

Universidade de São Paulo

Instituto de Física

Aplicações da Ressonância Quadrupolar Nuclear em Duas
Dimensões

Hernán Joel Cervantes Rodríguez

Orientador : Prof. Dr. Said Rahnamaye Rabbani

Banca Examinadora :

Dr.	Said Rabbani	<i>Said R. Rabbani</i>	IFUSP
Dr.	Sadao Isotani		IFUSP
Dr.	José Roberto Leite		IFUSP
Dr.	Claudio José Magon		IFSC
Dr.	Alberto Passos Guimarães		CBPF

Tese apresentada ao Instituto de Física da
Universidade de São Paulo para a obtenção
do título de Doutor em Física.

Sylvio Canuto
Prof. Sylvio Roberto Accioly Canuto
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

Maio 1998

SBI-IFUSP



305M810T2799



R 696a

D

ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Rodríguez, Hernán Joel Cervantes

Aplicações da Ressonância Quadrupolar Nuclear em
Duas Dimensões. São Paulo, 1998.

Tese (Doutoramento) Universidade de São Paulo.
Instituto de Física - Departamento de Física Geral.

Orientador: Prof. Dr. Said R. Rabbani
Área de Concentração: Física do Estado Sólido

Unitermos: 1. Ressonância Quadrupolar Nuclear em
Duas Dimensões; 2. Método da Máxima Entropia;
3. Estimador Autoregressivo; 4. Determinação do Tensor
Gradiente de Campo Elétrico.

USP/IF/SBI-029/98

Esta tesis es dedicada a mis padres y hermanos.

RESUMO

Neste trabalho implementamos a técnica da ressonância quadrupolar nuclear (RQN) em duas dimensões. O espectro bidimensional é obtido a partir do pseudo-FID usando o estimador autoregressivo.

Como o gradiente de campo elétrico (GCE) no sítio do núcleo é produzido pelas cargas externas ao núcleo e o tensor GCE é simétrico, bastam dois parâmetros para determinar este tensor num sistema de coordenadas dos eixos principais. Estes parâmetros podem ser obtidos a partir do espectro de RQN para todos os núcleos quadrupolares, menos os núcleos com spin $\frac{3}{2}$. Usando o espectro bidimensional é possível determinar o parâmetro de assimetria, η , e conseqüentemente o outro parâmetro do tensor GCE, mesmo para as amostras policristalinas contendo núcleos com spin $\frac{3}{2}$.

A orientação do sistema de coordenadas do tensor GCE no sistema de coordenadas do laboratório não pode ser obtida usando apenas o espectro de RQN. Há vários métodos experimentais que permitem determinar esta orientação relativa. Em todos os casos esta determinação requer um grande esforço experimental com um equipamento muito mais caro que um simples espectrômetro de RQN. Neste trabalho apresentamos um novo método para a determinação da orientação do tensor GCE no sistema de coordenadas do laboratório, usando apenas a RQN em duas dimensões e o método da máxima entropia para a deconvolução dos dados experimentais.

ABSTRACT

In this work we implemented the nuclear quadrupole resonance (NQR) in two dimensions. The bidimensional spectrum is obtained from pseudo-FID through the auto-regressive estimator.

Since the electric field gradient (EFG) at the nucleus site is produced by the external charges and the EFG tensor is symmetric, we need only two parameters to determine this tensor in the coordinate system of principal axis. These parameters can be obtained from the NQR spectra for all the nucleus possessing quadrupole moment, except the one with spin $\frac{3}{2}$. Using the bidimensional spectra, it is possible to determine the asymmetry parameter, η , and consequently the other parameters of the EFG tensor, even in polycrystalline samples containing nucleus with spin $\frac{3}{2}$.

The orientation of the coordinate system of EFG in the laboratory coordinate cannot be determined through the NQR spectra alone. There are several experimental methods, which allow one to determine this relative orientation. In all cases, it requires a lot of experimental work and relatively expensive equipment compared to a NQR spectrometer. In this work we present a new method to determine the orientation of EFG tensor in the laboratory coordinate using the NQR spectra in two dimensions and the method of maximum entropy for deconvolution of the experimental data.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas que, diretamente ou indiretamente, fizeram este trabalho possível. Não quero mencionar nomes para não ferir as pessoas não mencionadas.

Em especial quero agradecer ao professor Dr. **Said Rahnamaye Rabbani** por ter-me aceito como orientando e principalmente por seus ensinamentos e porque soube mostrar-me o caminho seguro nas muitas vezes que fiquei sem norte durante a realização deste trabalho.

Aos diferentes colegas do Laboratório de Ressonância Quadrupolar Nuclear com quem compartilhei horas de estudo, discussão e ofereceram sua amizade.

Ao CNPq pelo apoio financeiro deste trabalho.

Conteúdo

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
AGRADECIMENTOS	iii
ÍNDICE	1
Lista de Figuras	5
Lista de Tabelas	8
1 INTRODUÇÃO	9
2 PRINCÍPIOS DE RESSONÂNCIA QUADRUPOLAR NUCLEAR	15
2.1 Princípios Básicos	15
2.2 Autovalores e Autoestados do Hamiltoniano Quadrupolar	22

2.2.1	Spin $I = \frac{1}{2}$	23
2.2.2	Spins $I = 1$ e spins inteiros	23
2.2.3	Spins semi-inteiros	25
2.3	Espaço de Liouville. Operador Densidade	26
2.4	RQN Pulsada	31
2.5	Largura da Linha	46
2.6	Gradiente de Campo Elétrico	50
3	ESPECTROSCOPIA EM DUAS DIMENSÕES	53
3.1	Introdução	53
3.2	Abordagem Teórica Básica	58
3.3	Aplicação à RQN. O pseudo-FID	61
4	PARTE EXPERIMENTAL	70
4.1	Descrição do Espectrômetro de Ressonância Quadrupolar Nuclear	70
4.2	Circuito Tanque	74
4.3	Criostato	81
4.4	Programa de Controle do Espectrômetro	83
5	ANÁLISE DE DADOS	88

5.1	Introdução	88
5.2	Estimador Autoregressivo	89
5.3	Descrição do Método de Máxima Entropia	94
5.4	Relação entre o MME e o Estimador Autoregressivo	97
5.5	Programa do MME	107
5.6	Exemplo Prático da Utilização do Estimador AR	109
6	VALOR DO PARÂMETRO DE ASSIMETRIA DA ARSENO-LITA	113
6.1	Introdução	113
6.2	Valor do Parâmetro de Assimetria da Arsenolita	117
7	UM NOVO MÉTODO EXPERIMENTAL PARA DETERMINAR O TENSOR GRADIENTE DO CAMPO ELÉTRICO	124
7.1	Introdução	124
7.2	Simulações Numéricas	129
7.3	Resultados Experimentais	135
7.4	Outras Técnicas	143
8	CONCLUSÕES	151
A	Objeto PObjGPIB	154

A.1 Programação Orientada para Objetos	154
A.2 Definição da Classe PObjGPIB	155
BIBLIOGRAFIA	158

Lista de Figuras

1-1	Frequências e energias dos métodos espectroscópicos	12
2-1	Autovalores, transições permitidas e autovetores para $I = 1$	24
2-2	Níveis da energia de quadrupolo para o spin $I = 1$ em unidades de e^2qQ	24
3-1	Esquemas básicos para aquisição de dados e cálculo do espectro bidimensional . .	54
3-2	Esquema básico da espectroscopia de RQN em duas dimensões	57
3-3	A seqüência dos pulsos para RQN em duas dimensões.	63
3-4	Aquisição do pseudo-FID	67
3-5	pseudo-FID do arsênio em arsenolita policristalina	68
3-6	Espectro de nutação do ^{75}As em As_4O_6 policristalino.	69
4-1	Diagrama do espectrômetro de RQN	71
4-2	Detalhe do circuito tanque usado nas experiências.	75
4-3	Esquema da linha de transmissão	76

4-4	Diagrama do criostato usado no espectrômetro de RQN.	82
4-5	Menus definidos no programa de controle do espectrômetro.	86
5-1	Filtro retardador por uma unidade de tempo.	90
5-2	Filtro AR com M retardadores de uma unidade	91
5-3	Sinal real e simulada com ruído	111
5-4	Comparação dos espectros	112
6-1	Espectros de nutação para diversos valores do parâmetro de assimetria	118
6-2	Diagrama e célula unitária do As_4O_6	120
6-3	pseudo-FID da arsenolita comercial	121
6-4	Espectros de nutação calculados pelo estimador AR e a TF	123
7-1	Comparação entre o pFIDs na primeira simulação	130
7-2	Comparação entre a distribuições usada e estimada pelo MME, na primeira simulação	132
7-3	Comparação entre os pFID simulado e reconstruído pelo MME, na segunda simulação	133
7-4	Comparação das distribuições usada e estimada pelo MME, na segunda simulação	134
7-5	Esquema da célula unitária do Clorato de Sódio	136
7-6	Diagrama do procedimento experimental para a obtenção do pFID.	138

7-7	pFIDs experimental e estimado por MME, na primeira experiência	140
7-8	Distribuição estimada pelo MME na primeira experiência	141
7-9	pFIDs experimental e estimado pelo MME, na segunda experiência	142
7-10	Distribuição deconvoluída pelo MME, na segunda experiência	144
7-11	Desdobramento dos níveis de energia quadrupolar	146
7-12	Desdobramento da linha de RQN quando aplicado um campo magnético H_0 . . .	148
7-13	Desdobramento das linhas de ressonância quando aplicado um campo magnético H_0	149

Lista de Tabelas

2.1	Equações seculares para spin semi-inteiros.	25
5.1	Valores dos parâmetros usados na simulação e os obtidos nos espectros da figura (5-4).	110
7.1	Resultados usados e deconvoluídos na primeira simulação com uma linha gaussiana.	129
7.2	Resultados usados e deconvoluídos na segunda simulação.	135
7.3	Resultados deconvoluídos no primeiro experimento.	138
7.4	Resultados usados e deconvoluídos na segunda experiência.	139

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

A ocorrência de níveis de energia quadrupolar em moléculas deve-se à interação entre o momento quadrupolar do núcleo não esférico e o Gradiente de Campo Elétrico (GCE) devido à distribuição externa de cargas produzido pelos elétrons em volta do núcleo. A medida direta das transições entre os níveis de energia nuclear devido a esta interação é conhecida como Ressonância Quadrupolar Nuclear (RQN), [1–6].

Esta interação foi observada experimentalmente pela primeira vez como uma perturbação Zeeman nuclear dos isótopos ^{151}Eu e ^{153}Eu por Schüler e Schmidt em 1935, [7]. Três meses depois, a interpretação quântica do fenômeno foi apresentada por Casimir, [8]. Mais tarde, em 1950, Dehmelt e Kruger detectaram a transição entre os níveis de RQN em ^{35}Cl em campo magnético zero, [9]. Desde então a RQN tem sido observada em um grande número de núcleos nos mais diversos compostos, [10–12]; uma tabela periódica mostrando os átomos que apresentam a RQN aparece no artigo de Schultz, [12, Fig. 2], uma lista alternativa existe no livro de Parish, [13, Apêndice 2]. As frequências de transição na RQN cobrem uma faixa muito grande desde dezenas de $k\text{Hz}$ até um GHz ; isto é mostrado no artigo de Schultz, [12, Fig. 1].

A RQN é possível somente no estado sólido, onde os eixos principais do tensor GCE estão fixos no espaço. Em líquidos, onde o movimento browniano das moléculas promedia o

tensor GCE a zero, e em sólidos perto do ponto de fusão, onde vibrações moleculares modulam o GCE e induzem transições entre os níveis quadrupolares com o que o tempo de vida nos estados quadrupolares fica muito curto, a RQN se torna indetectável.

Em gases à baixa pressão, onde o tempo entre as colisões é do ordem do inverso da largura da linha de transição quadrupolar a RQN deveria ser detectável, porém existem outros métodos que são relativamente mais simples na fase gasosa, [4, página 35].

Efeitos estruturais e dinâmicos são as principais contribuições à RQN que é utilizada para pesquisar o caráter das ligações químicas em sólidos, [14–19], parâmetros estruturais, [20,21], influência de impurezas, [22] e principalmente defeitos e desordem na rede, [23,24], transição de fase estrutural, ocorrência de sítios não equivalentes, inomogeneidades térmicas ou de pressão nos sólidos, [25,26].

A frequência de RQN depende do tipo de núcleo quadrupolar, assim esta técnica consegue distinguir os diferentes isótopos e pode ser utilizada em análise qualitativa em química. O estudo da área e/ou altura das linhas de ressonância permite um estudo quantitativo em química. O sinal de RQN pode ser observado somente em sólidos. Líquidos podem ser congelados e estudados em baixa temperatura.

Efeitos dinâmicos estudados com a RQN incluem o estudo do comportamento da frequência de RQN com a temperatura, estudo que possibilita em muitos casos a determinação dos valores da frequência das oscilações torcionais e do momento de inércia associado à oscilação da molécula, [27–29].

O estudo do tempo de relaxação spin-rede e spin-spin possibilita o estudo das transições de fase e a determinação das constantes de ativação das oscilações moleculares, tratamento teórico inicialmente dado por Bayer considerando oscilações harmônicas, [30], e posteriormente ampliado para incluir oscilações anarmônicas, [31–33]. A aplicação destas teorias no Laboratório de RQN do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IFUSP) resultou numa tese de doutoramento, [34].

A grande sensibilidade da RQN a perturbações no GCE local permite que esta técnica seja utilizada no estudo de defeitos locais e efeitos devido a pressão, [23, 26, 31].

Hoje em dia, a RQN está sendo aplicada nas mais diversas áreas como supercondutividade, metais, semicondutores, estrutura eletrônica de moléculas e complexos, transição de fase, formação de fases incomensuráveis, vidros, cerâmicas, estudo de compostos orgânicos e organometálicos, etc., [18, 35–40]. Aplicações tecnológicas da RQN são a RQN remota em sólidos, [41], usada na detecção de explosivos, [42], de minas, [43], e de narcóticos em bagagem em aeroportos; e no estudo estrutural de polímeros, [44].

A maioria das aplicações anteriores fazem referência mais a estudos dinâmicos, isto é, comportamento das Constantes de Acoplamento Quadrupolar Nuclear (CAQN) com a temperatura, mas na década dos noventa começaram a aparecer novas aplicações da espectroscopia em duas dimensões à RQN, possibilitando uma ampliação da abrangência da RQN. A primeira aplicação da espectroscopia de RQN bidimensional foi à determinação do parâmetro de assimetria feito por Harbinson e colaboradores, [45, 46]. Outras aplicações da RQN em duas dimensões são: a determinação dos CAQN, [47–49]; determinação da distribuição espacial, imagens usando a RQN, [50–57]; e Dupla RQN, [58, 59].

Entre as técnicas espectroscópicas relacionadas à RQN como a Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) e Mössbauer, a RQN é a mais simples. Os níveis de energia quadrupolar são também excitados na espectroscopia Mössbauer, mas pela aplicação de radiação gamma ($10-120 \text{ keV}$, $2,4 \times 10^{12} - 2,9 \times 10^{13} \text{ MHz}$).

Na RMN a separação de níveis é alcançada pela aplicação de um campo magnético estático ($1.5 \text{ T} - 15 \text{ T}$). Para excitar tais níveis radiação eletromagnética é requerida ($10 - 600 \text{ MHz}$, para espectrômetros comerciais atualmente disponíveis). Em todos estes casos núcleos imersos em diferentes meios químicos dão sinais discretos, e vários tipos de interação hiperfina com os elétrons circundantes e com outros núcleos dão maiores informações sobre a natureza do meio.

Para núcleos com acoplamento quadrupolar a aplicação do campo magnético é feita de forma que ou a interação quadrupolar seja muito menor que a magnética, e o acoplamento quadrupolar possa ser tratado como perturbação da interação magnética, a RMN, [2-4, 60]; ou vice-versa, chamada de RQN com campo externo ou RQN com efeito Zeeman, a qual será descrita no capítulo sete.

A RPE também necessita da aplicação de um campo magnético (0,3 – 0,5 T) e radiação eletromagnética (9–36 GHz, para espectrômetros comerciais típicos), mas esta técnica usa elétrons não emparelhados em compostos contendo átomos com elementos de transição com camadas internas incompletas, metais ordinários, ferromagnéticos e imperfeições em isolantes. A RPE estuda a interação entre o momento magnético eletrônico e o campo magnético aplicado e diferentes interações hiperfinas, como o acoplamento quadrupolar e a estrutura hiperfina, pode ser estudado, [3, 4, 61].

A comparação esquemática mostrando as faixas das frequências de ressonâncias e as faixas de energias destas frequências, para espectrômetros típicos atualmente disponíveis, envolvidas nas técnicas espectrais anteriormente descritas, no espectro eletromagnético aparece na figura (1-1).

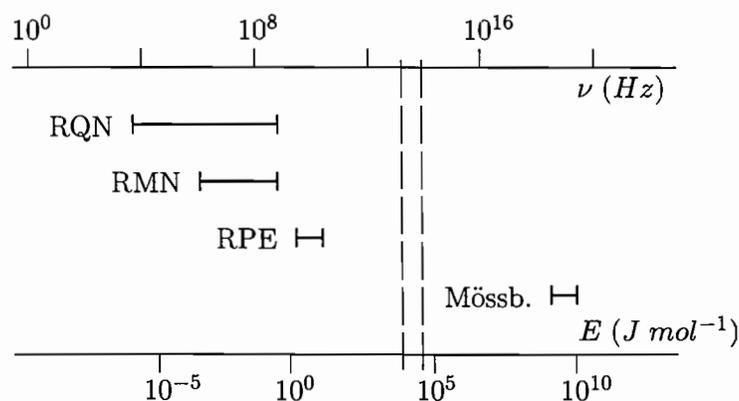


Figura 1-1: Frequências de ressonância e energias da radiação de excitação dos métodos espectroscópicos. As linhas tracejadas delimitam a região visível do espectro eletromagnético. Valores das frequências de RMN e RPE de espectrômetros típicos.

O intuito do presente trabalho foi a implementação das técnicas de espectroscopia de RQN em duas dimensões no laboratório de RQN do IFUSP. A aplicação desta técnica permite a determinação experimental das CAQN para núcleos com spin $\frac{3}{2}$, determinação da distribuição de densidade de núcleos, isto é, imagens, determinação da distribuição de temperatura ou tensão em sólidos, dentre outras aplicações.

Os sinais experimentais da RQN bidimensional são truncadas, devido à aproximações na teoria e restrições experimentais. Por isto, foi necessário a utilização de métodos de análise de dados com melhor desempenho que os comumente usados.

A implementação da espectroscopia de RQN bidimensional resultou num novo método experimental para a determinação do tensor GCE em núcleos com spin $\frac{3}{2}$ e tensor GCE com simetria axial.

O capítulo dois desta tese é uma introdução teórica à RQN apresentando-se os resultados que serão logo usados nos capítulos posteriores. Neste capítulo a equação de movimento quântica é desenvolvida, no caso da RQN pulsada. A teoria foi desenvolvida usando-se a representação de interação no espaço de Liouville, que possibilita um desenvolvimento da teoria elegante e simples.

No capítulo três a técnica de espectroscopia multidimensional, com ênfase na espectroscopia em duas dimensões, é exposta. A abordagem teórica apresentada é geral, aplicável não somente à RQN como também à RMN. Na segunda parte deste capítulo é introduzido o pseudo-FID e o espectro de nutação, os quais são aplicações dos métodos de espectroscopia em duas dimensões à RQN, que são amplamente usados no restante da tese.

Os procedimentos experimentais aqui descritos foram totalmente desenvolvidos no espectrômetro de RQN do laboratório de RQN do IFUSP, o qual é descrito no capítulo quatro. Este capítulo, na sua parte final, contém uma descrição do programa de controle do espectrômetro implementado como parte deste trabalho.

O tratamentos dos dados da RQN bidimensional descritas no presente trabalho

usam métodos de deconvolução e estimadores espectrais com desempenho superior ao apresentado pela transformada de Fourier, pois os dados são truncados. Estas técnicas são descritas no capítulo cinco. Na última parte deste capítulo é apresentado um exemplo mostrando a superioridade do método de estimação espectral aqui usado.

O capítulo seis é dedicado à primeira aplicação satisfatória da espectroscopia de RQN em duas dimensões e da utilização do estimador espectral não linear, descrito no capítulo anterior. Esta aplicação refere-se à determinação do parâmetro de assimetria do arsênio na arsenolita.

A segunda aplicação da espectroscopia de RQN em duas dimensões e do método de deconvolução pode ser apreciada no capítulo sete, o qual trata de um novo método experimental para a determinação do tensor GCE.

As conclusões e perspectivas para futuros trabalhos são apresentados no capítulo oito.

Inclui-se um apêndice onde é descrita a programação orientada ao objeto, técnica de programação usada na implementação do programa de controle do espectrômetro de RQN do IFUSP.

Capítulo 2

PRINCÍPIOS DE RESSONÂNCIA QUADRUPOLEAR NUCLEAR

2.1 Princípios Básicos

Classicamente a energia de interação de uma distribuição de carga $\rho(\mathbf{r})$ com o potencial $V(\mathbf{r})$ gerado por fontes externas é dada pela equação, [62, página 35],

$$E = \int \rho(\mathbf{r})V(\mathbf{r})dv, \quad (2.1)$$

onde dv é o elemento de volume e a integração é sobre todo o espaço.

Para obter o hamiltoniano quântico desta interação basta substituir as variáveis clássicas \mathbf{r} pelos seus respectivos operadores quânticos $\hat{\mathbf{r}}$. A distribuição de carga do núcleo de número atômico Z , $\rho(\mathbf{r})$, é o valor médio da função de onda do núcleo,

$$\rho(\mathbf{r}) = e \sum_{j=1}^Z \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \langle \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_Z) | \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_Z) \rangle, \quad (2.2)$$

onde $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_Z)$ é a função de onda total do núcleo. O potencial escalar $V(\mathbf{r})$ das outras partículas fora do núcleo, observado pelo núcleo, pode ser expandido em série de Taylor no sítio do núcleo, considerado a origem do sistema de coordenadas do laboratório,

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{0}) + \sum_{\alpha=1}^3 x_{\alpha} \left(\frac{\partial V}{\partial x_{\alpha}} \right)_{\mathbf{0}} + \frac{1}{2!} \sum_{\alpha, \beta=1}^3 x_{\alpha} x_{\beta} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \right)_{\mathbf{0}} + \dots \quad (2.3)$$

onde $\alpha, \beta = 1, 2, 3$ ($x_1 = x$, $x_2 = y$ e $x_3 = z$).

Substituindo as equações (2.2) e (2.3) na equação (2.1) resulta

$$\begin{aligned} E &= V(\mathbf{0}) \int \rho(\mathbf{r}) dv + \sum_{\alpha=1}^3 \left(\frac{\partial V}{\partial x_{\alpha}} \right)_{\mathbf{0}} \int x_{\alpha} \rho(\mathbf{r}) dv + \\ &+ \frac{1}{2!} \sum_{\alpha, \beta=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \right)_{\mathbf{0}} \int x_{\alpha} x_{\beta} \rho(\mathbf{r}) dv \\ E &= V(\mathbf{0}) Ze + \mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{P} + \overleftrightarrow{\nabla} \mathbf{E} \cdot \overleftrightarrow{\mathbf{Q}} \end{aligned} \quad (2.4)$$

onde :

$\mathbf{P} = \int \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) dv$ é o dipolo elétrico do núcleo.

$$(\overleftrightarrow{Q})_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \int x_{\alpha} x_{\beta} \rho(\mathbf{r}) dv = \frac{1}{2} \int (x_{\alpha} x_{\beta} - \frac{1}{3} r^2 \delta_{\alpha\beta}) \rho(\mathbf{r}) dv \quad (2.5)$$

são os componentes do tensor de quadrupolo elétrico do núcleo, \overleftrightarrow{Q} .

$\mathbf{E}_0 = (\nabla V)|_{\mathbf{r}=\mathbf{0}}$ é o campo elétrico no núcleo produzido pelas fontes externas.

$(\nabla \mathbf{E})_{\alpha\beta} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \right) \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{0}} = \left(\frac{\partial E_{\beta}}{\partial x_{\alpha}} \right) \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{0}}$ são os componentes do tensor Gradiente de Campo Elétrico (GCE) na posição do núcleo.

O primeiro termo da equação (2.4) é uma constante aditiva e, devido à paridade do núcleo, o segundo termo é nulo. Então o hamiltoniano torna-se

$$\hat{H} = \overleftrightarrow{\nabla E} \cdot \overleftrightarrow{Q}, \quad (2.6)$$

\overleftrightarrow{Q} é dado em função dos operadores quânticos de posição $\hat{\mathbf{r}}$ do núcleo.

Como $\overleftrightarrow{\nabla E}$ é um tensor simétrico, é sempre possível achar um sistema de coordenadas no qual $\overleftrightarrow{\nabla E}$ seja diagonal, este sistema de coordenadas é chamado de sistema de eixos principais do tensor GCE.

Neste sistema de coordenadas $\overleftrightarrow{\nabla E}$ pode ser escrito como

$$\overleftrightarrow{\nabla E} = \begin{pmatrix} V_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & V_{YY} & 0 \\ 0 & 0 & V_{ZZ} \end{pmatrix}. \quad (2.7)$$

Os eixos são escolhidos de forma que

$$|V_{XX}| \leq |V_{YY}| \leq |V_{ZZ}|, \quad (2.8)$$

com esta escolha define-se

$$\eta = \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}} \quad \text{e} \quad eq = V_{ZZ}, \quad (2.9)$$

chamados de parâmetro de assimetria e gradiente de campo elétrico, respectivamente. O parâmetro de assimetria, η , pela forma escolhida dos eixos, varia entre 0 e 1. Estas quantidades junto com o sistema de eixos principais definem completamente o tensor $\overleftrightarrow{\nabla E}$, pois o potencial deve satisfazer à equação de Laplace

$$\sum_{\alpha=1}^3 \frac{\partial^2 V}{\partial x_\alpha^2} = V_{XX} + V_{YY} + V_{ZZ} = 0 \quad (2.10)$$

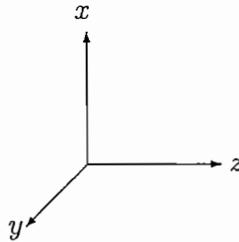
que define a terceira quantidade do tensor GCE. Desta equação se depreende também que V_{XX} e V_{YY} têm o mesmo sinal, oposto ao sinal de V_{ZZ} .

Usando as equações (2.9) e (2.10) obtém-se as expressões

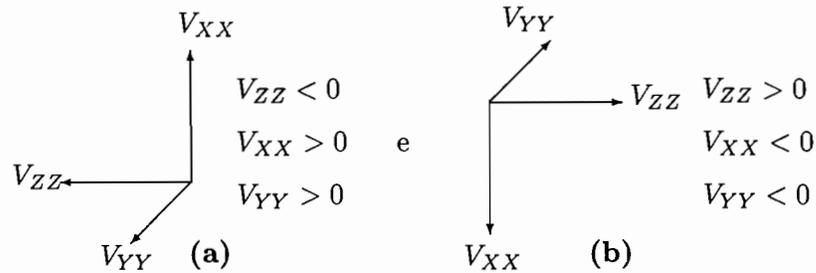
$$\begin{aligned} V_{XX} &= \frac{1}{2}eq(\eta - 1) \\ V_{YY} &= -\frac{1}{2}eq(\eta + 1) \end{aligned} \quad (2.11)$$

Esta discussão é válida para o sistema de eixos principais do tensor GCE; agora tem que se ver como estes eixos principais devem ser escolhidos nas coordenadas espaciais (x, y, z) que são eixos definidos num sistema cristalino.

Tomando-se os eixos x, y, z (coordenadas cristalinas) como mostra a figura

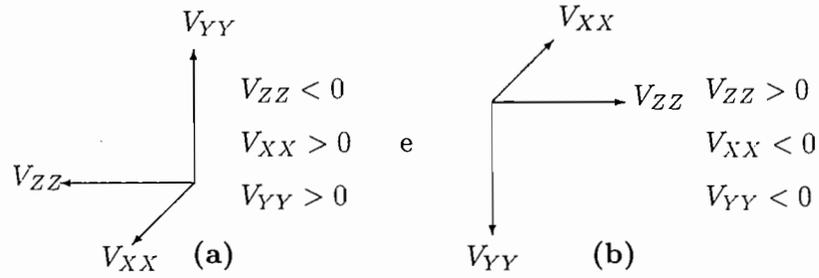


de tal maneira que $V_{zz} > 0$, $V_{yy} > 0$ e $V_{xx} > 0$ e $|V_{zz}| > |V_{yy}| > |V_{xx}|$. Como $|V_{yy}| > |V_{xx}|$ tem-se duas possibilidades V_{YY} para fora ou para dentro. Para satisfazer ás relações (2.8) (V_{YY} com mesmo sinal que V_{XX} e oposto a V_{ZZ}) há duas possibilidades :



Portanto, a única escolha para obter o sistema de coordenadas dextrógiro é (b).

Agora se $|V_{xx}| > |V_{yy}|$ com V_{xx} e V_{yy} na mesma direção que antes V_{YY} coincide com V_{xx} que pode apontar para cima ou para baixo e V_{YY} para fora ou para dentro, há duas possibilidades :



Neste caso escolhe-se (a) para obter coordenadas dextróginas. Portanto, o sinal de V_{ZZ} depende se $|V_{yy}| > |V_{xx}|$ ou $|V_{xx}| > |V_{yy}|$.

O hamiltoniano (2.6) pode ser rescrito como

$$\begin{aligned}
 \hat{H} &= \frac{1}{2} \int \rho(\hat{\mathbf{r}}) [\hat{x}^2 V_{XX} + \hat{y}^2 V_{YY} + \hat{z}^2 V_{ZZ}] dv \\
 \hat{H} &= \frac{1}{4} eq \int \rho(\hat{\mathbf{r}}) [(2\hat{z} - \hat{x}^2 - \hat{y}^2) + \eta(\hat{x}^2 - \hat{y}^2)] dv \\
 \hat{H} &= \frac{1}{4} eq \int \rho(\hat{\mathbf{r}}) \left[(3\hat{z}\hat{z} - \hat{r}^2) + \frac{1}{3}\eta(3\hat{x}\hat{x} - \hat{r}^2) + \frac{1}{3}\eta(3\hat{y}\hat{y} - \hat{r}^2) \right] dv
 \end{aligned} \tag{2.12}$$

Usando o teorema de Wigner-Eckart, [63, página 396],

$$\langle Im's | e \sum_{\text{protons}} (3x_\alpha x_\beta - \delta_{\alpha\beta} r^2) | Im's \rangle = C \langle Im's | \frac{3}{2} (I_\alpha I_\beta + I_\beta I_\alpha) - \delta_{\alpha\beta} I^2 | Im's \rangle \tag{2.13}$$

onde C é uma constante independente de m, m', α e β representada por

$$C = \frac{eQ}{I(2I-1)} \tag{2.14}$$

e eQ é dado por

$$eQ = \langle II_s | e \sum_{\text{protons}} (3z^2 - r^2) | II_s \rangle, \quad (2.15)$$

chamado de momento quadrupolar nuclear. O teorema de Wigner-Eckart pode ser interpretado, dizendo que é possível substituir o operador $3\hat{x}_\alpha\hat{x}_\beta - \delta_{\alpha\beta}\hat{r}^2$ por $\frac{3}{2}(\hat{I}_\alpha\hat{I}_\beta + \hat{I}_\beta\hat{I}_\alpha) - \delta_{\alpha\beta}\hat{I}^2$ sendo que ambos têm as mesmas propriedades e o mesmo valor esperado.

Com todas estas relações chega-se finalmente à expressão do hamiltoniano quadrupolar

$$\begin{aligned} \hat{H}_Q &= \frac{e^2qQ}{2I(2I-1)} \left[\hat{I}_z^2 - \frac{1}{2}(\hat{I}_x^2 + \hat{I}_y^2) + \eta(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2) \right] \\ &= \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} \left[3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \eta(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2) \right] \\ &= \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} \left[3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \frac{1}{2}\eta(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2) \right] \end{aligned} \quad (2.16)$$

onde :

$\hat{\mathbf{I}} = (\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z)$ é o operador momento de spin do núcleo,

$\hat{I}_\pm = \hat{I}_x \pm i\hat{I}_y$ são os operadores de criação e aniquilação, e

I é o spin total do núcleo.

O tensor GCE, no sistema de laboratório, é completamente determinado por cinco quantidades: eq , η , α , β e γ , onde (α, β, γ) são os ângulos de Euler que especificam o sistema de eixos principais do tensor CGE em relação ao sistema do laboratório. Experimentalmente é

possível medir a constante quadrupolar de acoplamento,

$$\frac{e^2qQ}{h}, \quad (2.17)$$

e o parâmetro de assimetria, η . Se o momento quadrupolar do núcleo, eQ , é conhecido, o valor da componente maior do tensor GCE, $eq = V_{ZZ}$, chamado de gradiente de campo elétrico é determinado.

Transições podem ser induzidas pela aplicação de um campo magnético oscilante que interaja com o momento de dipolo magnético do núcleo, produzindo uma perturbação dependente do tempo. Campos Elétricos não são usados porque o núcleo tem momento de dipolo elétrico zero. Teoricamente, transições podem ser obtidas pela aplicação de campos elétricos oscilantes inhomogêneos, os quais devem interagir com o momento quadrupolar do núcleo, mas a fim de se obter tais transições por este método, seria necessário gerar no laboratório gradientes de campo elétricos muito maiores do que experimentalmente é possível atualmente.

2.2 Autovalores e Autoestados do Hamiltoniano Quadrupolar

Quando se tem simetria axial, $\eta = 0$, o hamiltoniano quadrupolar (2.16) se reduz a

$$\hat{H}_Q = -\frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} \left[3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 \right]. \quad (2.18)$$

Dado que os operadores \hat{I}^2 e \hat{I}_z comutam com o hamiltoniano quadrupolar, os autovetores de \hat{I}^2 e \hat{I}_z são também os autovetores do hamiltoniano e os respectivos autovalores de energia ($\hat{H}_Q |Im\rangle = E_{Im} |Im\rangle$) nesta base são

$$E_{Im} = -\frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} [3m^2 - I(I+1)]. \quad (2.19)$$

Como I é o spin total do núcleo e m varia entre $-I$ e I , os autovalores são duplamente degenerados, portanto para $I = \frac{1}{2}$ só se tem um nível de energia e não se tem ressonância; para $I = 1$ são dois níveis, $m = 0$ e $m = \pm 1$, e uma linha de ressonância; para $I = \frac{3}{2}$ tem dois níveis, $m = \pm \frac{1}{2}$ e $m = \pm \frac{3}{2}$, e portanto uma linha de ressonância.

A assimetria axial, $\eta \neq 0$, será estudada separadamente.

2.2.1 Spin $I = \frac{1}{2}$

A aplicação do operador $\widehat{I}_+^2 + \widehat{I}_-^2$ sobre o *ket* $|I = \frac{1}{2}, m = \pm \frac{1}{2}\rangle = |\frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}\rangle$ é sempre zero, com o que os autoestados são determinados pelo fator $3\widehat{I}_z^2 - \widehat{I}^2$, que dá um nível de energia duplamente degenerado e, conseqüentemente, não apresenta ressonância quadrupolar, para qualquer valor de η .

2.2.2 Spins $I = 1$ e spins inteiros

Quando não se tem simetria axial, $\eta \neq 0$, o hamiltoniano tem elementos não nulos fora da diagonal, misturando os estados $|1, -1\rangle$ e $|1, +1\rangle$. Este caso apresenta três linhas de ressonância com freqüências, [64, página 15]

$$\begin{aligned} \nu_{\pm} &= \frac{3e^2qQ}{4\hbar} \left(1 \pm \frac{\eta}{3}\right) \\ \nu_0 &= \frac{3e^2qQ}{2\hbar} \eta \end{aligned} \quad (2.20)$$

como é apresentado esquematicamente na figura (2-1). Na figura (2-2) é mostrada a dependência dos níveis quadrupolares em função do parâmetro de assimetria.

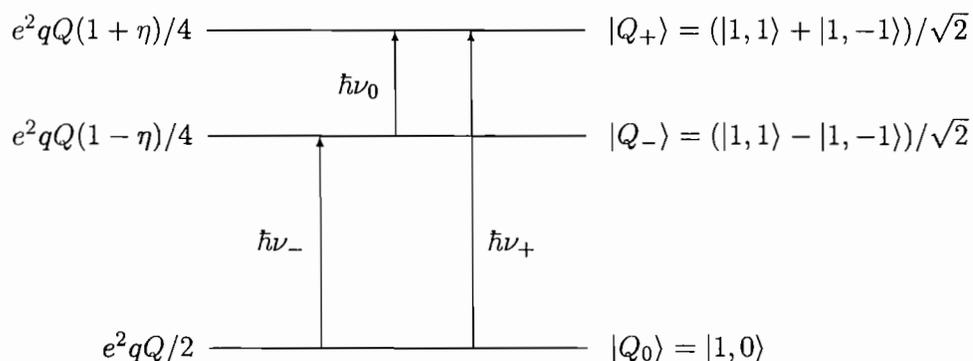


Figura 2-1: Autovalores, transições permitidas e autovetores para $I = 1$.

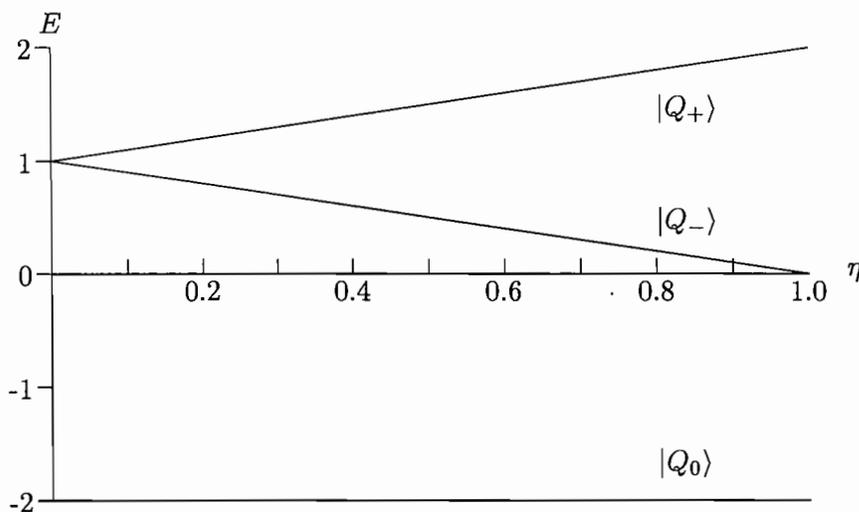


Figura 2-2: Níveis da energia de quadrupolo para o spin $I = 1$ em unidades de e^2qQ .

É importante observar que para $\eta = 0$, simetria axial, existem só duas linhas de ressonância, pois os níveis $|Q_+\rangle$ e $|Q_-\rangle$ são degenerados.

Núcleos com spin inteiro são raros para isótopos estáveis, e muitos isótopos estáveis com spin inteiro têm uma abundância natural baixa. O único núcleo que tem des-

taque é o nitrogênio ^{14}N , com abundância natural de 99,635%, [65], e spin $I = 1$. Por esta razão spins inteiros com $I > 1$ não são objeto de estudo através da RQN.

2.2.3 Spins semi-inteiros

Em comparação com os spins nucleares inteiros os núcleos com spin semi-inteiro são mais abundantes e, conseqüentemente, mais estudados.

Neste caso as equações seculares, para vários valores de I , são dadas na tabela (2.1), [1, página 13],

I	Equação Secular	Unidade de E
$3/2$	$E^2 - 3\eta^2 - 9 = 0$	A^a
$5/2$	$E^3 - 7(3 + \eta^2)E^2 - 20(1 - \eta^2) = 0$	$2A$
$7/2$	$E^4 - 42\left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)E^2 - 64(1 - \eta^2)E + 105\left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^2 = 0$	$3A$
$9/2$	$E^5 - 11(3 + \eta^2)E^3 - 44(1 - \eta^2)E^2 + \frac{44}{3}(3 + \eta^2)^2E + 48(3 + \eta^2)(1 - \eta^2) = 0$	$6A$

$$^a A = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)}$$

Tabela 2.1: Equações seculares para spin semi-inteiros.

Somente no caso $I = \frac{3}{2}$ é possível obter uma solução analítica, sendo esta, [1],

$$\begin{aligned} E_{\pm\frac{3}{2}} &= 3A\sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} \\ E_{\pm\frac{1}{2}} &= -3A\sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} \end{aligned} \tag{2.21}$$

onde

$$A = \frac{e^2 q Q}{12} \tag{2.22}$$

2.3. ESPAÇO DE LIOUVILLE. OPERADOR DENSIDADE

Para achar outros autovalores, a solução da equação secular deve ser buscada através de cálculo numérico. Uma discussão mais detalhada encontra-se em [1, 4, 64].

Um caso especial a ressaltar é o caso de spin $I = \frac{3}{2}$, pois, ele tem só dois níveis de energia duplamente degenerados e, conseqüentemente, uma linha de ressonância com frequência

$$\nu = \frac{e^2 q Q}{2\hbar} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}. \quad (2.23)$$

2.3 Espaço de Liouville. Operador Densidade

O espaço de Liouville é definido como um espaço dual do espaço de Hilbert respectivo. Se A e B são operadores no espaço de Hilbert, no espaço de Liouville a eles é associado um vetor, [66, Página 3],

$$A \rightarrow |A); \quad B \rightarrow |B) \quad (2.24)$$

e são definidas as seguintes operações

$$\begin{aligned} |A) + |B) &\equiv |A + B) \quad \text{e} \\ |A) |B) &\equiv |AB) \end{aligned} \quad (2.25)$$

e o produto escalar como sendo

$$(A |B) = \text{Tr}(A^\dagger B) \quad (2.26)$$

2.3. ESPAÇO DE LIOUVILLE. OPERADOR DENSIDADE

onde A^\dagger é o adjunto hermitiano de A .

O produto escalar possui as seguintes propriedades

$$\begin{aligned}(A|B) &= (B|A)^* \\(A|\beta B) &= \beta(A|B), \quad \beta \in \mathbb{C} \\(A|B+C) &= (A|B) + (A|C) \\(A|A) &\geq 0, \text{ zero somente se } A = 0.\end{aligned}\tag{2.27}$$

Além disso, se A é um operador no espaço de Hilbert, define-se um superoperador, \hat{A} , associado a este, [66], o qual atua sobre um vetor $|B\rangle$ deste espaço segundo a regra

$$\hat{A}|B\rangle \equiv |[A, B]\rangle = |AB - BA\rangle.\tag{2.28}$$

Da definição do Liouvilliano obtém-se a propriedade

$$\hat{A}|B\rangle = |[A, B]\rangle = -|[B, A]\rangle = -\hat{B}|A\rangle.\tag{2.29}$$

Quando o operador no espaço de Hilbert é o operador hamiltoniano, o superoperador associado a este é chamado de operador de Liouville ou liouvilliano.

Como convenção em todo o que segue neste trabalho será utilizada a seguinte notação: se A , e não mais \hat{A} , é um operador no espaço de Hilbert, $|A\rangle$ é seu respectivo vetor no espaço de Liouville associado. \hat{H} representará sempre um superoperador no **espaço de Liouville**, normalmente associado ao hamiltoniano do sistema. $|\Psi\rangle$ representará um ket, vetor,

2.3. ESPAÇO DE LIOUVILLE. OPERADOR DENSIDADE

no espaço de Hilbert.

A equação de movimento de operadores da mecânica quântica no espaço de Hilbert

$$\frac{d}{dt}\rho = -\frac{i}{\hbar}[H, \rho], \quad (2.30)$$

no espaço de Liouville escreve-se

$$\frac{d}{dt}|\rho\rangle = -\frac{i}{\hbar}\widehat{H}|\rho\rangle, \quad (2.31)$$

onde $|\rho\rangle$ é o vetor associado ao operador densidade ρ .

O liouvilliano é o superoperador de movimento do sistema, mas este não é diretamente associado à energia, pois ele não muda se uma constante for adicionada ao hamiltoniano, [66, Página 10].

Sejam $|n\rangle$ autovetores ortonormais de H , $H|n\rangle = E_n|n\rangle$, então os vetores do espaço de Liouville

$$|nm\rangle \equiv \left(|n\rangle \langle m| \right) \quad (2.32)$$

formam uma base ortonormal do Liouvilliano \widehat{H} no qual este é diagonal. Com efeito :

$$\begin{aligned}\widehat{H} |nm\rangle &= \left| \left[H, |n\rangle \langle m| \right] \right\rangle = \left| E_n |n\rangle \langle m| - |n\rangle E_m \langle m| \right\rangle \\ &= (E_n - E_m) |nm\rangle\end{aligned}\tag{2.33}$$

$$(nm|pq) = \text{Tr}(|n\rangle \langle m|p\rangle \langle q|) = \delta_{mp} \text{Tr}(|n\rangle \langle q|) = \delta_{nq} \delta_{mp}\tag{2.34}$$

para todo n, m, p, q .

Se a dimensão do espaço de Hilbert é N , então o espaço de Liouville têm dimensão N^2 , e pelo menos N autovalores degenerados com autovalor 0, correspondendo aos auto-supervetores $|nn\rangle$, $n = 1, 2, \dots, N$.

A solução formal da equação (2.31) é

$$|\rho(t)\rangle = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \widehat{H}(t') dt' \right] |\rho(t_0)\rangle\tag{2.35}$$

que é uma equação integral dificilmente solucionável algebricamente em casos práticos.

Se $t_0 = 0$ e \widehat{H} independente do tempo, a equação (2.35) se reduz a

$$|\rho(t)\rangle = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \widehat{H} t \right] |\rho(0)\rangle.\tag{2.36}$$

O hamiltoniano de interesse é tal que é separável em duas partes

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t), \quad (2.37)$$

sendo que \hat{H}_0 é um operador independente do tempo, enquanto que \hat{V} depende do tempo e é pequeno em relação ao primeiro termo, e portanto pode ser tratado como uma perturbação.

Definindo o operador unitário

$$\hat{U}_0 = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t \right] \quad (2.38)$$

e utilizando a teoria de perturbações chega-se à solução para o vetor operador densidade [63, página 475]

$$|\rho(t)\rangle = P \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{V}(t') \right] |\rho(0)\rangle. \quad (2.39)$$

onde P é o operador de ordenamento do tempo, definido como

$$P \left[\hat{H}(t') \hat{H}(t'') \right] = \begin{cases} \hat{H}(t') \hat{H}(t''), & \text{se } t'' \leq t' \\ \hat{H}(t'') \hat{H}(t'), & \text{se } t' < t'' \end{cases} \quad (2.40)$$

Definindo o operador evolução temporal da equação (2.35) ou (2.39) e usando-se, por simplicidade, $t_0 = 0$,

$$\widehat{L}(t) \equiv P \exp \left[-\frac{1}{\hbar} \int_0^t \widehat{H}(t') dt' \right], \quad (2.41)$$

quando $\widehat{H} = \widehat{H}(t)$ é uma perturbação este operador pode ser reduzido a uma soma de múltiplas integrais sobre produtos de $\widehat{H}(t)$ [63, página 475]

$$\widehat{L}(t) = \exp \left[-i \left(\widehat{H}^{(0)} + \widehat{H}^{(1)} + \dots \right) \right] \quad (2.42)$$

onde

$$\widehat{H}^{(n)} = \frac{1}{n!} \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^n \int_0^t \int_0^t \dots \int_0^t dt_1 dt_2 \dots dt_n P \left[\widehat{H}(t_1) \widehat{H}(t_2) \dots \widehat{H}(t_n) \right]. \quad (2.43)$$

O valor esperado do operador, no espaço de Liouville, $|A\rangle$, é expresso pela relação

$$\langle A \rangle (t) = (A | \rho(t)) \quad (2.44)$$

2.4 RQN Pulsada

Uma das principais técnicas utilizadas para detectar a RQN é a excitação das linhas de ressonância mediante a aplicação de um campo magnético oscilante de curta duração, pulsos de rádio frequência (rf), à amostra que é colocada numa bobina. A análise é feita usando-se o transiente induzido na bobina, chamada de *FID* (acrônimo inglês para *Free Induction Decay*).

Em contraste com a Ressonância Magnética Nuclear (RMN), na qual o campo magnético externo estático define um eixo Z ao redor do qual os spins precessionam, produzindo uma magnetização não nula em condições estacionárias. Em RQN a magnetização inicial é nula porque os níveis são duplamente degenerados e a probabilidade do spin nuclear estar em $+m$ ou $-m$ é a mesma, e portanto a magnetização total se anula, e nem sempre é possível falar de um sistema de referência para toda a amostra, pois cada núcleo ressonante enxerga um campo elétrico diferente, sendo a orientação dos eixos principais diferentes para cada núcleo, havendo exceção no caso de amostras monocristalinas.

Para spin igual a $\frac{3}{2}$, no sistema de referência do eixo principal do tensor GCE, considerando que o eixo da bobina de excitação faz um ângulo azimutal θ e transversal ϕ , o hamiltoniano total do sistema durante o pulso de rf, com frequência ω , é dado pela expressão

$$\begin{aligned}\hat{H}_T &= \frac{e^2 q Q}{4} \left[\hat{I}_z^2 - \frac{1}{3} \hat{I}^2 + \frac{1}{6} \eta (\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2) \right] + \\ &\quad + w_1 (\hat{I}_x \sin \theta \cos \phi + \hat{I}_y \sin \theta \sin \phi + \hat{I}_z \cos \theta) \times \cos \omega t + \hat{H}_d \quad (2.45) \\ \hat{H}_T &= \frac{\omega_0}{2a} \hat{H}_Q + \hat{H}_1(t) + \hat{H}_d\end{aligned}$$

onde :

$\hat{H}_Q = \hat{I}_z^2 - \frac{1}{3} \hat{I}^2 + \frac{1}{6} \eta (\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2)$, é o hamiltoniano quadrupolar, equação (2.16),

$$\omega_0 = \frac{e^2 q Q}{2} \sqrt{1 + \frac{1}{3} \eta},$$

$$a = \sqrt{1 + \frac{1}{3} \eta},$$

$\hat{H}_1(t) = w_1 (\hat{I}_x \sin \theta \cos \phi + \hat{I}_y \sin \theta \sin \phi + \hat{I}_z \cos \theta) \times \cos \omega t$ é a parte do hamiltoniano devida ao pulso de rf aplicado,

$w_1 = \gamma H_1$, sendo H_1 a magnitude do campo de rf aplicado durante o pulso,

$\hat{H}_d = \sum_{\alpha\beta} \hat{\mathbf{I}}_\alpha \cdot \overleftrightarrow{\mathbf{D}} \cdot \hat{\mathbf{I}}_\beta$ é o hamiltoniano da interação dipolar

$D_{\alpha\beta} = \hbar\gamma_i\gamma_j r_{ij}^{-3}(\delta_{\alpha\beta} - 3e_\alpha e_\beta)$, $\alpha, \beta = x, y, z$ são as componentes do tensor $\overleftrightarrow{\mathbf{D}}$, e

e_α é a α -ésima componente do vetor unitário que vai do núcleo i ao j .

O primeiro termo, o hamiltoniano quadrupolar $\frac{\omega_0}{2a}\hat{H}_Q$, determina os níveis de energia do sistema. O segundo e terceiro termos são termos perturbativos, com componentes seculares e não seculares. O hamiltoniano da interação com o pulso de rádio frequência aplicado, \hat{H}_1 , pode ser decomposta em três termos, cada um dos quais envolve só um componente do spin, assim para o componente x temos

$$\hat{H}_{1_x} = w_1 \sin \theta \cos \phi \hat{I}_x \cos \omega t. \quad (2.46)$$

O termo de interação dipolar, \hat{H}_d , para pulsos de alta intensidade e duração suficientemente curta pode ser desprezado. Definindo o operador unitário, [67],

$$\hat{U} = \exp \left[-\frac{i\omega}{2a\hbar} \hat{H}_Q t \right] \quad (2.47)$$

o vetor operador densidade, $|\rho\rangle$, transforma-se em

$$|\Xi\rangle \equiv \hat{U} |\rho\rangle = \exp \left[-\frac{i\omega}{2a\hbar} \hat{H}_Q t \right] |\rho\rangle \quad (2.48)$$

(esta equação no espaço de Hilbert é escrita como sendo

$$\Xi = e^{-\frac{i\omega}{2a\hbar}\widehat{H}_Q t} \rho e^{\frac{i\omega}{2a\hbar}\widehat{H}_Q t}. \quad (2.49)$$

A evolução temporal deste novo operador vem dada pela equação

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} |\Xi\rangle &= -\frac{i}{\hbar} \widehat{U} \left[\frac{\Delta\omega}{2a} \widehat{H}_Q + \widehat{H}_1 \right] \widehat{U}^{-1} |\Xi\rangle = -\frac{i}{\hbar} \left[\frac{\Delta\omega}{2a} \widehat{H}_Q + \widehat{H}_1 \right] |\Xi\rangle \\ &= -\frac{i}{\hbar} \widehat{H} |\Xi\rangle \end{aligned} \quad (2.50)$$

onde foi introduzida a notação $\widehat{H} = \widehat{U} \widehat{H} \widehat{U}^{-1}$, $\Delta\omega = \omega_0 - \omega$. Para simplificar a última equação, serão desenvolvidas expressões para $|\tilde{I}_x\rangle$ e generalizada para $|\tilde{I}_\alpha\rangle$ ($\alpha = y, z$).

$$\frac{d}{dt} |\tilde{I}_x\rangle = \frac{i\omega}{2a\hbar} \exp\left[-\frac{i\omega}{2a\hbar}\widehat{H}_Q t\right] \widehat{H}_Q |I_x\rangle = -\frac{i\omega}{2a\hbar} |\tilde{B}'\rangle \quad (2.51)$$

sendo que $|B'\rangle = \widehat{H}_Q |I_x\rangle$, e $|\tilde{B}'\rangle = \widehat{U} |B'\rangle$,

$$\frac{d^2}{dt^2} |\tilde{I}_x\rangle = -\left(\frac{\omega^2}{4a^2\hbar^2}\right) \exp\left[-\frac{i\omega}{2a\hbar}\widehat{H}_Q t\right] \widehat{H}_Q |\tilde{B}'\rangle = -\frac{\omega^2}{4a^2\hbar^2} |\tilde{A}'\rangle \quad (2.52)$$

com $|A'\rangle = \widehat{H}_Q^2 |I_x\rangle = \widehat{H}_Q |B'\rangle$, e $|\tilde{A}'\rangle = \widehat{U} |A'\rangle$.

Desenvolvendo os valores de $|B'\rangle$ e $|A'\rangle$ obtém-se as seguintes expressões

$$\begin{aligned}
 |B'\rangle &= \frac{i\hbar}{3}(3 + \eta) [|I_y I_z\rangle + |I_z I_y\rangle] \\
 |A'\rangle &= \frac{\hbar^2}{9}(3 + \eta)\{2\eta [|I_x I_y I_y\rangle + 2|I_y I_x I_y\rangle + |I_y I_y I_x\rangle] + \\
 &\quad + (3 - \eta) [|I_x I_z I_z\rangle + 2|I_z I_x I_z\rangle + |I_z I_z I_x\rangle]\}
 \end{aligned} \tag{2.53}$$

A última equação escreve-se como, [67],

$$|A'\rangle = 4a^2\hbar^4 [|I_x\rangle - |R\rangle] \tag{2.54}$$

onde $|R\rangle$ pode ser escrito como

$$\begin{aligned}
 |R\rangle &= \frac{1}{4a^2\hbar^2} \left\{ \frac{27 - 6\eta + 11\eta^2}{18} [|I_x I_y I_y\rangle + |I_x I_z I_z\rangle + |I_y I_y I_x\rangle + |I_z I_z I_x\rangle] - \right. \\
 &\quad \left. - \frac{27 + 18\eta + 19\eta^2}{9} |I_y I_x I_y\rangle - \frac{63 + 6\eta - 7\eta^2}{9} |I_z I_x I_z\rangle \right\}
 \end{aligned} \tag{2.55}$$

sendo que, $\hat{H}_Q |R\rangle = |0\rangle$. Para achar estas relações de comutação é necessário representar estes operadores no espaço de Hilbert como matrizes usando a base na qual o hamiltoniano quadropolar H_Q é diagonal, [67].

Similarmente para $|\tilde{I}_y\rangle$ obtém-se

$$\begin{aligned}
 |L'\rangle &= \frac{i\hbar}{3}(\eta - 3) [|I_x I_z\rangle + |I_z I_x\rangle] \\
 |M'\rangle &= \frac{\hbar^2}{9}(\eta - 3)\{2\eta [|I_x I_x I_y\rangle + 2|I_x I_y I_x\rangle + |I_y I_x I_x\rangle] - \\
 &\quad - (3 + \eta) [|I_y I_z I_z\rangle + 2|I_z I_y I_z\rangle + |I_z I_z I_y\rangle]\}
 \end{aligned} \tag{2.56}$$

igualmente ao caso anterior escreve-se

$$|M'\rangle = 4a^2\hbar^4 [|I_y\rangle - |S\rangle] \quad (2.57)$$

onde

$$|S\rangle = \frac{1}{4a^2\hbar^2} \left\{ \frac{27 - 6\eta + 11\eta^2}{18} [|I_x I_y I_y\rangle + |I_x I_z I_z\rangle + |I_y I_y I_x\rangle + |I_z I_z I_x\rangle] - \frac{27 + 18\eta + 19\eta^2}{9} |I_y I_x I_y\rangle - \frac{63 + 6\eta - 7\eta^2}{9} |I_z I_x I_z\rangle \right\} \quad (2.58)$$

e analogamente para $|\tilde{I}_z\rangle$

$$\begin{aligned} |J'\rangle &= -\frac{2i\hbar}{3}\eta [|I_x I_y\rangle + |I_y I_x\rangle] \\ |W'\rangle &= \frac{2\hbar^2}{9}\eta \left\{ (\eta - 3) [|I_x I_x I_z\rangle + 2|I_y I_x I_y\rangle + |I_z I_x I_x\rangle] + \right. \\ &\quad \left. + (3 + \eta) [|I_y I_y I_z\rangle + 2|I_y I_z I_y\rangle + |I_z I_y I_y\rangle] \right\} \end{aligned} \quad (2.59)$$

e define-se

$$|W'\rangle = 4a^2\hbar^4 [|I_z\rangle - |T\rangle] \quad (2.60)$$

com

$$|T\rangle = \frac{1}{4a^2\hbar^2} \left\{ \frac{27 - 6\eta + 11\eta^2}{18} [|I_x I_y I_y\rangle + |I_x I_z I_z\rangle + |I_y I_y I_x\rangle + |I_z I_z I_x\rangle] - \frac{27 + 18\eta + 19\eta^2}{9} |I_y I_x I_y\rangle - \frac{63 + 6\eta - 7\eta^2}{9} |I_z I_x I_z\rangle \right\} \quad (2.61)$$

Definindo os vetores, que serão usados nas condições iniciais,

$$|A\rangle = \frac{1}{4a^2\beta} |A'\rangle, \quad |B\rangle = \frac{1}{2a\beta} |B'\rangle, \quad (2.62)$$

$$|M\rangle = \frac{1}{4a^2\beta} |M'\rangle, \quad |L\rangle = \frac{1}{2a\beta} |L'\rangle, \quad (2.63)$$

$$|W\rangle = \frac{1}{4a^2\beta} |W'\rangle, \quad |J\rangle = \frac{1}{2a\beta} |J'\rangle; \quad (2.64)$$

estes vetores satisfazem às seguintes relações de comutação

$$\begin{aligned} \widehat{\mathcal{D}}|A\rangle &= 2i\hbar|B\rangle; & \widehat{B}|\mathcal{D}\rangle &= 2i\hbar|A\rangle; & \widehat{A}|B\rangle &= 2i\hbar|\mathcal{D}\rangle; & \text{onde } \widehat{\mathcal{D}} &= \frac{1}{a}\widehat{H}_Q; \\ \widehat{\mathcal{D}}|M\rangle &= 2i\hbar|L\rangle; & \widehat{L}|\mathcal{D}\rangle &= 2i\hbar|M\rangle; & \widehat{M}|L\rangle &= 2i\hbar|\mathcal{D}\rangle; \\ \widehat{\mathcal{D}}|W\rangle &= 2i\hbar|J\rangle; & \widehat{J}|\mathcal{D}\rangle &= 2i\hbar|W\rangle; & \widehat{W}|J\rangle &= 2i\hbar|\mathcal{D}\rangle; \\ \widehat{\mathcal{D}}|R\rangle &= \widehat{\mathcal{D}}|S\rangle = \widehat{\mathcal{D}}|T\rangle = 0. \end{aligned} \quad (2.65)$$

substituindo a equação (2.54) em (2.52) para $\left|\tilde{I}_x\right\rangle$ e similarmente para y e z obtém-se a generalização

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dt^2} |\tilde{I}_\alpha\rangle + \omega^2 |\tilde{I}_\alpha\rangle - \omega^2 |\Delta_\alpha\rangle &= 0, \quad \alpha = x, y, z \\ \Delta_x &= R, \quad \Delta_y = S, \quad \Delta_z = T. \end{aligned} \quad (2.66)$$

Esta equação diferencial para $|\tilde{I}_\alpha(t)\rangle$ junto com as condições iniciais

$$\begin{aligned} |\tilde{I}_\alpha(t=0)\rangle &= |I_\alpha\rangle \\ \frac{d}{dt} |\tilde{I}_\alpha(t=0)\rangle &= |\Psi_\alpha\rangle, \end{aligned} \quad (2.67)$$

onde

$$|\Psi_x\rangle = |B\rangle, \quad |\Psi_y\rangle = |L\rangle, \quad |\Psi_z\rangle = |J\rangle, \quad (2.68)$$

é resolvida para cada componente do spin, [67],

$$\begin{aligned} |\tilde{I}_x\rangle &= |R\rangle + \frac{1}{4a^2} |A'\rangle \cos(\omega t) - \frac{1}{2a} |B'\rangle \sin(\omega t) \\ &= |R\rangle + \beta |A\rangle \cos(\omega t) + \beta |B\rangle \sin(\omega t), \\ |\tilde{I}_y\rangle &= |S\rangle + \frac{1}{4a^2} |M'\rangle \cos(\omega t) - \frac{1}{2a} |L'\rangle \sin(\omega t) \\ &= |S\rangle + \delta |M\rangle \cos(\omega t) + \delta |L\rangle \sin(\omega t), \text{ e} \\ |\tilde{I}_z\rangle &= |T\rangle + \frac{1}{4a^2} |W'\rangle \cos(\omega t) - \frac{1}{2a} |J'\rangle \sin(\omega t) \\ &= |T\rangle + \mu |W\rangle \cos(\omega t) + \mu |J\rangle \sin(\omega t). \end{aligned} \quad (2.69)$$

onde foram utilizados os símbolos

$$\beta = \frac{3 + \eta}{2\sqrt{3}a}, \quad \delta = \frac{3 - \eta}{2\sqrt{3}a} \quad \text{e} \quad \mu = \frac{\eta}{\sqrt{3}a} \quad (2.70)$$

Com esses valores acha-se o valor do hamiltoniano $\widehat{H}_1 = \widehat{H}_{1x} + \widehat{H}_{1y} + \widehat{H}_{1z}$,

$$\begin{aligned} \widehat{H}_{1x}(t) &= \frac{1}{2}\omega_1\beta \text{sen } \theta \cos \phi \widehat{A} + \\ &\quad + \omega_1 \text{sen } \theta \cos \phi \left[\widehat{R} \cos \omega t + \frac{1}{2}\beta \widehat{A} \cos 2\omega t + \frac{1}{2}\beta \widehat{B} \text{sen } 2\omega t \right] \\ \widehat{H}_{1y}(t) &= \frac{1}{2}\omega_1\delta \text{sen } \theta \text{sen } \phi \widehat{M} + \\ &\quad + \omega_1 \text{sen } \theta \text{sen } \phi \left[\widehat{S} \cos \omega t + \frac{1}{2}\delta \widehat{M} \cos 2\omega t + \frac{1}{2}\delta \widehat{L} \text{sen } 2\omega t \right] \\ \widehat{H}_{1z}(t) &= \frac{1}{2}\omega_1\mu \cos \phi \widehat{W} + \\ &\quad + \omega_1 \cos \theta \left[\widehat{T} \cos \omega t + \frac{1}{2}\mu \widehat{W} \cos 2\omega t + \frac{1}{2}\mu \widehat{J} \text{sen } 2\omega t \right] \end{aligned} \quad (2.71)$$

Logo $\widehat{H}_1(t)$ tem uma parte dependente do tempo e outra independente do tempo. A dependência temporal é de alta frequência pois nesta representação de interação oscilam com frequências ω e 2ω , e além do mais o termo $\widehat{H}_1(t)$ é pequeno. Portanto, esses termos podem ser aproximados a zero, restando só os termos não dependentes do tempo, assim

$$\begin{aligned} \widehat{H}_1 &\simeq \frac{1}{2}\omega_1 \left[\left(\beta \widehat{A} \text{sen } \theta \cos \phi + \delta \widehat{M} \text{sen } \theta \text{sen } \phi + \mu \widehat{W} \cos \theta \right) \right] \\ \widehat{H}_1 &\simeq \frac{1}{2}\omega_1 \widehat{A}. \end{aligned} \quad (2.72)$$

Utilizando as relações (2.29) e (2.65) e definindo

$$\begin{aligned}\widehat{B} &= \beta \widehat{B} \sin \theta \cos \phi + \delta \widehat{L} \sin \theta \sin \phi + \mu \widehat{J} \cos \theta \\ \lambda_x &= \beta \sin \theta \cos \phi, \quad \lambda_y = \delta \sin \theta \sin \phi, \quad \lambda_z = \mu \cos \theta, \quad \text{e} \\ \lambda^2 &= \lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2\end{aligned}$$

acham-se as relações de comutação para esses vetores

$$\widehat{A} |B\rangle = 2i\hbar\lambda^2 |D\rangle, \quad \widehat{B} |D\rangle = 2i\hbar |A\rangle \quad \text{e} \quad \widehat{D} |A\rangle = 2i\hbar |B\rangle \quad (2.73)$$

Finalmente, o hamiltoniano total pode ser escrito como sendo

$$\widehat{H} = \frac{1}{2}(\Delta\omega)\widehat{D} + \frac{1}{2}\omega_1\widehat{A} \quad (2.74)$$

A solução para o vetor operador densidade $|\Xi\rangle$ é dada pela equação (2.36)

$$|\Xi(t)\rangle = \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\widehat{H}t\right] |\Xi(0)\rangle \quad (2.75)$$

Antes da aplicação do pulso, em $t = 0$, o sistema está em equilíbrio térmico, com um excesso de população nos níveis $m = \pm\frac{3}{2}$ se e^2qQ for positivo ou em $m = \pm\frac{1}{2}$ se e^2qQ for negativo. Na aproximação de alta temperatura será, [68],

$$|\Xi(0)\rangle \approx |H_Q\rangle. \quad (2.76)$$

Aplicando-se um pulso de rádio frequência de duração t_w o estado do sistema ao final do pulso fica determinado pelo vetor operador densidade

$$|\Xi(t_w)\rangle = \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\hat{\mathcal{H}}t_w\right]|H_Q\rangle. \quad (2.77)$$

Diferenciando, obtém-se a expressão

$$\frac{d}{dt_w}|\Xi(t_w)\rangle = -\frac{i}{\hbar}\exp\left[-\frac{i}{\hbar}\hat{\mathcal{H}}t_w\right]\hat{\mathcal{H}}|H_Q\rangle. \quad (2.78)$$

Desenvolvendo $\hat{\mathcal{H}}|H_Q\rangle$ acha-se

$$\hat{\mathcal{H}}|H_Q\rangle = \frac{a}{2}\omega_1\hat{\mathcal{A}}|\mathcal{D}\rangle \quad (2.79)$$

fazendo uso da equação (2.79) e das relações de comutação (2.65), a equação (2.78) reduz-se a

$$\frac{d}{dt_w}|\Xi(t_w)\rangle = -a\omega_1 e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{\mathcal{H}}t_w}|\mathcal{B}\rangle, \quad (2.80)$$

Derivando outra vez e fazendo uso das relações (2.65) e definições (2.4), obtém-se

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dt_w^2}|\Xi(t_w)\rangle &= -\frac{i}{\hbar}a\omega_1 e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{\mathcal{H}}t_w}\hat{\mathcal{H}}|\mathcal{B}\rangle \\ &= a\omega_1 e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{\mathcal{H}}t_w}\{(\Delta\omega)|\mathcal{A}\rangle - \omega_1\lambda^2|\mathcal{D}\rangle\} \end{aligned} \quad (2.81)$$

como $\frac{1}{2}\omega_1\hat{\mathcal{A}} = \hat{\mathcal{H}} - \frac{1}{2}(\Delta\omega)\hat{\mathcal{D}}$, equação (2.74), tem-se,

$$\frac{d^2}{dt_w^2} |\Xi(t_w)) = -\omega_e^2 |\Xi(t_w)) + 2a(\Delta\omega) |\mathcal{H}) \quad (2.82)$$

onde $\omega_e^2 = (\lambda\omega_1)^2 + (\Delta\omega)^2 = \omega_1'^2 + (\Delta\omega)^2$.

A solução desta equação é

$$\begin{aligned} |\Xi(t_w)) &= |C_1) \cos \omega_e t_w + |C_2) \operatorname{sen} \omega_e t_w + \\ &\quad + 2a(\Delta\omega) \int_0^{t_w} \frac{1}{\omega_e} \operatorname{sen} \omega_e (t_w - \tau) d\tau |\mathcal{H}) \\ &= |C_1) \cos \omega_e t_w + |C_2) \operatorname{sen} \omega_e t_w + \frac{2a(\Delta\omega)}{\omega_e^2} |\mathcal{H}) [1 - \cos \omega_e t_w] \end{aligned} \quad (2.83)$$

As constantes de integração $|C_1)$ e $|C_2)$ são determinada pelas condições iniciais

$$\begin{aligned} |\Xi(t_w = 0)) &= |H_Q), \text{ e} \\ \frac{d}{dt_w} |\Xi(t_w = 0)) &= -a\omega_1 |\mathcal{B}). \end{aligned} \quad (2.84)$$

Usando as condições iniciais a solução se reduz a

$$\begin{aligned}
 |\Xi(t_w)\rangle &= a \left[\frac{(\Delta\omega)^2}{\omega_e^2} + \frac{\omega_1'^2}{\omega_e^2} \cos \omega_e t_w \right] |\mathcal{D}\rangle + \\
 &+ a \left[\frac{\omega_1(\Delta\omega)}{\omega_e^2} (1 - \cos \omega_e t_w) \right] |\mathcal{A}'\rangle - a \left[\frac{\omega_1}{\omega_e} \sin \omega_e t_w \right] |\mathcal{B}'\rangle \\
 &= a [\gamma |\mathcal{D}\rangle + \alpha |\mathcal{A}'\rangle + \epsilon |\mathcal{B}'\rangle]
 \end{aligned} \tag{2.85}$$

onde foram utilizadas as notações

$$\begin{aligned}
 |\mathcal{A}'\rangle &= \frac{1}{\lambda} |\mathcal{A}'\rangle \\
 |\mathcal{B}'\rangle &= \frac{1}{\lambda} |\mathcal{B}'\rangle \\
 \gamma &= \left[\frac{(\Delta\omega)^2}{\omega_e^2} + \frac{\omega_1'^2}{\omega_e^2} \cos \omega_e t_w \right], \\
 \alpha &= \frac{\omega_1'(\Delta\omega)}{\omega_e^2} [1 - \cos \omega_e t_w], \text{ e} \\
 \epsilon &= -\frac{\omega_1'}{\omega_e} \sin \omega_e t_w.
 \end{aligned} \tag{2.86}$$

Os últimos vetores definidos satisfazem às relações

$$\hat{\mathcal{A}}' |\mathcal{B}'\rangle = 2i\hbar \hat{\mathcal{D}}, \quad \hat{\mathcal{B}}' |\mathcal{D}\rangle = 2i\hbar |\mathcal{A}'\rangle, \quad \hat{\mathcal{D}} |\mathcal{A}'\rangle = 2i\hbar |\mathcal{B}'\rangle. \tag{2.87}$$

Depois do pulso o hamiltoniano do sistema, sem considerar a interação dipolar, fica sendo

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2}(\Delta\omega)\hat{\mathcal{D}} \tag{2.88}$$

logo pela equação (2.36) temos para tempos t maiores que t_w

$$|\Xi(t - t_w)\rangle = |\Xi(t')\rangle = \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \times \frac{1}{2}(\Delta\omega)\widehat{\mathcal{D}}t'\right] a \{ \gamma |\mathcal{D}\rangle + \alpha |\mathcal{A}'\rangle + \epsilon |\mathcal{B}'\rangle \}. \quad (2.89)$$

Para determinar o valor desta última expressão serão calculadas as suas derivadas obtendo-se

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt'} |\Xi(t')\rangle &= -a(\Delta\omega)e^{-\frac{i(\Delta\omega)}{2\hbar}\widehat{\mathcal{D}}t'} [\epsilon |\mathcal{A}'\rangle - \alpha |\mathcal{B}'\rangle] \\ \frac{d^2}{dt'^2} |\Xi(t')\rangle &= -a(\Delta\omega)^2 e^{-\frac{i(\Delta\omega)}{2\hbar}\widehat{\mathcal{D}}t'} [\alpha |\mathcal{A}'\rangle + \epsilon |\mathcal{B}'\rangle] = -(\Delta\omega)^2 |\Xi(t')\rangle + a\gamma |\mathcal{D}\rangle \end{aligned} \quad (2.90)$$

Resolvendo esta equação sujeita às condições iniciais

$$\begin{aligned} |\Xi(t' = 0)\rangle &= a \{ \gamma |\mathcal{D}\rangle + \alpha |\mathcal{A}'\rangle + \epsilon |\mathcal{B}'\rangle \}, \text{ e} \\ \frac{d}{dt'} |\Xi(t' = 0)\rangle &= a(\Delta\omega) [\alpha |\mathcal{B}'\rangle - \epsilon |\mathcal{A}'\rangle] \end{aligned} \quad (2.91)$$

obtém-se a seguinte expressão para o vetor operador densidade

$$|\Xi(t')\rangle = a [\alpha |\mathcal{A}'\rangle + \epsilon |\mathcal{B}'\rangle] \cos(\Delta\omega)t' + a [\alpha |\mathcal{B}'\rangle - \epsilon |\mathcal{A}'\rangle] \text{sen}(\Delta\omega)t' + a\gamma |\mathcal{D}\rangle \quad (2.92)$$

Com este resultado é possível achar o valor esperado das componentes do momento de spin, que é dado pela equação (2.44)

$$\langle I_q \rangle (t') = (I_q | \rho(t')) = (\tilde{I}_q | \Xi(t')); \quad q = x, y, z \quad (2.93)$$

O sinal $G(t')$ induzido na bobina pela amostra após o pulso, o FID, é proporcional ao valor esperado da projeção do momento de spin na direção paralela ao eixo da bobina, essa projeção é dada por

$$\begin{aligned} |\mathcal{I}| &= |\tilde{I}_x| \text{sen } \theta \cos \phi + |\tilde{I}_y| \text{sen } \theta \text{sen } \phi + |\tilde{I}_z| \cos \theta \\ &= |\mathcal{K}| + |\mathcal{A}| \cos \omega_0 t + |\mathcal{B}| \text{sen } \omega_0 t \end{aligned} \quad (2.94)$$

sendo

$$|\mathcal{K}| = |\mathcal{R}| \text{sen } \theta \cos \phi + |\mathcal{S}| \text{sen } \theta \text{sen } \phi + |\mathcal{T}| \cos \theta \quad (2.95)$$

o cálculo do valor esperado desse vetor reduz-se a

$$G(t') \sim \langle \mathcal{I} \rangle \sim R(\theta, \phi) (\alpha \cos \omega_0 t' + \epsilon \text{sen } \omega_0 t') \quad (2.96)$$

onde

$$\begin{aligned} R(\theta, \phi) &= [4\eta^2 \cos^2 \theta + (9 + \eta^2 + 6\eta \cos 2\phi) \text{sen}^2 \theta]^{1/2} \\ &= [4\eta^2 + (9 - 3\eta^2) \text{sen}^2 \theta + 6\eta \text{sen}^2 \theta \cos 2\phi]^{1/2}. \end{aligned} \quad (2.97)$$

Em ressonância, isto é $\Delta\omega = 0$, o sinal induzido é

$$G(t') = R(\theta, \phi) \operatorname{sen} \left\{ \frac{\omega_1 t_w}{2\sqrt{3}a} R(\theta, \phi) \right\} \operatorname{sen} \omega_0 t' \quad (2.98)$$

O sinal $G(t')$, da equação (2.96) e (2.98), representa o sinal induzido por um único núcleo ressonante sem nenhuma outra interação; efeitos dipolares serão considerados no parágrafo 2.5.

A espectroscopia de RQN em duas dimensões usa extensivamente a equação (2.98) pois ela contém as informações estruturais como o parâmetro de assimetria, η , e os ângulos θ e ϕ que servem para especificar a direção do eixo principal do tensor GCE.

A equação (2.96) só é válida quando a orientação dos eixos principais do GCE é a mesma para todos os núcleos ressonantes, ou seja, para amostras monocristalinas. Para amostras policristalinas, todos os valores de θ e ϕ ocorrem com a mesma probabilidade, e o sinal $G_p(t')$ induzido pela amostra policristalina é obtido pela integração do sinal da amostra monocristalina sobre θ e ϕ .

$$G_p(t') = \int_{4\pi} G(t') d\Omega = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta G(t') \operatorname{sen} \theta \quad (2.99)$$

2.5 Largura da Linha

Na análise do parágrafo anterior não foram considerados os efeitos da interação dipolar, representados pelo hamiltoniano \hat{H}_d . Esta interação aparece quando o i -ésimo spin com momento magnético $\hat{\mu}_i = \gamma_i \hbar \hat{\mathbf{I}}_i$ é posto na rede do j -ésimo spin com momento magnético $\hat{\mu}_j = \gamma_j \hbar \hat{\mathbf{I}}_j$.

Durante o pulso, a interação magnética, \widehat{H}_1 , é mais intensa do que esta interação dipolar, conseqüentemente este termo não é importante, mas, após o mesmo ele é a perturbação mais importante, determinando a forma da linha da RQN.

Depois do pulso o Hamiltoniano total, equação (2.45), será

$$\begin{aligned}\widehat{H}_T &= \frac{e^2 q Q}{4} \left[\widehat{I}_z^2 - \frac{1}{2} \widehat{I}^2 + \frac{1}{6} (\widehat{I}_+^2 + \widehat{I}_-^2) \right] + \sum_{\alpha, \beta} \widehat{\mathbf{I}}_\alpha \cdot \overleftrightarrow{\mathbf{D}} \cdot \widehat{\mathbf{I}}_\beta \\ &= \frac{\omega_0}{2a} \widehat{H}_Q + \widehat{H}_d\end{aligned}\quad (2.100)$$

onde

$\widehat{H}_Q = \widehat{I}_z^2 - \frac{1}{3} \widehat{I}^2 + \frac{1}{6} \eta (\widehat{I}_+^2 + \widehat{I}_-^2)$, é o hamiltoniano quadrupolar, equação (2.16),

$$\omega_0 = \frac{e^2 q Q}{2} \sqrt{1 + \frac{1}{3} \eta},$$

$$a = \sqrt{1 + \frac{1}{3} \eta},$$

$\widehat{H}_d = \sum_{\alpha, \beta} \widehat{\mathbf{I}}_\alpha \cdot \overleftrightarrow{\mathbf{D}} \cdot \widehat{\mathbf{I}}_\beta$ é o hamiltoniano da interação dipolar,

$$D_{\alpha\beta} = \frac{\hbar \gamma_i \gamma_j}{r_{ij}^3} \left\{ \widehat{\mathbf{I}}_i \cdot \widehat{\mathbf{I}}_j - 3 \frac{(\widehat{\mathbf{I}}_i \cdot \widehat{\mathbf{r}}_{ij})(\widehat{\mathbf{I}}_j \cdot \widehat{\mathbf{r}}_{ij})}{r_{ij}^5} \right\} = \hbar \gamma_i \gamma_j r_{ij}^{-3} (\delta_{\alpha\beta} - 3e_\alpha e_\beta), \quad (2.101)$$

$\alpha, \beta = x, y, z$ são as componentes do tensor $\overleftrightarrow{\mathbf{D}}$,

$\widehat{\mathbf{r}}_{ij}$ é o vetor do i -ésimo ao j -ésimo spin, e

e_α é a α -ésima componente do vetor unitário que vai do núcleo i ao j .

Considerando a interação dipolar como uma perturbação e separando este opera-

dor, \hat{H}_d , numa soma de uma parte secular, \hat{H}_{d_1} , e outra não secular, \hat{H}_{d_2} , é assumido que o termo não secular tem dependência temporal de alta frequência, e pode ser excluído do hamiltoniano.

Por simplicidade, considerando o pulso em ressonância, $\Delta\omega = 0$, e a duração e intensidade do pulso de forma que

$$\omega'_1 t_w = \gamma H_1 \lambda t_2 = \pi/2, \quad (2.102)$$

no fim do pulso o vetor associado ao operador densidade do sistema, dado pela equação (2.85), será

$$|\Xi(t_w)\rangle = a |B'\rangle, \quad (2.103)$$

e a equação de Liouville para tempos $t > t_w$ vem dada por

$$\frac{d}{dt} |\Xi_d\rangle = -\frac{i}{\hbar} \hat{H}_{d_1} |\Xi_d\rangle, \quad (2.104)$$

onde deve-se lembrar que $\hat{H}_Q |H_{d_1}\rangle = |0\rangle$.

Usando a equação (2.36) com a condição inicial (2.103) a solução desta equação é

$$|\Xi_d(t')\rangle = \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_{d_1} t'\right] |\Xi(t_w)\rangle. \quad (2.105)$$

onde $t' = t - t_w$, $t > t_w$.

O sinal induzido na bobina, considerando a interação dipolar, $S(t')$, será

$$\begin{aligned} S(t') &= (\mathcal{I} | \Xi_d(t')) \\ &= (\mathcal{I} | \Xi(t_w)) \left(\Xi(t_w) \left| \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_{d_1} t' \right] \right| \Xi(t_w) \right) \end{aligned} \quad (2.106)$$

onde $|\mathcal{I}\rangle$ é dado pela equação (2.94).

O segundo fator é quem dá a forma da linha de ressonância, o qual, expandindo o exponencial em séries de potência, vem dado por

$$\left(\Xi(t_w) \left| \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_{d_1} t' \right] \right| \Xi(t_w) \right) = a^2 \left[1 - \frac{i}{\hbar} M_1 t' - \frac{1}{\hbar^2} M_2 t'^2 + \dots \right] (\mathcal{B} | \mathcal{B}) \quad (2.107)$$

onde

$$M_n = \frac{(\mathcal{B} | \hat{H}_{d_1}^n | \mathcal{B})}{(\mathcal{B} | \mathcal{B})}; \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.108)$$

Os valores dos coeficientes M_n , em princípio, poderiam ser calculados sempre que a estrutura molecular da amostra seja conhecida, [69]. Este fator depende do tempo t' e não do tempo t_w .

2.6 Gradiente de Campo Elétrico

O tensor GCE aparece pela distribuição espacial assimétrica das cargas externas ao núcleo, as contribuições podem ser devidas a

- 1 . Distribuição eletrônica em volta do núcleo de elétrons não emparelhados.
- 2 . Ligações dos átomos dentro da molécula, e
- 3 . Ligações com moléculas vizinhas.

A primeira contribuição é a mais forte e é um efeito direto, pois, os elétrons ficam perto do núcleo.

As ligações dentro da molécula, efeitos intramoleculares, contribuem de duas formas. Primeiro, pelo efeito direto da distribuição de cargas destes átomos. Dependendo do tipo de ligação da molécula estes efeitos pode ser fracos, praticamente zero em moléculas com ligações covalentes; ou forte, no caso de moléculas iônicas. Segundo, efeitos indiretos, isto acontece quando as ligações mudam a distribuição eletrônica em volta do núcleo.

Efeitos extramoleculares, ligações com moléculas vizinhas, contribuem com o GCE muito pouco, exceto em casos especiais quando estas ligações conseguem modificar a distribuição eletrônica da molécula.

Isto significa que o espectro quadrupolar depende principalmente da distribuição eletrônica em volta do núcleo e em segunda ordem da contribuição intramolecular.

A principal contribuição ao GCE é devida à distribuição dos orbitais tipo p não emparelhados, pois camadas fechadas tem GCE nulo e orbitais tipo s são esféricamente simétricos, e portanto, não contribuem ao GCE. Os orbitais mais externos, d, f, \dots , tem interação quadrupolar pequena com o núcleo pois estão "longe" e são blindados pelas camadas mais internas.

2.6. GRADIENTE DE CAMPO ELÉTRICO

Baseado nestas hipóteses Townes e Dailey, [70], desenvolveram uma teoria, a qual descreve a polaridade e os efeitos das ligações σ e π em função da amplitude e simetria do GCE. Esta relação entre os CAQN no átomo na molécula e os parâmetros das ligações é expressado como função do GCE atômico produzido por um único elétron p_z ou d_{z^2} , chamado de q_{at} , e as populações dos orbitais de valência do átomo na molécula. Outras correções devem ser feitas, como a consideração de efeitos de blindagem Sternheimer, [4, capítulo 5].

A forma como os orbitais p estão envolvidos na formação das ligações químicas é de importância crucial na teoria química de ligações; esta é a razão pela qual as Constantes de Acoplamento Quadrupolar Nuclear (CAQN) são de grande interesse químico. Em sólidos cristalinos, principalmente, as ligações intermoleculares são muito menores que as intramoleculares com o que suas propriedades são similares às das moléculas livres.

Quando a função de onda eletrônica contém uma mistura de estado s e p (ligação hibridizada) a camada s não contribui ao acoplamento quadrupolar. Uma situação similar acontece quando um átomo halóide está num estado correspondente a uma mistura de uma ligação covalente (isto é, na camada p) e uma ligação iônica (camada fechada). O acoplamento quadrupolar da ligação iônica desaparece. Assim é possível utilizar o GCE para estudar a hibridização das ligações, o grau de covalência, e ligações duplas.

Se o núcleo, num átomo ou molécula livre, está envolvido por elétrons só no orbital s (como no caso do Dêuteron) ou camadas fechadas s^2p^6 (como nos íons Na^+ e Cl^-) ou por grupos equivalentes com simetria tetraedral (como no íon NH_4^-), as componentes do tensor de GCE são zero. Quando estes átomos ou moléculas formam moléculas com outros assimetricamente distribuídos, a distribuição anterior é perturbada significativamente e efeitos quadrupolares são observados, permitindo assim o estudo destas ligações.

O íon de ClO_3^- tem estrutura piramidal simétrica com grupo de simetria rotacional C_{3v} , [4, página 284], e assim parâmetro de assimetria, η , zero. A ligação sigma deste íon pode ser descrita em termos do orbital híbrido sp^3 , o quarto orbital contendo um único par de elétrons. Quando formando a molécula NaClO_3 , cujas ligações são iônicas, os CAQN do Cl

2.6. GRADIENTE DE CAMPO ELÉTRICO

apresentam uma forte mudança devido a efeitos diretos do íon Na^+ sobre o íon ClO_3^- , porém, a simetria do íon ClO_3^- é preservada.

Ligações covalentes, onde elétrons de valência são compartilhados por dois ou mais átomos, são altamente assimétricas e têm relativamente alta interação quadrupolar. Sendo que não podem ser relacionados com átomos livres é necessário usar a distribuição eletrônica da molécula para poder fazer qualquer estudo com RQN da molécula, para isto é necessário conhecer a função de onda dos elétrons. Usando a teoria de Townes e Dailey é possível obter o valor do gradiente de campo elétrico, o qual, a partir da constante de acoplamento e^2qQ e determinar o caráter das ligações usando-se considerações semi-empíricas. [1, página 119]

Um sítio na rede é quimicamente inequivalente a outro se as componentes do tensor de GCE nos respectivos sítios são diferentes. Sítios fisicamente inequivalentes são os sítios que têm as mesmas magnitudes nas componentes do tensor CGE, mas direções dos eixos principais diferentes. Sítios fisicamente inequivalentes são obtidos a partir de outros por operações de simetria. Dois sítios quimicamente inequivalentes não podem ser obtidos um do outro por tais operações.

Sítios quimicamente inequivalentes têm linhas diferentes no espectro quadrupolar e os sítios fisicamente equivalentes não são distinguíveis pelo espectro de RQN.

Capítulo 3

ESPECTROSCOPIA EM DUAS DIMENSÕES

3.1 Introdução

A idéia da espectroscopia em duas dimensões foi apresentada por Jeener no *Ampère International Summer School* de 1971 realizado em Besto Polje, Iugoslávia, [71], para a RMN em líquidos. Posteriormente, esta técnica foi desenvolvida teórica e experimentalmente por Ernst e colaboradores, [72–74], e por Freeman e colaboradores, [75–78]. Desde então muitos outros pesquisadores trabalharam nesta área desenvolvendo tanto a técnica como a sua utilização em diferentes materiais, [60, página 186].

A espectroscopia em uma dimensão, geralmente, usa um eixo de frequência ao longo do qual a intensidade do sinal é apresentado. O sistema tendo a característica fundamental do Hamiltoniano ser linear, o que corresponde a sistemas com perturbações fracas. Sendo assim, a espectroscopia em uma dimensão é limitada a perturbações fracas porque precisa da linearidade para posterior análise, uma condição crucial para o espectro representar as relações de entrada/saída do sistema físico. Assim, a técnica da Transformada de Fourier (TF) pode ser

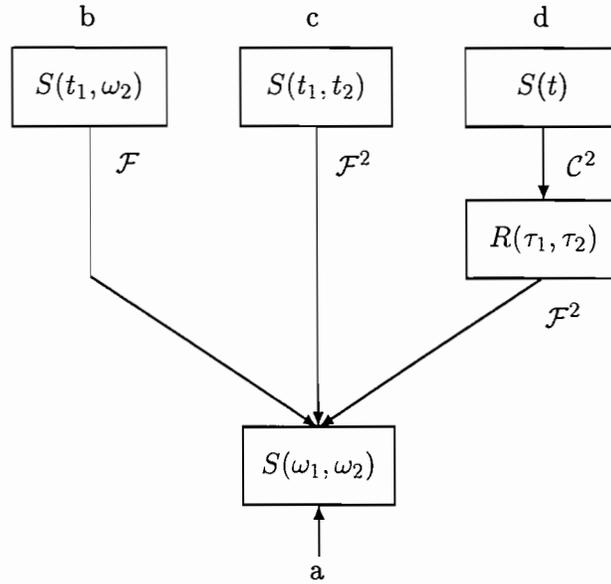


Figura 3-1: Esquemas básicos para aquisição de dados e cálculo do espectro bidimensional. \mathcal{F} é a transformada de Fourier e \mathcal{C} é a correlação cruzada (*crosscorrelation*).

aplicável a tais sistemas.

Efeitos não lineares aparecem na maioria dos experimentos de espectroscopia de radiofrequência (rf), como saturação, alargamento da linha e deslocamento da linha por perturbações fortes.

Para uma descrição das propriedades não lineares não é suficiente aplicar a teoria da TF, isto é, considerar Amplitude e Fase como função da frequência. É necessário incluir no mínimo uma outra variável, como uma segunda frequência, como no caso da dupla ressonância, [79]. A representação gráfica destes dados conduz a uma espectroscopia bidimensional, em geral, multidimensional com a inclusão de mais parâmetros.

A espectroscopia mais usada é a bidimensional, na qual as duas variáveis independentes são, ou representam, frequências, chamado de espectro bidimensional, ou espectro multidimensional se todas as variáveis independentes são frequências. Alguns métodos básicos para obter estes espectros são mostrados na figura (3-1), e descritos a seguir :

a. *Experimentos no domínio da frequência.* Os dados são adquiridos como função de duas frequências variáveis independentes. Este é o caso da dupla ressonância em RMN, [2, 3, 60, 79, 80], proposta por Hartmann e Hahn, [81], a qual permite detectar sinais oriundos de diferentes tipos de spins raros ou difíceis de serem detectados diretamente, com baixa intensidade de interação magnética. Neste caso a resposta do sistema é medida variando a frequência de observação ω_1 enquanto, o mesmo é irradiado simultaneamente com uma segunda frequência ω_2 . A variação sistemática da frequência da dupla ressonância ω_2 resulta em um espectro bidimensional $S(\omega_1, \omega_2)$.

Este tipo de experiência é representado na figura (3-1) pela entrada (a).

b. *Experimentos mistos domínio do tempo/domínio de frequência.* Os dados são adquiridos como função de uma variável temporal, tendo como parâmetro uma frequência. A TF na variável temporal, para cada frequência, produz um espectro bidimensional. Este é o caso da dupla transformada de Fourier, [82, 83], a qual é equivalente à dupla ressonância de onda contínua, item a, na espectroscopia pulsada.

A entrada (b) na figura (3-1) representa este tipo de experiência. A \mathcal{F} representa a TF unidimensional na variável temporal.

c. *Experimentos no domínio do tempo.* Os dados são adquiridos como função de dois tempos t_1 e t_2 independentes escolhidos pela segmentação do eixo temporal. O espectro bidimensional é obtido pela aplicação de uma TF em duas dimensões do sinal adquirido. Este esquema é usado para obter o espectro de nutação em RNQ, [45, 46], imagens por RQN, [50–57], Dupla Ressonância em RMN pulsada, [84], espectroscopia de correlação de deslocamento, espectroscopia de correlação de deslocamento envolvendo relaxação cruzada (*NOESY*), espectroscopia quântica múltipla (*multiple-quantum spectra*) e espectroscopia J , [85–89].

Na figura (3-1) a entrada (c) representa este tipo de experiência, a \mathcal{F}^2 repre-

senta a TF em duas dimensões.

- d. *Experimento de ressonância estocástica.* Este tipo de experimento é uma alternativa à segmentação do eixo temporal para obter-se os dados dependentes de dois tempos independentes. Este tipo de experimentos baseia-se na aplicação de ruído estacionário, $x(t)$, na entrada de um sistema. A resposta do sistema, $S(t)$, é correlacionada como o produto de duas funções retardadas $g_1(t - \tau_1)$ e $g_2(t - \tau_2)$ pela aplicação de uma correlação cruzada bidimensional, \mathcal{C}^2 , resultando na função

$$R(\tau_1, \tau_2) = \langle S(t)g_1(x(t) - \tau_1)g_2(x(t) - \tau_2) \rangle. \quad (3.1)$$

A aplicação da TF bidimensional à função $R(\tau_1, \tau_2)$ possibilita a obtenção do espectro bidimensional. Em princípio, este método pode ser expandido a dimensões maiores que dois, [90, 91].

Na figura (3-1), este tipo de experiência, é representado pela entrada (d).

Neste trabalho são usados experimentos no domínio do tempo, os quais dependem de dois tempos t_1 e t_2 . O sinal $S(t_1, t_2)$ é obtido pelo incremento do tempo t_1 em passos regulares e o FID adquirido em função de t_2 . Para isto é necessário a introdução no experimento de dois pontos, que servem como origens, tempo 0 de cada variável temporal, assim o experimento é particionado em três períodos de tempo. É conveniente fazer t_1 como a duração do segundo período, chamado de evolução, e t_2 o tempo no terceiro período, como se observa na figura (3-2). O terceiro período de tempo é chamado de detecção e o primeiro de preparação. O sinal $S(t_1, t_2)$ é adquirido no período de detecção como função de t_2 , com t_1 como parâmetro.

No período de preparação, $t < 0$, o sistema é preparado para ter o estado inicial desejado e igual para todas as medições. No fim deste estado inicial o sistema é representado pelo operador densidade $\sigma(0)$.

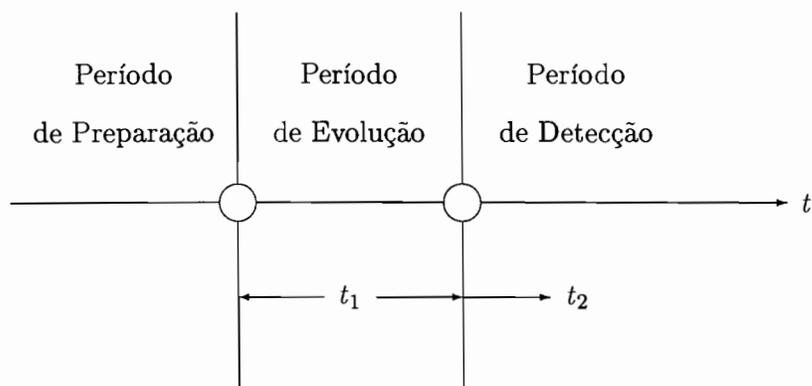


Figura 3-2: Esquema básico da espectroscopia de RQN em duas dimensões de um experimento temporal.

No período de evolução, $0 < t < t_1$, o sistema evolui com o Hamiltoniano $\hat{H}^{(1)}$. Ao final deste período o sistema assume um estado que depende do Hamiltoniano $\hat{H}^{(1)}$ e do tempo t_1 . No fim deste período o sistema recebe uma perturbação, ou equivalentemente o hamiltoniano é mudado, marcando o fim deste período. A evolução neste período determina a frequência no domínio ω_1 . Uma série de experimentos deve ser feita com incremento sistemático da duração do período t_1 .

No período de detecção, $t > t_1$, o sistema evolui com o hamiltoniano $\hat{H}^{(2)}$. Durante este período o sinal produzido pelo sistema, $S(t_1, t_2)$ é detectado como função de $t_2 = t - t_1$.

Em RMN, onde foi inicialmente desenvolvida esta técnica, é costume dividir o tempo em quatro períodos pela introdução de um novo período, chamado de *período de mistura*, entre o período de evolução e de detecção. Este novo período serve para permitir a observação de processos de coerência quântica.

O número de repetições do experimento, com variações de t_1 , deve ser feito o suficiente para posterior obtenção do espectro bidimensional. Num experimento multidimensional vários períodos de evolução devem ser incluídos e sua duração varrida sistematicamente.

3.2 Abordagem Teórica Básica

Representando o estado do sistema no tempo $t = 0$ pelo vetor, no espaço de Liouville, associado ao operador densidade $|\sigma(0)\rangle$. Este pode ser um estado arbitrário fora de equilíbrio. Durante o período de evolução, $0 < t_1 < t$, o sistema se desenvolve sob a influência do hamiltoniano $\hat{H}^{(1)}$. No tempo $t = t_1$, o sistema sofre uma perturbação, representada pelo superoperador \hat{R} . No restante do experimento, $t > t_1$, o sistema evolui sob a influência do hamiltoniano $\hat{H}^{(2)}$.

Usando a equação (2.31) vê-se que o sistema evolui segundo a equação de movimento

$$\frac{d}{dt}|\sigma(t)\rangle = -i\hat{H}(t)|\sigma(t)\rangle \quad (3.2)$$

onde

$$\hat{H}(t) = \begin{cases} \hat{H}^{(1)}, & \text{Para } 0 < t < t_1 \\ \hat{H}^{(2)}, & \text{Para } t > t_1, \end{cases} \quad (3.3)$$

medido em unidades de frequência.

Para $0 < t < t_1$, usando a equação (2.35), a solução da equação (3.2) pode ser escrita para obter $|\sigma(t)\rangle$

$$\begin{aligned} |\sigma(t)\rangle &= \exp\left[-i\int_0^t \hat{H}^{(1)}(t')dt'\right]|\sigma(0)\rangle \\ &= \hat{U}^{(1)}(t)|\sigma(0)\rangle \end{aligned} \quad (3.4)$$

onde $\widehat{U}^{(1)}$ representa o operador unitário de desenvolvimento temporal no período de evolução, [63, página 352], gerado pelo hamiltoniano $\widehat{H}^{(1)}$. Se $\widehat{H}^{(1)}$ não tiver dependência temporal, \widehat{U} pode ser escrito como

$$\widehat{U}^{(1)}(t_1) = \exp \left[-i\widehat{H}^{(1)}t_1 \right] \quad (3.5)$$

No final do período de evolução, $t = t_1$, O sistema recebe uma perturbação representada pelo superoperador \widehat{R} , com isso no início do período de detecção, o vetor densidade é dado por

$$|\sigma(+t_1)\rangle = \widehat{R}\widehat{U}^{(1)}(t_1)|\sigma(0)\rangle \quad (3.6)$$

Para $t > t_1$, a equação (3.2) toma a forma

$$\frac{d}{dt}|\sigma(t)\rangle = -i\widehat{H}^{(2)}|\sigma(t)\rangle \quad (3.7)$$

com a condição inicial apresentada na equação (3.6). A solução para tempos no período de detecção será

$$\begin{aligned} |\sigma(t)\rangle &= \exp \left[-i \int_{t_1}^t \widehat{H}^{(2)}(t') dt' \right] \left\{ \widehat{R}\widehat{U}^{(1)}(t_1)|\sigma(0)\rangle \right\} \\ &= \widehat{U}^{(2)}(t - t_1)\widehat{R}\widehat{U}^{(1)}(t_1)|\sigma(0)\rangle. \end{aligned} \quad (3.8)$$

3.2. ABORDAGEM TEÓRICA BÁSICA

onde $\widehat{U}^{(2)}$ representa, como no caso anterior, o operador unitário de desenvolvimento temporal no período de detecção. Se $\widehat{H}^{(2)}$ for independente do tempo, este operador será

$$\widehat{U}^{(2)}(t - t_1) = \exp \left[-i\widehat{H}^{(2)}(t - t_1) \right] \quad (3.9)$$

Deixando explicitamente a dependência em t_1 e t_2 , $t = t_1 + t_2$, finalmente obtém-se

$$|\sigma(t_1, t_2)\rangle = \widehat{U}^{(2)}(t_2)\widehat{R}\widehat{U}^{(1)}(t_1)|\sigma(0)\rangle. \quad (3.10)$$

Seja A o operador quântico representando a quantidade física medida, então, aplicando a equação (2.44),

$$S(t_1, t_2) = \langle A \rangle = \langle A | \sigma(t_1, t_2) \rangle \quad (3.11)$$

Aplicando a TF em duas dimensões a esta última equação, chega-se ao espectro bidimensional

$$S(\omega_1, \omega_2) = \int_0^\infty dt_1 e^{-i\omega_1 t_1} \int_0^\infty dt_2 e^{-i\omega_2 t_2} \langle A | \sigma(t_1, t_2) \rangle \quad (3.12)$$

3.3 Aplicação à RQN. O pseudo-FID

A abordagem teórica descrita no parágrafo anterior é aplicada à RQN para a determinação do parâmetro de assimetria, η , [45,46] e na obtenção de imagens usando a RQN, [50–57]. Para isto a teoria da espectroscopia em duas dimensões pode ser ajustada, como é explicado a seguir.

No fim do período de preparação o sistema é deixado no estado de equilíbrio. Isto é atingido deixando o sistema sem perturbações durante tempo suficientemente longo ($> 10 T_1$). O vetor associado ao operador densidade, $|\sigma(0)\rangle$, que representa este estado, na aproximação da alta temperatura, [68], é

$$|\sigma(0)\rangle \approx |H_Q\rangle. \quad (3.13)$$

O período de evolução consiste da aplicação de um pulso de rf de duração t_1 como apresentado no parágrafo 2.4. O hamiltoniano deste período é o composto pelo hamiltoniano quadrupolar, \hat{H}_Q , e o hamiltoniano de interação magnética do sistema, $\hat{H}_1(t)$, da equação (2.45).

O vetor no espaço de Liouville associado ao operador densidade no fim deste período será, equação (3.5),

$$|\sigma(t_1)\rangle = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_Q t_1 - \frac{i}{\hbar} \int_0^{t_1} \hat{H}_1(t') dt' \right] |H_Q\rangle. \quad (3.14)$$

Usando o operador unitário, \hat{U} usado no parágrafo 2.4, equação (2.47),

$$\hat{U} = \exp \left[-\frac{i\omega_0}{2a\hbar} \hat{H}_Q t \right], \quad (3.15)$$

obtem-se

$$\begin{aligned} |\tilde{\sigma}(t_1)) &= \hat{U} |\sigma(t_1)) = \hat{U}^{(1)} |H_Q) \\ &= \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_Q t_1 - \frac{i}{\hbar} \int_0^{t_1} \hat{H}(t') dt' \right] |H_Q). \end{aligned} \quad (3.16)$$

Pelo exposto no parágrafo 2.4, $|\tilde{\sigma}(t_1))$ é dado pelo vetor $|\Xi(t_w))$ da equação (2.85) com t_w representando t_1 , isto é,

$$|\sigma(t_1)) = \hat{U}^{-1} |\Xi(t_1)). \quad (3.17)$$

Para a RQN em duas dimensões a perturbação \hat{R} não é realmente aplicada, este efeito pode ser considerado o desligamento do pulso de rf, [74].

No período de detecção é desligado o pulso e é adquirido o sinal induzido pela amostra como função da duração no período de evolução, t_2 . O hamiltoniano neste período é o hamiltoniano quadrupolar, \hat{H}_Q e o hamiltoniano de interação dipolar, \hat{H}_D .

O vetor associado ao operador densidade final, $|\sigma(t_1, t_2))$ da equação (3.10), será

$$|\sigma(t_1, t_2)) = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_Q t_2 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_1}^{t_2+t_1} \hat{H}_d(t') dt' \right] \hat{U}^{-1} |\Xi(t_1)). \quad (3.18)$$

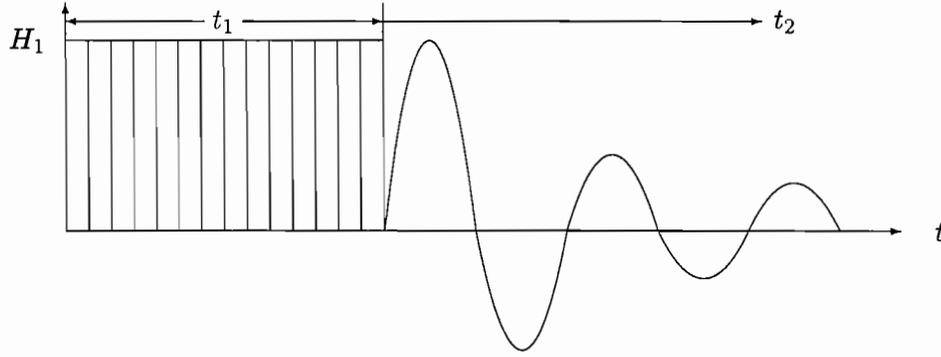


Figura 3-3: A seqüência dos pulsos para RQN em duas dimensões.

Aplicando o operador unitário \hat{U} , tem-se

$$\begin{aligned}
 |\tilde{\sigma}(t_1, t_2)\rangle &= \hat{U} |\sigma(t_1, t_2)\rangle \\
 |\tilde{\sigma}(t_1, t_2)\rangle &= \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_Q t_2 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_1}^{t_2+t_1} \hat{H}_d(t') dt' \right] |\Xi(t_1)\rangle \\
 &= \hat{U}^{(2)} |\Xi(t_1)\rangle.
 \end{aligned} \tag{3.19}$$

Um esquema dos experimentos usados na RQN em duas dimensões aparece na figura (3-3).

O observável usado na detecção da espectroscopia de RQN em duas dimensões é o momento de spin na direção paralela ao eixo da bobina, equação (2.94). A equação (3.10) será então, considerando a nova notação, t_2 como sendo t' e t_1 como sendo t_w ,

$$\begin{aligned}
 S(t_1, t_2) &= (\mathcal{I} |\sigma(t_1, t_2)\rangle) \\
 &= (\mathcal{I} |\hat{U}^{(2)} |\Xi(t_1)\rangle) \\
 &= (\mathcal{I} |\Xi(t_1)\rangle) (\Xi(t_1) | \hat{U}^{(2)} | \Xi(t_1)\rangle) \\
 &= (\mathcal{I} |\Xi(t_1)\rangle) (\Xi(t_1) | \exp[-i\hat{H}_{d1}t_2] | \Xi(t_1)\rangle)
 \end{aligned} \tag{3.20}$$

onde foi usada a equação (2.105).

O valor do primeiro fator é dado pela equação (2.96) e, chamando o segundo fator de $Q(t_2)$, que depende somente de t_2 , pois é o decaimento do sistema depois do pulso de rf devido às interações dipolares. Quando o pulso é aplicado em ressonância, o fator $(\mathcal{I}|\Xi)$ vem dado pela equação (2.98) ($t' = t_1$), logo

$$S(t_1, t_2) = Q(t_2)R(\theta, \phi) \operatorname{sen} \left\{ \frac{\omega_N t_1}{2\sqrt{3}a} R(\theta, \phi) \right\} \operatorname{sen} \omega_0 t_2 \quad (3.21)$$

A aplicação da TF em duas dimensões, equação (3.12), permite obter o espectro de RQN bidimensional, sendo este

$$\begin{aligned} S(\omega_1, \omega_2) &= \int_0^\infty dt_2 Q(t_2) \operatorname{sen} \omega_0 t_2 e^{-i\omega_2 t_2} \times \\ &\quad \times \int_0^\infty dt_1 R(\theta, \phi) \operatorname{sen} \left\{ \frac{\omega_N t_1}{2\sqrt{3}a} R(\theta, \phi) \right\} e^{-i\omega_1 t_1} \\ &= Q_{\mathcal{F}}(\omega_2 - \omega_0) \int_0^\infty dt_1 R(\theta, \phi) \operatorname{sen} \left\{ \frac{\omega_N t_1}{2\sqrt{3}a} R(\theta, \phi) \right\} e^{-i\omega_1 t_1} \end{aligned} \quad (3.22)$$

Considerando a segunda frequência fixa, por exemplo $\omega_2 = \omega_0$, obtém-se o *pseudo-FID* (pFID) fazendo a TF inversa na frequência ω_1 da última equação

$$S(t_1) \propto R(\theta, \phi) \operatorname{sen} \left\{ \frac{\omega_N t_1}{2\sqrt{3}a} R(\theta, \phi) \right\} \quad (3.23)$$

Estas equações são válidas somente quando a orientação dos eixos principais do tensor GCE é a mesma para todos os núcleos ressonantes. Para amostras policristalinas a

equação (3.23) deve ser integrada sobre a esfera unitária, ficando

$$S(t_1) \propto \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta R(\theta, \phi) \operatorname{sen} \left\{ \frac{\omega_N t_1}{2\sqrt{3}a} R(\theta, \phi) \right\} \operatorname{sen} \theta. \quad (3.24)$$

O espectro do pseudo-FID é chamado de espectro de nutação, sendo este

$$S(\omega_1) \propto \int_0^{+\infty} dt_1 e^{-i\omega_1 t_1} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta R(\theta, \phi) \operatorname{sen} \left\{ \frac{\omega_N t_1}{2\sqrt{3}a} R(\theta, \phi) \right\} \operatorname{sen} \theta. \quad (3.25)$$

Experimentalmente é o pseudo-FID que é adquirido, para isto, para cada duração do pulso, tempo t_1 , o FID é digitalizado e promediado até se ter uma boa razão sinal/ruído. A este FID é aplicado uma transformada rápida de Fourier, TF numérica, unidimensional no tempo t_2 . O espectro de potência obtido consta de uma única linha de ressonância, figura (3-4a), o valor máximo da linha, que depende da duração do pulso, tempo t_1 , é um ponto no pseudo-FID. O pseudo-FID é o gráfico desses valores máximos em função de t_1 . A figura (3-4b) mostra o pseudo-FID correspondente à equação (3.23) ou (3.24) no caso policristalino.

Na equação (3.25) o período de evolução, t_1 , é variado, porém é possível delinear experiências análogas mudando a amplitude da intensidade do campo aplicado, H_1 , com o que o produto

$$\omega_N t_1 \quad (3.26)$$

mudará, sendo o efeito similar à mudança de t_1 . Este produto representa a área sob o pulso na figura (3-3).

3.3. APLICAÇÃO À RQN. O PSEUDO-FID

Como será visto no capítulo 6 as figuras (3-5) e (3-6) apresentam o pseudo-FID e o espectro de nutação respectivamente do arsênio, ^{75}As , em arsenolita, As_4O_6 , policristalina a temperatura ambiente, obtido segundo a descrição anterior. Este espectro corresponde a amostras com parâmetro de assimetria $\eta = 0$. O período de evolução sendo varrido entre $2 \mu\text{s}$ até $100 \mu\text{s}$ em passos de $2 \mu\text{s}$. O valor máximo do período de detecção foi sempre muito superior ao da duração do sinal induzido. O espectro de potência sendo obtido pela aplicação da FFT do FID, para cada valor de t_1 . Para obter-se o espectro de nutação, a partir do pseudo-FID, utilizou-se o estimador AR, que será explicado no capítulo 5.

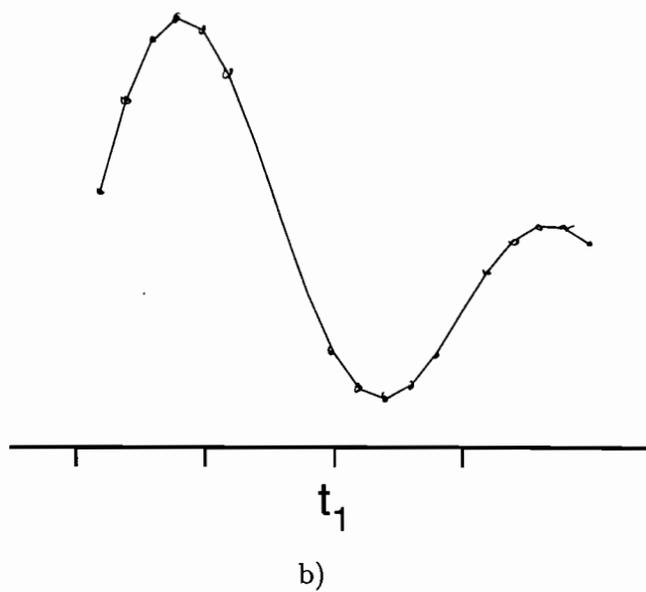
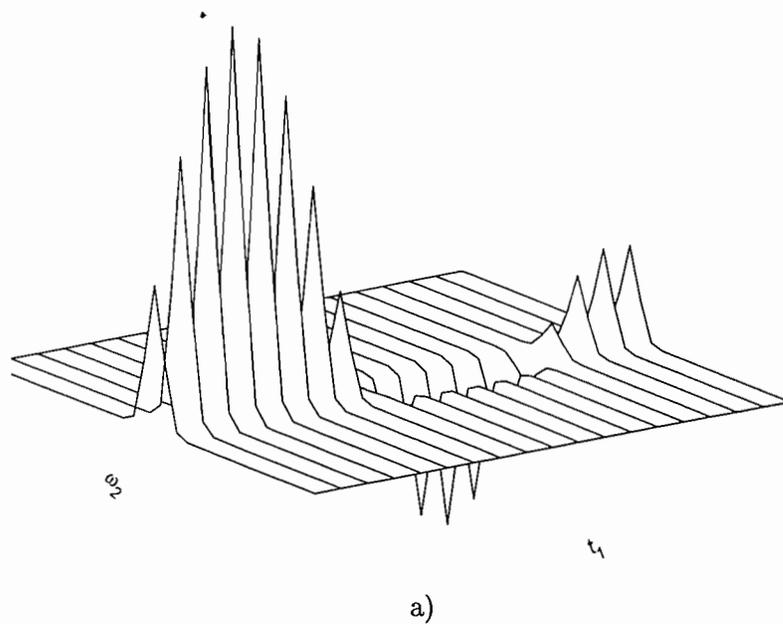


Figura 3-4: Aquisição do pseudo-FID. a) Espectro quadrupolar para cada duração do pulso, t_1 , obtido pela aplicação da transformada de Fourier unidimensional no FID. b) Pseudo-FID constituído pelos valores máximos do espectro quadrupolar, figura (a)

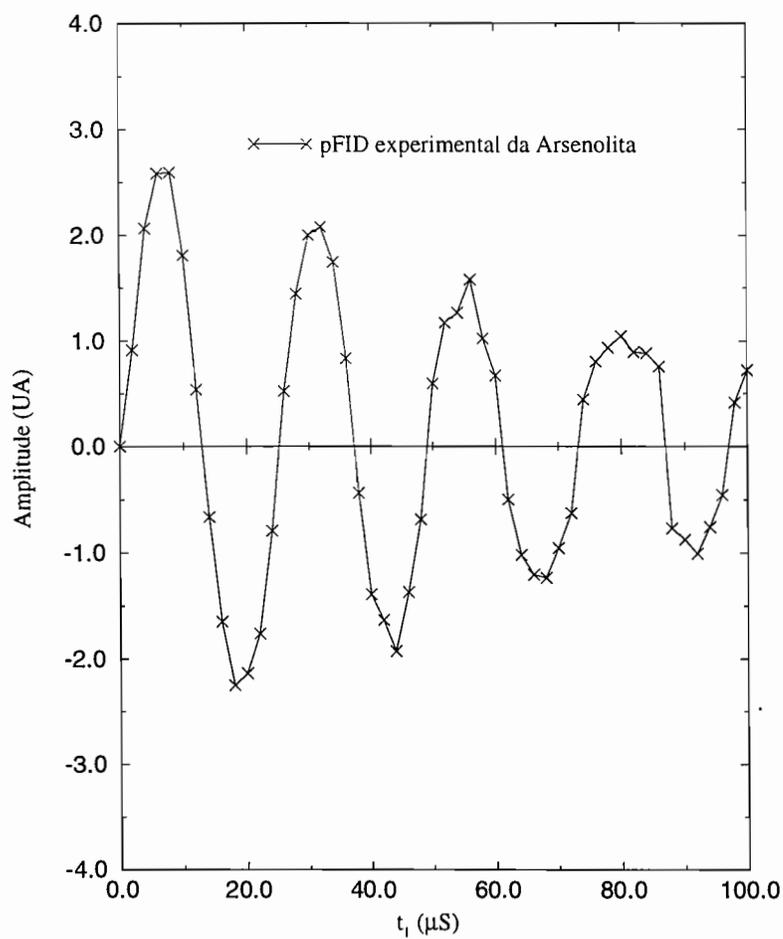


Figura 3-5: pseudo-FID do arsênio em arsenolita policristalina

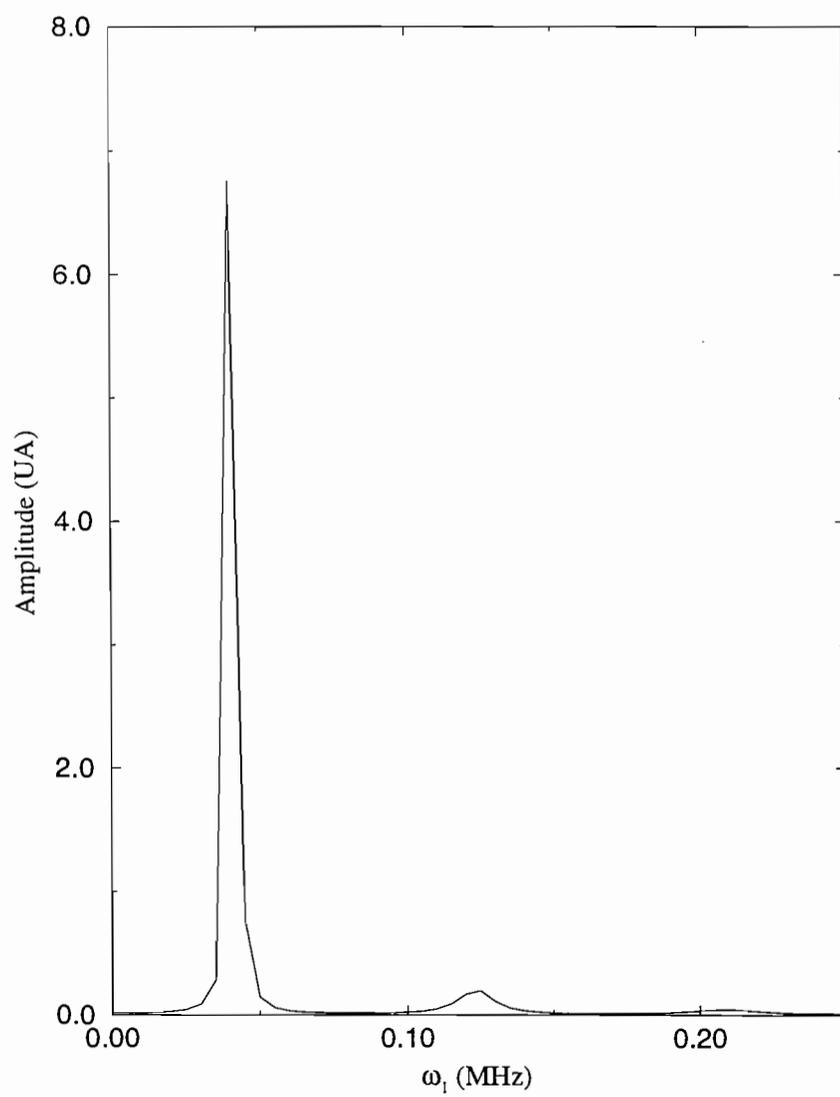


Figura 3-6: Espectro de nutação do ^{75}As em As_4O_6 policristalino.

Capítulo 4

PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Descrição do Espectrômetro de Ressonância Quadrupolar Nuclear

Neste trabalho foi utilizado um espectrômetro não comercial montado com equipamentos comerciais e outros não comerciais. O diagrama de blocos deste espectrômetro é mostrado na figura (4-1) com a configuração usada na realização dos experimentos aqui descritos.

O sinal de rádio frequência (rf) de baixa potência (1 V em 50 Ω) produzido pelo sintetizador Phillips PM 5390S cuja frequência pode variar de 0,1 MHz até 1 GHz em passos de 1 kHz é dividido em duas partes. Uma parte vai para um amplificador chaveado, MATEC modelo 525, o qual faz parte intercambiável de um modulador chaveado, MATEC modelo 5100. O amplificador utilizado, o modelo 525, opera numa faixa de 20 MHz a 120 MHz. A segunda parte é dirigida a um receptor de banda larga sensível à fase, MATEC modelo 625, o qual opera na banda de 2 MHz a 200 MHz.

O modulador chaveado tem dois modos de operação a saber:

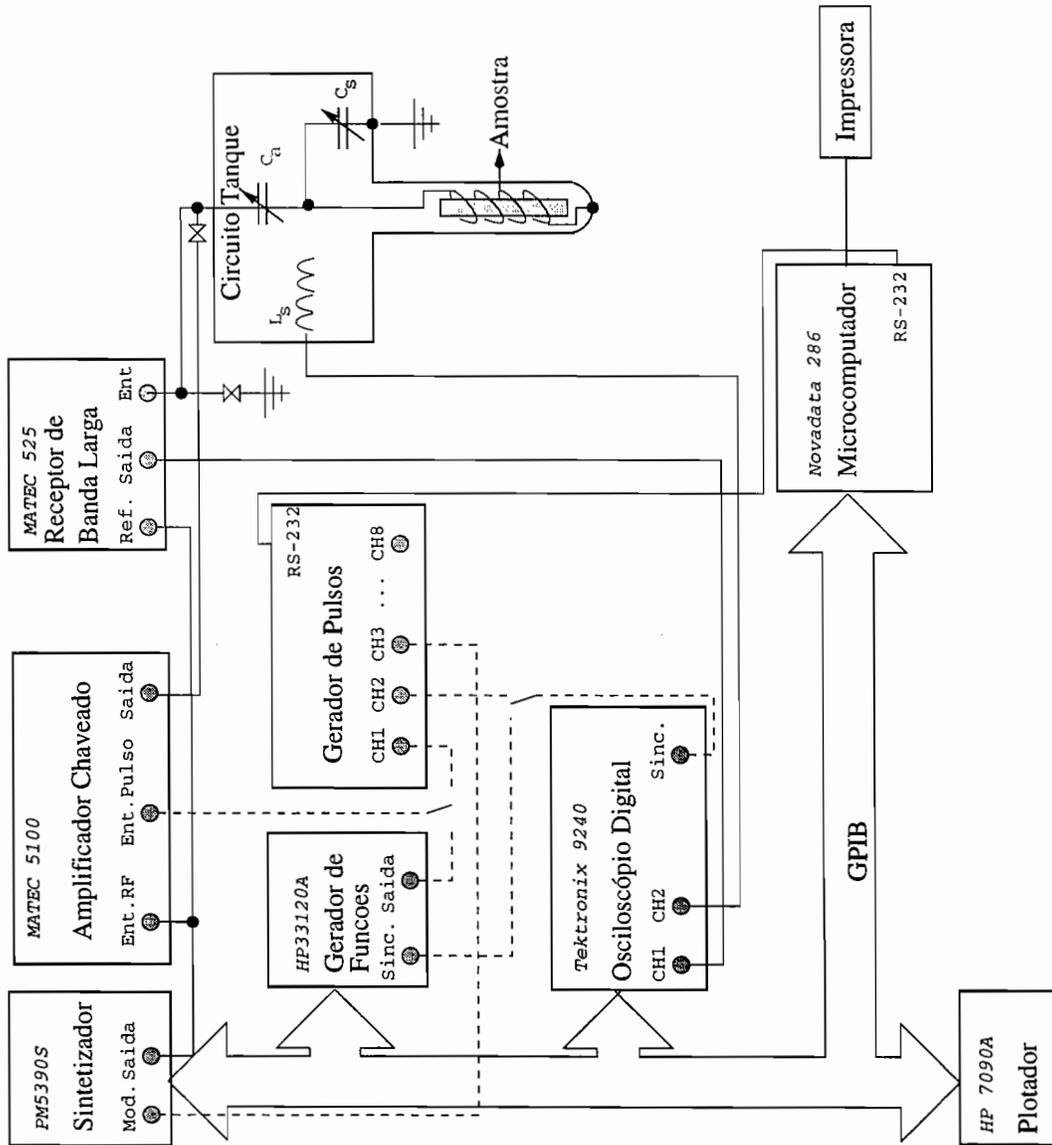


Figura 4-1: Diagrama do espectrômetro de RQN utilizado no presente trabalho. O símbolo \times representa diodo cruzados. As chaves indicam possibilidade de comutação dentre as duas alternativas.

4.1. DESCRIÇÃO DO ESPECTROMETRO DE RQN

- 1 . Modulado com pulsos produzidos internamente cujas larguras podem variar continuamente de $1 \mu s$ a $100 \mu s$. Neste modo a seqüência de pulsos pode conter até dois pulsos no máximo, e uma determinada seqüência pode ser repetida nos intervalos variando de $1 ms$ a $100 s$, e
- 2 . Modulação externa com pulsos de largura máxima de $100 \mu s$ e qualquer número de pulsos por seqüência, neste caso a seqüência de pulsos é gerada por um gerador de pulsos externo.

O sinal de rf modulado e amplificado em forma de pulsos excita a amostra, a qual é colocada dentro da bobina do circuito tanque¹ dentro do criostato². A bobina serve tanto para excitar a amostra como para captar o sinal resposta, o qual é captado pela bobina e conduzido ao receptor de banda larga. Este receptor contém três estágios:

- 1 . Um pré-amplificador com ganho de $26 dB$;
- 2 . Um segundo amplificador com ganho de $58 dB$, e
- 3 . Um detector de onda linear sensível à fase e um filtro passa-baixo ajustável. Neste estágio o sinal oriundo do segundo amplificador é comparado com a rf produzida pelo sintetizador.

Com os estágios de amplificação, o receptor de banda larga é capaz de converter o sinal captado na bobina, o qual é da ordem de nV na entrada do pré-amplificador a um sinal de até centenas de mV na saída.

Para bloquear a passagem do ruído do amplificador chaveado ao receptor, no intervalo entre pulsos, entre os dois é colocado um conjunto de diodos cruzados. Para evitar a saturação do receptor durante os pulsos, a entrada de cada estágio é aterrada através de um conjunto de diodos cruzados. Para melhorar o isolamento entre o receptor e o amplificador

¹Ver parágrafo 4.2

²Ver parágrafo 4.3

4.1. DESCRIÇÃO DO ESPECTROMETRO DE RQN

chaveado durante os pulsos, a entrada do receptor é aterrada através de um conjunto de diodos cruzados adicionais. Opcionalmente antes do detector pode se usar um pré-amplificador para sinais muito mais fracos.

A saída do receptor é conectada a um osciloscópio digital Tectronix 2430A, o qual encarrega-se da digitalização do sinal resposta. Este osciloscópio usa um conversor Analógico-Digital de 8 bits e tem a capacidade para promediar o sinal, e transferi-lo ao computador onde será tratado numericamente. O sinal digitalizado pelo osciloscópio ou processado pelo computador pode ser impresso ou plotado num plotador Hewlett Packard 7090A.

Devido à pouca versatilidade do gerador de pulsos interno do modulador chaveado, normalmente este é operado no modo externo. A tarefa de produção de pulsos é feita por um gerador de pulsos construído no Instituto de Física e Química de São Carlos, [92], ou por um gerador de funções arbitrárias Hewlett Packard 33120A. O gerador de pulsos produz pulsos quadrados, tem 8 canais e 16 passos programáveis com largura do pulso entre 200 ns e 10 s, permitindo a repetição automática de um intervalo selecionado. Este gerador de pulsos possui uma interface serial que permite o controle automático do mesmo.

O gerador de funções arbitrário é um conversor Digital-Analógico de 12 bits e 40 M amostras/s, 12 formas de onda internas e quatro memórias programáveis com 16.000 pontos cada um. Neste arranjo o usuário pode programar não somente pulsos quadrados, como no caso anterior, mas também formas arbitrárias. Este gerador possui uma interface de bus padrão IEEE-488 (comumente chamado de GPIB, acrônimo inglês para *General Purpose Interface Bus*) e uma grande flexibilidade de controles.

Os geradores de pulsos não somente servem para modular a rf mas também para disparar o osciloscópio e mudar a frequência do sintetizador depois do pulso. Esta mudança de frequência é alcançada pela aplicação de uma tensão constante na entrada de modulação (*mod.* no gráfico (4-1)), logo depois do pulso por tempo suficiente até o sinal ter desaparecido. O deslocamento na frequência de saída do sintetizador é proporcional à tensão aplicada.

A mudança da frequência do sintetizador permite que, durante a excitação da amostra, se trabalhe na frequência de ressonância da amostra, e durante a aquisição do sinal mudar a frequência que usa o detector do receptor de banda larga, para obter o sinal em ressonância da amostra convoluído com uma função senoidal. Este sinal convoluído, no espectro de potência, desloca a linha da RQN de um valor, em frequência, igual à diferença entre as frequências durante a excitação e durante a aquisição do sinal. Isto permite separar o sinal de RQN de sinais espúrios, como por exemplo da linha de base, a qual fica sempre perto do zero.

Dos equipamentos antes descritos o sintetizador, o plotador, o gerador de funções e o osciloscópio têm uma interface de bus padrão IEEE-488, GPIB, a qual faz possível seu controle via computador. O gerador de pulsos possui uma interface serial 232.

O espectrômetro é controlado por um computador Novadata ND 4000 AT com processador 80286, velocidade de relógio de 8 MHz, coprocessador aritmético 8087 e com um cartão controlador GPIB STD-8410, que faz o papel de controlador do bus, [93].

4.2 Circuito Tanque

O circuito tanque é representado na figura (4-2). Os capacitores C_s e C_a são capacitores variáveis. C_s tem a finalidade de sintonizar o circuito tanque à frequência desejada e C_a a de ajustar a impedância do circuito a 50 Ω . A indutância L_s serve para sintonizar o circuito tanque.

A linha de transmissão conecta o capacitor C_s e a bobina de excitação L dentro da qual permanece a amostra. Este desenho de circuito tanque deve-se ao fato de que a frequência de RQN é muito sensível à temperatura e com largura de linha estreita, por isso o criostato³ foi desenhado para ser o mais estável possível. Conseqüentemente os condensadores ficam fora do criostato, pois devem ser mudados, e a bobina com a amostra dentro do criostato.

³Ver parágrafo 4.3

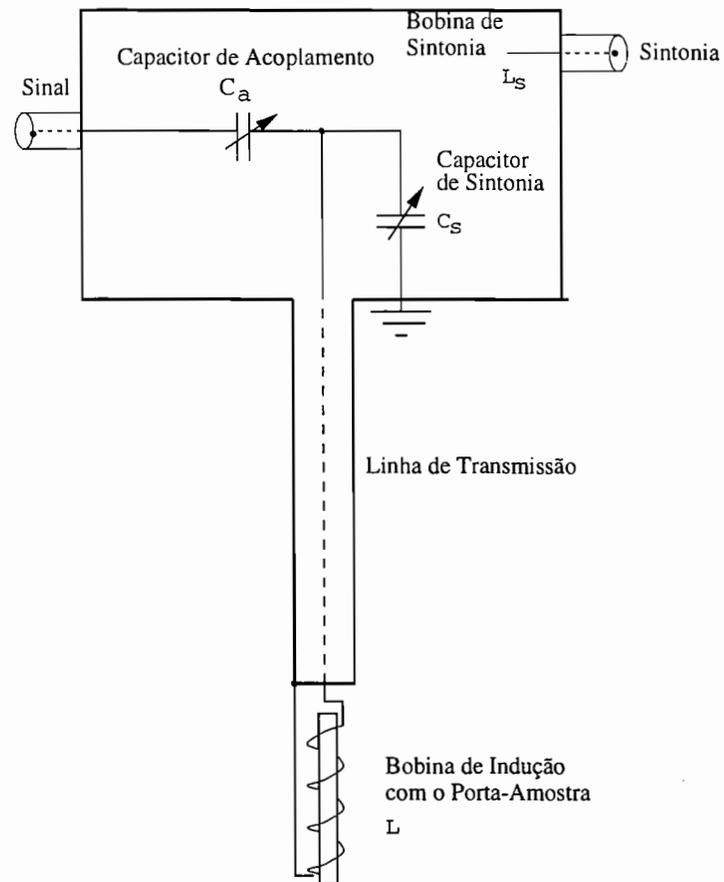


Figura 4-2: Detalhe do circuito tanque usado nas experiências.

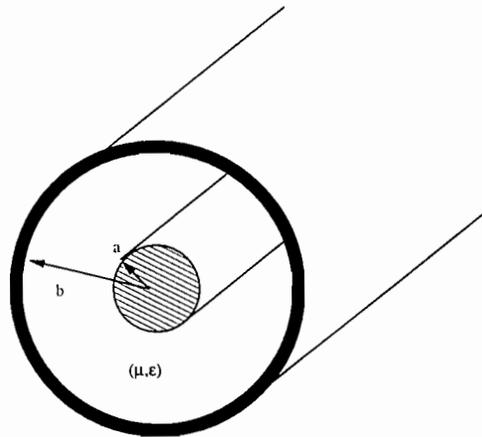


Figura 4-3: Esquema da linha de transmissão usada indicando os valores dos parâmetros a , b , μ e ϵ .

A linha de transmissão é um componente passivo do circuito tanque e as características da mesma devem corresponder à frequência na qual o circuito tanque será usado. Uma linha de transmissão é representada como uma distribuição de capacitores e indutores, [94]. A linha de transmissão usada é um fio condutor dentro de um cano, figura (4-3), sem contato elétrico entre ambos. A impedância da linha de transmissão, Z_0 , sem considerar as perdas resistivas vem dado pela relação [94, página 14],

$$Z_0 = \sqrt{\frac{L_T}{C_T}}, \quad (4.1)$$

onde

L_T é a indutância, e

C_T , é a capacitância da linha de transmissão.

No caso de linhas de transmissão coaxiais, figura (4-3), a indutância e a capa-

citância são [94, página 87],

$$\begin{aligned} L_T &= \frac{\mu}{2\pi} \ln \frac{b}{a} \quad \text{henry/m} \\ C_T &= \frac{2\pi\epsilon}{\ln(b/a)} \quad \text{farad/m} \end{aligned} \quad (4.2)$$

onde

μ é a permeabilidade magnética do espaço entre o fio e o cilindro.

ϵ é a constante dielétrica do meio isolante.

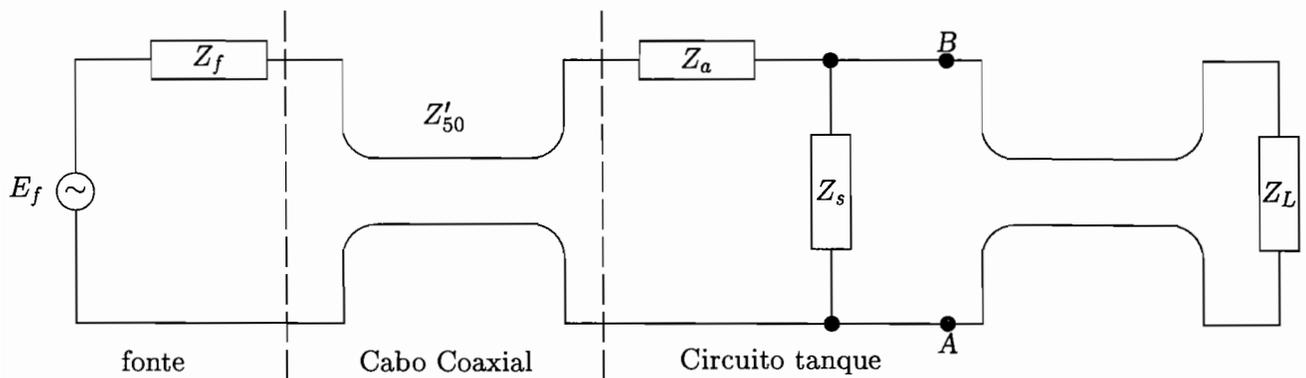
b é o raio interno do cilindro.

a é o raio do fio condutor.

Com o que a impedância da linha de transmissão, considerando os valores de μ e ϵ do ar iguais ao do vácuo, será

$$Z_0 = 60 \ln \left(\frac{b}{a} \right) \Omega. \quad (4.3)$$

O circuito de excitação pode ser representado esquematicamente como



onde as linhas de transmissão são representadas no gráfico pelos condutores próximos. Z'_{50} é

4.2. CIRCUITO TANQUE

o cabo coaxial *RG-58* que conecta a fonte, a seção mais à esquerda, e o circuito tanque, seção mais a direita, com impedância característica $Z'_{50} = 50 \Omega$. Z_a representa a capacitância de acoplamento C_a , Z_s o próprio da capacitância de sintonia C_s e Z_L a impedância da bobina de excitação/recepção L .

No início da linha de transmissão do circuito tanque, pontos *A* e *B* no desenho anterior, a impedância é [94, página 105],

$$Z_i = Z_0 \frac{Z_L + Z_0 \tanh(\gamma l)}{Z_0 + Z_L \tanh(\gamma l)}. \quad (4.4)$$

onde

Z_0 é a impedância característica da linha de transmissão,

Z_L é a impedância da bobina L ,

$\gamma = \sqrt{L_T C_T}$, e

l é o comprimento da linha de transmissão.

Numa dada frequência ω do sintetizador, tem-se os seguintes valores :

$$\begin{aligned} Z_a &= \frac{1}{j\omega C_a}, \\ Z_s &= \frac{1}{j\omega C_s}, \\ Z_L &= j\omega L, \\ \gamma &= j\frac{\omega}{c}, \\ \tanh(\gamma l) &\approx j\frac{\omega l}{c}, \text{ e} \\ Z_i &= j 60 \ln \left(\frac{b}{a} \right) \frac{\omega L + 60 \ln \left(\frac{b}{a} \right) \left(\frac{\omega l}{c} \right)}{60 \ln \left(\frac{b}{a} \right) - \omega L \left(\frac{\omega l}{c} \right)} \end{aligned} \quad (4.5)$$

onde

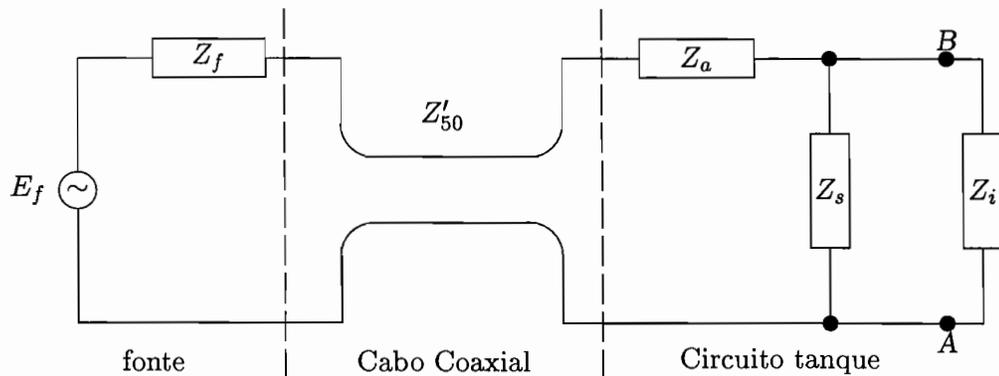
c é a velocidade da luz no isolante, e

$$j = \sqrt{-1}.$$

Rescrevendo a impedância de entrada da linha de transmissão, Z_i , tem-se que

$$Z_i = (j\omega L) \left[60 \ln \left(\frac{b}{a} \right) \frac{1 + 60 \ln \left(\frac{b}{a} \right) \left(\frac{l}{Lc} \right)}{60 \ln \left(\frac{b}{a} \right) - \omega^2 \left(\frac{Ll}{c} \right)} \right]. \quad (4.6)$$

Usando esta relação fica claro que a influência da linha de transmissão no circuito tanque é a consideração de um indutor com impedância Z_i no lugar da impedância da indutância L , Z_L , como aparece na figura.



Usando o diagrama anterior é possível usar a teoria de circuitos ressonantes, [95], da onde é de destacar que a frequência de ressonância vem dada pela relação

$$\omega_{ress} = \omega_0 \left(1 - \frac{1}{2} \frac{C_a}{C_s} \right), \quad (4.7)$$

onde

ω_0 é a frequência de ressonância do circuito rLC da figura anterior, igual a, [96],

$$\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{L_i C_s}}. \quad (4.8)$$

onde

L_i é o valor absoluto da impedância Z_i dividido por ω .

Sendo imposta a condição adicional que $C_a \ll C_s$, que garante que $\omega_{ress} \approx \omega_0$. Logo o capacitor C_a é usado para acoplar o circuito ressonante e o capacitor C_s determinando basicamente a frequência de ressonância ω_0 .

O fator

$$f_L = \frac{Z_i}{Z_L} = \frac{1 + 60 \ln \left(\frac{b}{a} \right) \left(\frac{l}{Lc} \right)}{60 \ln \left(\frac{b}{a} \right) - \omega^2 \left(\frac{Ll}{c} \right)}. \quad (4.9)$$

que depende dos parâmetros da linha de transmissão a , b e l deve ser redesenhado junto com o circuito tanque. Para isso o parâmetro a controlar é o raio do condutor a .

Em todos os experimentos o circuito tanque estava sintonizado, ou seja a frequência central do circuito tanque era a mesma que a frequência do sinal de rf e sua impedância era igual a 50Ω . A rf que alimenta o circuito tanque induz uma diferença de potencial na bobina L_s . Este sinal é máximo quando a frequência da onda de rf é a mesma que a frequência central do circuito tanque.

Para maximizar o sinal o circuito tanque foi projetado para ter um fator de

qualidade, Q , máximo. Para minimizar a microfonia a bobina foi fixada sobre o porta amostra. O valor do fator de qualidade do circuito tanque é $Q \approx 200$.

Para diferentes substâncias usadas nos experimentos aqui descritos o circuito tanque teve que ser redesenhado, pois a banda de sintonia do circuito tanque é de aproximadamente 10 MHz , enquanto que a frequência de RQN de amostras usadas varia de 27 MHz a 116 MHz . Com isto a linha de transmissão deve também ser modificada, controlando-se o raio do condutor interno, a .

4.3 Criostato

Como a frequência de RQN é muito sensível à temperatura, a amostra é colocada dentro de um criostato, [34], mesmo para medidas a temperatura ambiente. O diagrama deste é apresentado na figura (4-4). Este criostato permite a variação da temperatura entre 77 K e 400 K com uma precisão de $\pm 1\text{ K}$. O refrigerante utilizado é nitrogênio líquido.

O princípio de funcionamento do criostato é a sua inércia térmica. Ele consta de quatro cilindros um dentro de outro. O cilindro mais externo está em contato com o nitrogênio líquido. No espaço entre este cilindro e o seguinte foi colocado isopor para isolar a parte interna e externa. Este espaço pode ser preenchido com outros materiais ou feito vácuo dependendo do experimento. A cavidade entre o segundo e terceiro cilindros está vazia, pois sobre o segundo cilindro tem-se enrolada uma resistência aquecedora. Para evitar a criação de um campo magnético indesejado, o fio da resistência foi enrolado de jeito que a corrente passa nas duas direções anulando o campo magnético. O espaço entre o cilindro mais interno e o cilindro com a resistência aquecedora esta preenchido com óleo, cuja função é a de minimizar as flutuações da temperatura no cilindro interior em temperaturas mais elevadas.

A bobina que contém a amostra fica no cilindro mais interno no meio do criostato, assegurando-se uma maior estabilidade térmica. A leitura de temperatura é feito por meio de um termopar de cobre-constantan colocado em contato térmico com o cilindro mais interno, o

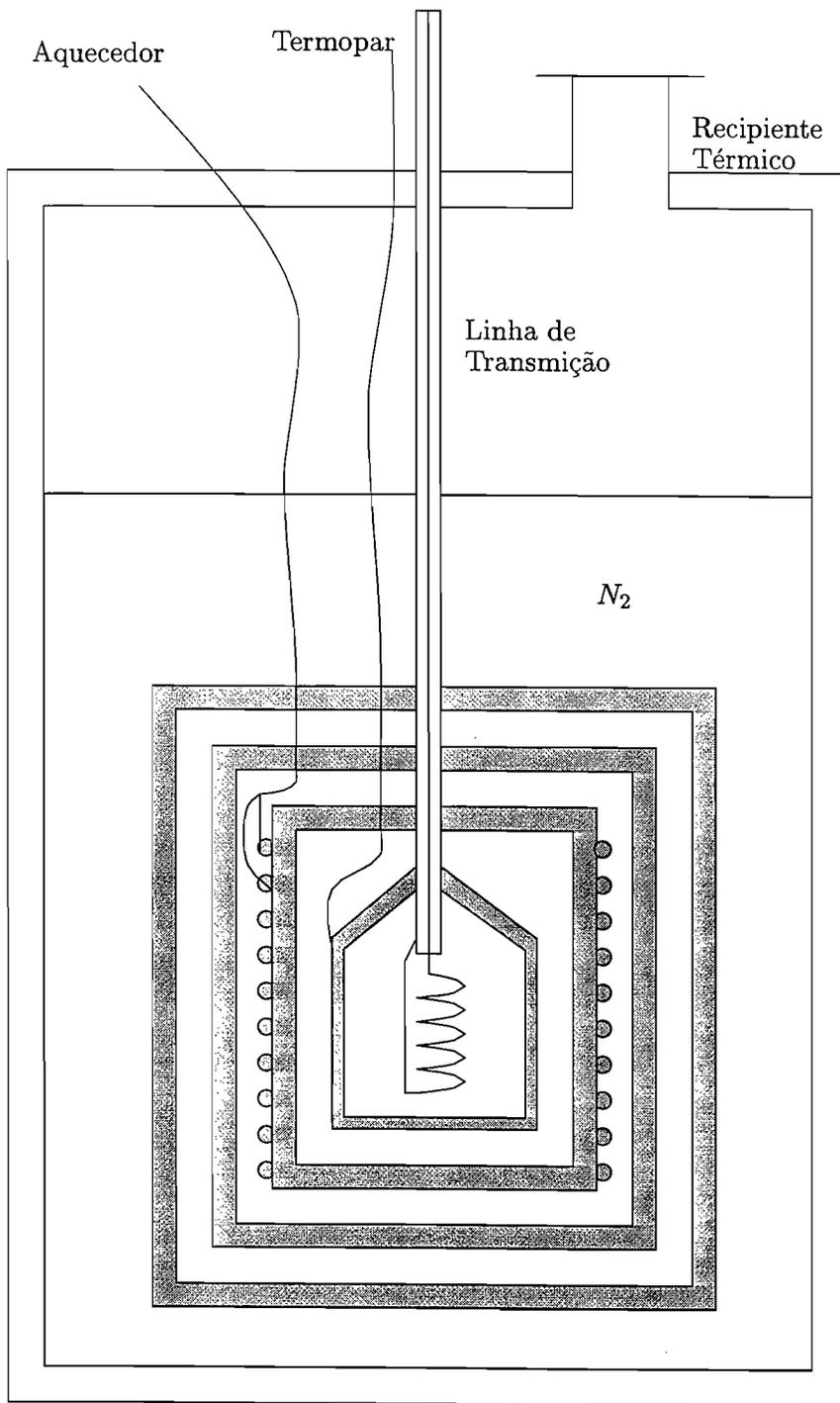


Figura 4-4: Diagrama do criostato usado no espectrômetro de RQN.

4.4. PROGRAMA DE CONTROLE DO ESPECTRÔMETRO

qual é feito de cobre para reduzir o gradiente de temperatura na amostra, como é apresentado na figura (4-4). O acesso ao cilindro interno dá-se por meio de um cilindro de latão com diâmetro interno de 38 *mm*.

O controlador de temperatura é composto por um comparador, uma fonte de tensão e a resistência aquecedora. O comparador compara a tensão no termopar com o valor da tensão que o termopar deverá alcançar e, dependendo se esta diferença for negativa ou positiva a resistência é alimentada pela fonte de tensão que aquece a amostra e o termopar, a potência aplicada à resistência é proporcional à diferença de tensões, o que possibilita chegar a um ponto no qual a tensão do termopar e a tensão dada são iguais. Nesta situação a amostra está à temperatura pré-estabelecida. Este processo é um pouco demorado, devido à inércia térmica do criostato, a qual garante sua estabilidade.

A tensão no termopar é também mostrada no plotador que além de graficar os sinais tem três canais conversores Analógico/Digital, dispondo de um visor que apresenta a leitura instantânea da tensão atual do termopar e é transmitido ao computador via GPIB.

4.4 Programa de Controle do Espectrômetro

Diferentes métodos de medida em RQN pulsada utilizam distintas seqüências de pulsos, que se repetem muitas vezes. Após a conclusão da seqüência de pulsos o FID, ou eco de spin, é digitalizado e processado. Para melhorar a relação sinal/ruído é preciso promediar o sinal digitalizado, o que significa repetir a mesma seqüência várias vezes. Isto faz com que a automação total do espectrômetro seja desejável e em alguns casos indispensável.

Dos instrumentos usados neste trabalho, o sintetizador, o osciloscópio, o gerador de funções e o plotador contam com interface do bus padrão IEEE-488, GPIB; o gerador de pulsos conta com interface serial 232. Os outros aparelhos que completam o espectrômetro têm pouca ou nenhuma mudança a ser feita durante a realização de uma determinada experiência. Normalmente estes equipamentos são ajustados no começo de cada experiência e não mas há

4.4. PROGRAMA DE CONTROLE DO ESPECTRÔMETRO

necessidade de mudanças durante o curso de uma medida.

O programa desenvolvido, [97], para o controle do espectrômetro, aquisição e tratamento dos dados foi projetado para ser 1) de fácil uso pelo usuário e 2) de fácil atualização em caso de modificações posteriores nos aparelhos. O ponto 1) é alcançado pela utilização de interface do usuário amigável baseado em menus e quadros de diálogo e contando ainda com ajuda "em linha" (*on-line*).

O ponto 2) foi alcançado usando-se a metodologia de Programação Orientada para Objeto (POO), [98]⁴. Este método tem como melhor atributo a facilidade de reprogramação, se algum aparelho for adicionado ou trocado, sendo que somente é preciso programar ou modificar o "objeto" que se encarrega do gerenciamento deste instrumento sem ser necessário alterar o resto do código. Para conseguir esta flexibilidade foram definidos procedimentos virtuais, isto é, procedimentos cuja chamada é vinculada em tempo de execução.

O sistema de controle do espectrômetro é capaz de interagir com os aparelhos com interface GPIB e o gerador de pulsos, inicializando-os, programando-os, preparando-os para a aquisição e, uma vez terminada a tomada de dados receber os dados e fazer alguns tratamentos numéricos, graficar e guardá-los. O tratamento de dados que tem sido implementado são a transformada rápida de Fourier (*FFT*, acrônimo inglês para *Fast Fourier Transform*), cálculo do espectro de potência usando o estimador Autoregressivo⁵ e alisamento.

Seguindo a metodologia POO foi criado primeiramente um objeto básico chamado de *PObjGPIB* para gerenciar qualquer instrumento genérico com interface GPIB. Este objeto têm as definições básicas dos campos de dados e métodos mínimos necessários como seu endereço no bus, indicador de estado, indicador de *Serial Poll*, etc. A definição deste objeto é vital e deve ser feita de modo que seja o mais geral e o mais completo possível, porém flexível para poder ser utilizado em qualquer instrumento com a interface. A lista de campos e métodos definidos neste objeto aparece no anexo A.

⁴vide Apêndice A

⁵Vide o capítulo 5

4.4. PROGRAMA DE CONTROLE DO ESPECTRÔMETRO

Definido o objeto básico foram criados objetos descendentes para cada instrumento atualmente disponível, exceto o plotador que foi separado num *plotter* e num conversor Analógico-Digital como se fossem dois aparelhos distintos. A POO foi adotada não só a nível do controle dos instrumentos como também para a interface do usuário.

A escolha da linguagem utilizada foi baseada na facilidade de programação, melhor desempenho e experiência do programador. A linguagem usada foi o Pascal, e o compilador o Turbo Pascal 7.0 da Borland Inc.

A estrutura de menus do sistema está representada na figura (4-5).

No menu *Arquivo* se tem as opções para gravar e ler arquivos de dados no disco. O programa cria arquivos do tipo binário, os quais têm um formato interno, isto é, não são exportáveis sendo só possível sua utilização dentro do sistema. Além das opções de escritura e leitura existe uma opção para apagar da memória os dados e reinicializar o sistema, e outra para fazer aparecer um quadro de identificação do sistema.

O segundo menu, *Iniciar*, tem a opção *inicialização* que tem a tarefa de inicializar o GPIB e os instrumentos que são controlados pelo sistema. Esta opção deve ser escolhida uma vez antes de usar o GPIB.

O menu *controle* gerencia a experiência propriamente dita, controlando a frequência do sintetizador, o número de médias a serem utilizadas, as seqüências no gerador e a tomada da curva digitalizada no osciloscópio.

As opções no menu *análise* foram implementadas para permitir a realização da FFT, alisamento por convolução, o cálculo da potência sob a linha de ressonância e duas opções para a manipulação de gráficos. O algoritmo utilizado para a implementação da FFT é o algoritmo de Cooley-Tukey implementado no *Numerical Methods ToolBox* da Borland. Para 1024 pontos, amostrados o procedimento de FFT demora 4,62 s no computador usado. O algoritmo para o cálculo do espectro de potência usando a estimador Autoregressivo foi tirado do livro de Press, [99]. O alisamento da curva é feito pela convolução com o filtro passa-baixo

4.4. PROGRAMA DE CONTROLE DO ESPECTRÔMETRO

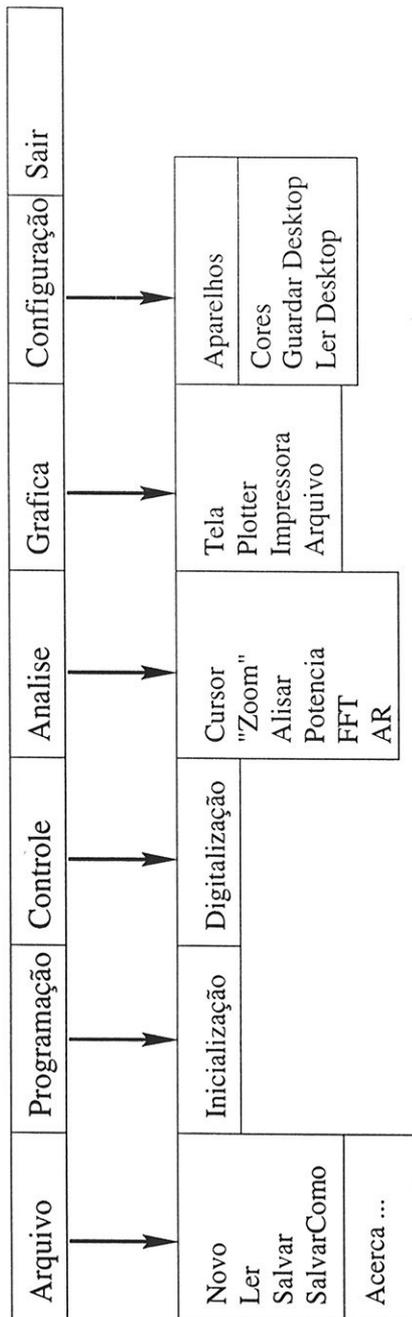


Figura 4-5: Menus definidos no programa de controle do espectrômetro.

4.4. PROGRAMA DE CONTROLE DO ESPECTRÔMETRO

do tipo Blackman, [99].

O menu *Graficar* apresenta os dados na tela, e permite graficá-los no plotador ou na impressora. Além dessas opções os dados, em forma gráfica, são exportáveis, em forma de arquivo, nos formatos postscript, Autocad, latex, linguagem gráfica da Hewlett Packard (*hpgl*, acrônimo inglês para *Hewlett Packard Graphic Language*). Estas facilidades foram implementadas usando as rotinas do programa *gnuplot*, livremente disponível na Internet.

Capítulo 5

ANÁLISE DE DADOS

5.1 Introdução

Neste Capítulo será dada uma descrição dos métodos de estimação espectral e de inferência usados posteriormente no tratamento dos dados.

Inicialmente é apresentado o estimador Autoregressivo (AR) que serve para calcular o espectro de potência de uma série temporal.

Na seqüência é introduzido o Método da Máxima Entropia (MME) que serve para fazer inferência na base de dados parciais ou incompletos.

O estimador AR é um caso especial do MME, quando aplicado à determinação do espectro de potência de séries temporais, [100, 101]. Essa relação é mostrada no parágrafo 5.4.

O capítulo finaliza-se apresentando um exemplo numérico do uso do estimador AR, e seu melhor desempenho, se comparado com o espectro de potência calculado pela Transformada de Fourier (TF).

5.2 Estimador Autoregressivo

O estimador espectral AR é um método de análise espectral não linear, relacionado ao MME originariamente desenvolvida por Burg, [102]. A idéia do método é escolher o espectro (na forma de uma função não negativa da frequência), a qual corresponde à mais aleatória ou a mais imprevisível seqüência de tempo cuja função de autocorrelação está em concordância com o conjunto de valores conhecidos. Este método é usado em muitas áreas de pesquisa como por exemplo em geofísica, [103–105], reconhecimento de som e imagem em biomedicina, radar, sonar e outros, [106–113].

Um importante atributo deste estimador espectral é que este tem uma maior resolução que estimadores espectrais lineares. Outro atributo do método é que este é usualmente bem comportado para análise espectral quando se tem dados insuficientes, [114, 115].

Uma série temporal discreta

$$\{x_n\} = \{x_1, x_2, \dots, x_N\} \quad (5.1)$$

denota um conjunto de observações feitas em intervalo de tempo equidistante $\Delta t, 2\Delta t, \dots, N\Delta t$. Esta seqüência é dita determinística se existe alguma função que permita determinar exatamente o valor de futuros dados. Se esta função não existe a seqüência é dita estocástica. Uma seqüência estocástica nada mais é que a realização de um processo estocástico particular que evolui no tempo segundo leis probabilísticas.

Séries temporais discretas podem ser geradas por uma seqüência de impulsos independentes aleatoriamente obtidos de uma distribuição fixa, usualmente assumida como sendo gaussiana com média zero e variância σ^2 , chamada processo de ruído branco. O processo estocástico pode-se modelar como a saída de um filtro tendo como entrada um processo de ruído

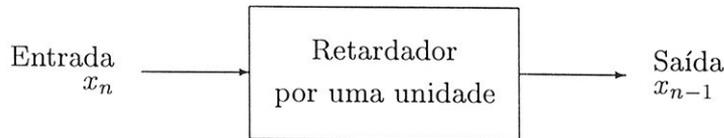


Figura 5-1: Filtro retardador por uma unidade de tempo.

branco, o filtro constando de acumuladores e retardadores. Um filtro retardador, representado na figura (5-1), é um filtro que, numa seqüência $\{x_n\}$ ele tem como saída o dado anterior, por exemplo, para a n ésima entrada x_n ele retorna o valor anterior, x_{n-1} .

Um processo autoregressivo (AR) consiste de um filtro que tem só realimentação com retardadores por uma unidade de tempo como é mostrado no gráfico (5-2). Além de processos AR existem outros com outros arranjos como por exemplo a média móbil (MA, acrônimo inglês para *Moving Average*) com pré-alimentação e, o mais geral, a mistura de AR e MA, chamado de ARMA, autoregressivo com média móbil.

Pelo que foi dito uma série temporal é aproximada como sendo

$$x_k = -a_1x_{k-1} - a_2x_{k-2} - \dots - a_Mx_{k-M} + w_k = -\sum_{m=1}^M a_mx_{k-m} + w_k, \quad (5.2)$$

onde a seqüência $\{w_k\}$ é um processo de ruído branco com média zero e variância σ^2 . O estimador AR fica totalmente determinado pela escolha do número de retardadores, M , chamado de ordem do processo AR, a serem utilizados no filtro e os valores dos coeficientes a_1, a_2, \dots, a_M . Existem vários métodos para a obtenção destes coeficientes, dado o valor da ordem. De todos eles o que melhor se ajusta a nossos propósitos é o desenvolvido por Burg, [103]. A determinação da ordem, que é um ponto sumamente crítico, foi feita segundo o critério do *Final Prediction-Error* (FPE) sugerido por Akaike, vide [114, página 81].

A Transformada de Fourier (TF) da série temporal $\{x_n\}$, equação (5.1), é dada

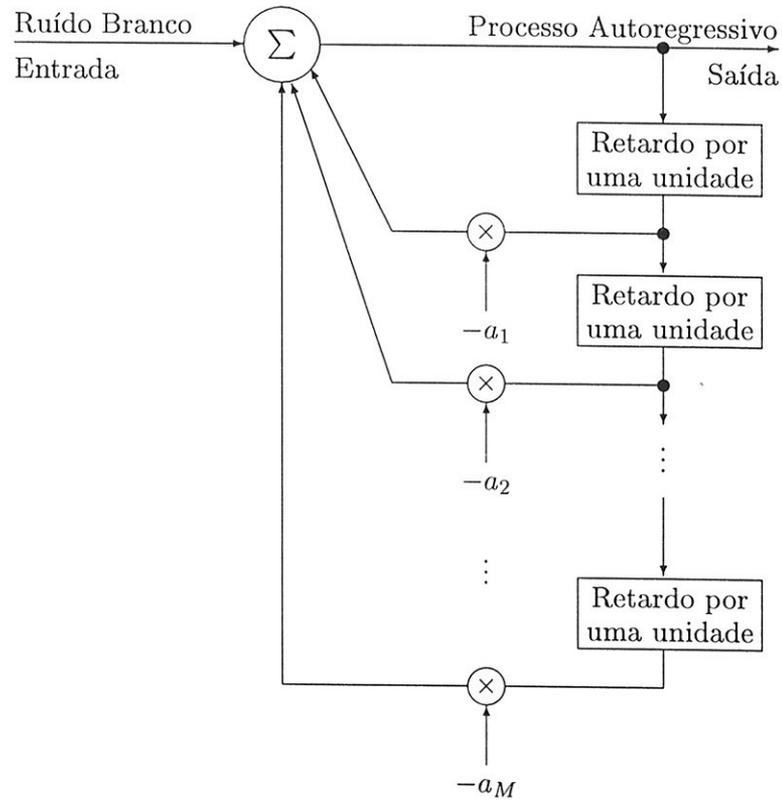


Figura 5-2: Filtro AR com M retardadores de uma unidade. Os retângulos são os filtros retardadores por uma unidade, figura (5-1). Os círculos com o símbolo \times representa multiplicação pelo valor especificado embaixo, $-a_1, -a_2, \dots, -a_M$. E o círculo com o símbolo Σ representa soma dos valores que nele chegam.

pela expressão

$$X_{\mathcal{F}}(f) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} x_k \exp(-i2\pi k f \Delta t) \quad (5.3)$$

onde

Δt é intervalo entre dois termos na série temporal.

5.2. ESTIMADOR AUTOREGRESSIVO

A determinação da equação (5.3) depende somente da ordem do processo AR, M , e os valores dos coeficientes a_k , $k = 1, 2, \dots, M$. Fazendo $z = \exp(i2\pi f \Delta t)$ e substituindo a equação (5.2) na equação (5.3), obtém-se

$$\begin{aligned} X_Z(z) &= - \sum_{m=1}^M a_m \left[\sum_{k=-\infty}^{+\infty} x_{k-m} z^{-(k-m)} \right] z^{-m} + \sum_{k=-\infty}^{+\infty} w_k z^{-k} \\ &= - \sum_{m=1}^M a_m z^{-m} X_Z(z) + E_Z(z) \end{aligned} \quad (5.4)$$

onde

$E_Z(z)$ é a transformada Z do ruído $\{w_n\}$.

Logo

$$X_Z(z) = \frac{E_Z(z)}{1 + \sum_{m=1}^M a_m z^{-m}} \quad (5.5)$$

e o espectro de potência será, [114, pág. 79],

$$\tilde{P}_{AR}(f) = |X_{\mathcal{F}}(f)|^2 = \frac{\sigma^2}{|1 + a_1 e^{-i2\pi f} + a_2 e^{-i4\pi f} + \dots + a_m e^{-i2\pi m f}|^2} \quad (5.6)$$

onde

$|E_{\mathcal{F}}(f)|^2 = \sigma^2$ é a variância do ruído suposto constante.

5.2. ESTIMADOR AUTOREGRESSIVO

Para a determinação dos coeficientes a_m , $m = 1, 2, \dots, M$ existem vários modelos, como foi explicado antes. Os mais importantes são o de Yule-Walker, de Burg e o dos mínimos quadrados.

Para cada valor da ordem do processo AR, M , os coeficientes a_m , do modelamento AR, equação (5.2), não são necessariamente os mesmos. Escrevendo explicitamente esta dependência a equação (5.2) será

$$x_k = - \sum_{m=1}^M a_{Mm} x_{k-m} + w_k. \quad (5.7)$$

Define-se o erro da previsão no preditor linear, ou erro da previsão avançada, para um dado valor de M ,

$$\begin{aligned} e_{Mk} &= x_k + \sum_{i=1}^M a_{Mi} x_{k-i} \\ &= e_{M-1,k} + K_M f_{M-1,k-1} \end{aligned} \quad (5.8)$$

onde os f_{Mk} , chamados de erro na previsão do preditor retardado, são definidos por

$$f_{Mk} = x_{k-M} + \sum_{i=1}^M a_{Mi}^* x_{k-M+i} \quad (5.9)$$

e a_{Mk} é utilizado para indicar o k -ésimo coeficiente do estimador AR de ordem M .

O método de Burg minimiza a soma dos erros avançados e retardados em relação aos coeficientes de reflexão K_M .

5.3 Descrição do Método de Máxima Entropia

O MME é um método para estabelecer uma distribuição de probabilidades na base do conhecimento parcial de dados. A estimativa feita pelo MME é a estimação menos tendenciosa possível considerando os dados disponíveis. Este método de estimação prove um método de deconvolução que foi criado por Jaynes [116], na base da teoria da informação, desenvolvida por Claude Shannon [117], que é usado em muitas áreas de pesquisa, como por exemplo em RQN em duas dimensões, [118]; RMN, [119–124]; cristalografia de raios X, [125, 126]; astronomia, [127], Medicina, [128]; holografia, [129]; espectroscopia óptica não-linear, [130, 131]; economia, [132] e comunicação, [133].

Em qualquer experiência física os dados obtidos incluem ruído e são limitados; entretanto, as relações matemáticas para transformações integrais devem ser feitas nos limites de $-\infty$ a $+\infty$ ou, nos melhores casos, entre 0 e $+\infty$. A hipótese de que a função é 0 fora da região de aquisição dos dados é muitas vezes arbitrária e/ou incorreta.

No caso em que um conjunto de dados experimentais $\{S_p\}_{1 \leq p \leq N}$ pode ser expresso como uma soma

$$S_p = \sum_{j=1}^M D_{pj} X_j + w_p; \quad p = 1, 2, \dots, N \quad (5.10)$$

onde

os D_{pj} caracterizam os sistema em cada medida S_p ,

$\{X_j\}_{1 \leq j \leq M}$ é um conjunto de números positivos correspondendo a uma distribuição de probabilidade.

w_p é uma variável aleatória representando o ruído, suposto com distribuição gaus-

5.3. DESCRIÇÃO DO MÉTODO DE MÁXIMA ENTROPIA

siana de média 0 e desvio padrão σ_p .

$N, M \geq 0$. Em geral usai-se $M \geq N$.

A distribuição de probabilidades $\{X_j\}$ pode ser estimada usando o MME como é mostrado a seguir.

Dado um conjunto de números positivos $\{x_j\}$, define-se o sinal estimado por este conjunto como sendo

$$\tilde{S}_p = \sum_{j=1}^M D_{pj} x_j; \quad p = 1, 2, \dots, N. \quad (5.11)$$

O conjunto de números $\{x_j\}$ é dito compatível com os dados experimentais $\{S_p\}$ se $\{\tilde{S}_p\}$ satisfaz a relação

$$\chi^2 = \sum_{p=1}^N \frac{(S_p - \tilde{S}_p)^2}{\sigma_p^2} \leq N. \quad (5.12)$$

Isto pode ser interpretado dizendo que, dentro do intervalo de medida o conjunto $\{x_j\}$ “reproduz” as medidas experimentais $\{S_p\}$ dentro do erro experimental. Fora do intervalo de medida a extensão de \tilde{S}_p é livre de tomar qualquer valor.

O conjunto de conjuntos compatíveis com os dados experimentais, segundo o critério dado na equação (5.12), formam um “ensemble”. O MME permite escolher de dentro deste ensemble o conjunto que inclui a menor “informação” possível.

A teoria da informação “mede” a incerteza, a não “informação”, chamado por Shannon de “entropia”. Jaynes, com base nesse trabalho desenvolveu o MME fazendo possível

5.3. DESCRIÇÃO DO MÉTODO DE MÁXIMA ENTROPIA

a escolha de um conjunto compatível com os dados disponíveis suprimindo tendências. A teoria da informação mostra que existe um único, inambíguo critério para o "montante de incerteza," representada por uma distribuição de probabilidade discreta, a qual está em concordância com a noção intuitiva que uma distribuição com um pico largo representa mais incerteza que outro com um pico estreito, e satisfazendo todas as outras condições que faz este razoável.

Para uma dada distribuição de probabilidade $\{p_i\}$, a entropia é definida como, [117],

$$H(p_1, p_2, \dots, p_n) = - \sum_{i=1}^n p_i \ln p_i. \quad (5.13)$$

Este valor da entropia é positivo e aumenta com o incremento da incerteza e é aditivo para fontes independentes da incerteza.

O MME permite fazer inferências sobre a base de conhecimento parcial pela escolha da distribuição de probabilidades compatível com o que é conhecido, a qual tem a entropia máxima. Isto é a única atribuição não tendenciosa que pode ser feita. Usando outra distribuição se terá introduzido informação arbitrária, a qual por hipótese não se tem.

O método da máxima entropia aplicado à obtenção dos coeficientes $\{X_j\}$ na equação (5.10) baseia-se na maximização da entropia H , equação (5.13),

$$H = - \sum_{j=1}^M X_j \ln X_j, \quad (5.14)$$

nos coeficientes X_j compatíveis com os dados, o qual é expresso pelo critério dado pela equação (5.12)

5.4. RELAÇÃO ENTRE O MME E O ESTIMADOR AUTOREGRESSIVO

$$\chi^2 = \sum_{p=1}^N \frac{(S_p - \tilde{S}_p)^2}{\sigma_p^2} \leq N. \quad (5.15)$$

e a normalização dos coeficientes $\{X_j\}$

$$\sum_{j=1}^M X_j = 1. \quad (5.16)$$

5.4 Relação entre o MME e o Estimador Autoregressivo

Neste parágrafo será mostrado a relação entre o estimador AR e o MME. Especificamente o espectro de potência obtido pelo estimador espectral AR é o mesmo que o espectro obtido usando o MME, [100, 101]. Para mostrar isto, será calculado o espectro de potência de uma série temporal usando o MME.

A resposta de um sistema é uma série temporal

$$\{x_n\} \equiv \{x_0, \dots, x_N\}; N \in \mathbb{N}, \quad (5.17)$$

em geral os x_n podem ser complexos.

A variação dos x_j , $0 \leq j \leq N$, é contínua, pelo que se terá uma Densidade de Probabilidades (dp) contínua

$$p(x_0, \dots, x_N), \quad (5.18)$$

5.4. RELAÇÃO ENTRE O MME E O ESTIMADOR AUTOREGRESSIVO

e a soma na entropia, equação (5.13), deverá ser substituída por uma integral múltipla

$$H = - \int dx_0 \cdots \int dx_N p(x_0, \cdots, x_N) \ln p(x_0, \cdots, x_N). \quad (5.19)$$

A TF da série $\{x_n\}$ é

$$X_{\mathcal{F}}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{(N+1)}} \sum_{k=0}^N x_k e^{i\omega k}, \quad (5.20)$$

e o espectro de potência

$$P(\omega) = |X_{\mathcal{F}}(\omega)|^2 = \sum_{k=-N}^N R_k e^{i\omega k}, \quad (5.21)$$

onde

$$R_{-k} = R_k^*, \text{ e}$$

$$R_k(x_0, \cdots, x_N) = \frac{1}{N+1} \sum_{j=0}^{N-k} x_j^* x_{k+j}; \quad 0 \leq k \leq N, \quad (5.22)$$

que é chamado de autocovariância da série temporal $\{x_n\}$. x_j^* representa o complexo conjugado de x_j .

5.4. RELAÇÃO ENTRE O MME E O ESTIMADOR AUTOREGRESSIVO

A transformada inversa de (5.21) é

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} P(\omega) e^{-i\omega k} d\omega = R_k, \quad -N \leq k \leq N \quad (5.23)$$

onde $\omega_N = \pi$ é a frequência de Nyquist. As três últimas equações são matematicamente exatas, para $N \in \mathbb{N}$ finito e $x_N = x_0$, ou seja uma série periódica. Mas nem sempre todos os R_k são conhecidos, os dados $D \equiv \{R'_{-m}, \dots, R'_m\}$, embora exatos, são somente um subconjunto onde $m < N$. O problema dos estimadores espectrais é estimar $P(\omega)$ a partir deste conjunto incompleto de informação. A TF faz igual a zero os valores desconhecidos, introduzindo informação arbitrária.

Dois espectros são indistinguíveis se ambos são solução da equação homogênea

$$\int_{-\pi}^{\pi} [P(\omega) - P'(\omega)] e^{-i\omega k} d\omega = 0, \quad |k| \leq m. \quad (5.24)$$

Considerando a subclasse \mathfrak{C} de possíveis respostas, que serão compatíveis com os dados conhecidos D , o espectro de potência estimado por qualquer elemento de \mathfrak{C} será da forma

$$\tilde{P}(\omega) = \sum_{k=-m}^m R'_k e^{i\omega k} + \sum_{k=m+1}^N \left(\tilde{R}_k e^{i\omega k} + \tilde{R}_{-k} e^{-i\omega k} \right), \quad (5.25)$$

onde os \tilde{R}_k ($m < k \leq N$) podem ser escolhidos arbitrariamente, mas cumprindo a condição $\tilde{P}(\omega) > 0$, que todo espectro de potência deve satisfazer. Os \tilde{R}_k representam a extrapolação da autocovariância para todos os deslocamentos ($-N \leq k \leq N$).

O problema da estimação espectral é justamente a determinação do espectro de potência, $P(\omega)$, usando as autocovariâncias, R_k , equação (5.22). Os valores das autocovariâncias

5.4. RELAÇÃO ENTRE O MME E O ESTIMADOR AUTOREGRESSIVO

conhecidas, $D = \{R'_{-m}, \dots, R'_0, \dots, R'_m\}$, representam os vínculos do problema.

Matematicamente, a aplicação do MME à estimação espectral, será delineada por

$$\min\{H\} = \min \left\{ - \int dx_0 \cdots \int dx_N p(x_0, \dots, x_N) \ln p(x_0, \dots, x_N) \right\} \quad (5.26)$$

sujeita aos vínculos impostos pelos dados

$$R'_k = \int dx_0 \cdots \int dx_N p(x_0, \dots, x_N) R_k(x_0, \dots, x_N), \quad -m \leq k \leq m. \quad (5.27)$$

e pela normalização da dp

$$\int dx_0 \cdots \int dx_N p(x_0, \dots, x_N) = 1. \quad (5.28)$$

O lagrangeano do problema de minimização (5.26)-(5.28) será, [134],

$$L(p, \lambda) = \int dx_0 \cdots \int dx_N \left[-p \ln p - \sum_{k=-m}^m \lambda_k R_k - \mu p \right] + \sum_{k=-m}^m \lambda_k R'_k + \mu, \quad (5.29)$$

onde $\lambda \equiv (\lambda_{-m}, \dots, \lambda_m)$ e μ são os multiplicadores de Lagrange.

Este é um problema de cálculo de variações cujo extremo deve satisfazer a equação



5.4. RELAÇÃO ENTRE O MME E O ESTIMADOR AUTOREGRESSIVO

extremal, [135],

$$\frac{\delta L}{\delta p} = 0. \quad (5.30)$$

A equação (5.30) conduz a condição de extremo

$$-\ln p - 1 - \sum_{k=-m}^m \lambda_k R_k = 0, \quad (5.31)$$

de onde obtém-se a dp

$$p(x_0, \dots, x_N) \propto \exp \left[- \sum_{k=-m}^m \lambda_k R_k \right] \quad (5.32)$$

O fator $\sum \lambda_k R_k$ pode ser escrito como sendo, [100],

$$\sum_{i,j=0}^N \Lambda_{ij} x_i^* x_j = x^\dagger \Lambda x, \quad (5.33)$$

onde

x é o vetor coluna (x_0, \dots, x_N) ,

x^\dagger é o conjugado hermitiano do vetor x , e

Λ é uma matriz de Toeplitz, [114, Apêndice A], de componentes

5.4. RELAÇÃO ENTRE O MME E O ESTIMADOR AUTOREGRESSIVO

$$\Lambda_{ij} = \begin{cases} \lambda_{j-i}, & |j-i| \leq m \\ 0, & |j-i| > m \end{cases} \quad (5.34)$$

A dp determinado pelo MME será então

$$p(x_0, \dots, x_N) \propto \exp \left[-x^\dagger \Lambda x \right] \quad (5.35)$$

que é uma distribuição gaussiana multivariante. Este resultado é comparável à lei dos grandes números em estatística.

O problema representado pela relação (5.26) foi formulado e resolvido por Gibbs, [136], definindo a função de partição

$$Z(\lambda_{-m}, \dots, \lambda_m) = \int dx_0 \cdots \int dx_N \exp \left[-x^\dagger \lambda x \right] \quad (5.36)$$

A aplicação de uma transformação similar, [137, página 128], tal que $\Delta = S^{-1} \Lambda S$ seja uma matriz diagonal, é então,

$$Z = S^{-1} Z S = \int dx_0 \cdots \int dx_N \exp \left[- (S^{-1} x S)^\dagger \Delta (S^{-1} x S) \right]. \quad (5.37)$$

Fazendo a mudança de variável $y = S^{-1} x S$, a função de partição será

5.4. RELAÇÃO ENTRE O MME E O ESTIMADOR AUTOREGRESSIVO

$$Z \propto \int dy \exp \left[- \sum_{j=0}^N l_j y_j^2 \right] = \left(\frac{\sqrt{\pi}}{2} \right)^N \left[\prod_{j=0}^N l_j \right]^{-1/2}, \quad (5.38)$$

onde

l_j , $0 \leq j \leq N$, são os autovalores da matriz Λ .

Com isso, finalmente, obtém-se

$$\ln Z = -\frac{1}{2} \sum_{j=0}^N \ln l_j + \text{constantes}. \quad (5.39)$$

Definindo o polinômio

$$g(z) = \sum_{k=-m}^m \lambda_k z^k \quad (5.40)$$

e usando a fatorização de Wiener-Hopf, [138], para $N \gg m$ os autovalores são aproximadamente

$$l_j = g(z_j), \quad 0 \leq j \leq N \quad (5.41)$$

onde

os z_j são as raízes da equação $z^{N+1} = 0$, ou seja,

5.4. RELAÇÃO ENTRE O MME E O ESTIMADOR AUTOREGRESSIVO

$$z_j = \exp [2\pi i j / (N + 1)]. \quad (5.42)$$

No limite $N \rightarrow +\infty$ a soma em $\ln Z$ decai numa integral sobre o círculo unitário no plano z

$$\ln Z(\lambda) \rightarrow -\frac{1}{2\pi} \oint \ln g(z) dz = -\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \ln g(e^{i\theta}) d\theta. \quad (5.43)$$

Como $R'_k = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \lambda_k}$, então

$$R_k = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{e^{ik\theta}}{g(e^{i\theta})} d\theta; \quad -m \leq k \leq m. \quad (5.44)$$

Esta relação pode ser estendida fora do limite $-m \leq k \leq m$ para outros valores k , $|k| > m$, que são os valores estimados pelo MME da extrapolação das autocovariâncias \tilde{R}_k . Assim tem-se as autocovariâncias

$$R_k'' = \begin{cases} R'_k, & -m \leq k \leq m \\ \tilde{R}_k, & |m| > k \end{cases} \quad (5.45)$$

O espectro de potência estimado pelo MME, equação (5.21), será

5.4. RELAÇÃO ENTRE O MME E O ESTIMADOR AUTOREGRESSIVO

$$\tilde{P}_{MME}(f) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} R_k \exp(+i2\pi fk), \quad |f| \leq \frac{1}{2}, \quad (5.46)$$

onde

$$\omega = 2\pi f.$$

Comparando a última equação com a equação (5.44), observa-se que elas são a TF direta e inversa, com o que $P(f) = 1/g$, e o espectro estimado usando o MME é, em termos dos multiplicadores de Lagrange,

$$\tilde{P}_{MME}(f) = \frac{1}{\sum_{k=-m}^m \lambda_k e^{-i2\pi fk}}, \quad |f| \leq \frac{1}{2}. \quad (5.47)$$

Sendo que $R_{-k} = R_k^*$ não todos os multiplicadores de Lagrange, λ_k , são independentes, eles também satisfazem a relação

$$\lambda_{-k} = \lambda_k^*. \quad (5.48)$$

Impondo a condição que $\tilde{P}_{MME}(f)$, equação (5.47), seja positivo para $|f| \leq \frac{1}{2}$ e integrável, é possível expressar $\tilde{P}_{MME}(f)$, teorema de Fejér-Riesz, [114, 139, 140], como

$$\tilde{P}_{MME}(f) = \frac{1}{A_m(f)A_m^*(\frac{1}{f^*})} \quad (5.49)$$

5.4. RELAÇÃO ENTRE O MME E O ESTIMADOR AUTOREGRESSIVO

onde

$$A_m(f) = \sum_{k=0}^m \alpha_k \exp(-i2\pi f k) \quad (5.50)$$

$$A_m^*\left(\frac{1}{f^*}\right) = \sum_{k=0}^m \alpha_k^* \exp(i2\pi f k) \quad (5.51)$$

$$\lambda_k = \sum_{n=0}^{m-k} \alpha_n \alpha_{n+k}^* \quad (5.52)$$

$A_m^{-1}(f)$ é escolhido sendo analítico no semiplano superior do plano complexo, $A_m(f)$ é escolhido com todos seus zeros dentro do círculo unitário no plano complexo, e o segundo polinômio, $A_m^*\left(\frac{1}{f^*}\right)$, é escolhido com todos seus zeros fora do círculo unitário.

Finalmente, a densidade do espectro de potência estimado pelo MME é

$$\tilde{P}_{MME}(f) = \frac{1}{\left| \sum_{k=0}^m \alpha_k \exp(-i2\pi f k) \right|^2} \quad (5.53)$$

Como é possível observar as estimativas para o espectro de potência feitas pelo estimador AR, equação (5.6), e pelo MME, equação (5.53), são iguais pelo que afirma-se que o MME e a estimação por AR são iguais, quando $M = m$. Uma dedução mais formal foi feita por Van den Bos, [141].

5.5 Programa do MME

Do ponto de vista matemático o MME é um problema de programação não linear, problema de otimização não linear multidimensional, que deve ser resolvido por métodos numéricos. O problema pode ser delineado como sendo

$$\min_{x \in \mathbb{R}^n} f(x) \quad (5.54)$$

sujeito as restrições

$$\begin{aligned} g_j(x) &\leq 0, \quad j = 1, 2, \dots, m_i \\ g_j(x) &= 0, \quad j = m_i + 1, \dots, m. \\ x_l &\leq x \leq x_u \end{aligned} \quad (5.55)$$

onde

$f, g \in C^2(\mathbb{R}^n)$, isto é, continuamente diferenciáveis, e

$x_l, x_u \in \mathbb{R}^n$. são os limites que variável x pode tomar.

Um método numérico que aborda este tipo de problema é o Método da Programação Quadrática Seqüencial (MPQS), [142, 143], que usa uma formulação iterativa resolvendo subproblemas de programação quadrática obtida do problema inicial pela utilização de uma aproximação da lagrangeana e pela linearização das restrições. Com isto o problema (5.54) é substituído pelo problema de programação quadrática na variável d

$$\min_{d \in \mathbb{R}^n} \frac{1}{2} d^T B_k d + \nabla f(x_k)^T d \quad (5.56)$$

sujeito a

$$\begin{aligned} \nabla g_j(x_k)^T d + g_j(x_k) &\leq 0, \text{ para } j = 1, \dots, m_i \\ \nabla g_j(x_k)^T d + g_j(x_k) &= 0, \text{ para } j = m_i + 1, \dots, m \\ x_l - x_k &\leq d \leq x_u - x_k \end{aligned} \quad (5.57)$$

onde

B_k é uma aproximação definida positiva do Hessiano de f ,

x_k é o vetor com a solução parcial na iteração atual, k ,

d^T é a matriz transposta da matriz d .

Se d_k é a solução do subproblema, então o valor da solução para a seguinte iteração é atualizado pela equação

$$x_{k+1} = x_k + \lambda d_k, \lambda \in (0, 1] \quad (5.58)$$

onde λ é escolhido usando procura linear de forma que uma “função mérito”, a função lagrangeana aumentada, seja mínima.

A rotina de minimização usada baseia-se na rotina *NLPQL* desenvolvida por Schittkowski, [144], disponível nas bibliotecas de programas IMSL da Visual Numerics, Inc.

5.6 Exemplo Prático da Utilização do Estimador AR

Nesta seção será apresentada um exemplo numérico da superioridade do estimador AR sobre a Transformada de Fourier (TF) na obtenção do espectro de potência de um FID. Um sinal será construído numericamente pela avaliação de uma função analítica e a adição de ruído branco. Este sinal será processado usando a TF e o estimador AR.

A função analítica do sinal real, S considerada é

$$S(t) = \exp\left(-2\frac{t^2}{t_w^2}\right) \text{sen}(\omega_0 t) \quad (5.59)$$

onde

$$0 \leq t \leq t_{max}.$$

t_w é o valor da meia largura da gaussiana.

ω_0 é a frequência de batimento, que permite “ver” toda a linha.

O espectro de potência analítico da função definida em (5.59) é

$$P(\omega) = |X_{\mathcal{F}}(\omega)|^2 = \frac{t_w}{4\pi} \exp\left\{-2\frac{(\omega - \omega_0)^2}{(2/\pi t_w)^2}\right\} \quad (5.60)$$

onde

$\omega = 2\pi\nu$ e a frequência angular.

O sinal que aparece na figura (5-3), em linha cheia preta é a função (5.59), e em

5.6. EXEMPLO PRÁTICO DA UTILIZAÇÃO DO ESTIMADOR AR

Parâmetro	Valor usado na simulação	Valores estimados no espectro		Erro relativo	
		FT	Estimador AR	FT	Estimador AR
t_w	64,00000	13,200	102,3175	0,79375	0,59876
ω_0	0,31496	0,303	0,3047	0,037910	0,03258
σ	0,30000	–	–	–	–

Tabela 5.1: Valores dos parâmetros usados na simulação e os obtidos nos espectros da figura (5-4).

linha pontilhada vermelha é o sinal simulado pela adição de ruído no sinal real. Valores dos parâmetros usados na construção do sinal são apresentados na tabela (5.1). Foi considerado o sinal tendo 128 pontos de 0 s até 127 s, o ruído adicionado teve distribuição gaussiana com valor médio 0 e variância σ^2 . Nenhum outro processamento adicional, alisamento ou filtro, foi usado posteriormente no sinal simulado.

Os espectros obtidos aparecem na figura (5-4). A linha cheia, preta, representa o sinal real, a linha vermelha tracejada, é o espectro de potência obtido usando a TF e a linha azul pontilhada é o espectro de potência usando o estimador AR.

É de ressaltar a ausência perda de resolução no espectro de potência obtido pelo estimador AR ainda que o ruído seja alto, $S/R = 3,3$, e o pequeno efeito do ruído na linha base, o que não acontece no caso do espectro obtido pela FT.

Os picos à direita da linha principal no espectro de potência do estimador AR da figura (5-4), situados aproximadamente nas frequências 0,31 Hz e 0,45 Hz, são devidas ao ruído somado ao sinal real não ser randômico e sim pseudo-randômico. A aplicação do estimador AR ao ruído reproduz estes picos nas mesmas posições.

5.6. EXEMPLO PRÁTICO DA UTILIZAÇÃO DO ESTIMADOR AR

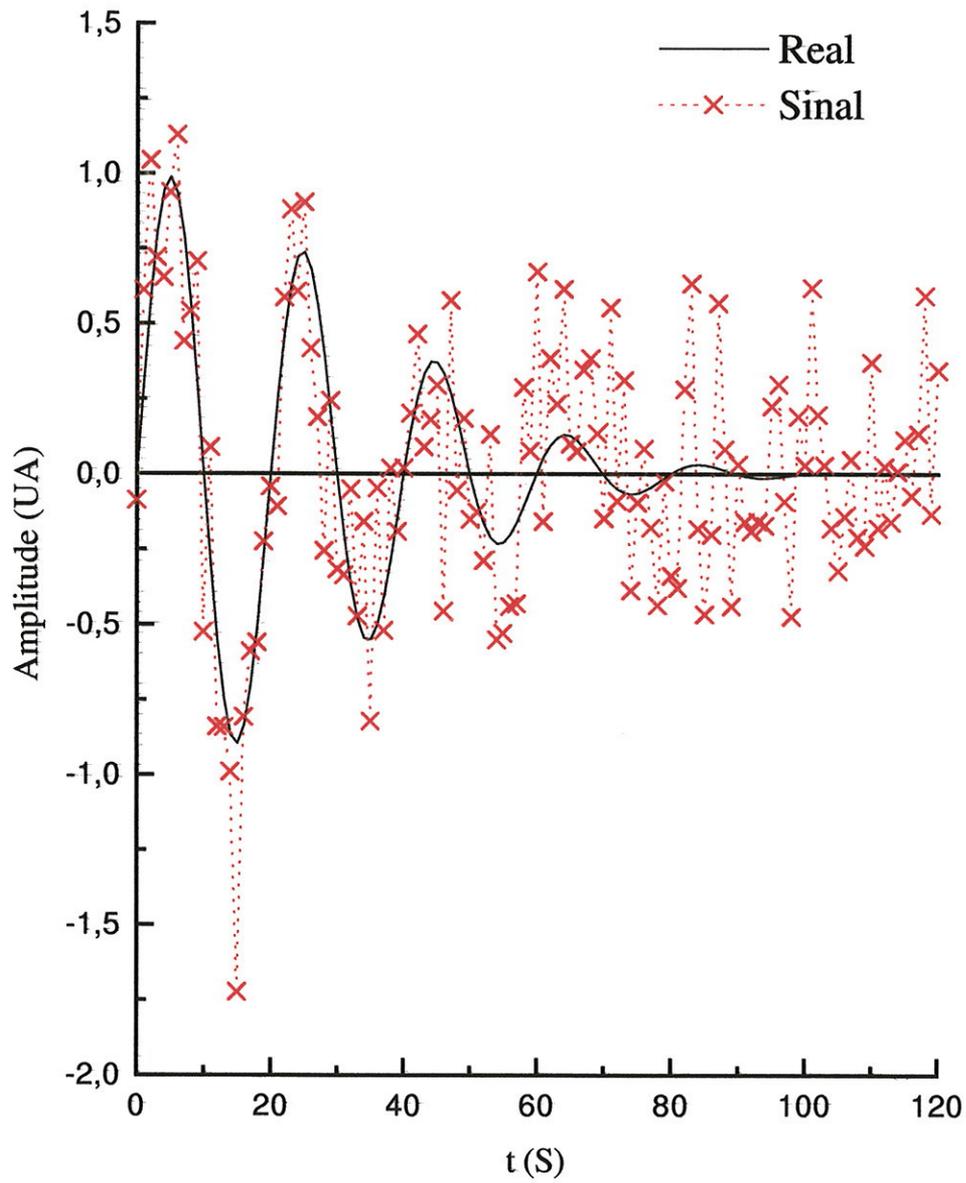


Figura 5-3: Sinal real, em preto e linha cheia, e simulado, em vermelho e linha pontilhada. As marcas, \times , representam os pontos do sinal simulado. $S/R = 3,3$

5.6. EXEMPLO PRÁTICO DA UTILIZAÇÃO DO ESTIMADOR AR

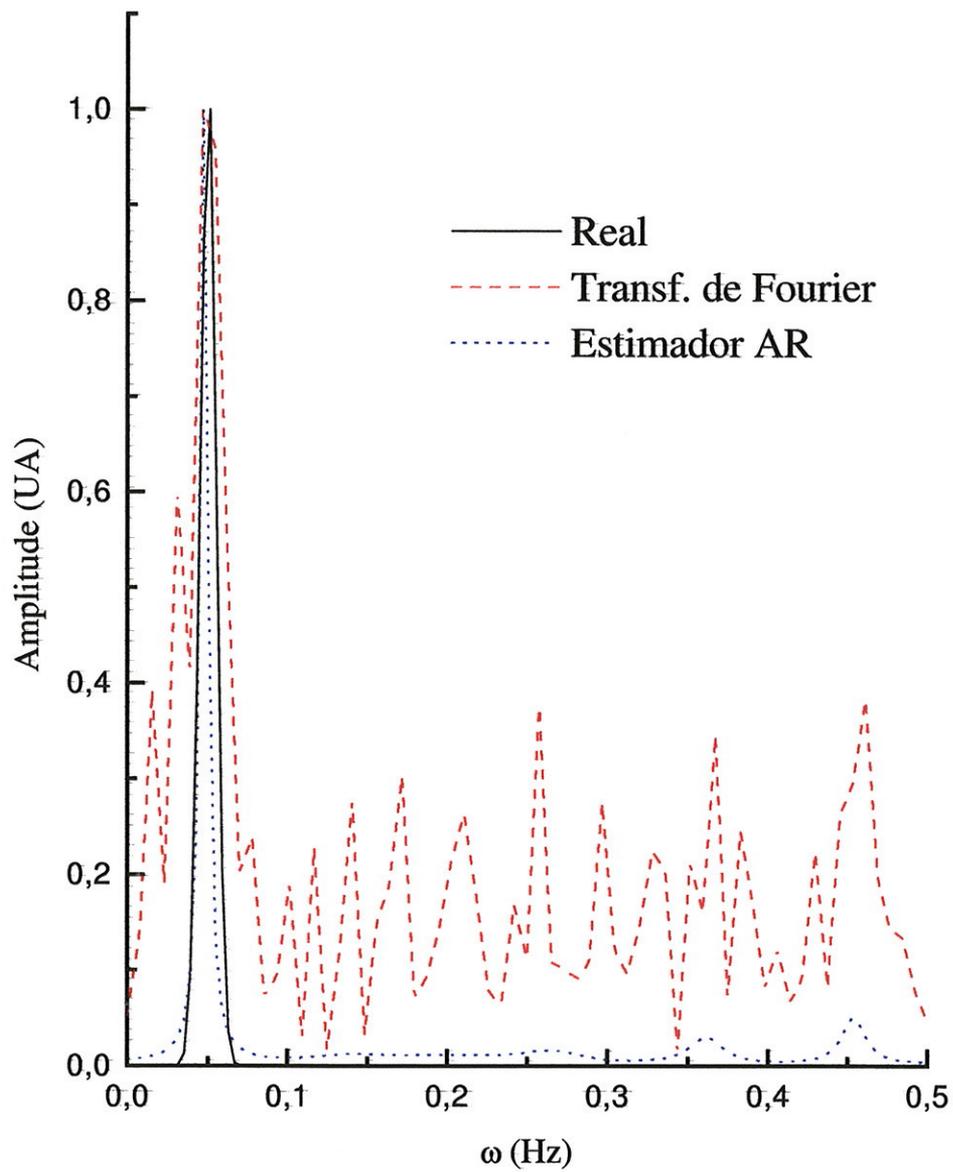


Figura 5-4: Em preto e linha cheia, o espectro analítico da função (5.60). Em vermelho e em linha tracejada, o espectro de potência usando a Transformada de Fourier. Em linha azul pontilhada, espectro de potência usando o estimador AR. Nenhum tipo de alisamento ou filtro foi usado na obtenção dos espectros.

Capítulo 6

VALOR DO PARÂMETRO DE ASSIMETRIA DA ARSENOLOTA

6.1 Introdução

Como foi mencionado no parágrafo 2.2.3, um núcleo com spin $\frac{3}{2}$ tem somente uma linha de ressonância quadrupolar, dada pela equação (2.23), que depende de dois parâmetros: a constante de acoplamento quadrupolar, e^2qQ/h , e o parâmetro de assimetria, η . E assim as componentes principais do tensor GCE não podem ser obtidas diretamente do espectro quadrupolar. Outras técnicas têm sido usadas para a determinação de η , e usando a equação (2.23), as componentes do tensor GCE; dentro delas tem-se a RQN com campo magnético externo, em monocristais [1, 145]; ou em pó [146, 147] ou RMN em campo alto, [148].

Todos estes métodos tem muitos problemas como por exemplo a RQN com campo externo é laboriosa, o espectro obtido por esta técnica é totalmente inhomogêneo e, desde que as linhas da RQN pura podem ser de 100 kHz ou mais, campos altos são requeridos para obter valores precisos de η , o que causa problemas associados à largura da linha e perda de sensibilidade. Na RMN a iteração quadrupolar é tratada como perturbação de segunda ordem

e o espectro da RMN de núcleos com constante de acoplamento quadrupolar grande se estende sobre muitos megahertz.

A utilização da espectroscopia de RQN em duas dimensões, introduzido por Harbinson, [45,46], permite a determinação do parâmetro de assimetria, η , do espectro de nutação¹. Este método é aplicado a amostras policristalinas e usa o fato de que a precessão dos spins quadrupolares depende da orientação relativa do tensor GCE e de η . Com isto o espectro bidimensional obtido numa direção tem o espectro da RQN da amostra e na outra direção um padrão de pó com três singularidades, cujas frequências podem ser usadas para obter η diretamente.

O pseudo-FID, isto é a amplitude do sinal induzido numa bobina solenoidal por uma amostra policristalina, após um pulso de duração t_1 , vem dada pela equação (3.24), sendo esta

$$S(t_1) \propto \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta R(\theta, \phi) \operatorname{sen} \left\{ \frac{\omega_N t_1}{2\sqrt{3}a} R(\theta, \phi) \right\} \operatorname{sen} \theta \quad (6.1)$$

e o espectro de nutação é dado pela equação (3.25)

$$S(\omega_1) \propto \int_0^{+\infty} dt_1 e^{-i\omega_1 t_1} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta R(\theta, \phi) \operatorname{sen} \left\{ \frac{\omega_N t_1}{2\sqrt{3}a} R(\theta, \phi) \right\} \operatorname{sen} \theta, \quad (6.2)$$

onde

$$R(\theta, \phi) = \sqrt{4\eta^2 \cos^2 \theta + (9 + \eta^2 + 6\eta \cos(2\phi)) \operatorname{sen}^2 \theta}$$

$$a = \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}$$

¹O espectro bidimensional, vide parágrafo 3.3

A frequência de nutação é

$$\nu_N = \frac{1}{2\pi} \frac{\omega_N R(\theta, \phi)}{2\sqrt{3}a} \quad (6.3)$$

de onde três frequências de nutação características podem ser distinguidas.

A frequência das singularidades pode ser obtida diferenciando a função sub-integral da equação (6.2) nas variáveis θ e ϕ e igualando a zero. Eles correspondem às orientações cristalinas $(\theta = 0)$, $(\theta = \pi/2, \phi = \pi/2)$ e $(\theta = \pi/2, \phi = 0)$, [46].

Para $\theta = 0$:

$$\nu_1 = \frac{1}{2\pi} \frac{\eta\omega_N}{\sqrt{3} \left(1 + \frac{1}{3}\eta^2\right)^{1/2}}. \quad (6.4)$$

Para $\theta = \frac{\pi}{2}, \phi = \frac{\pi}{2}$:

$$\nu_2 = \frac{1}{2\pi} \frac{(3 - \eta)\omega_N}{2\sqrt{3} \left(1 + \frac{1}{3}\eta^2\right)^{1/2}}. \quad (6.5)$$

Para $\theta = \frac{\pi}{2}, \phi = 0$:

$$\nu_3 = \frac{1}{2\pi} \frac{(3 + \eta)\omega_N}{2\sqrt{3} \left(1 + \frac{1}{3}\eta^2\right)^{1/2}}. \quad (6.6)$$

O valor do parâmetro de assimetria, η , pode ser obtido por eliminação direta das equações anteriores. A singularidade ν_1 tem baixa frequência e intensidade, fazendo com que seja difícil a localização da mesma no espectro de nutação, por isso o valor de η é calculado usando as outras duas singularidades:

$$\eta = \frac{3(\nu_3 - \nu_2)}{\nu_3 + \nu_2} \quad (6.7)$$

Para a determinação destas singularidades no espectro de nutação, Harbinson e colaboradores, [45], usaram a TF. Devido à impossibilidade de se obter oscilações suficientes, como será mostrado experimentalmente no parágrafo (6.2), o espectro de nutação obtido com a TF apresenta vários problemas dificultando a localização das singularidades ν_1 , ν_2 e ν_3 .

Quando se tem simetria axial, $\eta = 0$, o pseudo-FID, equação (6.1), será

$$S(t_1) \propto \int_0^\pi d\theta \operatorname{sen} \left\{ \frac{\sqrt{3}\omega_N t_1}{2} \operatorname{sen} \theta \right\} \operatorname{sen}^2 \theta, \quad (6.8)$$

destacando-se o termo $\operatorname{sen}(x \operatorname{sen} \theta)$, que pode ser expandido como uma série de funções de Bessel de primeiro grau, [149],

$$\operatorname{sen}(x \operatorname{sen} \theta) = 2 \sum_{k=0}^{+\infty} J_{2k+1}(x) \operatorname{sen} [(2k+1)\theta]. \quad (6.9)$$

Com esta expansão é possível usar a Transformada de Hankel (TH), definida como, [149],

6.2. VALOR DO PARÂMETRO DE ASSIMETRIA DA ARSENOBITA

$$S_{\mathcal{H}}(\omega) = \int_0^{+\infty} t_1 J_1(\omega t_1) S(t_1) dt_1, \quad (6.10)$$

que foi sugerido por Robert e colaboradores, [47]. A TH apresenta os mesmos problemas que a TF, o limitado número de pontos, sendo que a integral de transformação é desde 0 até $+\infty$. Outro problema desta transformação é que para valores de ω pequenos o valor da função $J_1(\omega t_1)$ é muito pequeno. Além do mais, a TH apresenta muitas oscilações, como aparece em [47, fig. 1].

Neste trabalho será usado o estimador AR, descrito no parágrafo 5.2, para obter o espectro de nutação do pFID no lugar da TF, usado por Harbinson, [45], ou a Transformada de Hankel, usado por Robert, [47], por apresentar melhor desempenho.

A figura (6-1) apresenta o espectro de nutação para vários valores do parâmetro η , mostrando-se as frequências das singularidades ν_1 , ν_2 e ν_3 . Os pseudo-FIDs, primeira coluna da figura, foram obtidos por integração numérica da equação (6.1). Os espectros de nutação apresentados foram calculados usando o estimador AR, coluna do meio, e TF, coluna da direita. A comparação entre os espectros de nutação obtidos pelo estimador AR e pela TF mostram-se comparáveis em resolução, porém, numa situação experimental não é possível obter-se tantas oscilações no pseudo-FID como aparece na figura (6-1). A figura (6.2) apresenta o pseudo-FID experimental do arsênio em arsenolita, que é um caso típico.

6.2 Valor do Parâmetro de Assimetria da Arsenolita

A arsenolita, óxido de arsênio, cuja fórmula química é As_2O_3 cristaliza-se com características similares à estrutura do diamante, estrutura cúbica de face centrada (c.f.c.). A célula unitária contém 8 moléculas de As_4O_6 , [150, página 17]. Na figura (6-2) é apresentado um esquema da molécula deste composto. A rede da arsenolita obtém-se colocando-se o centro de gravidade da

6.2. VALOR DO PARÂMETRO DE ASSIMETRIA DA ARSENOLITA

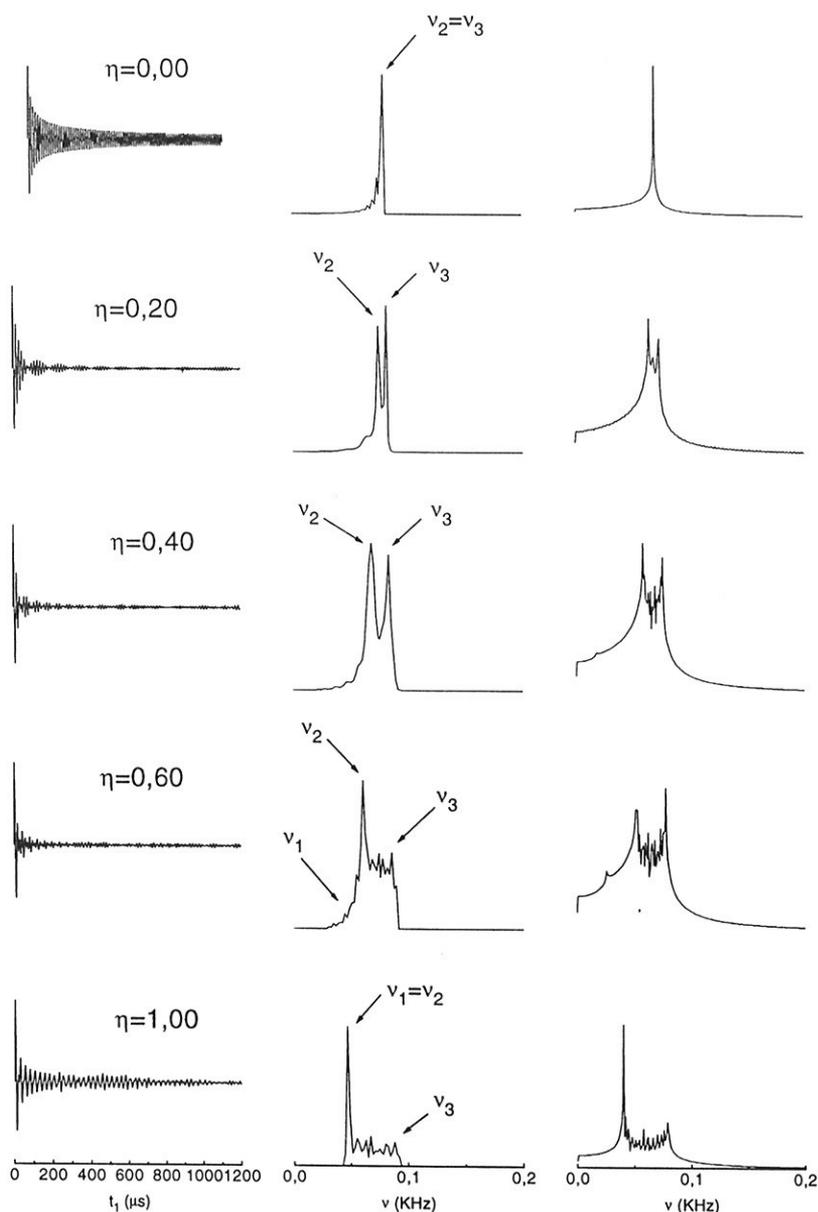


Figura 6-1: Espectros de nutação para diversos valores do parâmetro de assimetria, η , obtidos por integração numérica da equação (6.1) e posterior estimação do espectro usando o estimador AR, coluna do meio, e a TF, coluna da direita. Na primeira coluna, à esquerda, aparecem os pseudo-FIDs correspondentes. Os pFIDs não correspondem a uma situação real, vide texto.

6.2. VALOR DO PARÂMETRO DE ASSIMETRIA DA ARSENOLITA

molécula de As_4O_6 no lugar do átomo de carbono na rede do diamante, com constante de rede $a = 11,0745 \text{ \AA}$, [151].

O elemento de prova usado neste trabalho é o núcleo do Arsênio. O núcleo do isótopo de arsênio, ^{75}As , cuja abundância relativa é de 100%, momento de quadrupolo $Q = 0,3 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$, spin nuclear $I = \frac{3}{2}$ e frequência de RQN na temperatura ambiente, 300 K , de $116,222 \text{ MHz}$, [34,152].

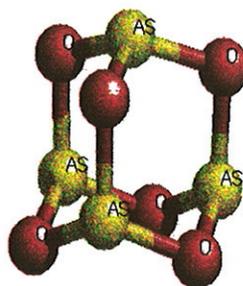
Amostra comercial de óxido de arsênio da *E. Merck Company USA* com 99.99% de pureza, sem posterior tratamento foi utilizada para determinar o valor de η . O interesse pela arsenolita deve-se a que ela apresenta uma relativamente alta sensibilidade, o que a faz interessante para se utilizar em estudos de imagens usando a RQN. Esta substância foi bastante estudada neste laboratório, [23,34].

Os resultados experimentais foram obtidos pela variação da duração do pulso, t_1 , entre $2 \mu\text{s}$ e $100 \mu\text{s}$, em 50 passos. Para cada pulso o sinal de FID é digitalizado, e usando a FFT o espectro de potência correspondente é obtido. A intensidade máxima deste espectro representa um ponto no gráfico do pseudo-FID. O pseudo-FID obtido para o caso da arsenolita está representado no gráfico (6-3).

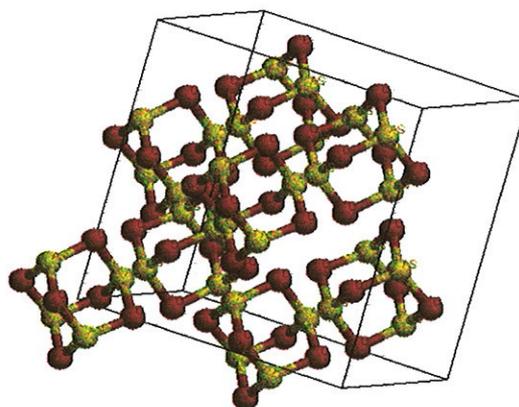
Com o uso do estimador AR obtém-se o espectro de nutação do pseudo-FID da arsenolita. Na figura (6-3), é apresentado o pseudo-FID experimental da amostra, e na figura (6-4) os respectivos espectros de nutação, calculados usando a transformada de Fourier, linha tracejada vermelha, e o estimador AR, linha cheia preta. A partir do espectro de nutação apresentado na figura (6-4), o valor do parâmetro de assimetria η é computado, sendo este igual a zero, pois no espectro de nutação existe somente uma linha. Os espectros de nutação da figura (6-4) correspondem ao primeiro caso do gráfico (6-1). A medida de η aqui obtida para esta amostra está de acordo com o valor apresentado na literatura, [153].

Como era de se esperar o espectro de nutação calculado pelo estimador AR é melhor que o obtido usando a TF. Os dois picos à direita do pico principal no espectro de

6.2. VALOR DO PARÂMETRO DE ASSIMETRIA DA ARSENOLITA



a)



b)

Figura 6-2: a) Diagrama da molécula de arsenolita, As_4O_6 . b) Célula unitária do óxido de arsênio com oito das moléculas representadas em a). Os átomos de arsênio representados em amarelo e os de oxigênio em vermelho.

6.2. VALOR DO PARÂMETRO DE ASSIMETRIA DA ARSENOBITA

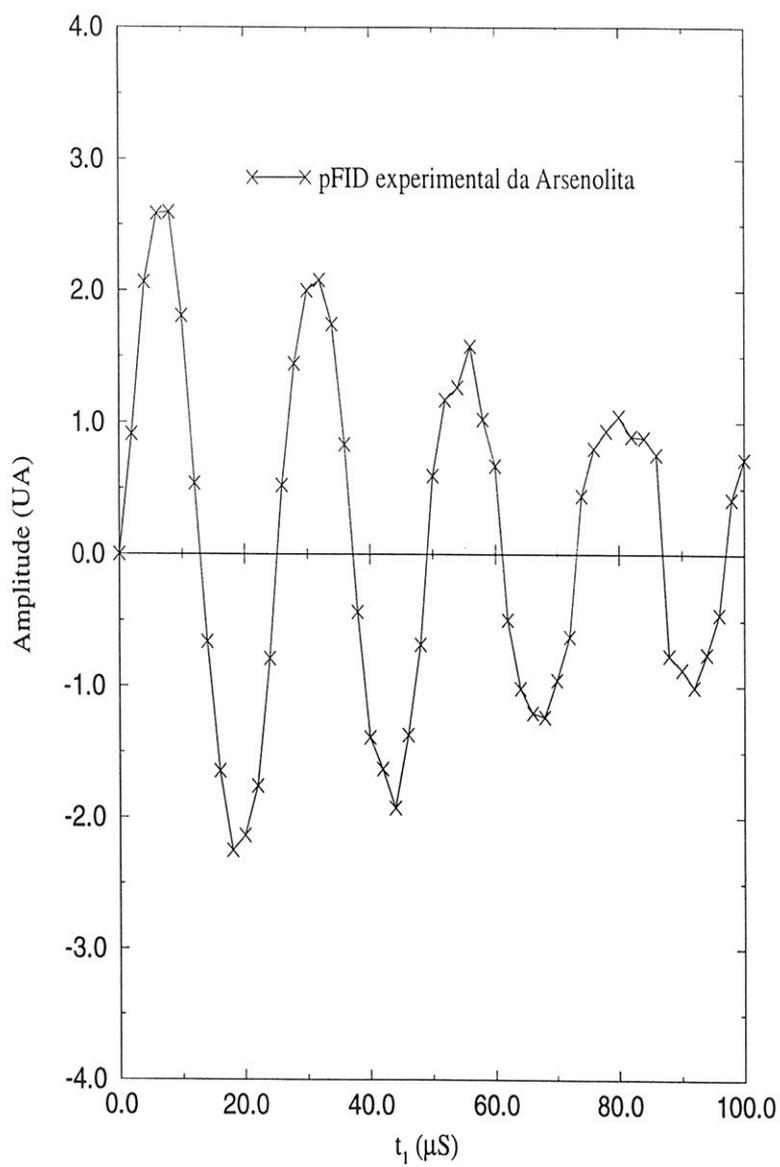


Figura 6-3: pseudo-FID da arsenolita comercial

6.2. VALOR DO PARÂMETRO DE ASSIMETRIA DA ARSENOLITA

nutação da figura (6-4), calculado pelo estimador AR, aproximadamente em 0,12 *MHz* e 0,21 *MHz* são devidas ao ruído experimental como foi salientado no parágrafo (5.6). Elas também aparecem, mais nitidamente, no espectro de nutação calculado usando a transformada de Fourier.

6.2. VALOR DO PARÂMETRO DE ASSIMETRIA DA ARSENOLITA

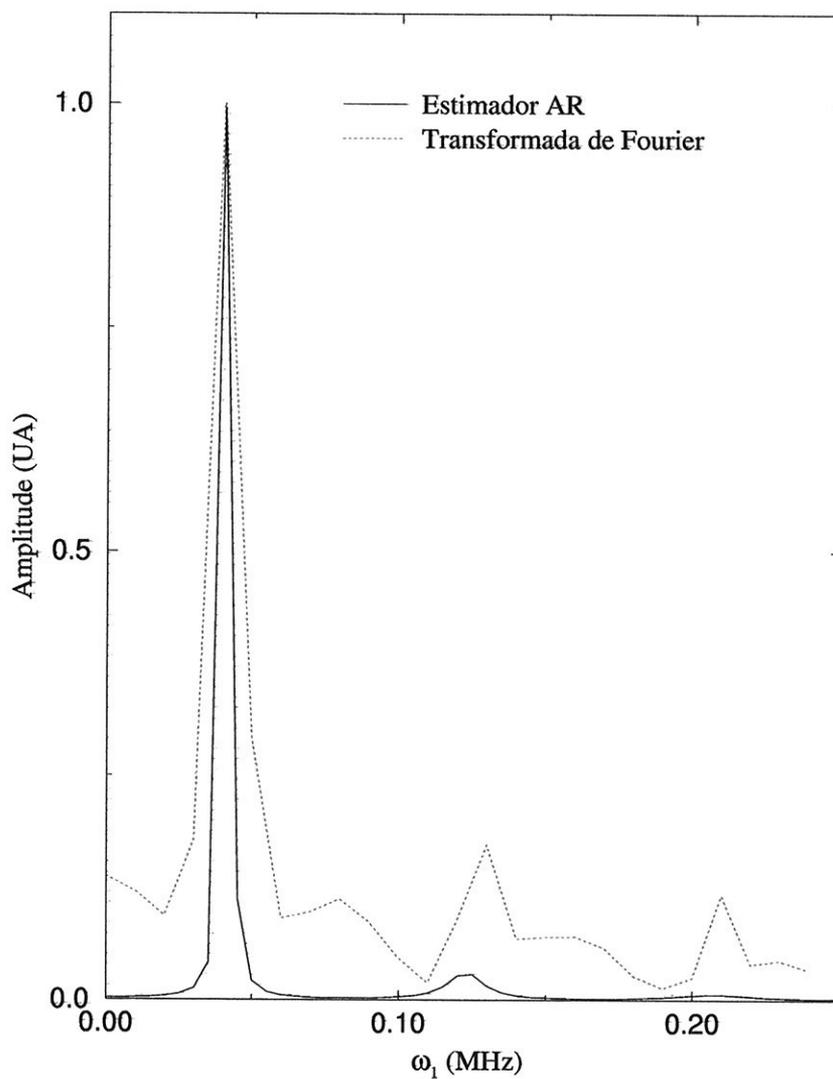


Figura 6-4: Espectros de modulação calculados pelo estimador AR, linha cheia preta, Transformada de Fourier, linha tracejada vermelha.

Capítulo 7

UM NOVO MÉTODO EXPERIMENTAL PARA DETERMINAR O TENSOR GRADIENTE DO CAMPO ELÉTRICO

7.1 Introdução

O GCE é um tensor cujos componentes, num sistema de coordenadas do laboratório xyz , são,

$$(\vec{\nabla} \vec{E})_{\alpha\beta} = \frac{\partial}{\partial \alpha} E_{\beta}, \quad \alpha, \beta = x, y, z; \quad (7.1)$$

como o tensor GCE é um tensor simétrico, pela teoria de matrizes, existe um sistema de coordenadas XYZ , chamado de sistema de eixos principais, no qual o tensor GCE é diagonal. Neste sistema o tensor GCE pode ser escrito como (vide equação (2.7))

$$\overleftrightarrow{\nabla E} = \begin{pmatrix} V_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & V_{YY} & 0 \\ 0 & 0 & V_{ZZ} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}eq(\eta - 1) & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}eq(\eta + 1) & 0 \\ 0 & 0 & eq \end{pmatrix} \quad (7.2)$$

Se no sistema de eixos principais o eixo z , do sistema de laboratório, tem ângulos azimutal ϕ e polar θ , então o sinal induzido numa bobina solenoidal paralela ao eixo z , após um tempo t_2 de um pulso de duração t_1 será, equação (3.21),

$$S(t_1, t_2) \propto R(\theta, \phi) \operatorname{sen} \left[\frac{\omega_1 t_1}{2\sqrt{3}a} R(\theta, \phi) \right] \operatorname{sen} \omega_0 t_2 \quad (7.3)$$

$$R(\theta, \phi) = [4\eta^2 + (9 - 3\eta^2) \operatorname{sen}^2 \theta + 6\eta(\operatorname{sen} \theta)^2 \cos 2\phi]^{1/2}$$

$$a = \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}$$

No caso de simetria axial, $\eta = 0$, esta equação fica independente do ângulo ϕ ,

$$S(t_1, t_2) \propto \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen}[\omega_N t_1 \operatorname{sen} \theta] \operatorname{sen} \omega_0 t_2, \quad (7.4)$$

onde $\omega_N = \frac{\omega_1 \sqrt{3}}{2}$ é a frequência de nutação; o ângulo $\omega_N t_1 \operatorname{sen} \theta$ pode ser interpretado como sendo o ângulo de nutação do spin sob a ação do campo magnético gerado durante o pulso. O sinal total da amostra será a integral desta expressão sobre a esfera unitária. Em amostras

monocristalinas os eixos principais têm uma orientação definida, com uma pequena variação em torno de θ . Seja esta distribuição $n(\theta)$, então o sinal total na bobina é dado pela integral

$$S(t_1, t_2) \propto Q(t_2) \text{sen}(\omega_0 t_2) \int_0^\pi n(\theta) \text{sen}^2 \theta \text{sen}[\omega_N t_1 \text{sen} \theta] d\theta \quad (7.5)$$

onde $Q(t_2)$ é introduzida devido à relaxação do sistema. Nesta última expressão as variáveis t_1 e t_2 estão em termos separados, pelo qual tomando a transformada de Fourier em t_2 , obtém-se

$$S(t_1, \omega_2) \propto Q_{\mathcal{F}}(\omega_2) \int_0^\pi n(\theta) \text{sen}^2 \theta \text{sen}[\omega_N t_1 \text{sen} \theta] d\theta. \quad (7.6)$$

Fixando o valor de ω_2 e mudando o valor da duração do pulso, chegamos à expressão

$$S(t_1) = S(t_1, \omega_2 = cte) \propto \int_0^\pi n(\theta) \text{sen}^2 \theta \text{sen}[\omega_N t_1 \text{sen} \theta] d\theta \quad (7.7)$$

a função $S(t_1)$ é o chamada pseudo-FID (*pFID*).

O problema de encontrar a distribuição de eixos principais, $n(\theta)$, foi resolvido pela utilização do Método da Máxima Entropia para o qual a equação (7.7) é escrita como sendo

$$S_i = \sum_{j=1}^N n_j D_{j,i}, \quad 1 \leq i \leq M \quad (7.8)$$

onde

$$n_j = n(\theta_j),$$

$$D_{j,i} = \text{sen}^2 \theta_j \text{sen}(\omega_N t_i \text{sen} \theta_j),$$

$$\theta_j = (\Delta\theta) \times j, \quad 1 \leq j \leq N \text{ e}$$

$$t_i = (\Delta t_1) \times i, \quad 1 \leq i \leq M;$$

O único termo desconhecido nesta equação é a frequência de nutação, ω_N , a qual pode ser determinada usando uma amostra policristalina. No caso da amostra policristalina a distribuição de eixos principais é uniforme e, portanto, o pseudo-FID pode ser escrito como:

$$S(t_1) \propto \int_0^\pi \text{sen}^2 \theta \text{sen}[\omega_N t_1 \text{sen} \theta] d\theta. \quad (7.9)$$

Ajustando esta equação a dados experimentais para pFID de uma amostra policristalina, ω_N pode ser determinado. Neste caso, é necessário ter cuidado para que as condições experimentais na obtenção do pFID das amostras poli- e mono-cristalinas sejam as mesmas. Para isso usai-se a mesma bobina para as duas amostras e a mesma potência de excitação, de maneira que

$$\omega_N = \frac{\sqrt{3}}{2} \omega_1 = \frac{\sqrt{3}}{2} \gamma H_1 \quad (\eta = 0) \quad (7.10)$$

onde γ é a razão giromagnética do núcleo ressonante.

A descrição anterior foi feita impondo a condição da existência de simetria axial, $\eta = 0$. No caso que $\eta \neq 0$ o sinal induzido seria

$$S(t_1) \propto \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi n(\theta, \phi) R(\theta, \phi) \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \left[\frac{\omega_N t_1}{3} R(\theta, \phi) \operatorname{sen} \theta \right] d\theta \quad (7.11)$$

onde

$n(\theta, \phi)$ é a distribuição de orientações do eixo principal do tensor GCE.

Em princípio, o Método da Máxima Entropia pode ser usado neste caso. A equação (7.8) seria rescrita como sendo

$$S_i = \sum_{j=1}^{N_j} \sum_{k=1}^{N_k} n_{(jk)} D_{(jk),i}; \quad i \leq i \leq M \quad (7.12)$$

onde

$$n_{(jk)} = n(\theta_j, \phi_k),$$

$$D_{(jk),i} = R(\theta_j, \phi_k) \operatorname{sen} [\omega_N t_i R(\theta_j, \phi_k) / 3] \operatorname{sen} \theta_j,$$

$$\theta_j = (\Delta\theta) \times j, \quad 1 \leq j \leq N_j$$

$$\phi_k = (\Delta\phi) \times k, \quad 1 \leq k \leq N_k$$

$$t_i = (\Delta t_1) \times i, \quad 1 \leq i \leq M.$$

O domínio de variação dos ângulos é mapeado com $N_j \times N_k$ pontos. No caso $N_j = N_k = 64$ dão 4096 pontos. Do ponto de vista computacional isto traz problemas pelo tamanho das matrizes envolvidas dificultando, o cálculo e/ou induzindo soluções locais.

	Centro (<i>rad</i>)	Meia Largura (<i>rad</i>)
Usados na simulação	0,95	0,2
Estimado por MME	0,91476	0,30193
Erro relativo	0,037	0,51

Tabela 7.1: Resultados usados e deconvoluídos na primeira simulação com uma linha gaussiana.

7.2 Simulações Numéricas

Para testar os programas de deconvolução que foram posteriormente usados com os dados experimentais foram feitas algumas simulações numéricas.

Pseudo-FIDs foram simulados pela integração numérica da equação (7.7) para uma distribuição gaussiana, a estes pseudo-FIDs foi adicionado ruído com distribuição gaussiana e desvio padrão igual a 10% de valor máximo para simular uma situação real. Como experimentalmente não é possível obter mais do que poucas oscilações, no gráfico do pseudo-FID, os dados foram simulados somente para uma oscilação.

Na figura (7-1), aparece o pseudo-FID simulado, linha cheia preta, como mencionado anteriormente, e o pseudo-FID reconstruído, em linha pontilhada vermelha, usando a distribuição de eixos principais deconvoluída pelo MME na equação (7.8). Os valores dos parâmetros usados na distribuição gaussiana nesta simulação aparecem na tabela (7.1). As barras de erro representam o valor do desvio padrão do ruído adicionado no pFID.

Na figura (7-2) apresenta-se a distribuição usada na simulação, em linha cheia, e a deconvoluída pelo MME, em linha pontilhada. A comparação quantitativa destas distribuições, a que se refere a tabela (7.1), foi feita fazendo um ajuste de curva paramétrico da distribuição deconvoluída a uma função gaussiana. Isto deve-se ao fato que na equação (7.7) o fator $\sin^2\theta \sin[\omega_N t_1 \sin\theta]$ é simétrico em torno de $\theta = \pi/2$, com o que na distribuição deconvoluída os valores entre 0 rad e $\pi/2 \text{ rad}$ são refletidos no intervalo de $\pi/2 \text{ rad}$ até $\pi \text{ rad}$. Com isto o intervalo do ajuste da curva considerado é entre 0 rad até $\pi/2 \text{ rad}$.

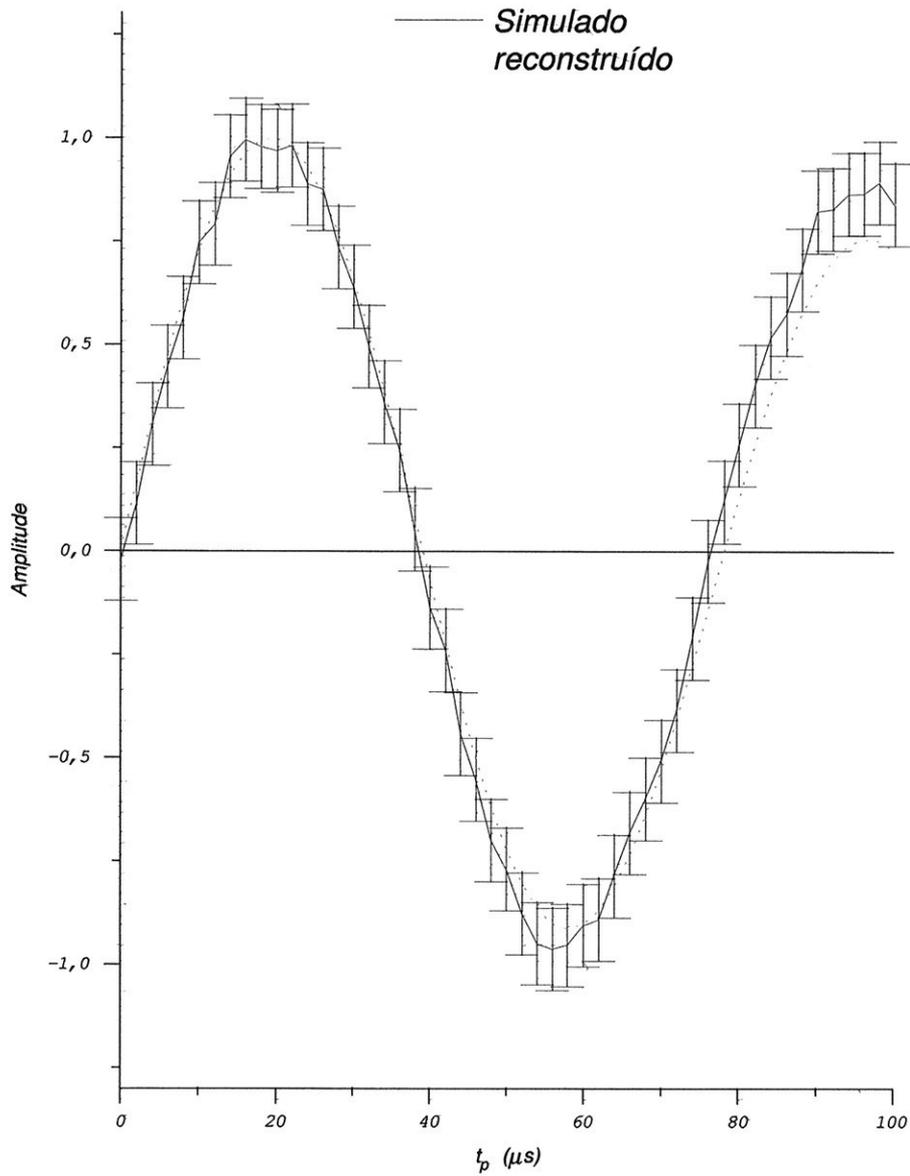


Figura 7-1: Comparação entre o pFID simulado, em linha cheia preta, e estimado pelo MME, em linha pontilhada vermelha, na primeira simulação, $\omega_N = 0,1$; $\sigma_{\text{ruído}} = 0,10$.

O erro no valor do centro do pico usado na simulação e o obtido da distribuição deconvoluída é de $0,03524 \text{ rad}$, e o erro relativo é $3,71\%$, o que corresponde a $2^\circ 1' 9''$. Porém o mesmo não acontece com o valor da meia largura da distribuição, pois, o erro neste parâmetro é de $0,101 \text{ rad}$, sendo o erro relativo igual a $51,0\%$.

Os valores obtidos dão uma idéia da aplicabilidade do método. O método mostra-se muito bom para determinar a direção do eixo principal do GCE em sistemas com distribuição bem definida, por exemplo em monocristais, mas é deficiente na determinação da distribuição de direções do eixo principal do GCE, visto que ele deforma à linha.

Outro ponto a observar é que à linha base, os pontos fora do pico, são zero ou praticamente zero, não apresentando sinais espúrios ou ruído.

Outras simulações foram realizadas mudando o valor do centro da distribuição gaussiana $n(\theta)$ para se ter certeza que o resultado anterior não era devido ao acaso, por algum erro no programa de deconvolução ou alguma deficiência do método. Os resultados foram similares aos do caso previamente apresentado.

Para uma melhor avaliação do método outras simulações foram realizadas para distribuições mais complexas, como distribuição com dois picos gaussianos e pesos diferentes, com os mesmos cuidados que no primeiro caso. A figura (7-3) apresenta o pseudo-FID simulado, linha cheia preta, e o pseudo-FID reconstruído, linha pontilhada vermelha; a figura (7-4) contém as distribuições usadas, em linha cheia preta, e estimada pelo MME, em linha pontilhada vermelha. O resumo dos dados é apresentado na tabela (7.2).

Como no primeiro caso mencionado, os valores estimados foram obtidos por ajuste de curva paramétrica da distribuição deconvoluída a uma função com dois picos gaussianos.

Outras simulações foram realizadas sob o mesmo esquema para outras distribuições, tais como, só um pico em outras posições, distribuição constante, um pico mais distribuição constante, sendo os resultados dentro do esperado.

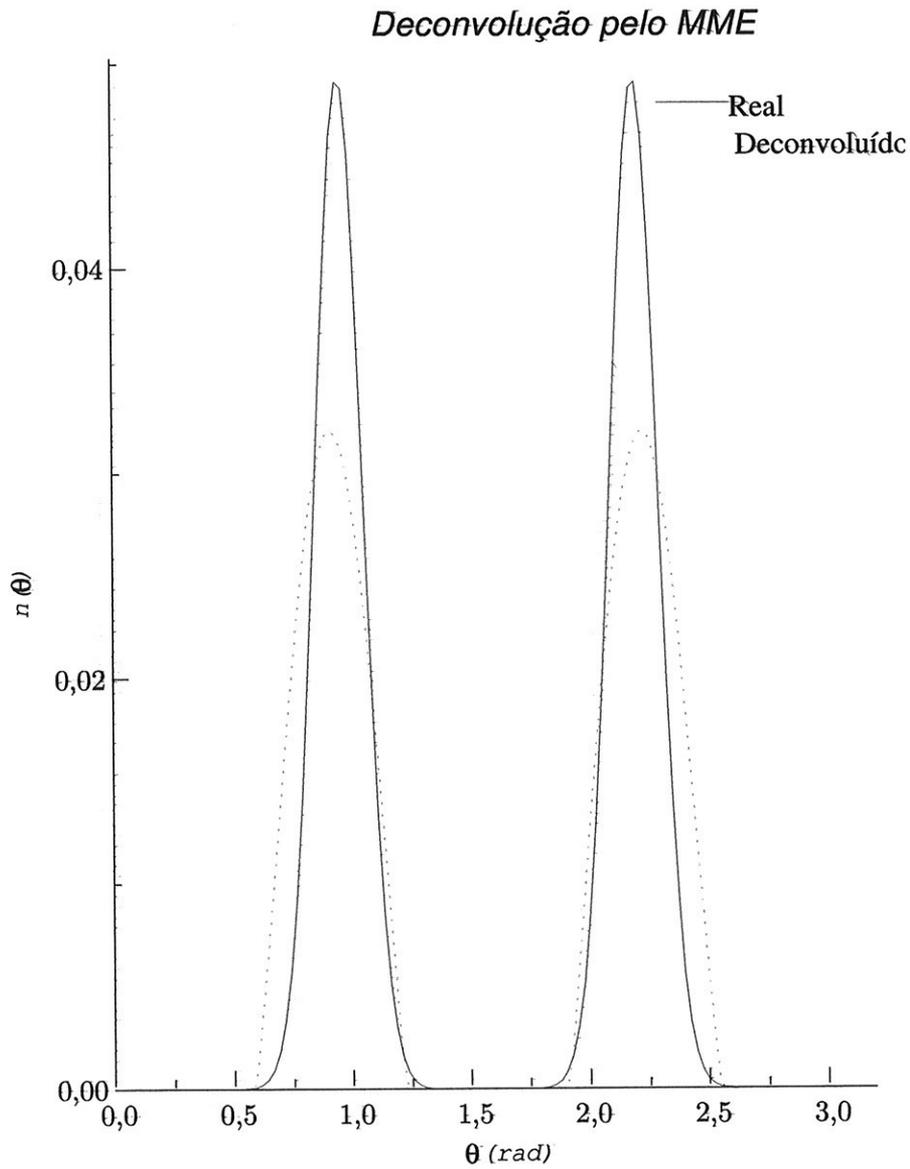


Figura 7-2: Comparação entre a distribuição usada, em linha cheia preta, e a estimada pelo MME, em linha pontilhada vermelha, na primeira simulação, $\omega_N = 0,1$; $\sigma_{\text{ruído}} = 0,10$.

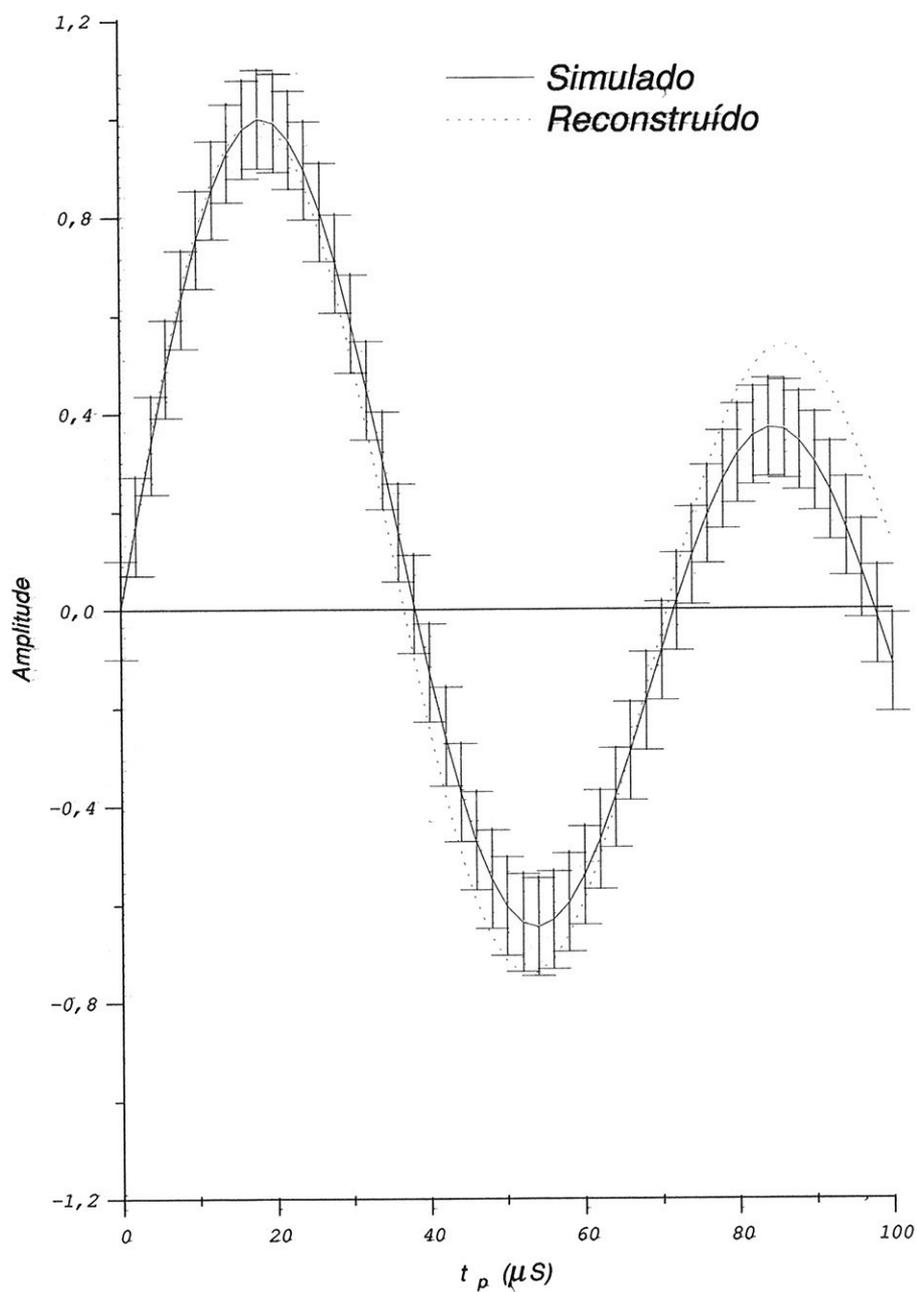


Figura 7-3: Comparação entre os pFID simulado, linha cheia preta, e reconstruído pelo MME, linha pontilhada vermelha, para a segunda simulação. O ruído, $\sigma_{\text{ruído}} = 0,1$, é representado pelas barras de erro.

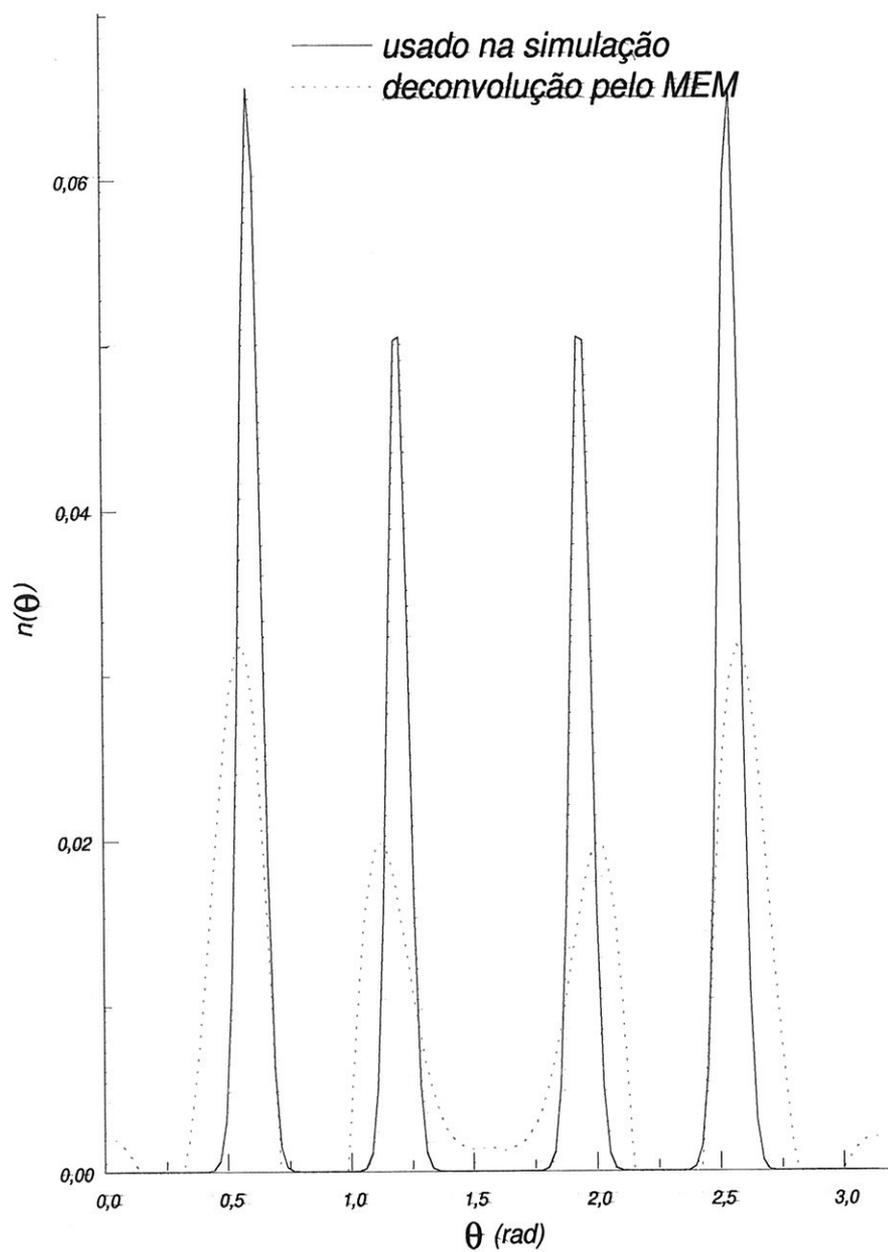


Figura 7-4: Comparação das distribuições usada na segunda, linha cheia preta, simulação e a estimada pelo MME, linha pontilhada vermelha. $\sigma_{\text{ruído}} = 0,1$.

7.3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

	Centro (<i>rad</i>)	Meia Largura (<i>rad</i>)	relação dos picos
Usado			1:0,75
Pico 1	0,60	0,085	
Pico 2	1,20	0,080	
Estimado por MME			1:0,67
Pico 1	0,55004	0,17536	
Pico 2	1,2533	0,19133	
Erro Relativo			0,11
Pico 1	0,083	1,06	
Pico 2	0,039	1,39	

Tabela 7.2: Resultados usados e deconvoluídos na segunda simulação.

7.3 Resultados Experimentais

O método foi usado para determinar a direção de V_{zz} do núcleo de cloro (^{35}Cl) em Clorato de Sódio (NaClO_3) monocristalino na temperatura do nitrogênio líquido. Este material em estado monocristalino tem uma estrutura cúbica com quatro moléculas de NaClO_3 por cela unitária. Cada molécula consiste de um íon de Na^+ e outro de ClO_3^- .

O íon de ClO_3^- tem a forma de uma pirâmide com o átomo de cloro na ponta superior e os três oxigênios formando um triângulo equilátero. O íon de sódio correspondente situa-se acima do cloro de tal sorte que a linha que passa pelos átomos de cloro e sódio é perpendicular ao plano determinado pelos oxigênios e passa pelo centro do triângulo formado pelos oxigênios.

Em cada átomo de NaClO_3 a ligação molecular que une o Na ao Cl define o eixo da maior componente do tensor CGE, que é um eixo de simetria rotacional ternário, e a molécula é axialmente simétrica ao redor deste eixo. Sendo as ligações do oxigênio e cloro covalentes, o parâmetro de assimetria, η , do núcleo de Cl é zero, [68].

O grupo de simetria da célula unitária é T^4 ($P2_11$), [150, 154], com parâmetro de rede $a = b = c = 6.57 \text{ \AA}$. A célula unitária possui simetria rotacional quaternária, e assim existem quatro sítios fisicamente inequivalentes, cada um deles com o eixo de V_{zz} ao longo

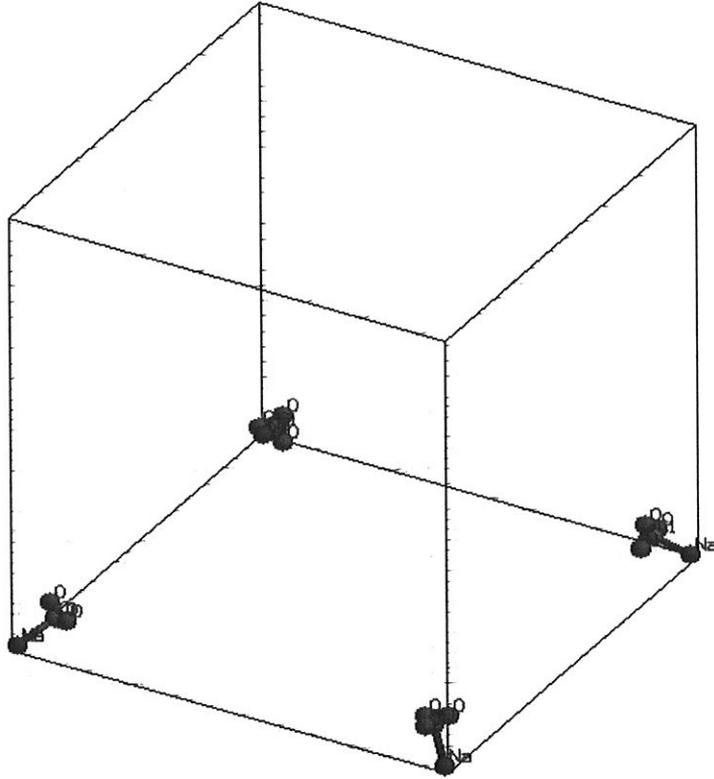


Figura 7-5: Esquema da célula unitária do Clorato de Sódio. As esferas vermelhas representam o Oxigênio, as azuis o Sódio e as verdes o Cloro.

das diagonais principais do cubo. Esquemáticamente uma célula unitária está representada na figura (7-5).

Muitos autores estudaram este composto com amostras monocristalinas para determinar as direções dos eixos principais do tensor CGE, [68, 154, 155]. O espectro de RQN tem uma única linha e não permite determinar as direções diretamente, por isso foi usado o desdobramento Zeeman, aplicando um campo magnético à amostra. O desdobramento Zeeman depende do ângulo entre o campo magnético e o eixo de V_{zz} , permitindo a determinação de dito ângulo. Este procedimento será explicado no final deste capítulo como exemplo de outros métodos para determinar a direção de V_{zz} .

7.3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

O Clorato de sódio monocristalino foi crescido no laboratório de RQN por crescimento a partir de uma solução saturada de NaClO_3 de alta pureza em água bidestilada. O cristal assim crescido tinha aparência translúcida e formato cúbico. A amostra usada tinha dimensões de $12,15 \text{ mm} \times 12,15 \text{ mm} \times 12,30 \text{ mm}$.

A saturação da solução foi atingida por dissolução, num *Beaker* de 100 ml , de clorato de sódio em água bidestilada a uma temperatura de 32°C seguida de esfriamento até $29,5^\circ\text{C}$. Após ter sido termalizado por duas horas esta solução foi filtrada para retirar-se o resto de material não dissolvido. Uma semente de NaClO_3 foi então pendurada na solução e deixada crescer. Durante tudo o processo a *beaker* foi sempre deixado num banho térmico, controlando-se a temperatura por meio de um termômetro com sensibilidade de $0,5^\circ\text{C}$ e coberto com papel filtro, para controlar a evaporação, evitando a entrada de sujeira na solução, e cuidando-se que a solução não seja movida. O tempo demorado pela semente para se transformar num monocristal utilizável, o qual é controlado pelo papel filtro, foi achado pelo método da tentativa e erro. O cristal assim obtido aparentava boa translucidez e formato cúbico.

A tomada de dados foi feita no espectrômetro descrito no capítulo 4. Cada ponto do pFID foi obtido pela aplicação de um pulso logo após o qual o FID era adquirido: Para melhorar a razão sinal/ruído do FID, este era promediado, por até 64 vezes. O FID digitalizado foi então submetido a uma FFT e o espectro de potência obtido. A ordenada do pFID é a amplitude da linha de RQN neste espectro. Para se evitar o efeito da linha base após o pulso a frequência do sintetizador era mudada, com o que a linha de RQN é deslocada no espectro de potência. Isto é devido a que na etapa de detecção do sinal captado pela bobina e posteriormente amplificado é comparado em frequência e fase com o sinal vindo do sintetizador, convoluindo o sinal de RQN com uma função senoidal.

Um diagrama do experimento aparece na figura (7-6). Na parte superior aparece a seqüência de entrada no amplificador chaveado, na parte do meio representa-se a frequência do sintetizador e na parte inferior aparece a aquisição do sinal, ao lado do qual aparece o espectro de potência e, em azul, o valor do pFID. As linhas vermelhas separam as três etapas da ressonância em duas dimensões, à esquerda o tempo de preparação, no meio das linhas o

7.3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

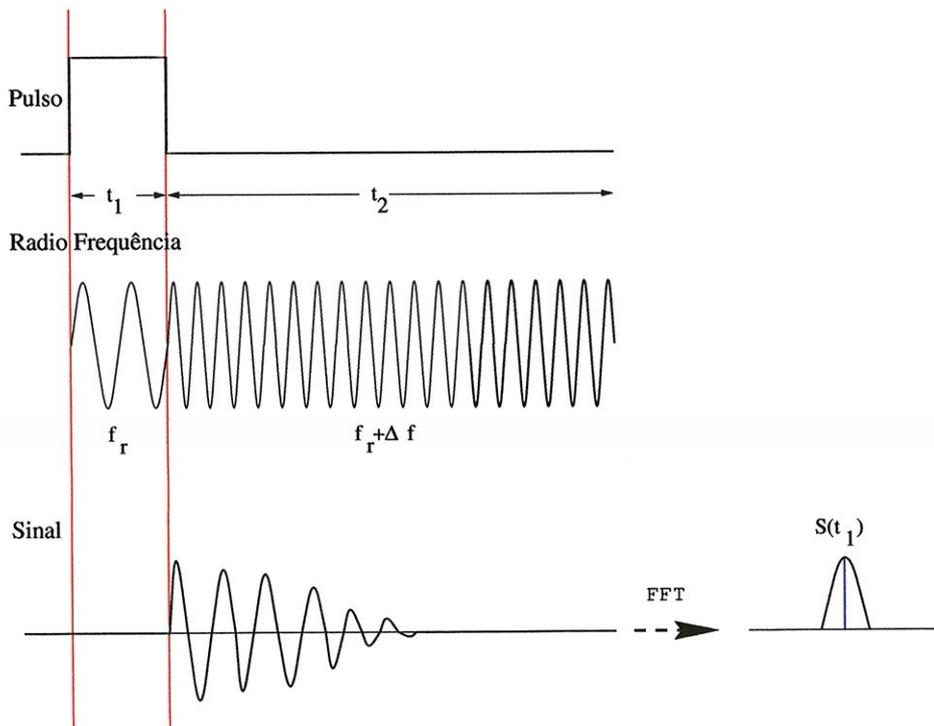


Figura 7-6: Diagrama do procedimento experimental para a obtenção do pFID.

	Centro (<i>rad</i>)	Meia Largura (<i>rad</i>)
Esperado	0,95532	-
Estimado por MME	0,97606	0,12796
Erro Relativo	0,022	-

Tabela 7.3: Resultados deconvoluídos no primeiro experimento.

tempo de excitação e, à direita o tempo de evolução.

A orientação do cristal foi feita segundo sua forma cúbica, sendo que ele foi primeiro situado com o eixo da bobina na direção [001] e em outro experimento na direção [111]. Quando o eixo da bobina está na direção [001], as quatro diagonais principais fazem um ângulo de $0,9553 \text{ rad}$ ($54^{\circ}44'8,2''$); com a bobina na direção [111] se tem um ângulo de $1,2309 \text{ rad}$ ($70^{\circ}31'43.61''$) entre o eixo da bobina e três diagonais, e 0 rad com a outra.

Na figura (7-7) aparecem o pseudo-FID experimental do NaClO_3 , em linha cheia

7.3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

	Centro (<i>rad</i>)	Meia Largura (<i>rad</i>)
Esperado	1,2309	-
Estimado por MME	1,1022	0,26824
Erro Relativo	0,046	-

Tabela 7.4: Resultados usados e deconvoluídos na segunda experiência.

preta, e o pseudo-FID reconstruído pelo MME, em linha pontilhada vermelha, para o caso em que o eixo da bobina está na direção [001], a figura (7-8) apresenta o resultado da estimativa da distribuição de eixos principais do GCE pelo MME. Os valores numéricos esperados e estimados estão resumidos na tabela (7.3).

Como pode-se observar na tabela (7.3), o erro na determinação da direção do tensor GCE é de 0,02074 *rad*, dando um erro relativo de 2,17% o qual convalida o método aqui proposto.

A modo de comprovação, e usando a mesma amostra monocristalina de Clorato de Sódio, um segundo experimento foi realizado mudando-se a orientação relativa do monocristal na bobina. Em ambos os casos o mesmo procedimento experimental foi usado.

No segundo experimento, o eixo da bobina coincidindo com a direção [111], uma diagonal principal fica paralela ao eixo da bobina e portanto não tem interação magnética e não induz sinal. As outras três diagonais principais fazem o mesmo ângulo com o eixo da bobina. Consequentemente a distribuição de orientações é composta por um único pico centrado em 1,2309 *rad*.

O resultado deste experimento é similar ao anterior, e o erro na determinação do eixo é menor que 5%, como observa-se na tabela (7.4). O gráfico (7-9) apresenta o pseudo-FID deste experimento, em linha cheia, e o pseudo-FID reconstruído pelo MME, em linha pontilhada vermelha. A distribuição da orientação do eixo principal do tensor GCE estimada é mostrada na figura (7-10) em linha pontilhada vermelha.

Uma comparação dos erros entre a primeira e segunda orientação permite observar

7.3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

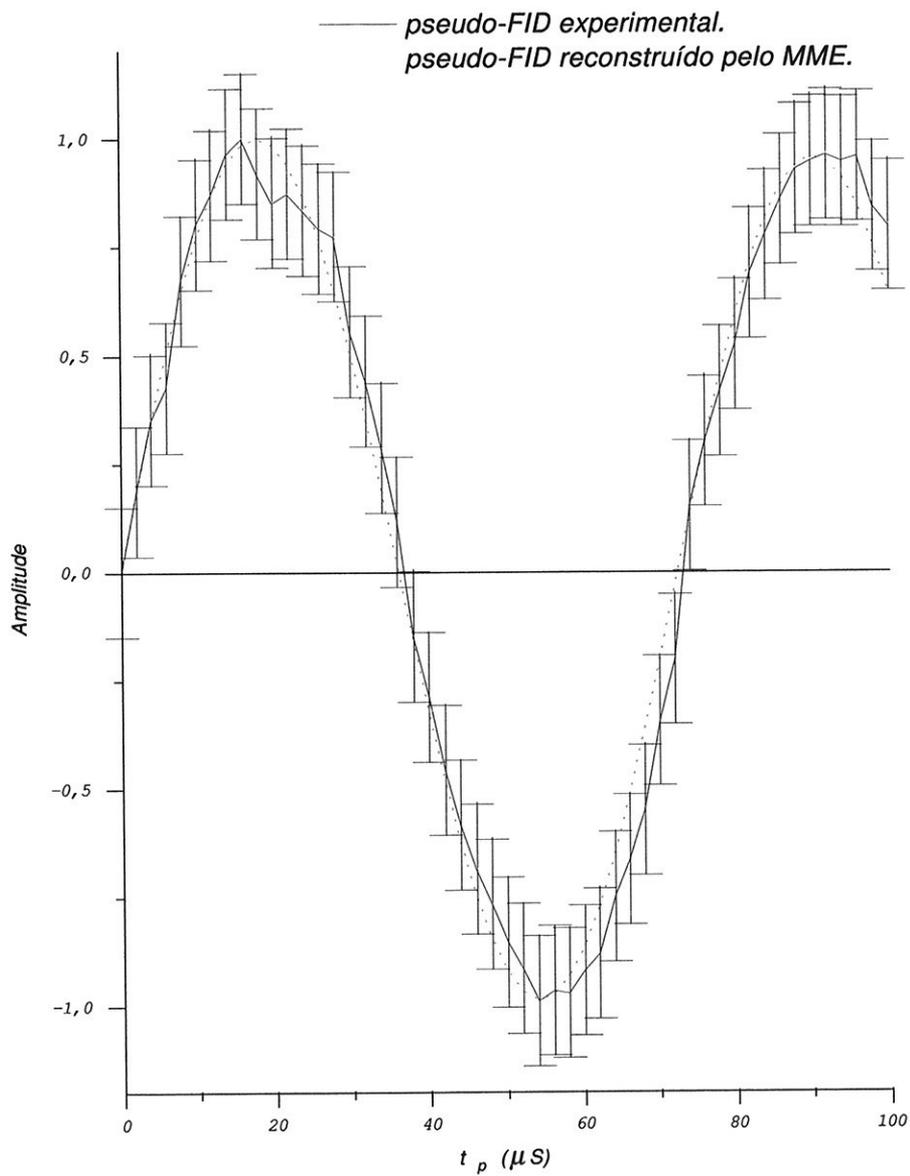


Figura 7-7: pFIDs experimental e estimado por MME para o Clorato de Sódio monocristalino na direção [001]. $\sigma_{\text{ruído}} = 0,1$.

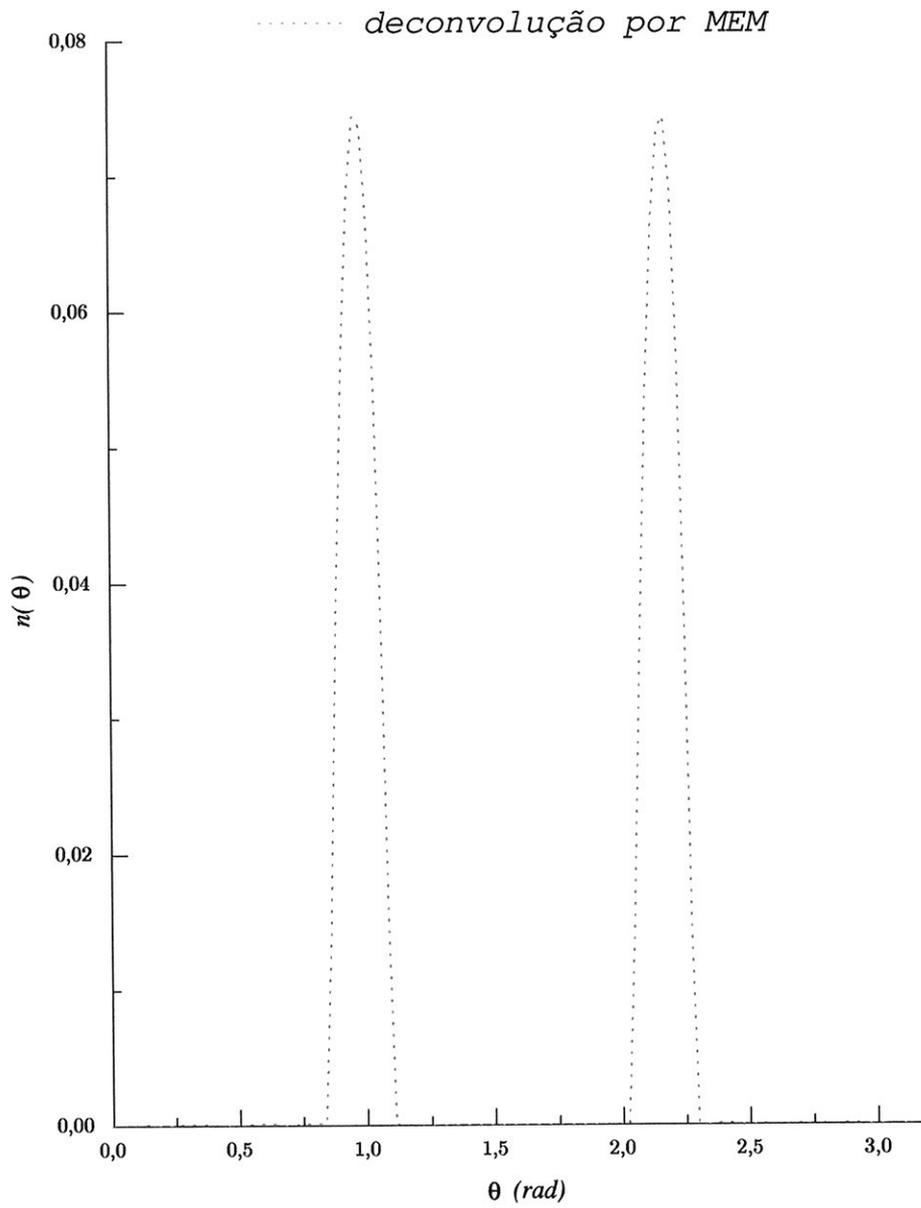


Figura 7-8: Distribuição estimada pelo MME para o monocristal do Clorato de Sódio na direção [001]. $\sigma_{\text{ruído}} = 0,1$.

7.3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

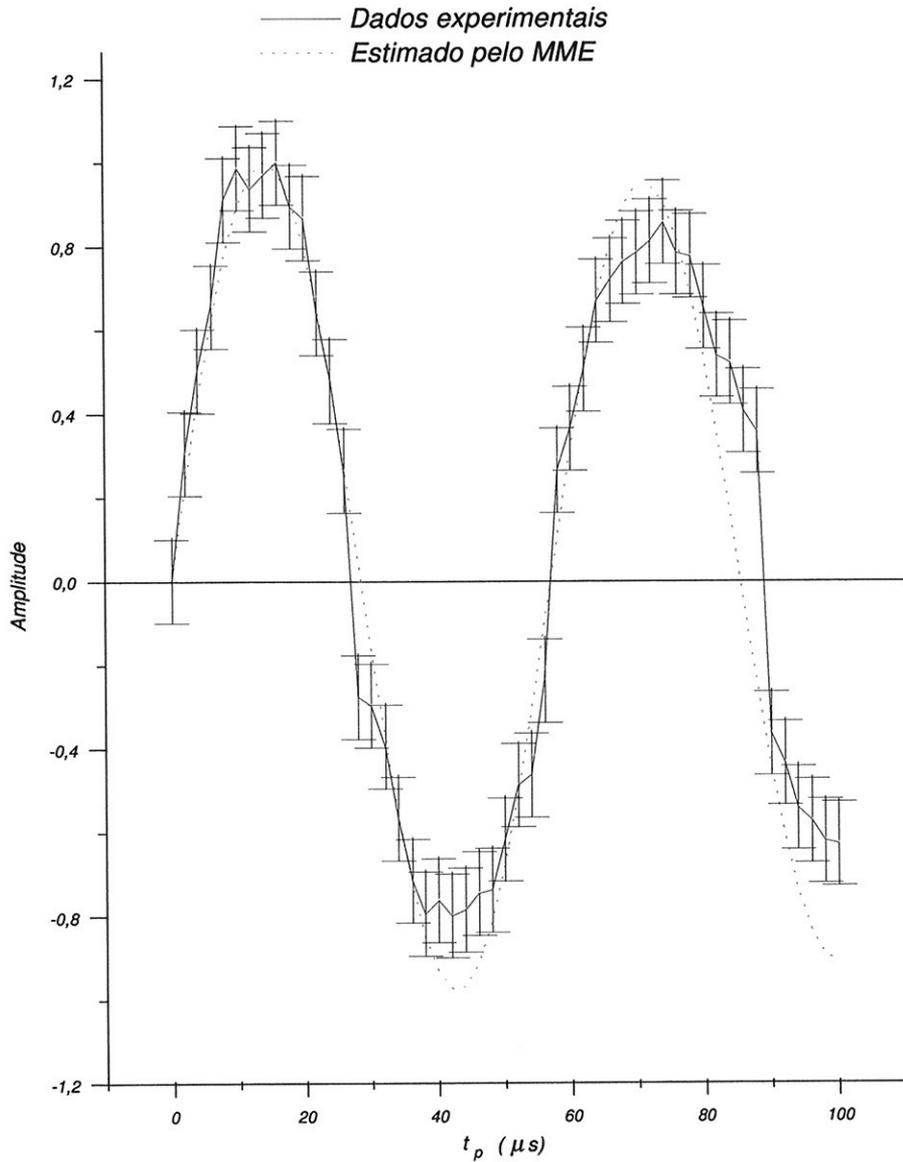


Figura 7-9: Comparação do pFID experimental do Clorato de Sódio, em linha cheia preta, e o pFID estimado pelo MME, em linha pontilhada vermelha. O valor do desvio padrão usado é $\sigma_{\text{ruído}} = 0,11418$, representado pelas barras de erro.

que quanto mais perto de $\pi/2$ estiver a direção do eixo principal do tensor GCE existirá uma degradação dos resultados, confirmados também nas simulações numéricas. Isto deve-se à forma funcional da equação (7.7).

7.4 Outras Técnicas para a Determinação da Direção do Tensor GCE

Entre as técnicas existentes para a determinação da direção do tensor GCE pode-se mencionar a difração de raios X, [156], correlação angular perturbada (PAC, acrônimo inglês para *Perturbed Angular Correlation*), [157, 158], RMN, [2, página 236] e RQN com campo externo, [1, 4, 155]. Estas técnicas são muito mais complicadas do que o método apresentado neste trabalho, [49], e/ou requerem um tempo longo para sua realização, e ainda em alguns casos a amostra não pode ser reutilizada.

Neste parágrafo será descrita a título de ilustração a RQN com campo externo por tratar-se de uma técnica relacionada à usada no presente trabalho.

O operador hamiltoniano quântico da interação entre um spin, com momento $\hat{\mathbf{I}}$, e um campo magnético constante, \mathbf{H}_0 , é dado por, [63],

$$\hat{H}_M = -\hbar\gamma\mathbf{H}_0 \cdot \hat{\mathbf{I}} \quad (7.13)$$

onde γ é a razão giromagnética do núcleo.

Se o campo magnético, $\hat{\mathbf{H}}_0$, faz ângulos polar θ e azimutal ϕ no sistema de eixos principais do tensor GCE, o hamiltoniano magnético ficará

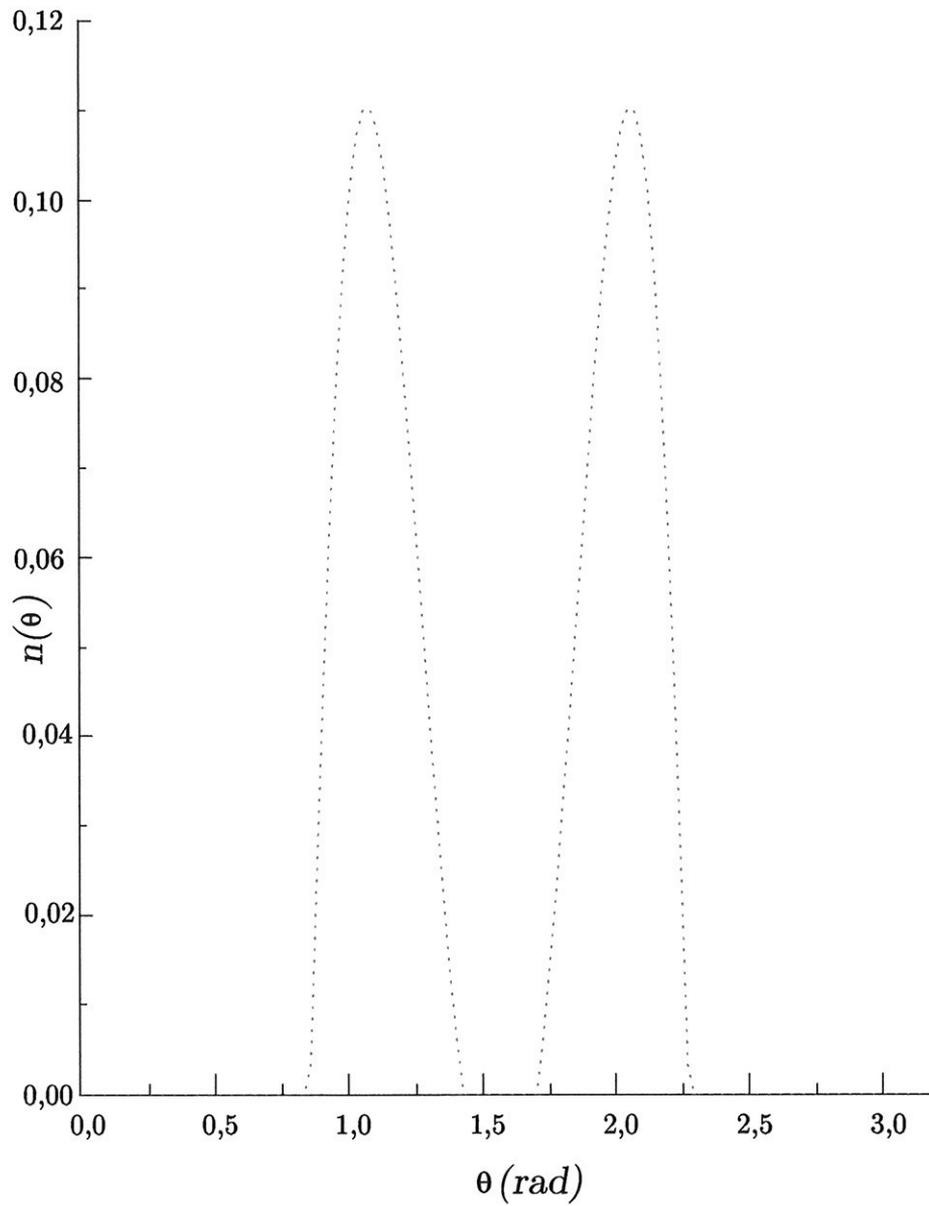


Figura 7-10: Distribuição deconvoluída pelo MME dos dados experimentais do Clorato de Sódio com a bobina na direção [111]. O valor do desvio padrão do ruído usado $\sigma_{\text{ruído}} = 0,11418$.

$$\hat{H}_M = -\hbar\gamma H_0 \left(\hat{I}_Z \cos \theta + \hat{I}_X \sin \theta \cos \phi + \hat{I}_Y \sin \theta \sin \phi \right). \quad (7.14)$$

onde H_0 é a intensidade do campo magnético estático aplicado.

Quando o campo magnético é paralelo ao eixo Z , o hamiltoniano se reduz a

$$\hat{H}_M = -\hbar\gamma H_0 \hat{I}_Z, \quad (7.15)$$

com autovalores

$$E_{\pm m} = \mp m \hbar\gamma H_0. \quad (7.16)$$

Se aplicado a um sistema quadrupolar, $I > \frac{1}{2}$, os casos limites $\hbar\gamma H_0 \gg e^2qQ$ chama-se de RMN, e $\hbar\gamma H_0 \ll e^2qQ$ de RQN com campo externo. No último caso esta interação magnética é tratada como perturbação da interação quadrupolar.

No caso de spin $I = \frac{3}{2}$, evidentemente a interação magnética remove a degenerescência e os níveis de energia quadrupolar $\pm m$, $m = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$; desdobra-se em dois níveis em torno do nível quadrupolar como é apresentado na figura (7-11) e o espectro apresenta quatro linhas.

No presente trabalho será apresentado somente o caso quando o parâmetro de assimetria, η , é zero. Neste caso o hamiltoniano quadrupolar, equação (2.45), será

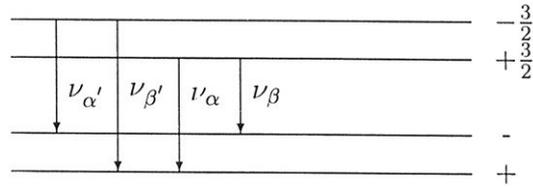


Figura 7-11: Desdobramento dos níveis de energia quadrupolar causados pela interação magnética num núcleo com spin $I = \frac{3}{2}$ e com tensor GCE axialmente simétrico. O diagrama corresponde a uma razão giromagnética, γ , positiva.

$$\hat{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4} \left[\hat{I}_z^2 - \frac{1}{3} \hat{I}^2 \right], \quad (7.17)$$

e o hamiltonia total será

$$\begin{aligned} \hat{H}_T &= \hat{H}_Q + \hat{H}_M \\ &= \frac{e^2 q Q}{4} \left[\hat{I}_z^2 - \frac{1}{3} \hat{I}^2 \right] - \hbar \gamma H_0 \left(\hat{I}_z \cos \theta + \hat{I}_x \sin \theta \cos \phi + \hat{I}_y \sin \theta \sin \phi \right). \end{aligned} \quad (7.18)$$

A aplicação da teoria de perturbações, [63,159], em primeira ordem permite obter os autovalores do hamiltoniano total, \hat{H}_T , sendo estes, [1,4],

$$E_{\pm m} = A \left[3m^2 - \frac{15}{4} \right] \mp m \hbar \gamma H_0 \cos \theta, \quad (7.19)$$

onde

$$A = \frac{e^2 q Q}{4}.$$

Os autovalores correspondentes são denotados por $\psi_{\pm m}$. Os autovalores apresentam mistura entre estados adjacentes ψ_m e ψ_{m-1} , devido à presença de \hat{I}_x e \hat{I}_y em \hat{H}_T , porém esta mistura é da ordem de $\gamma H_0/A \ll 1$ e pode ser desprezada. O caso $\psi_{\pm 1/2}$ é especial, o operador densidade tem elementos da ordem de

$$-\frac{\hbar\gamma H_0}{4} \times \frac{11}{3} \sin \theta \quad (7.20)$$

fora da diagonal entre estes estados.

A diagonalização destes estados permite obter novos estado ψ_+ e ψ_-

$$\begin{aligned} \psi_+ &= \psi_{+\frac{1}{2}} \sin \alpha + \psi_{-\frac{1}{2}} \cos \alpha \\ \psi_- &= \psi_{-\frac{1}{2}} \sin \alpha - \psi_{+\frac{1}{2}} \cos \alpha \end{aligned} \quad (7.21)$$

onde

$$\begin{aligned} \tan \alpha &= \left[\frac{f+1}{f-1} \right]^{\frac{1}{2}} \\ f &= [1 + 4 \tan^2 \theta]^{\frac{1}{2}}. \end{aligned} \quad (7.22)$$

As energias destes estados, E_{\pm} , são dadas por

$$E_{\pm} = -3A \mp \frac{f}{2} \hbar\gamma H_0 \cos \theta \quad (7.23)$$

O espectro quadrupolar, com uma única linha, é desdobrado em quatro linhas com frequências

$$\begin{aligned}
 \nu_{\alpha} &= \frac{1}{h} \left[6A - \frac{1}{2}(3-f)\gamma H_0 \cos \theta \right] \\
 \nu_{\alpha'} &= \frac{1}{h} \left[6A - \frac{1}{2}(3+f)\gamma H_0 \cos \theta \right] \\
 \nu_{\beta} &= \frac{1}{h} \left[6A + \frac{1}{2}(3-f)\gamma H_0 \cos \theta \right] \\
 \nu_{\beta'} &= \frac{1}{h} \left[6A + \frac{1}{2}(3+f)\gamma H_0 \cos \theta \right].
 \end{aligned}
 \tag{7.24}$$

A figura (7-12) mostra a posição das linhas no espectro e a figura (7-13) mostra a dependência do desdobramento das linhas de ressonância em função do ângulo polar θ .

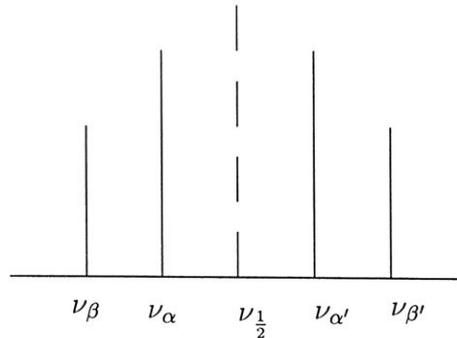


Figura 7-12: Desdobramento da linha de RQN quando aplicado um campo magnético H_0 . A linha tracejada indica a posição da linha de RQN pura, sem o campo magnético, as linhas cheias são a posição do quadrupeto. A altura das linhas mostra esquematicamente a amplitude delas.

A amplitude das linhas β é maior que das linhas α , a razão destas linhas é

$$\beta : \alpha = (f + 1) : (f - 1)
 \tag{7.25}$$

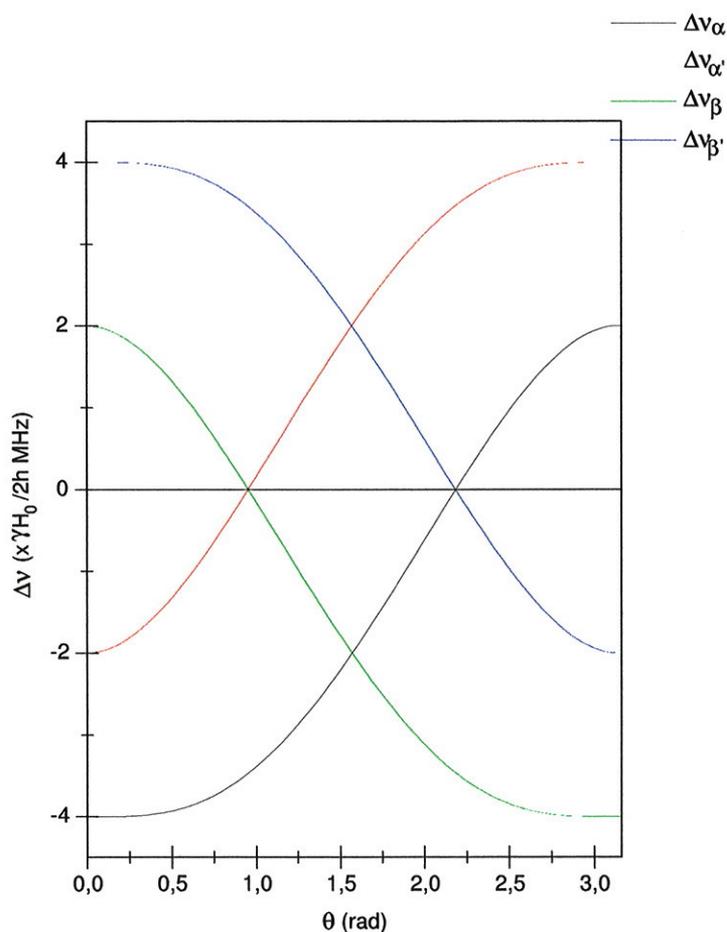


Figura 7-13: Desdobramento das linhas de ressonância quando aplicado um campo magnético H_0 .

as quais dependem do ângulo polar θ .

Algumas orientações têm propriedades relevantes, como :

1. $\theta = 0 \text{ rad}$, isto é, o campo magnético paralelo ao eixo de simetria do tensor GCE, $f = 1$. O dubleto β tem intensidade zero, e o deslocamento do dubleto α é dado por

$$\Delta\nu_\alpha = 2\gamma H_0. \quad (7.26)$$

2 . $\theta = \frac{\pi}{2} \text{ rad}$, todas as linhas tem igual intensidade. As linhas α e β coincidem porque os níveis $\pm\frac{3}{2}$ coincidem, e o espectro resultante tem um dubleto com separação

$$\Delta\nu_\alpha = \Delta\nu_\beta = 2\gamma H_0. \quad (7.27)$$

3 . $\theta = \tan^{-1}(\sqrt{2}) = 54^\circ 44'$, isto é, $f = 3$. As linhas α se sobrepõem na frequência de RQN pura. Os desdobramentos são dados por

$$\begin{aligned} \Delta\nu_\alpha &= 0, \\ \Delta\nu_\beta &= 6\gamma H_0. \end{aligned} \quad (7.28)$$

Se ressonâncias não envolvendo transições para ou dos estados mistos estão sendo observadas, é evidente que zonas de igual desdobramento, casos 1, 2, e 3, ficam dentro de um cone com um ângulo igual à metade de θ e com seu eixo sobre o eixo de simetria do tensor GCE, eixo Z . O desdobramento é máximo quando $\theta = 0 \text{ rad}$, ou quando $\theta = \frac{\pi}{2} \text{ rad}$. Assim os eixos do GCE cristalino são determinados.

Experimentalmente, o que é feito é medir o desdobramento Zeeman em função de um ângulo de rotação da amostra formando-se um padrão como o mostrado na figura (7-13), de onde a orientação do V_{ZZ} pode ser determinada.

Capítulo 8

CONCLUSÕES

O objetivo principal deste trabalho foi a implementação da técnica de ressonância quadrupolar nuclear (RQN) em duas dimensões, e sua aplicação na determinação do parâmetro de assimetria e do tensor gradiente de campo elétrico (GCE). Há vários métodos alternativos para este fim, entretanto, a RQN bidimensional é o que requer o equipamento mais simples de todos e possibilita a realização desta tarefa no tempo recorde. A espectroscopia multidimensional está sendo usada com bastante sucesso na área da ressonância magnética nuclear (RMN) há algum tempo, porém, o mesmo não é verdade no caso da RQN. A utilização desta técnica na área de RQN é muito mais recente e muito menos explorada.

Para a realização deste trabalho foi necessária a modificação do nosso espectrômetro de RQN, tanto no que diz respeito aos aparelhos que o compõem, como o programa de controle. O sistema de pulso do espectrômetro foi modificado e os programas de controle foram rescritos usando-se a programação orientada ao objeto. A elaboração dos programas de análise dos dados consistiu na implementação das técnicas de estimação espectral não linear, estimador autoregressivo (AR), e da técnica de deconvolução, método da máxima entropia (MME). O formalismo de superoperadores no espaço de Liouville e representação de iteração no operador densidade foi utilizado para descrever a teoria de RQN em duas dimensões.

A RQN em duas dimensões requer uma seqüência de pulso mais sofisticada, além de requerer um programa de controle mais complexo, uma vez que envolve várias seqüências de pulsos e manipulação de um grande número de dados. No capítulo 4 descreve-se como os problemas envolvidos foram resolvidos.

Para obter o espectro bidimensional a partir do pseudo-FID que invariavelmente é truncado, devido à limitação experimental na duração máxima de pulso, o estimador AR é mais apropriado do que a transformada de Fourier ou a transformada de Hankel, normalmente utilizados. No capítulo 5 desta tese são descritos as vantagens e limitações deste estimador em detalhe. Além deste método foi implementado o método da máxima entropia (MME), que serve para a deconvolução de dados experimentais na determinação do tensor GCE. Este método é normalmente utilizado para resolver sistemas de equações onde o número de incógnitas é maior do que o número de equações. Usando este procedimento apresentamos um novo método para determinar o tensor CGE.

O tensor GCE é um tensor simétrico e portanto pode ser diagonalizado. Como o GCE no sítio do núcleo é produzido pelas cargas externas ao núcleo, os elementos diagonais deste tensor satisfazem à equação de Laplace. Portanto, o tensor pode ser determinado somente por dois parâmetros (o gradiente de campo elétrico, eq e o parâmetro de assimetria, η) no sistema de coordenadas dos eixos principais. O parâmetro de assimetria, η , e o GCE, eq , em princípio, podem ser determinados independentemente a partir do espectro de RQN, menos para os núcleos com spin $\frac{3}{2}$, onde o espectro consiste de uma única linha. A RQN em duas dimensões pode ser usada para a determinação de η mesmo nas amostras policristalinas contendo núcleos com spin $\frac{3}{2}$. No capítulo 6 é descrito a utilização da RQN em duas dimensões e do estimador AR para determinar o parâmetro de assimetria no caso de amostras policristalinas com núcleos de spin $\frac{3}{2}$.

Há vários métodos experimentais que permitem determinar a orientação relativa do sistema de coordenadas dos eixos principais do tensor GCE no sistema de coordenadas do laboratório. Em todos os casos esta determinação requer um grande esforço experimental com um equipamento muito mais caro que um simples espectrômetro de RQN. Neste trabalho

foi utilizada a espectroscopia de RQN em duas dimensões e o MME para a determinação do tensor GCE. Este novo método, descrito no capítulo 7, permite determinar a orientação do tensor GCE com bastante precisão. Entretanto, a largura da distribuição não é confiável. O método apresentado para a determinação da direção do maior componente do tensor GCE, V_{ZZ} , poderá ser usado nas amostras onde além do material policristalino há material amorfo, como polímeros. Para isso ainda tem que se trabalhar para resolver o problema da largura da linha. Uma vez este problema resolvido, pode-se, em princípio, determinar a porcentagem do material cristalino e do material amorfo. Além deste trabalho tem-se que estender o uso da técnica para utilizar no caso onde $\eta \neq 0$.

Apêndice A

Objeto PObjGPIB

A.1 Programação Orientada para Objetos

O estilo de programação tradicionalmente usado é o chamado de programação procedural ou programação orientada para procedimentos. Este estilo de programação é linear, isto é, a abordagem é de cima para baixo, com uma rotina principal que vai chamando as diferentes sub-rotinas, se existirem, sempre na mesma seqüência. A principal desvantagem desta abordagem está relacionada à manutenção do programa, geralmente o programa todo tem que ser refeito para acrescentar ou retirar algumas partes do mesmo.

Na *Programação Orientada para Objetos* (POO) o programa é formado por grupos de *objetos* fortemente relacionados, chamados de *classes*. A classe é um novo tipo de estrutura composta por dados e subrotinas que atuam sobre elas, limitando o acesso aos dados específicos a subrotinas que são também parte da classe. Esta propriedade é chamada de *encapsulamento*. Os Objetos são instâncias da classe.

Outra característica da POO é a possibilidade de se criarem classes derivadas, propriedade chamada de *herança*. Uma classe derivada proporciona um meio simples de expan-

dir a capacidade de uma classe base sem recriar a própria classe, o que significa a reutilização do código. A derivação de classes possibilita a *hierarquização* onde há uma classe-raiz, ou progenitor (pai), e várias subclasses, ou classes-filhas. Classes pai representam tarefas mais generalizadas, enquanto classes derivadas filhas recebem tarefas mais específicas.

Na abordagem procedural as subrotinas são chamadas linearmente seguindo uma lógica predeterminada, em POO os objetos são manipulados usando *mensagens*. Por exemplo quando o usuário fizer alguma ação, como clicar o *mouse*, teclar, uma mensagem é gerada e enviada a todos os objetos até atingir o objeto que deve processar ação. Cada classe é responsável pela interpretação da mensagem e seu conteúdo é interpretado independentemente dentro de cada objeto. Esta característica é chamada de *polimorfismo*.

Na POO é possível definir funções especiais, na classe base, e redefini-las nas classes derivadas; assim, do ponto de vista da rotina principal a chamada a uma destas funções será a mesma para a classe pai e as classes filhas, ainda que em cada classe filha a função tiver sido redefinida. Estas funções são chamadas de *funções virtuais*.

A.2 Definição da Classe PObjGPIB

A definição de campos de dados do objeto PObjGPIB implementada é :

BanderaEstado: word;	(* Estado do Instrumento	*)
BanderaSetup : word;	(* configuracao da placa para IO	*)
CharETB: char;	(* carater fim de bloco	*)
ByteEstadoSP : byte;	(* byte de estado ao fazer um Serial Port	*)
EnderecoGPIB,	(* Endereco do Instrumento	*)
BD,	(* Numero do cartao ao qual esta ligado	*)
CodigoNome : integer;	(* Indice em NomeAparelhos com seu nome	*)
TimeOut : LongInt;	(* Tempo maximo de espera (em miliseg	*)

A.2. DEFINIÇÃO DA CLASSE PObjGPIB

BufferDados : Pointer; (* Ponteiro a os dados, abstracto *)

Os métodos definidos no objeto PObjGPIB são :

```
constructor Init(aNome, aEndGPIB, aBD: integer; aListenSo, aTalkSo,
                aEOI, aDMA, aEOS: boolean; aMascara: byte;
                aCharEOS, aCharFim: char; aTime: LongInt);
                (* Inicializa o Objeto *)
procedure Talk; (* setar o Instrumento como talk *)
procedure Listen; (* setar o Instrumento como listen *)
procedure Por_Remoto; virtual;
                (* poe ao instr em remoto(local lock Out) *)
procedure Por_Local; virtual;
                (* desabilita remoto *)
procedure MandarInstrucao(comando: string; checarErro:boolean); virtual;
                (* envia o comando pelo bus ao intrumento *)
procedure TratarErro(mascara: integer); virtual;
                (* handler of errors *)
function PegarNome: Integer;
                (* Numero que identifica o instrumento *)
procedure MudarEndereco(aEnder: Integer);
                (* Muda o Endereco do instrumento no bus *)
function PegarEndereco: Integer;
                (* Retorna o Endereco do instrumento no bus *)
procedure MudarEOI(aEstado: Boolean; charEND: char);
                (* Muda o valor do 'End Of string Internal' *)
function PegarEOI(var CharEND: char): Boolean;
                (* Retorna o valor de EOI *)
procedure MudarDMA(aEstado: Boolean);
                (* Configura o estado do DMA *)
```

A.2. DEFINIÇÃO DA CLASSE POBJGPIB

```
function PegarDMA: Boolean;
    (* Retorna a configuracao do DMA *)
procedure MudarEOS(aEstado: Boolean; aMask: byte; charEOS: char);
    (* Muda o valor do 'End Of String' no cartao *)
function PegarEOS(var Mask: byte; var CharEOS: char): Boolean;
    (* Retorna o valor do EOS *)
procedure MudarTempo(aTempo: LongInt);
    (* Muda o valor do tempo de espera *)
function PegarTempo: LongInt;
    (* Retorma o valor do tempo de espera *)
procedure GetValue(var Reg); virtual;
procedure SetValue(var Reg); virtual;
constructor Load(var Fluxo:TStream);
procedure Store(var Fluxo:TStream); virtual;
destructor done; virtual; (* 'destroe' o objeto *)
```

Bibliografia

- [1] Das, T. P. and Hahn, E. L., *Solid State Physics. Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy*, Academic Press Inc., 1958.
- [2] Abragam, A., *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford University Press, London, 1994.
- [3] Slichter, C. P., *Principles of Magnetic Resonance*, Springer-Verlag, New York, third enlarged and updated edition, 1990.
- [4] Lucken, E. A. C., *Nuclear Quadrupole Coupling Constants*, Academic Press Inc., 1969.
- [5] Rabbani, S. R., *Algumas Aplicações da Ressonância Quadrupolar Nuclear*, Livredocência, Instituto de Física da USP, 1993.
- [6] Karplus, M. and Poster, R., *Atoms and Molecules*, The Benjamin/Cummings Publishing Company, Menlo Park, California, 1970.
- [7] Schüler, H. and Schimdt, T., *Z. Phys.* **94**, 457 (1935).
- [8] Casimir, H., *Physica* **2**, 719 (1935).
- [9] Dehmelt, H. G. and Kingar, K., *Naturwiss* **37**, 111 (1950).
- [10] Chihara and Nakamura, *Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy Data*, Japan Association for International Chemical Information (JAICI), 1990.
- [11] Chihara, H. and Mano, K., *Z. Naturforsch* **47a**, 446 (1992).
- [12] Schultz, H. D., *Applications of Nuclear Quadrupole Resonance Spectrometry to Analytical Chemistry*, *Applied Spectroscopy* **25**(3), 293 (1971).

- [13] Parish, R. V., *NMR, NQR, EPR and Mössbauer Spectroscopy in Inorganic Chemistry*, Ellis Horwood Series in Inorganic Chemistry, Ellis Horwood Limited, England, 1990.
- [14] Katowski, P. and Mackowiak, M., Two-dimensional nutation FT/MEM ^{35}Cl nuclear quadrupole resonance spectroscopy and hydrogen bonding in 2,6-dichlorophenal, *J. Mol. Struct.* **377**(3), 289 (1996).
- [15] Nogaj, B. and Mazurek, P., Electronic Effects in Phenoxy Herbicides Studied by NQR Spectroscopy, *Magn. Reson. Chem.* **34**(8), 616 (1996).
- [16] Gowda, B. T. and Weiss, A., The bond N – Cl. A spectroscopy (^{35}Cl -NQR, IR) investigation, *Z. Naturforsch.* **49**(6), 695 (1994).
- [17] Gosling, P., Brett, C. R., and Rabbani, S. R., *J. Mol. Struct.* **158**, 1 (1987).
- [18] Rabbani, S. R., Edmonds, D. T., Gosling, P., and Palmer, M. H., *J. Magn. Reson.* **72**, 230 (1987).
- [19] Rabbani, S. R., Edmonds, D. T., and Gosling, P., *J. Magn. Reson.* **72**, 422 (1987).
- [20] Gosling, P. and Rabbani, S. R., *J. Mol. Struct.* **158**, 89 (1987).
- [21] Gosling, P., Edmonds, D. T., and Rabbani, S. R., *J. Magn. Reson.* **72**, 268 (1987).
- [22] Raevsky, A. M., Semin, G. K., and Khotsyanova, T. L., *Z. Naturforsch.* **50**(6), 606 (1995).
- [23] Rabbani, S. R., Caticha, N., G., S. J., and Pusiol, J., *Phys. Rev. B* **51**, 884 (1995).
- [24] Rabbani, S. R. and Edmonds, D. T., *Phys. Rev. B* **50**, 6184 (1994).
- [25] Reyes, A. P., Ahrens, E. T., Hammel, P. c., Heffner, R. H., and Takigawa, M., Pressure Effects in NQR parameters in oxygen-deficient $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.62}$, in *Lattice Eff. High- T_c Supercond. Proc. Conf.*, página 143, 1992.
- [26] Prado, P. J. and Armstrong, R. L., Uniaxial pressure effects in the cubic phase of K_2OsCl_6 , *J. Phys.: Condens. Matter* **8**(30), 5621 (1996).
- [27] Chihara, H. and Nakamura, N., *Advances in Nuclear Quadrupole Resonance*, volume 4, chapter 1, página 1, Heyden & Son Ltd, 1980.
- [28] Mendonça, C. and Rabbani, S. R., *Z. Naturforsch.* **51a**, 698 (1996).
- [29] Mendonça, C. and Rabbani, S. R., *Z. Naturforsch.* **51a**, 716 (1996).

-
- [30] Bayer, H., *Z. Physic* **130**, 227 (1951).
- [31] Kushida, T., Benedek, G. B., and Bloembergen, N., Dependence of the Pure Quadrupole Resonance Frequency on Pressure and Temperature, *Phys. Rev.* **104**, 1364 (1956).
- [32] Wang, T. C., *Phys. Rev.* **99**, 566 (1955).
- [33] Woessner, A. E. and Gutowsky, H. S., *J. Chem. Phys.* **39**, 440 (1963).
- [34] Santos, J. G. d., *Estudo da Dinâmica Molecular Através da Ressonância Quadrupolar Nuclear Pulsada*, Tese de Doutorado em Física, Instituto de Física da USP, Dezembro 1994.
- [35] *The VIII International Symposium on NQR Spectroscopy*, volume 41a, *Z. Naturforsch.*, 1986.
- [36] *The X International Symposium on NQR Spectroscopy*, volume 45a, *Z. Naturforsch.*, 1990.
- [37] *The XI International Symposium on NQR Spectroscopy*, volume 47a, *Z. Naturforsch.*, 1992.
- [38] Dillon, K. E., Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy, *Prop. Inorg. Organomet. Compd.* **25**, 193 (1992).
- [39] Dillon, K. E., Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy, *Prop. Inorg. Organomet. Compd.* **26**, 202 (1993).
- [40] Dillon, K. E., Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy, *Prop. Inorg. Organomet. Compd.* **27**, 203 (1994).
- [41] Grechishkin, V. S. and Sinyavskii, N. Y., Remote Nuclear Quadrupole Resonance in Solids, *Usp. Fiz. Nauk.* **163**, 95 (1993).
- [42] Grechishkin, V. S., One Sided NQR Explosives Detector, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Fiz.* **35**(7), 58 (1992).
- [43] Grechishkin, V. S., NQR Device for Detecting Plastic Explosives, Mines and Drugs, *Appl. Phys. A.* **A55**(6), 505 (1992).
- [44] Babushkina, T. A., Gvozdeva, L. N., and Semin, G. K., NQR Study of the Structure and Structural Transitions of Chloroprene Rubbers, *Journal of Molecular Structure* **73**, 215 (1981).
-

-
- [45] Harbinson, G. S., Slokenbergs, A., and Barbara, T. M., *J. Chem. Phys.* **90**(10), 5292 (1989).
- [46] Harbinson, G. S. and Slokenbergs, A., Two-dimensional Nutation Echo Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy.
- [47] Robert, H., Pusiol, D., Rommel, E., and Kimmich, R., *Z. Naturforsch.* **49a**, 35 (1994).
- [48] Dolinšek, J., Milia, F., Papavassiliou, G., and Rumm, R., *J. Magn. Reson. Serie A* **114**, 147 (1995).
- [49] Hernán, C. R., Rabbani, S. R., and Mendonça, C., *Solid State Comm.* **103**(8), 483 (1997).
- [50] Robert, H., Minuzzi, A., and Pusiol, J., *J. Magn. Reson. Serie A* **118**, 189 (1996).
- [51] Matsui, S., Kose, K., and Inouye, T., *J. Magn. Reson.* **88**, 186 (1990).
- [52] Rommel, E., Pusiol, D., Nickel, P., and Kimmich, R., *Meas. Sci. Technol.* **2**, 866 (1991).
- [53] Kimmich, R., Rommel, E., Nickel, P., and Pusiol, D., *Z. Naturforsch.* **47a**, 361 (1992).
- [54] Nickel, P., Rommel, E., Kimmich, R., and Pusiol, D., *Chem. Phys. Lett.* **183**, 183 (1991).
- [55] Kimmich, R., Rommel, E., and Nickel, P., *Magn. Reson. Imaging* **10**, 733 (1992).
- [56] Nickel, P., Robert, H., Kimmich, R., and Pusiol, D., *J. Magn. Reson. Serie A* **111**, 191 (1994).
- [57] Rommel, E., Nickel, P., Kimmich, R., and Pusiol, D., *J. Magn. Reson.* **91**, 630 (1991).
- [58] Rommel, E., Peter Nickel, F. R., Kimmich, R., Gonzales, C., and Pusiol, D., *A. Naturforsch.* **47a**, 382 (1992).
- [59] Nickel, P. and Kimmich, R., *J. Mol. Structure* **345**, 253 (1995).
- [60] Mehring, M., *Principles of High Resolution NMR in Solid*, Springer-Verlag, Berlin, second revised and enlarged edition, 1983.
- [61] Charles P. Poole, j., *Electron Spin Resonance*, Interscience publishers, N.Y., USA, 1967.
- [62] Jackson, J. D., *Eletrodinâmica Clássica*, Guanabara Dois, Rio de Janeiro, second edition, 1983.
- [63] Merzbacher, E., *Quantum Mechanics*, John Wiley & Sons, New York, 2da edition, 1970.
-

-
- [64] Rabbani, S. R., *Nuclear Quadrupole Double Resonance: Investigations in heterogeneous samples and biological compounds*, PhD thesis, University of Oxford, 1986.
- [65] Lide, D. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Boca Raton, Florida, 73rd edition, 1992.
- [66] Jeener, J., *Advances in Magnetic Resonance*, Academic Press, New York, 1982.
- [67] Pratt, J. C., Nuclear Quadrupole Resonance in the interaction representation, *Molecular Physics* **34**(2), 539–555 (1977).
- [68] Bloom, M., Hahn, E., and Herzog, B., Free Magnetic Induction in Nuclear Quadrupole Resonance, *Phys. Rev.* **97**(6), 1699–1709 (1954).
- [69] Pople, I. J. F., *Dipolar Structure in Nuclear Quadrupole Resonance: a Survey*, volume 4 of *Advances in Nuclear Quadrupole Resonance*, chapter 3, página 115, Heyden & Son Ltd., London, UK, 1980.
- [70] Townes, C. H. and Dailey, B. P., *J. Chem. Phys.* **17**, 782 (1949).
- [71] Jeener, J., Ampère International Summer School, Basko Polje, Yugoslavia, 1971.
- [72] Kumar, A., Welti, D., and Ernst, R. R., *J. Magn. Reson.* **18**, 69 (1975).
- [73] Müller, L., Kumar, A., and Ernst, R. R., *J. Chem. Phys.* **63**, 5490 (1975).
- [74] Aue, W. P., Bartholdi, E., and Ernst, R. R., *J. Chem. Phys.* **64**, 2229 (1976).
- [75] Bodenhausen, G., Freeman, R., Niedermeyer, R., and Turner, D. L., *J. Magn. Reson.* **24**, 291 (1976).
- [76] Bodenhausen, G., Freeman, R., and Turner, D. L., *J. Chem. Phys.* **65**, 839 (1976).
- [77] Bodenhausen, G., Freeman, R., Niedermeyer, R., and Turner, D. L., *J. Magn. Reson.* **26**, 133 (1977).
- [78] Freeman, R., Morris, G. A., and Turner, D. L., *J. Magn. Reson.* **26**, 373 (1977).
- [79] Anderson, W. A. and Freeman, R., *J. Chem. Phys.* **37**, 85 (1962).
- [80] Ernst, R. R., Bodenhausen, G., and Wokaun, A., *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Oxford Science Publications, 1991.
- [81] Hartmann, S. R. and Hahn, E. L., *Phys. Rev.* **128**, 2042 (1962).
-

-
- [82] Freeman, R., J. Chem. Phys. **53**, 457 (1970).
- [83] Günther, F., Ann. der Phys. **27**(4), 396 (1972).
- [84] Müller, L., Kumer, A., and Ernst, R. R., J. Chem. Phys. **63**, 5490 (1975).
- [85] Friebolin, H., *Basic one- and two-dimensional NMR spectroscopy*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Germany, 2nd enl. edition, 1993.
- [86] Rahman, A., *One and two dimensional NMR spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [87] Nakanishi, K., *One-dimensional and two-dimensional NMR spectra by modern pulse techniques*, Kodansha, Tokyo, Japan, 1990.
- [88] Schraml, J., *Two-dimensional NMR spectroscopy*, volume 97 of *Chemical analysis*, Wiley, New York, 1988.
- [89] Croasmun, R. and Carlson, R. M., editors, *Two-dimensional NMR spectroscopy : applications for chemists and biochemists*, volume 9 of *Methods in stereochemical analysis*, VCH, New York, 1987.
- [90] Blümich, B. and Ziessow, D., J. Chem. Phys. **78**, 1059 (1983).
- [91] Kaulisch, T., Kolbe, H., and Ziessow, D., J. Magn. Reson., Serie A **121**, 42 (1996).
- [92] de Paiva, M. S. V., Construção de um gerador de pulsos programável para experiências de RMNp, Tese de mestrado em física aplicada, Instituto de Física e Química de São Carlos da USP, Dezembro 1984.
- [93] IEEE, *IEEE STD 488, Standart Digital Interface for Programmable Instrumentation*, 1978.
- [94] Johnson, W. C., *Transmission Lines and Networks*, McGraw-Hill Book Company, New York, USA, 1950.
- [95] Rabbani, S. R., Relaxação spin nuclear-rede de ^{19}F em $\text{CaF}_2 : \text{U}^{3+}$, dissertação de mestrado, Departamento de Física e Ciência dos Materiais, USP, São Carlos, 1980.
- [96] Hall, G. C., *Radio Amateur's Handbook*, Newington, Conn., 61 edition, 1977.
- [97] Rodríguez, H. C., Rabbani, S., Pascoal, H., and Mendonça, C., Desenvolvimento de um *Software* de Controle e Análise de um Espectrômetro de Ressonância Quadrupolar Nuclear, Number 1, página 151, Sociedade Brasileira de Física, junho 1995.
-

-
- [98] O'Brien, S., *Turbo Pascal 6: The Complete Reference*, McGraw-Hill, Inc., 1991.
- [99] Press, W. H., Flannery, B. P., Teukolsky, S. A., and Vetterling, W. T., *Numerical Recipes: the Art of Scientific Computing*, Cambridge University Press, 1988.
- [100] Jaynes, E. T., On the Rationale of Maximum-Entropy Methods, *Proceedings of the IEEE* **70**(9), 939 (1982).
- [101] Jaynes, E. T., *Maximum-Entropy and Bayesian Methods in Inverse Problems*, página 21, Reidel Publ. Co., 1983.
- [102] Burg, J. P., Maximum Entropy spectral analysis, in *Proc. Meet. Soc. Exploration Geophysicists*, 1967.
- [103] Burg, J. P., *A new analysis technique for time serie data*, Adv. Study Inst. on Signal Processing, NATO, Enschede, Holland, 1968.
- [104] Kromer, R. E., Ph. D. dissertation, Stanford University, 1970.
- [105] Ulrych, T. J. and Bishop, T. N., *Rev. Geophys. Space Phys.* **13**, 183 (1975).
- [106] Stark, H. and Sarna, C. S., in *Proc. IEEE Intern. Conf. on Acustics, Speech and signal Processing*, página 500, Atlanta, GA, 1981.
- [107] Gray, A. H. and Wong, D. Y., *IEEE Trans. Acoust. Speech Signal Process* **ASSP-28**, 609 (1980).
- [108] Wernecke, S. J. and D'Addario, L. R., *IEEE Trans. Comput.* **1**, 351 (1977).
- [109] Gerch, W. and Yonemoto, J., in *Proc. Joint Automatic Control Conf.*, página 762, San Francisco, CA, 1977.
- [110] Sawyers, J. H., in *Proc. 12th Asilomar Conf. on Circuit Systems and Computation.*, página 198, 1978.
- [111] Lang, S. W. and McClellan, J. H., in *Proc. 1st ASSP Workshop on Spectral Estimation*, página 3.2.1, 1981.
- [112] Kesler, S. B., editor, *Modern Spectrum Analysis*, IEEE PRESS Selected Reprint Series, IEEE Press, NY USA, 1986.
- [113] Kesler, S. B., editor, *Modern Spectrum Analysis, II*, IEEE PRESS Selected Reprint Series, IEEE Press, NY USA, 1986.
-

-
- [114] Haykin, S., editor, *Nonlinear Methods of Spectral Analysis*, volume 34 of *Topics in Applied Physics*, Berlin, 1979.
- [115] Kay, S. M. and Marple, Jr, S. L., Spectrum Analysis - A Modern Perspective, Proceedings of the IEEE **69**(11), 1380 (1981).
- [116] Jaynes, E. T., Information Theory and Statistical Mechanics, I, Phys. Rev. **106**, 620 (1957).
- [117] Shannon, C., Bell System Tech. J. **27**, 379; 623 (1948).
- [118] Maćkowiak, M. and Katowski, P., Enhanced Information Recovery in 2D On- Off-Resonance Nutation NQR using the Maximum Entropy Method, Z. Naturforsch. **51a**, 337 (1996).
- [119] Gull, S. F. and Daniell, G. J., Nature **272**, 686 (1978).
- [120] Sibisi, S., Nature **301**, 134 (1983).
- [121] Skilling, J., Nature **309**, 748 (1984).
- [122] Sibisi, S., Skilling, J., Brereton, R. G., Laue, E. D., and Staunton, J., Nature **311**, 446 (1984).
- [123] Laue, E. D., Skilling, J., Staunton, J., Sibisi, S., and Brereton, R. G., J. Magn. Reson. **62**, 437 (1985).
- [124] Hore, P. J., J. Magn. Reson. **62**, 561 (1985).
- [125] Kumazawa, S., Kubota, Y., Takata, M., and Sakata, M., J. Appl. Cryst. **26**, 453 (1993).
- [126] Gilmore, C. J., Maximum Entropy and Bayesian Statistics in Crystallography: a Review of Practical Applications, Acta Crystallogr. A, Found. Crystallog. **A52**(4), 561 (1996).
- [127] Swallington, Kochanele, C. S., and Narayan, R., LensMEM: a gravitational lens inversion algorithm using the maximum entropy method, Astrophys. J. **456**(1), 64 (1996).
- [128] Palmer, M. J., Ramsden, D., and He, Z., An 2D Silicon strip X-Ray imager, IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference Record, 1995.
- [129] Seghouani, N. and Nouals, C., Inverse Problems in Acoustical Imaging, volume 2, página 1031, Dallas, USA, 1994, Proceedings of the 5th International Conference on Signal Processing Applications.
-

-
- [130] Vartiainen, E. M. and Peiponen, K., Meromorphic degenerate nonlinear susceptibility: phase retrieval from the amplitude spectrum, *Phys. Rev. B* **50**, 1941 (1994).
- [131] Vartiainen, E. M., Peiponen, K., and Asakura, T., Comparison between the optical constants obtained by the Kramers-Kronig analysis and the maximum entropy method: infrared optical properties of orthorhombic sulfur, *Applied Optics* **32**(7), 1123 (1993).
- [132] Golan, A., Judge, G., and Miller, D., *Maximum Entropy Econometrics: Robust Estimation with Limited Data*, Series in Financial Economics and Quantitative Analysis, John Wiley & Sons, Chichester, 1996.
- [133] Shannon, C. E., *The Mathematical Theory of Communication*, University of Illinois Press, 1969.
- [134] Spiegel, M., *Cálculo Avançado*, McGraw Hill do Brasil, Rio de Janeiro, 1971.
- [135] Struwe, M., *Variational Methods: Applications to Nonlinear Partial Differential Equations and Hamiltonian Systems*, Springer, Berlin, 1990.
- [136] Salinas, S., *Introdução à Física Estatística*, Edusp, São Paulo, 1997.
- [137] Lang, S., *Linear Algebra*, Addison-Wesley, Massachusetts, 1980.
- [138] Böttcher, A., *Analysis of Toeplitz Operators*, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [139] Lin, D. M. and Wong, E. K., A Survey on the Maximum Entropy Method and Parameter Spectral Estimation, *Physics Reports* **193**(2), 41 (1990).
- [140] Edward, J. A. and Fitelson, M. M., *IEEE Trans. Inf. Theory* **IT-19**, 232 (1973).
- [141] Bos, A. V. D., *IEEE Trans.* **IT-17**, 493 (1971).
- [142] Stoer, J., Principles of Sequential Quadratic Programming methods for solving nonlinear programs, in *Computational Mathematic Programming*, edited by Schittkowski, K., volume F15 of *NATO ASI Series*, página 165, Springer-Verlag, Berlin, 1985.
- [143] Gill, P. E. and Murray, W., Model Building and Practical Aspect of Nonlinear Programming, in *Computational Mathematical Programming*, edited by Schittkowski, K., volume F15 of *NATO ASI Series*, página 209, Springer-Verlang, Berlin, 1985.
- [144] Schittkowski, K., NLPQL: A FORTRAN Subroutine solving constrained nonlinear programming problems, *Annals of Operations Research* **5**, 485 (1986).
-

-
- [145] Nagarajan, V., Weiden, N., Wendeland, R., and Weiss, A., *J. Magn. Reson.* **47**, 28 (1982).
- [146] Morino, Y. and Toyama, H., *J. Chem. Phys.* **35**, 1289 (1961).
- [147] Ramachandran, R. and Oldfield, E., *J. Chem. Phys.* **80**, 674 (1984).
- [148] Pennington, C. H., Durand, D. J., Zox, D. E., Slichter, C. P., Rice, J. P., and Ginsberg, D. M., *Phys. Rev. B* **37**, 7944 (1988).
- [149] Watson, G. N., *A Treatise of the Theory of Bessel Functions*, Cambridge University Press, Cambridge, second edition, 1966.
- [150] Wyckoff, R. W. G., *Crystal Structures*, volume 2, Interscience Publishers, second edition, 1960.
- [151] Imaoka, M. and Hasegawa, *Phys. Chem. of Glasses* **21**, 67 (1979).
- [152] Wolfenson, A. E., Brunetti, A. H., Pusiol, D. T., and Pontuschka, W. M., *Phys. Rev. B* **41B**, 6257 (1990).
- [153] Weiss, A., *Adv. in Nuclear Quadrupolar Resonance*, volume 1, 1974.
- [154] Zeldes, H. and Livingston, R., *J. Chem. Phys.* **26**, 1102 (1957).
- [155] Ting, Y., Manring, E. R., and Williams, D., Zeeman Effect in the Chlorine Nuclear Quadrupole Resonance in Sodium Chlorate, *Phys. Rev.* **96**(2), 408 (1954).
- [156] Brown, A. S. and Spackman, M. A., The determination of electric field gradient from X-Ray diffraction data, *Mol. Phys.* **83**, 551 (1994).
- [157] Witthuhn, W. and Engel, W., *Hyperfine Interactions of Radiative Nuclei*, Springer-Verlag, 1983.
- [158] Ayala, A., Alonso, R., and López-García, A., Temperature Dependence of the Hyperfine Electric-Field-Gradient tensor at ^{181}Ta in HfO_2 , *Phys. Rev. B* **50**(6), 3547 (1994).
- [159] Schiff, L., *Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, 3ra. edition, 1968.