rho(0)]_{ij} [U_{p_2}^\dagger(t_2)]_{jl} \exp \left\{ i \left[\langle \omega_0 \rangle \tau (m_j - m_i) + \langle \omega_Q \rangle \frac{\tau}{2} (m_j^2 - m_i^2) \right] \right\}, \\ Y_{ij}(t) &= t - \tau (m_j - m_i), \quad Z_{ij}^l(t) = \frac{t}{2} (2m_l + 1) - \frac{\tau}{2} (m_j^2 - m_i^2), \\ F_{ij}(t) &= F[Y_{ij}(t)] = \int f(\langle \omega_0 \rangle + \delta\omega_0) \exp[-i\omega_0 Y_{ij}(t)] d(\delta\omega_0), \\ G_{ij}^l(t) &= G[Z_{ij}^l(t)] = \int g(\langle \omega_Q \rangle + \delta\omega_Q) \exp[-i\omega_Q Z_{ij}^l(t)] d(\delta\omega_Q), \end{aligned} \quad (6.2)$$

Tomando funções lorentzianas para as distribuições:

$$f(y) = \frac{1}{\pi} \frac{\delta\omega_0}{\delta\omega_0^2 + y^2}, \quad g(z) = \frac{1}{\pi} \frac{\delta\omega_Q}{\delta\omega_Q^2 + z^2}, \quad (6.3)$$

obtem-se:

$$F_{ij}(t) = \exp\left[-2\pi\delta\omega_0\left|t - \tau(m_j - m_i)\right|\right], \quad G_{ij}^l(t) = \exp\left[-2\pi\delta\omega_Q\left|\frac{t}{2}(2m_l + 1) - \frac{\tau}{2}(m_j^2 - m_i^2)\right|\right]. \quad (6.4)$$

Os resultados destas simulações estão apresentados na figura 6.4. A simulação mostra resultados esperados para o sistema de spin nuclear $I = 5/2$ (vide tabela 5.1). Cinco ecos para tempos que são múltiplos inteiros do tempo τ , na condição de heterogeneidade Zeeman, cinco ecos para tempos inteiros e semi-inteiros de τ , no caso de heterogeneidade quadrupolar. No caso de heterogeneidade completa, para obter a condição na qual são observados só ecos para tempos inteiros impares de τ , os valores das heterogeneidade Zeeman e quadrupolar têm que ser próximos.

Figura 6.4 – Simulação da evolução temporal da magnetização expressa na equação (5.52) onde foram variadas os valores das heterogeneidades Zeeman $\delta\nu_0$ e quadrupolar $\delta\nu_Q$. Os pulsos utilizados são $p_1 = 1,2 \mu s$ e $p_2 = 0,5 \mu s$, separados um tempo $\tau = 30 \mu s$, sobre núcleos com spin $I = 5/2$, na frequências Zeeman de $\nu_0 = 40 \text{ MHz}$ e quadrupolar de $\nu_Q = 300 \text{ kHz}$. O tempo $t = 0$ é o instante quando deixa de se aplicar o segundo pulso de RF

6.3 Núcleo de ^{27}Al no GdAl_2

Foram feitos os experimentos de RMN sem campo externo na temperatura de 4,2 K para os núcleos de ^{27}Al (spin nuclear $I = 5/2$) no composto intermetálico GdAl_2 . Na figura 6.5 se mostra o sinal de RMN obtido na frequência de 48,9 MHz num experimento de dois pulsos de RF, onde o valor para os tempos do primeiro pulso foi de $p_1 = 1,2 \mu\text{s}$, do segundo pulso de $p_2 = 0,5 \mu\text{s}$, e o tempo de separação entre estes pulsos de $\tau = 30 \mu\text{s}$. Os valores dos pulsos forma otimizados de maneira a se observar todos os ecos de MQ. Observa-se a aparição de cinco ecos para tempos que são múltiplos inteiros do tempo de separação dos pulsos de RF (figura 6.5).

Também, foram obtidos espectros para cada eco, com varredura em frequências de 44 a 68 MHz em passos de 0.3125 MHz. Na figura 6.6 se mostram os espectros obtidos a partir do processamento do FID e os cinco ecos. A maioria dos espectros apresenta dois picos, o maior deles em aproximadamente 48,9 e o menor em aproximadamente 62,1 MHz. Ambos picos apresentam desdobramento da linha espectral de aproximadamente 273 e 550 kHz, respectivamente.

Figura 6.5 - Sinal de RMN mostrando o sinal dos núcleos de ^{27}Al (spin nuclear $I = 5/2$) no composto intermetálico GdAl_2 , na frequência de 48,9 MHz, na sequência de dois pulso de RF. O primeiro pulso foi de $p_1 = 1,2 \mu\text{s}$, o segundo pulso de $p_2 = 0,5 \mu\text{s}$, e a separação entre os pulsos de $\tau = 30 \mu\text{s}$. Podem se observar cinco ecos e o FID.

Figura 6.6 – Espectros obtidos da varredura em frequências de 44 a 68 MHz em passos de 0,3125 MHz, do: a) FID, b) primeiro eco, c) segundo eco, d) terceiro eco e e) quarto eco, e f) quinto eco de ^{27}Al . Os tempos dos pulsos utilizados foram. $p_1 = 1,2 \mu\text{s}$ e $p_2 = 0,5 \mu\text{s}$, separados um tempo $\tau = 30 \mu\text{s}$.

Na figura 6.7, mostram-se espectros normalizados ao máximo na região do pico maior. Observa-se resolução espectral com a linha central em aproximadamente 48,9 MHz. Pode se observar nestas imagens amplificadas que os espectros do FID, primeiro e segundo eco apresentam cinco linhas espectrais. Entretanto, o espectro do terceiro e quarto eco podem-se observar só a linha central e duas linhas satélites, e o espectro do quinto eco se observa só a linha central.

Figura 6.7 – Ampliação dos espectros do ^{27}Al em torno do pico maior. a) comparação dos espectros do FID, o segundo e quarto eco. b) comparação entre o primeiro, terceiro e quinto eco.

Como o sinal apresenta cinco ecos para tempos que são múltiplos inteiros do tempo, τ , de separação dos pulsos, então, o sinal de RMN origina-se preferencialmente de regiões com heterogeneidade Zeeman (vide a tabela 5.1). Mas, as medidas da largura da linha central (48,9 MHz) obtidos traçando-se curvas lorentzianas em baixo do pico central para cada espectro, dão resultados inesperados. Os valores da largura de linha central para os ecos que aparecem em tempos que são múltiplos inteiros pares τ são próximos, mas, diferem da largura de linha central medida para os ecos que aparecem em tempos que são múltiplos inteiros ímpar de τ , que também apresentam valores próximos (vide a tabela 6.1). A origem destas diferenças poderia ser explicada tendo em conta as condições de heterogeneidade. No caso de heterogeneidade completa, só são observados ecos para tempos múltiplos ímpares do tempo de separação entre os pulsos (vide tabela 5.1). Então, os ecos ímpares no ^{27}Al poderiam estar formadas por dois tipos de contribuições. Outro fato que poderia confirmar nossa suspeita são as diferenças entre os números de linhas espectrais nos ecos. Na condição de heterogeneidade completa as linhas satélites tem largura: $\Delta\omega_0 + \Delta\omega_Q |m_l + 1/2|$. Ou seja, o número de linhas satélites depende de m_l . Na tabela 5.1 se observa no caso de heterogeneidade completa, o eco no tempo 3τ só tem contribuição para as linhas satélites ($m_l = 1/2$ e $m_l = -3/2$) e para o eco em 5τ só apresenta a linha central. Este fato explicaria o número de linhas espectrais observadas no pico maior dos espectros de ^{27}Al . Então, todos estes resultados poderiam mostrar que o sinal de RMN do ^{27}Al origina-se em regiões com dois tipos de heterogeneidade (Zeeman e completa).

Tabela 6.1 - Valores aproximados para a largura da linha centrada em 48,9 MHz, para os espectros do FID e os cinco ecos no ^{27}Al .

	$\Delta\nu_0$ (kHz)
FID	160
Primeiro eco	200
Segundo eco	100
Terceiro eco	170
Quarto eco	120
Quinto eco	210

Sob heterogeneidade Zeeman e completa (vide a tabela 5.1) os ecos têm contribuições de um só tipo de transição de MQ. Então, poderia ser possível fazer a seleção de uma ordem de coerência e observar um eco isolado. Na tabela 5.3 foram mostrados os valores das fases dos pulsos de RF necessárias para realizar a seleção de coerências, num sistema de spin nuclear $I = 5/2$. Na figura 6.8 se apresentam os sinais obtidos na frequência de 48,9 MHz no ^{27}Al para a seleção de coerências por ciclagem das fases dos pulsos de RF. Observa-se que na seleção de coerências de ordem zero o FID, na seleção de coerências de primeira ordem é observado o primeiro eco, na seleção de segunda ordem o segundo eco, na seleção de terceira ordem o terceiro eco, na seleção de quarta ordem é observado o quarto eco, e na seleção de quinta ordem o quinto eco.

Figura 6.8 - Seleção de coerências para o sinal do ^{27}Al na frequência de 48,9 MHz, onde se mostram a seleção de coerências de: a) ordem zero, b) primeira ordem, c) segunda ordem, d) terceira ordem, e) quarta ordem, f) quinta ordem. Os tempos utilizados para os pulsos de RF foram de $p_1 = 1,2 \mu\text{s}$ e $p_2 = 0,5 \mu\text{s}$, e o tempo de separação entre os pulsos de $\tau = 30 \mu\text{s}$

Utilizando a seleção de coerências foram obtidos espectros de ^{27}Al para cada ordem de coerência. Na figura 6.9 são mostrados estes espectros amplificados em torno do pico mais intenso. Como nosso objetivo ao obter espectros com seleção de coerências foi mostrar que estes espectros têm poucas diferenças com os espectros obtidos sem seleção de coerências, então foram utilizados os mesmos valores para os tempos de aplicação dos pulsos de RF ($p_1 = 1,2 \mu\text{s}$ e $p_2 = 0,5 \mu\text{s}$), e como a seleção de coerências permite diminuir o tempo de separação entre os pulsos de RF, assim, o tempo de separação entre estes pulsos de RF para seleção de primeiro, segundo, terceiro, quarto e quinto ordem, foram 50, 25, 20, 15, e 5 μs , respectivamente.

Figure 6.9 - Ampliação dos espectros do ^{27}Al em torno de 48,9 MHz, que foram obtidos mediante seleção de coerências dos pulsos de RF. a) Comparação dos espectros da seleção de coerências de ordem par. b) Comparação dos espectros da seleção de coerências de ordem ímpar.

Foram feitos os experimentos de oscilação quadrupolar nas frequências de 48,9 e 62,1 MHz para o primeiro eco. Os pulsos utilizados foram $p_1 = 1,2 \mu\text{s}$ e $p_2 = 0,5 \mu\text{s}$, utilizando-se uma separação inicial entre estes pulsos de $\tau = 10 \mu\text{s}$, que foi se incrementando em passos de 200 ns. Os resultados dos experimentos de oscilação quadrupolar são mostrados na figuras 6.10. Os valores obtidos para o acoplamento quadrupolar nas frequência de 48,9 e 62,1 MHz são 273 e 547 kHz, aproximadamente, valores que são muito próximos dos medidos na separação das linhas espectrais.

Figura 6.10 - Experimentos de oscilação quadrupolar do primeiro eco para o ^{27}Al . a) Sinal sem o decaimento exponencial na frequência de 48,9 MHz, e em b) a TF desse sinal. c) Sinal sem decaimento exponencial na frequência de 62,1 MHz, e em d) sua respectiva TF.

6.4 Núcleos $^{155,157}\text{Gd}$ no GdAl_2

Foram feitos os experimentos de RMN em campo zero usando os núcleos $^{155,157}\text{Gd}$ (ambos isótopos com spin nuclear $I = 3/2$) no GdAl_2 , utilizando-se a sequência de dois pulsos de RF na temperatura de 4,2 K, na figura 6.11 mostra o sinal obtido para esta sequência na frequência de 27,1 MHz. O tempo para o primeiro pulso de RF foi de $p_1 = 1 \mu\text{s}$, o tempo para o segundo pulso de $p_2 = 0,5 \mu\text{s}$, e tempo para a separação entre os pulsos $\tau = 40 \mu\text{s}$. Pode observar que o sinal não apresenta eco para o tempo 2τ . Para obterem-se os espectros do FID e os ecos, fez-se uma varredura em frequências desde 18 a 32 MHz, em passos de 0.3125 MHz. Os espectros apresentam dois picos intensos em aproximadamente 20,6 e 27,1 MHz que segundo a literatura representam sinais provenientes dos núcleos ^{155}Gd e ^{157}Gd respectivamente ³⁴. Os espectros sobrepostos são mostrados na figura 6.12.

Figura 6.11 - Sinal de RMN do núcleo de ^{157}Gd (spin nuclear $I = 3/2$) no composto intermetálico GdAl_2 , na frequência de 27,1 MHz, na sequência de dois pulso de RF, com o primeiro pulso $p_1 = 1 \mu\text{s}$, o segundo pulso $p_2 = 0,5 \mu\text{s}$, e com uma separação $\tau = 40 \mu\text{s}$.

Figura 6.12 - Espectros obtidos da varredura em frequências de 18 a 32 MHz, em passos de 0.3125 MHz, dos núcleos de $^{155/157}\text{Gd}$, obtidos processando o FID (preto), eco no tempo τ (vermelho) e eco no tempo 3τ (verde). Também foi processada a região onde deveria se observar um eco em 2τ (azul). Os tempos para os pulsos de RF foram de $p_1 = 1 \mu\text{s}$ e $p_2 = 0,5 \mu\text{s}$, e o tempo de separação entre os pulsos de RF de $\tau = 40 \mu\text{s}$

O espectro do primeiro eco apresenta desdobramento da linha espectral de aproximadamente 620 e 690 kHz para os picos em 20,6 e 27,1 MHz, respectivamente. Os desdobramentos das linhas espectrais foram reportados na literatura devido ao acoplamento quadrupolar³⁴. Para observar as linhas satélites no espectro do FID, haveria de se fazer um experimento de varredura com um número muito grande de médias (*scans*). Na figura 6.13 se mostram as TF do FID e os ecos, para um sinal simples, obtido nas frequências de 20,6 e 27,1 MHz, onde pode se observar o desdobramento da linha espectral nos espectros do FID e o primeiro eco.

Figura 6.13 – Espectros obtidos das TF dos sinais dos núcleos de: a) ^{155}Gd na frequência de 20,6 MHz, e b) de ^{157}Gd na frequência de 27,1 MHz.

A aparição no sinal do FID, o primeiro eco no tempo τ , e outro eco no tempo 3τ pode ser um indicativo que as regiões onde se origina o sinal têm preferencialmente heterogeneidade completa (vide a tabela 6.2). Existe a possibilidade que o sinal tenha contribuições de regiões com heterogeneidade quadrupolar. Como pode se observar na tabela 6.2 sinais que se originam de regiões com heterogeneidade quadrupolar apresentam só FID e primeiro eco. Se o sinal dos núcleos de $^{155,157}\text{Gd}$ tivesse heterogeneidade quadrupolar, então, o primeiro eco, além de contribuições de transições de primeira ordem se observariam contribuições de transições de transições de segunda ordem (vide tabela 6.2).

Tabela 6.2 - Instante de aparição dos múltiplos ecos num sistema com spin nuclear $I = 3/2$, para os heterogeneidade Zeeman, heterogeneidade quadrupolar e heterogeneidade completa.

Heterogeneidade Zeeman ($\bar{\omega}_0 \neq 0$, $\bar{\omega}_Q = 0$)			
m_j	m_i	m_l	t
m_j	$m_i - 1$	todos	τ
m_j	$m_i - 2$	todos	2τ
m_j	$m_i - 3$	todos	3τ
Heterogeneidade quadrupolar ($\bar{\omega}_0 = 0$, $\bar{\omega}_Q \neq 0$)			
m_j	m_i	$m_l (\neq -1/2)$	t
$\pm 3/2$	$\pm 1/2$	$1/2$	τ
$\pm 1/2$	$\pm 3/2$	$-3/2$	
Heterogeneidade completa ($\bar{\omega}_0 \neq 0$, $\bar{\omega}_Q \neq 0$)			
m_i	m_i	m_l	t
$3/2$	$1/2$	$1/2$	τ
$1/2$	$-1/2$	$-1/2$	
$-1/2$	$3/2$	$-3/2$	
$3/2$	$-3/2$	$-1/2$	3τ

Para corroborar que transições de MQ contribuem na formação de FID e os ecos, fez-se a seleção de coerências dos pulsos de RF. Os tempos dos dois pulsos de RF usados foram $p_1 = 1,2 \mu\text{s}$ e $p_2 = 0,5 \mu\text{s}$, e o tempo de separação entre os pulsos de $\tau = 40 \mu\text{s}$. A seleção para cada ordem de coerências é mostrada na figura 6.14. Os resultados mostram que a seleção de ordem zero apresenta só o sinal do FID, a seleção de primeira ordem só o sinal para o primeiro eco, e a seleção de terceira ordem o eco em 3τ . Para a seleção de segunda ordem foram realizados experimentos mudando o tempo de separação entre os dois pulsos e usando um número grande de medias. Finalmente não se observou sinal para esta seleção de coerência. Se o sinal dos núcleos de $^{155,157}\text{Gd}$ originam-se em regiões com heterogeneidade completa, se calcularam as larguras das linhas espectrais usando a relação $\Delta\omega_0 + \Delta\omega_Q |m_l + 1/2|$ ($m_l = -3/2$ e $1/2$). A largura da linha central medidos nos picos mais intensos é aproximadamente 45 kHz. Com este resultado também foi calculada a largura das linhas satélites, o valor médio obtido foi 290 kHz.

Figura 6.14 - Seleção de coerências para o sinal do ^{157}Gd na frequência de 27,1 MHz com o primeiro pulso $p_1 = 1 \mu\text{s}$, o segundo pulso $p_2 = 0,5 \mu\text{s}$, e a separação inicial entre os pulsos $\tau = 40 \mu\text{s}$, onde se mostram a seleção de: a) coerências de ordem zero, b) coerências de primeira ordem, c) coerências de segunda ordem, e d) coerências de terceira ordem.

Os resultados até agora obtidos mostram que o sinal dos núcleos de $^{155,157}\text{Gd}$ origina-se em regiões de heterogeneidade completa, então segundo os resultados obtidos na seção 5.3, espera-se que experimentos de oscilação quadrupolar não forneçam resultados.

Foram feitos experimentos de oscilação quadrupolar sobre os núcleos de $^{155,157}\text{Gd}$ nas frequências de 20,6 e 27,1 MHz, utilizando-se seleção de coerências para a transição de primeira ordem. O tempo dos pulsos utilizados foram $p_1 = 1 \mu\text{s}$ e $p_2 = 0,5 \mu\text{s}$, e o tempo de separação entre eles de $\tau = 30 \mu\text{s}$. Foram usados passos para o incremento do tempo de separação entre os pulsos de 100, 300 e 400 ns para cada uma das duas frequências tentando obter resultados. Como era esperado, não foi observado oscilação na intensidade do eco de primeira ordem. Na figura 6.15 mostram-se os resultados para um incremento da separação entre os pulsos de RF de 400 ns.

Figura 6.15 – Experimentos de oscilação quadrupolar da seleção de coerências de primeira ordem no $^{155,157}\text{Gd}$. Os tempos dos pulsos de RF foram $p_1 = 1 \mu\text{s}$ e $p_2 = 0,5 \mu\text{s}$, e a separação inicial entre os pulsos $\tau = 30 \mu\text{s}$, com um incremento do tempo de separação entre os pulsos de 400 ns. a) O sinal na frequência de 20,6 MHz, e b) a TF desse sinal. c) O sinal na frequência de 27,1 MHz, e d) a TF.

6.5 Núcleos de ^{59}Co no GdCo_2

Nosso principal objetivo ao estudar o composto GdCo_2 , foi aplicar os conhecimentos teóricos desenvolvidos nesta dissertação, para um sistema de núcleos com spin nuclear $I = 7/2$.

A sequência de dois pulsos de RF foi aplicada no estudo dos núcleos ^{59}Co (spin nuclear $I = 7/2$) usando a RMN em campo zero na temperatura de 4,2 K. Na figura 6.16 mostra-se a parte real, imaginária e o módulo do sinal de RMN obtida para este núcleo na frequência de 61,6 MHz, com $p_1 = 0,6\mu\text{s}$, $p_2 = 0,3\mu\text{s}$, e $\tau = 10\mu\text{s}$.

Observa-se a aparição de sete ecos para tempos que são múltiplos inteiros do tempo de separação entre os pulsos de RF. Este fato poderia indicar que o sinal se origina em regiões que têm predominantemente heterogeneidade Zeeman, como se pode observar na tabela do apêndice C. Porém, não deveria se descartar a possibilidade de contribuições de heterogeneidade quadrupolar.

Para heterogeneidade Zeeman e completa, observa-se nas tabelas do apêndice C, que cada eco é formado por um só tipo de transição de MQ. Então, para se evitar a sobreposição dos ecos

Figura 6.16 - Sinal de RMN do núcleo de ^{59}Co (spin nuclear $I = 7/2$) no composto intermetálico GdCo_2 , na frequência de 61,6 MHz, na sequência de dois pulso de RF, com o primeiro pulso $p_1 = 0,6\mu\text{s}$, o segundo pulso $p_2 = 0,3\mu\text{s}$, e com uma separação $\tau = 10\mu\text{s}$. O deslocamento observado nos tempos de aparição dos ecos é devido ao *ring delay* (2 μs), o *acquisition delay* (1 μs) e o tempo do segundo pulso usados, e que têm valores comparáveis com o tempo de separação entre os pulsos.

devido ao tempo curto entre os dois pulsos de RF, utilizou-se a seleção de coerências para obter os espectros de RMN para o FID e cada um dos sete ecos observados (figura 6.17).

Para obter os espectros fez-se a varredura em frequências desde 54 MHz até 70 MHz em passos de 0.3125 MHz, com $p_1 = 0,6 \mu\text{s}$ e $p_2 = 0,3 \mu\text{s}$, e o tempo de separação entre os pulsos de RF para o primeiro eco de 20 μs , para o segundo 10 μs , e para o terceiro, quarto, quinto, sexto e sétimo eco de 7 μs . Na figura 6.18 mostram-se os espectros obtidos. Estes espectros apresentam um pico máximo em aproximadamente 60,6 MHz. Alguns destes espectros apresentam separação da linha espectral com valores que variam entre 600 e 700 kHz. Não se pode descartar a possibilidade que esta separação seja causada pela interação quadrupolar.

Figura 6.17 - Seleção de coerências para o sinal do ^{59}Co na frequência de 60,6 MHz, $p_1 = 0,6 \mu\text{s}$, $p_2 = 0,3 \mu\text{s}$, e $\tau = 10 \mu\text{s}$, para coerências de: a) ordem zero, b) primeira ordem, c) segunda ordem, d) terceira ordem, e) quarta ordem, f) quinta ordem, g) sexta ordem, h) sétima ordem.

Figura 6.18 – Espectros dos núcleos de ^{59}Co obtidos da varredura em frequências desde 54 MHz até 70 MHz em passos de 0.3125 MHz com seleção para coerências de: a) ordem zero, b) primeira ordem, c) segunda ordem, d) terceira ordem, e) quarta ordem, f) quinta ordem, g) sexta ordem, e h) sétima ordem.

Também foi usada a seleção de coerências para obter os espectros de oscilação quadrupolar dos sete ecos, na frequência de 61,6 MHz. Os múltiplos inteiros do acoplamento quadrupolar para cada eco num sistema com spin nuclear $I = 7/2$, são apresentados na tabela 6.3. Os tempo para os pulsos de RF utilizados foram $p_1 = 0,6\mu\text{s}$ e $p_2 = 0,3\mu\text{s}$, o τ inicial para a seleção de primeira ordem foi $30\mu\text{s}$ com um incremento em passos de 400 ns, para a seleção de segunda ordem o τ inicial foi $10\mu\text{s}$ com passo de 400 ns, para a seleção de terceiro, quarta e quinta ordem o τ inicial foi $10\mu\text{s}$ e o passo 100 ns, e para a seleção de sexta e sétimo ordem o τ inicial foi $5\mu\text{s}$ e o passo 100 ns. Nas figuras 6.19, 6.20, 6.21, 6.22, 6.23, 6.24, e 6.25 mostram-se os resultados. O valor obtido para o acoplamento quadrupolar é aproximadamente 666 kHz (vide figura 6.19), este valor esta coerente com o encontrado na literatura ³⁵.

Tabela 6.3 - Frequências múltiplos inteiros do acoplamento quadrupolar $\langle\omega_Q\rangle$ esperados nos espectros quadrupolares para cada eco, em um sistema com spin nuclear $I = 5/2$.

	$\times\langle\omega_Q\rangle$
Primeiro eco	0,1,2,3,4,5,6
Segundo eco	1,3,5,7,9,11
Terceiro eco	0,3,6,9,12,15
Quarto eco	2,6,10,14,18
Quinto eco	0,5,10,15,20
Sexto eco	3,6,10,14
Sétimo eco	0,7,14,21

Figura 6.19 - Experimentos de oscilação quadrupolar no ^{59}Co , usando seleção de coerências de primeira ordem, sendo $p_1 = 0,6\mu\text{s}$, $p_2 = 0,3\mu\text{s}$, τ inicial $30\mu\text{s}$, com um incremento em passos de 400 ns. a) Sinal na frequência de 60,6 MHz, e b) a TF desse sinal.

Figura 6.20 - Experimentos de oscilação quadrupolar no ^{59}Co usando seleção de coerências de segunda ordem no, sendo $p_1 = 0,6\mu\text{s}$, $p_2 = 0,3\mu\text{s}$, τ inicial $10\mu\text{s}$, com um incremento em passos de 400 ns. a) Sinal na frequência de $60,6\text{ MHz}$, e em b) a TF desse sinal.

Figura 6.21 - Experimentos de oscilação quadrupolar no ^{59}Co usando seleção de coerências de terceira ordem no, sendo $p_1 = 0,6\mu\text{s}$, $p_2 = 0,3\mu\text{s}$, τ inicial $10\mu\text{s}$, com um incremento em passos de 100 ns. a) Sinal na frequência de $60,6\text{ MHz}$, e em b) a TF desse sinal.

Figura 6.22 - Experimentos de oscilação quadrupolar, usando seleção de coerências de quarta ordem, sendo $p_1 = 0,6\mu\text{s}$, $p_2 = 0,3\mu\text{s}$, τ inicial $10\mu\text{s}$, com um incremento em passos de 100 ns. a) Sinal na frequência de $60,6\text{ MHz}$, e em b) a TF desse sinal.

Figura 6.23 - Experimentos de oscilação quadrupolar no ^{59}Co , usando seleção de coerências de quinta ordem no , sendo $p_1 = 0,6\mu\text{s}$, $p_2 = 0,3\mu\text{s}$, τ inicial $10\mu\text{s}$, com um incremento em passos de 100 ns. a) Sinal na frequência de $60,6\text{ MHz}$, e em b) a TF desse sinal.

Figura 6.24 - Experimentos de oscilação quadrupolar no ^{59}Co , usando seleção de coerências de sexta ordem no , sendo $p_1 = 0,6\mu\text{s}$, $p_2 = 0,3\mu\text{s}$, τ inicial $5\mu\text{s}$, com um incremento em passos de 100 ns. a) Sinal na frequência de $60,6\text{ MHz}$, e em b) a TF desse sinal.

Figura 6.25 - Experimentos de oscilação quadrupolar no ^{59}Co , usando seleção de coerências de sétima ordem, sendo $p_1 = 0,6\mu\text{s}$, $p_2 = 0,3\mu\text{s}$, τ inicial $5\mu\text{s}$, com um incremento em passos de 100 ns. a) Sinal na frequência de $60,6\text{ MHz}$, e em b) a TF desse sinal.

7 Conclusões e perspectivas

Foram estudados por RMN em campo zero os núcleos de ^{27}Al e $^{155,157}\text{Gd}$ no composto GdAl_2 , e os núcleos de ^{59}Co no composto GdCo_2 , na temperatura de 4,2 K, utilizando-se a sequência de dois pulsos de radiofrequência. Os sinais de RMN destes núcleos apresentaram ecos de múltiplo quantum.

Os espectros obtidos dos ecos no ^{27}Al apresentam dois picos, o pico maior em torno da frequência de 48,9 MHz e o pico menor em torno de 62,1 MHz. O desdobramento espectral observado para o pico maior foi aproximadamente 273 kHz, e para o pico menor aproximadamente 546 kHz. Estes valores para o desdobramento das linhas foram corroborados com os experimentos de oscilação quadrupolar para o primeiro eco nas frequências de 48,9 MHz. O sinal do ^{27}Al apresenta cinco ecos que aparecem para tempos múltiplos inteiros do tempo de separação entre os pulsos de RF, por este fato, nos experimentos de oscilação quadrupolar se observa oscilação da intensidade dos ecos, poderíamos dizer que os ecos originam-se majoritariamente em regiões com heterogeneidade Zeeman. Mas, as observações dos números de linhas espectrais e as medidas das larguras das linhas trazem a forte suspeita que as regiões onde se originam os ecos que aparecem em tempos que são múltiplo inteiro ímpar de τ , possuem, além de heterogeneidade Zeeman, heterogeneidade completa. Ou seja, o sinal de ^{27}Al origina-se em regiões que possuem heterogeneidade Zeeman e completa.

O sinal dos núcleos $^{155,157}\text{Gd}$ apresenta FID e dois ecos em tempos τ e 3τ . Os espectros obtidos da varredura em frequências apresentam dois picos intensos em aproximadamente 20,6 e 27,1 MHz. O espectro do primeiro eco apresenta desdobramento da linha espectral para estas duas frequências. Foi observado neste espectro que a largura das linhas satélites é maior que a largura da linha central. Na seleção de coerências no $^{155,157}\text{Gd}$ de ordem zero, primeira e terceira ordem aparecem o FID, o eco em τ , e o eco em 3τ , respectivamente. A seleção de segunda ordem não apresentou sinal. Os experimentos de oscilação quadrupolar nas frequências 20,6 e 27,1 MHz não deram resultados. Destes resultados concluímos que o sinal de RMN dos núcleos de $^{155,157}\text{Gd}$ origina-se preferencialmente em regiões da amostra que apresentam heterogeneidade completa.

O sinal dos núcleos de ^{59}Co apresentam sete ecos para tempos múltiplos inteiros do tempo de separação entre os pulsos de RF. Por esta característica e o fato que consiga se fazer seleção de coerências poderíamos descartar que o sinal do ^{59}Co origina-se em regiões com heterogeneidade quadrupolar. Os experimentos de oscilação quadrupolar para a seleção de coerências de ordem par apresentam uma oscilação mais definida que os sinais que provem de seleção de coerências de ordem ímpar, o que poderia mostrar que sinais de coerências de ordem ímpar têm contribuição de regiões com heterogeneidade completa. Então, poderíamos concluir que o sinal do ^{59}Co origina-se majoritariamente em regiões que possuem heterogeneidade Zeeman, mas também observa-se contribuição de regiões como heterogeneidade completa.

Apresentamos algumas perspectivas fundamentais decorrentes deste trabalho.

Uma delas envolve o estudo da resposta do sinal de RMN variando-se a potencia de RF aplicada sobre nossos compostos estudados. Foi observado que com a variação da potência, a intensidade dos ecos varia. Este fato poderia indicar mudanças na heterogeneidade Zeeman. Então, o objetivo seria estudar variações nos espectros e/ou na oscilação quadrupolar para corroborar nossa suspeita. Outro parâmetro experimental de grande importância dentro dos estudos já realizados, envolve a aplicação de campos magnéticos externos variáveis, de modo a melhor identificar as contribuições dos sinais provenientes de paredes e domínios.

As duas amostras estudadas apresentam sinais que se originam em regiões com heterogeneidade Zeeman e/ou completa. Tem-se como perspectivas o estudo da amostra KI, composto que segundo a literatura apresenta sinal de RMN que se origina em regiões com heterogeneidade quadrupolar ⁸.

Outra perspectiva importante decorrente deste trabalho é o desenvolvimento e entendimento da técnica excitação empregando três pulsos de RF, o que permitirá uma melhor manipulação das coerências de múltiplo quantum. Este procedimento deverá ser estendido para n -pulsos de radiofrequência, fato que permitirá um grande avanço nesta área de pesquisa.

Em nosso grupo, temos também observado a formação de múltiplos ecos em vários materiais mais complexos que os estudados nessa dissertação, tal como manganitas e compostos de Fe e V, que poderão ser melhor entendidos com as técnicas aqui desenvolvidas.

REFERÊNCIAS

- 1 GUIMARÃES, A.P.; OLIVEIRA, I.S. *Magnetic and magnetic resonance in solids*. New York: John Willey & Sons, Inc, 1998.

- 2 SLICHTER, C.P. *Principles of magnetic resonance*. 3rd ed. Berlin: Springer, 1990.

- 3 DUMELOW, T.; RIEDI, P.C.; ABELL, J.S.; PRAKASH, O. Quadrupole interactions at the Al-27 nuclei of GdAl_2 as a function of pressure, temperature, holmium substitution and the application of an external-field. *Journal of Physics F-metal physics*, v. 18, n. 2, p.307-322, 1988.

- 4 TOZONI, J.R. *Estudo de materiais magnéticos utilizando-se RMN em campo zero*. 2009. 241 f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física São Carlos, São Carlos, 2009.

- 5 OLIVEIRA-SILVA, R.; *Estudo do composto intermetálico GdAl_2 via ressonância magnética nuclear em campo magnético externo nulo*. 2009. 128 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física São Carlos, São Carlos, 2009.

- 6 TOZONI, J.R.; TELES, J.; AUCCAISE, R.; OLIVEIRA-SILVA, R.; RIVERA-ASCONA, C.; VIDOTO, E.L.G.; GUIMARÃES, A.P.; OLIVEIRA, I.S.; BONAGAMBA, T.J. Multi-quantum echoes in GdAl_2 zero-field high-resolution NMR. *Journal of Magnetic Resonance*, 2011. (submitted)

- 7 ABE, H.; YASUOKA, H.; HIRAI, A. Spin echo modulation caused by quadrupole interaction and multiple spin echoes. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 21, n. 1, p. 77-89, 1966.

- 8 SOLOMON, I. Multiple echoes in solids. *Physical Review*, v. 110, n. 1, p. 61-65, 1958.

- 9 DORMANN, E. NMR in intermetallic compounds. In: Gschneidner, K.A.; Euring, L. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*. Amsterdam: Elsevier, 1991. v. 14, p. 63-161.

- 10 KAPLAN, N.; DORMANN, E.; BUSCHOW, K.H.J.; LEBENBAU, D. Magnetic-anisotropy and conduction-electron exchange polarization in ferromagnetic (rare-earth) Al_2 compounds. *Physical Review B*, v. 7, n. 1, p. 40-49, 1973.

- 11 BAUER, M.; DORMANN, E. Origin of zero-field Al-27 NMR-spectra of ferromagnetically ordered GdAl₂. *Physics Letters A*, v. 146, n. 1-2, p. 55-59, 1990.
- 12 CANNON, J.A.; RAJ, K.; BUDNICK, J.I.; BURCH, T.J.; WANG, I. Temperature dependent splitting of the ⁵⁹Co hyperfine field in GdCo₂. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 3, n. 3, p. 255-259, 1976.
- 13 OLIVEIRA, I. S.; BONAGAMBA, T. J.; SANTHOUR, R. S.; FREITAS, J. C. C.; DEAZEVEDO, E. R. *NMR quantum information processing*. Amsterdam : Elsevier, 2007.
- 14 BLOCH, F. Nuclear Induction. *Physical Review*, v. 70, n. 7-8, p. 460-474, 1946.
- 15 KEELER, J. *Understanding NMR spectroscopy*. 2nd ed. Cambridge: John Wiley & Sons, 2005.
- 16 COHEN-TANNOUDJI, C.B.; DIU, B.; LALOË, F. *Quantum mechanics*. New York: John Wiley & Sons, v. 1, 1977.
- 17 GUIMARÃES, A.P.; OLIVEIRA, I.S. Interações hiperfinas. *Revista Brasileira de Ensino em Física*, v. 22, n. 3, p. 353-359, 2000.
- 18 MEHRING, M. *Principles of high resolution NMR in solids*. 2nd ed. Berlin: Springer, 1983.
- 19) MAN, P.P. Quadrupolar interaction. In: Grant, D.M.; Harris, R.K. *Encyclopedia of nuclear magnetic resonance*. Durham: John Wiley & Sons, v. 9, 1996.
- 20) MAN, P.P. Quadrupole couplings in nuclear magnetic resonance, general. In: Meyers, R.A. *Encyclopedia of analytical chemistry*. Chichester: John Wiley & Sons, p. 12224-12265, 2000.
- 21 DE GENNES, P.G.; PINCUS, P.A.; HARTMANN-BOUSTRON, F.; WINTER, J. M. Nuclear magnetic resonance modes in magnetic material I, theory. *Physical Review*, v. 129, n. 3, p. 1105-1115, 1963.
- 22 GUIMARÃES, A.P. Aplicações de ressonância magnética nuclear ao estudo de materiais magnéticos. *Revista Brasileira de Ensino em Física*, v. 33, n. 3, p. 360-362, 2000.

- 23 PORTIS, A.M.; GOSSARD, A.C. Nuclear magnetic in ferromagnetic cobalt. *Journal of Applied Physics*, v. 14, n. 5, p. 205-213, 1960.

- 24 POLULYAKH, S.N.; SERGEEV, N.A.; SHEMYAKOV, A.A. Spectra of multiquantum echo signals from quadrupole nuclei with half-integral spin in magnetically ordered materials. *Physics of the Solid State*, v. 42, n. 9, p. 1675-1679, 2000.

- 25 GOLUB, V.O.; KOTOV, V.V.; PODYELETS, Y.A.; POGORELY, A.N. Nuclear-spin echo in magnetic with inhomogeneous with half-integral spin in magnetically ordered materials. In: Baltzer, J.C. *Hyperfine Interactions*, v. 59, p. 293-296, 1990.

- 26 ABELYASHEV, G.N.; BERZHANSKIY, V.N.; SERGEEV, N.A.; FEDOTOV, Y.V. Multiquantum effects and NMR in magnetically ordered substances. *Physics Letters A*, v. 133, n. 4-5, p. 263-265, 1988.

- 27 TELES, J. *Simulação de ecos em RMN com núcleos quadrupolares*. Pontal do Araguaia:Universidade Federal de Mato Grosso, Instituto de Ciências Exatas e da Terra, 2010. (Palestra)

- 28 BOWDEN, G.J.; CADOGAN, J.M.; FAIRBAIRN, W.M.; GRIFFIN, D.A. A pulsed NMR-study of the rare-earth intermetallic compound $GdAl_2$. *Journal of Physics F-Metal Physics*, v. 13, n. 1, p. 191-205, 1983.

- 29 TELES, J.; DeAZEVEDO, E.R.; AUCCAISE, R.; SARTHOUR, R.S.; OLIVEIRA, I.S.; BONAGAMBA, T.J. Quantum state tomography for quadrupolar nuclei global rotations of the spin system. *The Journal of Chemical Physics*, v. 126, n. 15, p. 154-156, 2007.

- 30 BODENHAUSEN, G.; KOGLER, H.; ERNST, R.R. Selection of coherence-transfer pathways in NMR pulse experiments. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 58, n. 3, p. 370-389, 1984.

- 31 AUCCAISE, R. *Estudo das oscilações na amplitude do eco de spins no ^{27}Al e ^{59}Co em $GdAl_2$ e $GdCo_2$ em função da potência de radiofrequência*. 2003. 81 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 2003.

- 32 FUKUSHIMA, E. *Experimental pulse NMR: a nuts and bolts approach*. Reading: Addison-Wesley, 1981.

33 BRAZ, D.C. *Instrumentação para RMN em campo externo nulo com aplicação ao estudo de ligas de FeV no estado de ordenação magnética*. 2010. 165 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física São Carlos, São Carlos, 2010.

34 DORMANN, E.; DRESSEL, U.; KROPP, H.; BUSCHOW, K.H.J. Quadrupolar interaction of gadolinium nuclei at the cubic sites of ferromagnetic GdAl_2 . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 45, n. 2-3, p. 207-218, 1984.

35 BARATA, A.C.; GUIMARÃES, A.P. NMR Study of electric quadrupole interaction in GdCo_2 . *Physica B+C*, v. 130, issue 1-3, p. 484-487, 1985.

Apêndice A

A expressão para a evolução da magnetização (5.36):

$$M_+(t) = \sum_{i,j,l} a_{ij}^l F_{ij}(t) G_{ij}^l(t) \exp\{i\langle\omega_0\rangle Y_{ij}(t)\} \exp\{-i\langle\omega_Q\rangle Z_{ij}^l(t)\}, \quad (\text{A.1})$$

sendo que:

$$\begin{aligned} a_{ij}^l &= [I_+(t)]_{l,l+1} [U_{p_2}(t_2)]_{l+1,i} [U_{p_2}^\dagger(t_2)]_{jl} [\rho(0)]_{ij}, \\ Y_{ij}(t) &= t - \tau(m_j - m_i), \quad Z_{ij}^l(t) = \frac{t}{2}(2m_l + 1) - \frac{\tau}{2}(m_j^2 - m_i^2), \\ F_{ij}(t) &= F[Y_{ij}(t)] = \int f(\langle\omega_0\rangle + \delta\omega_0) \exp[-i\omega_0 Y_{ij}(t)] d(\delta\omega_0), \\ G_{ij}^l(t) &= G[Z_{ij}^l(t)] = \int g(\langle\omega_Q\rangle + \delta\omega_Q) \exp[-i\omega_Q Z_{ij}^l(t)] d(\delta\omega_Q), \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

pode-se reescrever como:

$$M_+(t) = \sum_{i,j,l} u_{ij} f_{ij} v_{ij}^{l+1,l} g_{ij}^{l+1,l}, \quad (\text{A.3})$$

onde:

$$\begin{aligned} u_{ij} &= \exp\{-i\langle\omega_0\rangle[t - \tau(m_j - m_i)]\} F_{ij}, \\ v_{ij}^{l+1,l} &= [I_+(t)]_{l,l+1} G_{ij}^l, \\ f_{ij} &= \exp\left\{i\frac{\langle\omega_Q\rangle}{2}\tau[m_j^2 - m_i^2]\right\} [\rho(0)]_{ij}, \\ g_{ij}^{l+1,l} &= \exp\left\{-i\frac{\langle\omega_Q\rangle}{2}t[2m_l + 1]\right\} [U_{p_2}(t_2)]_{l+1,i} [U_{p_2}^\dagger(t_2)]_{jl}. \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Pela forma que tem $Y_{ij}(t)$, mostra-se facilmente que $Y_{m_i, m_j}(t) = Y_{-m_j, -m_i}(t)$, então:

$$u_{ij} = u_{m_i, m_j} = u_{-m_j, -m_i} \quad (\text{A.5})$$

Os elementos de matriz $[I_+(t)]_{m_l, m_{l+1}}$ são simétricos em relação à diagonal principal, portanto $[I_+(t)]_{m_l, m_{l+1}} = [I_+(t)]_{-m_{l+1}, -m_l}$. E, $G(Z_{ij}^l) = G(-Z_{ij}^l)$ pela simetria da distribuição. De isto, obtém-se:

$$v_{m_i, m_j}^{m_{l+1}, m_l} = v_{-m_j, -m_i}^{-m_l, -m_{l+1}} \quad (\text{A.6})$$

Para obter relações de reflexão similares para as outras duas expressões em (A.4), primeiramente se trabalhará com os elementos de matriz $[\rho(0)]_{ij}$:

$$\begin{aligned} [\rho(0)]_{m_i, m_j} &= \langle m_i | U_{p_1} I_z U_{p_1}^\dagger | m_j \rangle \\ &= \sum_{p, p'} \langle m_i | U_{p_1} | m_p \rangle \langle m_p | I_z | m_{p'} \rangle \langle m_{p'} | U_{p_1}^\dagger | m_j \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Usando-se o fato que I_z é diagonal, e a relação ²:

$$\langle m_i | U_{p_1} | m_j \rangle = \langle -m_j | U_{p_1} | -m_i \rangle, \quad (\text{A.8})$$

obtém-se:

$$\begin{aligned} [\rho(0)]_{m_i, m_j} &= \sum_p \langle -m_p | U_{p_1} | -m_i \rangle (-1) \langle -m_p | I_z | -m_p \rangle \langle -m_j | U_{p_1}^\dagger | -m_p \rangle, \\ &= \sum_p (-1) \langle -m_j | U_{p_1}^\dagger | -m_p \rangle \langle -m_p | I_z | -m_p \rangle \langle -m_p | U_{p_1} | -m_i \rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Aplicando nesta expressão a relação ²:

$$\langle m_j | U_{p_1} | m_i \rangle = (-1)^{m_j - m_i} \langle m_i | U_{p_1} | m_j \rangle, \quad (\text{A.10})$$

então:

$$\begin{aligned} [\rho(0)]_{m_i, m_j} &= \sum_p (-1)^{1+m_i-m_j} \langle -m_p | U_{p_1}^\dagger | -m_j \rangle \langle -m_p | I_z | -m_p \rangle \langle -m_i | U_{p_1} | -m_p \rangle, \\ &= \sum_p (-1)^{1+m_i-m_j} \langle -m_j | U_{p_1}^\dagger | -m_p \rangle^* \langle -m_p | I_z | -m_p \rangle \langle -m_p | U_{p_1} | -m_i \rangle^*. \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Finalmente, obtendo-se:

$$[\rho(0)]_{m_i, m_j} = (-1)^{1+m_i-m_j} [\rho(0)]_{-m_j, -m_i}^*. \quad (\text{A.12})$$

A partir da relação (A.12) é fácil mostrar:

$$f_{m_i, m_j} = (-1)^{1+m_i+m_j} [f_{-m_j, -m_i}]^*. \quad (\text{A.13})$$

Fazendo cálculos similares para encontrar a expressão (A.13), obtém-se:

$$g_{m_i, m_j}^{m_{i+1}, m_l} = (-1)^{1+m_i-m_j} [g_{-m_j, -m_i}^{m_{l+1}, m_l}]^*. \quad (\text{A.14})$$

Substituindo as expressões (A.5), (A.6), (A.13) e (A.14) na expressão da magnetização (A.3):

$$\begin{aligned} M_+(t) &= \sum_{m_l, m_i, m_j \geq -m} \frac{u_{ij}}{1 + \delta_{m_i - m_j}} \left(f_{m_i, m_j} v_{m_i, m_j}^{m_{l+1}, m_l} g_{m_i, m_j}^{m_{l+1}, m_l} + f_{-m_j, -m_i} v_{-m_j, -m_i}^{m_{l+1}, m_l} g_{-m_j, -m_i}^{m_{l+1}, m_l} \right) \\ &= \sum_{m_l, m_i, m_j \geq -m} \frac{u_{ij}}{1 + \delta_{m_i - m_j}} \left(f_{m_i, m_j} h_{m_i, m_j}^{m_{l+1}, m_l} + (-1)^{1+m_i-m_j} f_{m_i, m_j}^* h_{-m_j, -m_i}^{m_{l+1}, m_l} \right), \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

onde δ é o delta de Kronecker, e:

$$h_{m_i, m_j}^{m_{l+1}, m_l} = v_{m_i, m_j}^{m_{l+1}, m_l} g_{m_i, m_j}^{m_{l+1}, m_l}. \quad (\text{A.16})$$

Separando nas partes real f^R e imaginária f^I de f , obtém-se:

$$M_+(t) = \sum_{m_i, m_l, m_j \geq -m_i} \frac{u_{ij}}{1 + \delta_{m_i - m_j}} \left(f_{m_i, m_j}^R L_{ijl}^+ + i f_{m_i, m_j}^I L_{ijl}^- \right), \quad (\text{A.17})$$

onde:

$$\begin{aligned} L_{ijl}^+ &= h_{m_i, m_j}^{m_{l+1}, m_l} + (-1)^{1+m_i-m_j} h_{-m_j, -m_i}^{m_{l+1}, m_l}. \\ L_{ijl}^- &= h_{m_i, m_j}^{m_{l+1}, m_l} - (-1)^{1+m_i-m_j} h_{-m_j, -m_i}^{m_{l+1}, m_l}. \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

Usando as expressões (A.5), (A.6), (A.13) e (A.14) podem-se escrever as somatórias em l das equações (A.18) como

$$\begin{aligned} \sum_{m_l} L_{ijl}^+ &= \sum_{-1/2 \leq m_l < l} \frac{1}{1 + \delta_{m_l, -1/2}} \left(h_{m_i, m_j}^{m_{l+1}, m_l} + (-1)^{1+m_i-m_j} h_{-m_j, -m_i}^{m_{l+1}, m_l} + h_{m_i, m_j}^{-m_l, -m_{l+1}} + (-1)^{1+m_i-m_j} h_{-m_i, -m_j}^{-m_l, -m_{l+1}} \right) \\ &= \sum_{-1/2 \leq m_l < l} \frac{1}{1 + \delta_{m_l, -1/2}} \left(h_{m_i, m_j}^{m_{l+1}, m_l} + (-1)^{1+m_i-m_j} h_{-m_i, -m_j}^{-m_l, -m_{l+1}} + h_{m_i, m_j}^{-m_l, -m_{l+1}} + (-1)^{1+m_i-m_j} h_{-m_j, -m_i}^{m_{l+1}, m_l} \right) \\ &= \sum_{-1/2 \leq m_l < l} \frac{1}{1 + \delta_{m_l, -1/2}} \left[h_{m_i, m_j}^{m_{l+1}, m_l} + \left(h_{m_i, m_j}^{m_{l+1}, m_l} \right)^* + h_{m_i, m_j}^{-m_l, -m_{l+1}} + \left(h_{m_i, m_j}^{-m_l, -m_{l+1}} \right)^* \right] \\ &= \sum_{-1/2 \leq m_l < l} \frac{2}{1 + \delta_{m_l, -1/2}} \text{Re} \left[h_{m_i, m_j}^{m_{l+1}, m_l} + h_{m_i, m_j}^{-m_l, -m_{l+1}} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

e

$$\begin{aligned}
\sum_{m_l} L_{ijl}^+ &= \sum_{-1/2 \leq m_l < I} \frac{1}{1 + \delta_{m_l, -1/2}} \left(h_{m_i, m_j}^{m_{l+1}, m_l} - (-1)^{1+m_i-m_j} h_{-m_j, -m_j}^{m_{l+1}, m_l} + h_{m_i, m_j}^{-m_l, -m_{l+1}} - (-1)^{1+m_i-m_j} h_{-m_i, -m_j}^{-m_l, -m_{l+1}} \right) \\
&= \sum_{-1/2 \leq m_l < I} \frac{1}{1 + \delta_{m_l, -1/2}} \left(h_{m_i, m_j}^{m_{l+1}, m_l} - (-1)^{1+m_i-m_j} h_{-m_i, -m_j}^{-m_l, -m_{l+1}} + h_{m_i, m_j}^{-m_l, -m_{l+1}} - (-1)^{1+m_i-m_j} h_{-m_j, -m_j}^{m_{l+1}, m_l} \right) \\
&= \sum_{-1/2 \leq m_l < I} \frac{1}{1 + \delta_{m_l, -1/2}} \left[h_{m_i, m_j}^{m_{l+1}, m_l} - \left(h_{m_i, m_j}^{m_{l+1}, m_l} \right)^* + h_{m_i, m_j}^{-m_l, -m_{l+1}} - \left(h_{m_i, m_j}^{-m_l, -m_{l+1}} \right)^* \right] \\
&= \sum_{-1/2 \leq m_l < I} \frac{2i}{1 + \delta_{m_l, -1/2}} \text{Im} \left[h_{m_i, m_j}^{m_{l+1}, m_l} + h_{m_i, m_j}^{-m_l, -m_{l+1}} \right]
\end{aligned} \tag{A.20}$$

Substituindo (A.19) e (A.20) da expressão (A.17):

$$M_+(t) = \sum_{m_i} \sum_{m_j \geq -m_i} \sum_{-1/2 \leq m_l < I} \xi_{ijl} u_{ij} \text{Re} \left(f_{m_i, m_j} s_{ijl} \right) \tag{A.21}$$

onde:

$$s_{ijl} = h_{m_i, m_j}^{m_{l+1}, m_l} + h_{m_i, m_j}^{-m_l, -m_{l+1}}, \tag{A.22}$$

e

$$\xi_{ijl} = \frac{2}{\left(1 + \delta_{m_i - m_j}\right) \left(1 + \delta_{m_{l+1}, -1/2}\right)}. \tag{A.23}$$

Simplificando a expressão (A.21):

$$\begin{aligned}
M_+(t) &= \sum_{m_i} \sum_{m_j \geq -m_i} \sum_{-1/2 \leq m_l < I} \xi_{ijk} u_{ij} \operatorname{Re} \left(f_{m_i, m_j} s_{ijl} \right) \\
&= \sum_{m_i} \sum_{m_j \geq -m_i} u_{ij} \sum_{-1/2 \leq m_l < I} \xi_{ijl} \operatorname{Re} \left[f_{m_i, m_j} \left(h_{m_i, m_j}^{m_{l+1}, m_l} + h_{m_i, m_j}^{-m_{l+1}, -m_l} \right) \right] \\
&= \sum_{m_i} \sum_{m_j \geq -m_i} u_{ij} \left\{ \sum_{-1/2 \leq m_l < I} \xi_{ijk} \operatorname{Re} \left[f_{m_i, m_j} h_{m_i, m_j}^{m_{l+1}, m_l} \right] + \sum_{-I \leq m_l \leq -1/2} \xi_{ijl} \operatorname{Re} \left[f_{m_i, m_j} h_{m_i, m_j}^{m_{l+1}, m_l} \right] \right\} \\
&= \sum_{m_i} \sum_{m_j \geq -m_i} u_{ij} \left\{ \sum_{-I \leq m_l < I} \frac{2}{(1 + \delta_{m_i - m_j})} \operatorname{Re} \left[f_{m_i, m_j} h_{m_i, m_j}^{m_{l+1}, m_l} \right] \right\} \\
&= \sum_{m_i} \sum_{m_j \geq -m_i} \sum_{-I \leq m_l < I} \frac{2}{(1 + \delta_{m_i - m_j})} u_{ij} \operatorname{Re} \left[f_{m_i, m_j} v_{m_i, m_j}^{m_{l+1}, m_l} g_{m_i, m_j}^{m_{l+1}, m_l} \right].
\end{aligned} \tag{A.24}$$

Substituindo as expressões para u_{ij} , f_{ij} , $v_{ij}^{l+1, l}$ e $g_{ij}^{l+1, l}$ em (A.24):

$$\begin{aligned}
M_+(t) &= \sum_{m_i} \sum_{m_j \geq -m_i} \sum_{-I \leq m_l < I} \left\{ \frac{2}{(1 + \delta_{m_i - m_j})} \exp \left\{ -i \langle \omega_o \rangle [t - \tau(m_j - m_i)] \right\} F_{ij}(t) G_{ij}^l(t) \times \right. \\
&\quad \left. \operatorname{Re} \left[\exp \left\{ i \frac{\langle \omega_Q \rangle}{2} \tau [m_j^2 - m_i^2] \right\} [\rho_o]_{ij} [I_+(t)]_{l, l+1} \exp \left\{ -i \frac{\langle \omega_Q \rangle}{2} t [2m_l + 1] \right\} a_{ij}^{l+1, l} \right] \right\} \\
&= \sum_{m_i} \sum_{m_j \geq -m_i} \sum_{-I \leq m_l < I} \left\{ |c_{ij}^l| \exp \left\{ -i \langle \omega_o \rangle [t - \tau(m_j - m_i)] \right\} F_{ij}(t) G_{ij}^l(t) \times \right. \\
&\quad \left. \operatorname{Re} \left[\exp \left\{ i \frac{\langle \omega_Q \rangle}{2} \tau (m_j^2 - m_i^2) - i \frac{\langle \omega_Q \rangle}{2} t [2m_l + 1] + \chi'_{ij} \right\} \right] \right\},
\end{aligned} \tag{A.25}$$

Obtendo-se finalmente:

$$M_+(t) = \sum_{m_i} \sum_{m_j \geq -m_i} \sum_{m_k} |c_{ij}^l| F_{ij}(t) G_{ij}^l(t) \cos [\beta_{ij}^l(t) + \chi'_{ij}] \exp(i\alpha_{ij}(t)), \tag{A.26}$$

onde:

$$c_{ij}^l = \frac{2}{\left(1 + \delta_{m_i - m_j}\right)} \left[I_+(t) \right]_{l, l+1} \left[U_{p_2}(t_2) \right]_{l+1, i} \left[U_{p_2}^\dagger(t_2) \right]_{jl} \left[\rho_o \right]_{ij}$$

$$\chi_{ij}^l = \arg \left(c_{ij}^l \right).$$

$$\alpha_{ij}(t) = -\langle \omega_o \rangle \left[t - \tau \left(m_j - m_i \right) \right] \tag{A.27}$$

$$\beta_{ij}^l(t) = \frac{\langle \omega_Q \rangle}{2} \left[\tau \left(m_j^2 - m_i^2 \right) - t \left(2m_l + 1 \right) \right]$$

$$F_{ij}(t)=F\left[Y_{ij}(t)\right]$$

$$G_{ij}^{lk}(t)=G\left[Z_{ij}^l(t)\right].$$

Apêndice B

Nesse apêndice é apresentado o código-fonte do programa desenvolvido em MATLAB, para simular os tempos onde ocorrem os múltiplos ecos, a partir da expressão da evolução da magnetização (5.34).

```
clear;
clc;
Ix=[0 sqrt(5)/2 0 0 0 0;sqrt(5)/2 0 sqrt(8)/2 0 0 0;0 sqrt(8)/2 0 sqrt(9)/2 0 0;0 0 sqrt(9)/2 0
sqrt(8)/2 0;0 0 0 sqrt(8)/2 0 sqrt(5)/2;0 0 0 0 sqrt(5)/2 0];%matriz Ix
Iy=[0 -i*sqrt(5)/2 0 0 0 0;i*sqrt(5)/2 0 -i*sqrt(8)/2 0 0 0;0 i*sqrt(8)/2 0 -i*sqrt(9)/2 0 0;0 0
i*sqrt(9)/2 0 -i*sqrt(8)/2 0;0 0 0 i*sqrt(8)/2 0 -i*sqrt(5)/2;0 0 0 0 sqrt(5)/2 0];%matriz Iy
Iz=[5/2 0 0 0 0 0;0 3/2 0 0 0 0;0 0 1/2 0 0 0;0 0 0 -1/2 0 0;0 0 0 0 -3/2 0;0 0 0 0 0 -5/2];%matriz Iz
Imas=Ix+i*Iy;

I=5/2;
wo=40e6;
wq=273e3;
w1=15e6;
dt1=1.2e-6; % tempo de aplicação primeiro pulsos de RF
dt2=0.5e-6; % tempo de aplicação segundo pulsos de RF
dwo=10e3; % valor heterogeneidade Zeeman
dwq=50e3; % valor heterogeneidade quadrupolar
tau=30e-6; % tempo entre os pulsos de Rf

Hz=wo*Iz+(wq/6)*(3*(Iz^2)-I*(I+1)*eye(6));%hamiltoniano zeeman e quadrupolar
Hp1=w1*(cos(wo*dt1)*Ix+sin(wo*dt1)*Iy);%hamiltoniano pulso
H1=Hz+Hp1;%hamiltoniano total
Up1=expm(-i*dt1*H1);
Up1in=inv(Up1);

po=Up1*Iz*Up1in;
Hp2=w1*(cos(wo*dt2)*Ix+sin(wo*dt2)*Iy);
H2=Hz+Hp2;
Up2=expm(-i*dt2*H2);
Up2in=inv(Up2);

%soma
R1=0;
```

```

t1=(0:0.6:180)';
fid = fopen('dato.txt', 'w');
for t=0:0.0000006:0.00018
    N2=0;
    for a=1:6
        N3=0;
        for b=1:6
            N4=0;
            for l=1:5
                M=Up2(l+1,a)*Up2in(b,l)*lmas(l,l+1)*po(a,b)*exp(-i*(wo*(t-tau*(a-b))+(wq/2)*(t*(2*(l-l)+1)-
                tau*((l-(b-1))^2-(l-(a-1))^2))))*exp(-2*pi*dwo*abs(t-tau*(a-b)))*exp(-pi*dwq*abs(t*(2*(l-l)+1)-
                tau*((l-(b-1))^2-(l-(a-1))^2)));%magnetização
                N4=N4+M;
            end
            N3=N3+N4;
        end
        N2=N2+N3;
    end
    S2=real(N2);
    R1=cat(1,R1,S2);
    co=[t,S2];
    fprintf(fid,'%e %e\n',co);
    hold on
end
fclose(fid);
plot(t1,R1(2:302));%grafica

```

Apêndice C

Tabela C.1 – Instante de aparição dos múltiplos ecos num sistema com spin nuclear $I = 7/2$, para o caso de heterogeneidade Zeeman.

m_j	m_i	m_l	t
m_j	$m_i - 1$	todos	τ
m_j	$m_i - 2$	todos	2τ
m_j	$m_i - 3$	todos	3τ
m_j	$m_i - 4$	todos	4τ
m_j	$m_i - 5$	todos	5τ
m_j	$m_i - 6$	todos	6τ
m_j	$m_i - 7$	todos	7τ

Tabela C.2 – Instante de aparição dos múltiplos ecos num sistema com spin nuclear $I = 5/2$, para o caso heterogeneidade completa.

m_i	m_i	m_l	t
$7/2$	$5/2$	$5/2$	τ
$5/2$	$3/2$	$3/2$	
$3/2$	$1/2$	$1/2$	
$-1/2$	$-3/2$	$-3/2$	
$-3/2$	$-5/2$	$-5/2$	
$-5/2$	$-7/2$	$-7/2$	
$7/2$	$1/2$	$3/2$	3τ
$5/2$	$-1/2$	$1/2$	
$3/2$	$-3/2$	$-1/2$	
$1/2$	$-5/2$	$-3/2$	
$-1/2$	$-7/2$	$-5/2$	
$7/2$	$-7/2$	$1/2$	5τ
$3/2$	$-7/2$	$-3/2$	
$5/2$	$-5/2$	$-1/2$	
$7/2$	$-7/2$	$-1/2$	7τ

Tabela C.3 – Instante de aparição dos múltiplos ecos num sistema com spin nuclear $I = 5/2$, para os caso de heterogeneidade quadrupolar.

m_j	m_i	$m_l (\neq -1/2)$	t
$\pm 3/2$	$\pm 1/2$	$3/2$	$\tau/2$
$\pm 1/2$	$\pm 3/2$	$-5/2$	
$\pm 5/2$	$\pm 3/2$	$5/2$	$2\tau/3$
$\pm 3/2$	$\pm 5/2$	$-5/2$	
$\pm 7/2$	$\pm 5/2$	$5/2$	τ
$\pm 5/2$	$\pm 3/2$	$3/2$	
$\pm 3/2$	$\pm 1/2$	$1/2$	
$\pm 3/2$	$\pm 5/2$	$-5/2$	
$\pm 5/2$	$\pm 1/2$	$5/2$	
$\pm 1/2$	$\pm 3/2$	$-3/2$	
$\pm 5/2$	$\pm 7/2$	$-7/2$	
$\pm 7/2$	$\pm 5/2$	$3/2$	$3\tau/2$
$\pm 5/2$	$\pm 1/2$	$3/2$	
$\pm 5/2$	$\pm 7/2$	$-5/2$	
$\pm 1/2$	$\pm 5/2$	$-5/2$	
$\pm 7/2$	$\pm 5/2$	$5/2$	$5\tau/3$
$\pm 3/2$	$\pm 7/2$	$-7/2$	
$\pm 5/2$	$\pm 3/2$	$1/2$	2τ
$\pm 3/2$	$\pm 5/2$	$-3/2$	
$\pm 7/2$	$\pm 1/2$	$5/2$	
$\pm 1/2$	$\pm 7/2$	$-7/2$	
$\pm 7/2$	$\pm 3/2$	$3/2$	$5\tau/2$
$\pm 3/2$	$\pm 7/2$	$-5/2$	
$\pm 7/2$	$\pm 5/2$	$1/2$	3τ
$\pm 5/2$	$\pm 1/2$	$1/2$	
$\pm 7/2$	$\pm 1/2$	$3/2$	
$\pm 1/2$	$\pm 5/2$	$-3/2$	
$\pm 5/2$	$\pm 7/2$	$-3/2$	
$\pm 1/2$	$\pm 7/2$	$-5/2$	