

# Relaxação de spins em líquidos por acoplamento spin-rede.

Bruno Trebbi, #USP 11212293

Neste texto, mostro como obter a equação de Bloch no contexto da ressonância magnética nuclear por meio da teoria de Bloch-Redfield. Para isso, inicio com uma introdução à ressonância magnética nuclear (fique à vontade para pular caso já saiba, até porque boa parte da introdução é bem trivial), depois, introduzo os conceitos que aprendemos em aula, como o operador densidade, a representação de interação e a evolução do operador densidade para chegar, por meio de algumas definições, na equação de Redfield. Por fim, mostro que seguindo passos específicos, podemos obter as equações de Bloch para um sistemas de spins acoplados à uma rede e também mostro como é possível obter um dos tempos de relaxação na prática.

## Contents

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>2</b>
1.1	Princípios de RMN . . . . .	2
1.1.1	O experimento de Stern-Gerlach e os estados de Spin $\frac{1}{2}$ . . . . .	2
1.1.2	Precessão livre de spin $\frac{1}{2}$ . . . . .	4
1.1.3	Spinores e operadores de rotação . . . . .	8
1.1.4	Pulsos de 90 e 180 . . . . .	9
<b>2</b>	<b>Obtendo a Equação Mestra</b>	<b>11</b>
2.1	Matriz densidade . . . . .	11
2.2	Representação de interação . . . . .	13
2.3	Teoria de Redfield . . . . .	14
<b>3</b>	<b>Relaxação</b>	<b>19</b>
3.1	Obtendo as equações de Bloch . . . . .	19
3.2	Interação Dipolar . . . . .	22
3.3	Medindo $T_2$ experimentalmente . . . . .	23
<b>4</b>	<b>Conclusões</b>	<b>25</b>
	<b>Apêndices</b>	<b>26</b>
<b>A</b>	<b>Demonstrações das propriedades das matrizes de Pauli</b>	<b>26</b>

# 1 Introdução

## 1.1 Princípios de RMN

O objetivo dessa seção é apresentar alguns fundamentos físicos importantes no entendimento das técnicas de ressonância magnética nuclear (RMN) para contextualizar o leitor. Para isso, descreve-se os princípios teóricos que fundamentam os experimentos de RMN com sistemas de spin  $\frac{1}{2}$ , ou seja, sistemas de dois níveis, construindo a partir do experimento de Stern-Gerlach o formalismo de espaço vetorial básico, seguido da verificação do fenômeno da precessão de spins sobre a ação de um campo magnético externo em um eixo transversal, a qual está diretamente associada com o sinal gerado nos experimentos. Por fim, deduz-se as operações de rotação de spinors, que facilitam o entendimento de como é feito a "ginástica de spins" por meio de pulsos de radiofrequência.

### 1.1.1 O experimento de Stern-Gerlach e os estados de Spin $\frac{1}{2}$

A ideia de quantização do espaço, utilizada para descrever o resultado contra-intuitivo do experimento de Stern-Gerlach é um marco fundamental, junto com outros experimentos, como o estudo da radiação de corpos negros, do efeito fotoelétrico e do calor específico de sólidos, da queda da mecânica clássica como a teoria mais correta para se descrever o universo.

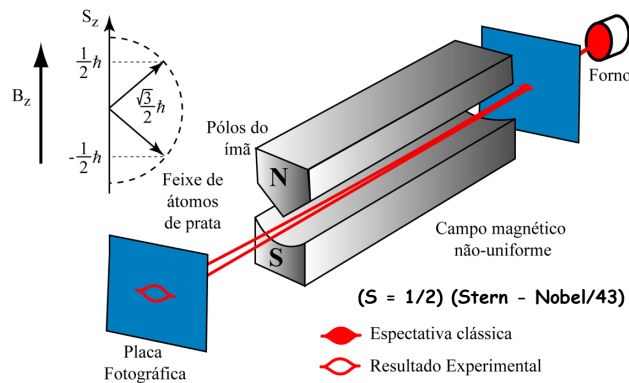


Figure 1: Aparato experimental do experimento de Stern-Gerlach.

Neste experimento, um fluxo colimado de átomos de prata aquecidos em alta temperatura passam por um campo magnético, atingindo um anteparo, conforme mostra a figura (1). Classicamente, o resultado esperado era de um borrão, uma vez que a alta temperatura causaria uma magnetização resultante, devido ao spin do elétron de valência da prata, com direção e sentido aleatórios, ou seja, a força na direção  $z$  sofrida, se o campo magnético  $\vec{B}$  estivesse alinhado ao eixo  $z$ , a qual é

$$\frac{\partial}{\partial z} \langle \vec{\mu}, \vec{B} \rangle = \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z}, \quad (1)$$

seria dependente da orientação original de  $\vec{\mu}$ , que por ser aleatória, resultaria em uma faixa contínua com máximos e mínimos ocorrendo quando  $\vec{\mu} \parallel \hat{z}$ . Experimentalmente, todavia,

verifica-se apenas dois pequenos borrões no anteparo, onde situariam os máximos descritos anteriormente, ou seja, o contínuo tornou-se discreto, o que não seria permitido classicamente.

A descrição desse experimento vem com a evolução da teoria da mecânica quântica, sendo o caso em questão um dos mais nítidos exemplos de um fenômeno sem analogia com qualquer explicação da mecânica clássica.

Para descrevê-lo, utiliza-se um espaço vetorial de dimensão dois, onde operadores lineares hermitianos, com base de autovetores ortogonais completa representam observáveis, mais especificamente, os momentos magnético nos eixos cartesianos, que são proporcionais aos operados de momentum angular denotados por  $S_z, S_x$  e  $S_y$ . A partir de um estado inicial, descrito por uma combinação linear normalizada de autovetores do operador em questão, pode-se obter o valor médio dos observáveis, bem como a probabilidade de que se observe a magnetização em um estado específico.

Para tal, é implícito a existência de um produto interno, para que se possa ter a ideia de norma. Usualmente, descreve-se os autovetores de  $S_z$  como  $|+\rangle$  e  $|-\rangle$  e, dos resultados experimentais, pode-se descrever  $S_x, S_y$  e  $S_z$ , respectivamente, como [3]

$$\begin{cases} S_x = \frac{\hbar}{2} (|+\rangle \langle -| + |-\rangle \langle +|) \\ S_y = \frac{i\hbar}{2} (-|+\rangle \langle -| + |-\rangle \langle +|) \\ S_z = \frac{\hbar}{2} (|+\rangle \langle +| + |-\rangle \langle -|) \end{cases}, \quad (2)$$

Matricialmente, pode-se representar  $|+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$  e  $|-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ , logo, nesse esquema de representação, teríamos:

$$S_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, S_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, S_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Nesse formalismo, os autovalores, que representam as possíveis medições de um observável, são  $\pm \frac{\hbar}{2}$ , um estado qualquer é descrito como  $|\alpha\rangle = \alpha_+|+\rangle + \alpha_-|-\rangle$ , o valor médio de um dos operadores dado um estado  $|\alpha\rangle$  é o produto interno  $\langle \alpha | S_{x,y,z} | \alpha \rangle$  e a probabilidade de, dado um sistema em um estado  $|\alpha\rangle$ , obter após a observação<sup>[1]</sup>, um estado  $|\alpha\rangle$  é dada por  $\|\langle \alpha | \alpha \rangle\|^2$ .

Um importante resultado que se obtém dos operadores descritos na equação (3), é de que  $[S_i, S_j] = \hbar \epsilon_{ijk} S_k$ <sup>[2]</sup>, onde  $i, j, k = 1, 2, 3$  representam  $x, y, z$ , respectivamente. Ele diz, conforme a teoria de espaços vetoriais, que  $S_x, S_y$  e  $S_z$  não são observáveis compatíveis, ou seja, não possuem autovetores simultâneos.

<sup>1</sup>Na mecânica quântica o estado inicial é um superposição de autoestados (autovetores do operador), após a realização de uma observação, todavia, o estado final colapsa em um único autoestado, com medida igual à autoenergia (autovalor), associado a tal autoestado (desde que o sistema não possua autoestados degenerados).

<sup>2</sup>Denomina-se tal operação como o comutador de  $S_i$  e  $S_j$  e seu cálculo é dado por  $[S_i, S_j] = S_i S_j - S_j S_i$ .

Além disso, tal relação de comutação também nos indica, pelo princípio da incerteza de Heisenberg, escrito como [3]

$$\langle(\Delta A)^2\rangle\langle(\Delta B)^2\rangle\geq\frac{1}{4}\| \langle[A, B]\rangle\|^2, \quad (4)$$

onde  $A$  e  $B$  são operadores e  $\Delta A = A - \langle A \rangle$ , que :

$$\langle(\Delta S_i)^2\rangle\langle(\Delta S_j)^2\rangle\geq\frac{1}{4}\| \langle[S_i, S_j]\rangle\|^2 = \frac{\hbar^2}{4}\| \langle S_k \epsilon_{ijk} \rangle\|^2. \quad (5)$$

Ou seja, não se pode medir com precisão absoluta, de maneira simultânea, operadores de spin distintos em determinadas circunstâncias.

Para diferenciar os autovetores dos operadores  $S_x, S_y$  e  $S_z$ , utiliza-se as notações  $|S_x; \pm\rangle, |S_y; \pm\rangle$  e  $|\pm\rangle$ , respectivamente, onde pode-se constatar [3]

$$|S_x; \pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle \pm |-\rangle), \quad |S_y; \pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle \pm i|-\rangle). \quad (6)$$

De maneira geral, dado um versor  $\hat{n} \in \mathbb{V}^3$ , pode-se descrever o operador  $\vec{S} \cdot \hat{n}$  alinhado a  $\hat{n}$  de forma que  $\vec{S} \cdot \hat{n} | \vec{S} \cdot \hat{n}; + \rangle = \frac{\hbar}{2} | \vec{S} \cdot \hat{n}; + \rangle$ , desde que  $| \vec{S} \cdot \hat{n}; + \rangle = \cos\left(\frac{\gamma}{2}\right) | + \rangle + e^{i\alpha} \sin\left(\frac{\gamma}{2}\right) | - \rangle$ , onde  $\gamma$  é o ângulo arccos  $(\langle \hat{n}, \hat{z} \rangle)$  e  $\alpha$  é o ângulo arccos  $[\langle \hat{n} - \langle \hat{n}, \hat{z} \rangle \hat{n}, \hat{x} \rangle]$

O núcleo atômico, formado por prótons e nêutrons, possui spin nuclear, definido como a soma de todos os momentos angulares (spin e momento angular orbital total) das partículas que contém. O que se denomina spin nuclear, denotado por  $\vec{I}$ , é um operador adimensional definido com sendo o operador momentum angular nuclear total dividido pela constante de Planck cortada, ou seja,  $\vec{I} = \frac{\vec{J}_N}{2\pi}$ , onde  $\vec{J}_N$  é o operador momentum angular do núcleo atômico. De maneira geral o spin nuclear pode ser inteiro ou semi-inteiro, a depender das paridades do número de massa e do número atômico do elemento analisado. No entanto, no caso de spins 1/2 tem-se  $\vec{J}_N = \vec{S} = \hbar \vec{I}$ , e o operador de spin nuclear comporta-se, algebricamente, da mesma maneira que o spin  $\vec{S}$ .

### 1.1.2 Precessão livre de spin $\frac{1}{2}$

O momento magnético do núcleo atômico, em seu estado fundamental, é proporcional ao spin nuclear o,  $\vec{\mu} = \hbar \gamma \vec{I}$ , onde  $\gamma$  é conhecida como contante giro-magnética (ou magneto-gírica). Deste modo, as propriedades magnéticas do núcleo são ditadas pelo spin nuclear, o que torna crucial na determinação de como ele interage com campos magnéticos externos. Assim, nessa seção se estuda como os spins se comportam com um campo magnético constante, revelando o conhecido comportamento de precessão, análogo ao de um corpo rígido com momento angular não nulo quando sujeito a um campo gravitacional.

Dado uma partícula com spin  $\frac{1}{2}$  em um estado inicial  $|\alpha, t_0; t_0\rangle$ , a evolução temporal dessa partícula a partir de um Hamiltoniano  $H$  que varia com o tempo, mas comuta tempo a tempo entre si, é obtida, utilizando a ideia de Schrödinger, a partir do operador de evolução temporal  $U(t, t_0)$ [3]:

$$|\alpha, t_0; t\rangle = U(t, t_0)|\alpha, t_0; t_0\rangle, \quad (7)$$

onde

$$U(t, t_0) = \exp \left[ -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t H(t') dt' \right]. \quad (8)$$

Em especial, dado uma partícula de carga  $-e$ , com  $e < 0$ , massa  $m$  e momento magnético  $\frac{e\hbar}{2mc} \vec{B} \parallel \hat{z}$ , então, seu Hamiltoniano é dado por

$$H = \frac{e}{mc} \langle \vec{S}, \vec{B} \rangle, \quad (9)$$

ou seja,

$$H = \frac{eB}{mc} S_z. \quad (10)$$

Portanto,

$$U(t, t_0) = \exp \left[ \frac{-ieB(t - t_0)}{\hbar mc} S_z \right]. \quad (11)$$

Por simplicidade, tomemos  $t_0 = 0$  como o tempo inicial e  $\omega = \frac{eB}{mc}$ , logo,

$$U(t, t_0) = \exp \left[ \frac{-i\omega S_z t}{\hbar} \right]. \quad (12)$$

Perceba que o operador de evolução temporal é uma exponencial de um operador, o que pode ser entendido como uma série:

$$U(t, t_0) = 1 + \left( \frac{-i\omega S_z t}{\hbar} \right) + \left[ \frac{\left( \frac{-i}{2} \right)^2 \omega^2 (S_z)^2 t^2}{\hbar^2} \right] + \dots \quad (13)$$

Suponha que  $|\alpha, 0; 0\rangle = \alpha_+ |+\rangle + \alpha_- |-\rangle$ , então,

$$|\alpha, 0; t\rangle = \exp \left[ \frac{-i\omega S_z t}{\hbar} \right] (\alpha_+ |+\rangle + \alpha_- |-\rangle), \quad (14)$$

portanto, utilizando que  $U|\pm\rangle = \exp \left[ \frac{-iE_{\pm} t}{\hbar} \right] |\pm\rangle$ , onde  $E_{\pm} = \pm \frac{\omega\hbar}{2}$ , obtem-se

$$|\alpha, 0; t\rangle = \alpha_+ \exp \left[ \frac{-i\omega t}{2} \right] |+\rangle + \alpha_- \exp \left[ \frac{i\omega t}{2} \right] |-\rangle, \quad (15)$$

Portanto, a probabilidade de se medir a magnetização em  $|S_x; \pm\rangle$ ,  $|S_y; \pm\rangle$  e  $|S_z; \pm\rangle$  serão dadas, respectivamente, por

$$\begin{aligned} \langle S_x, \pm | \alpha, 0; t \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (1 \quad \pm 1) \begin{pmatrix} \alpha_+ \exp \left( \frac{-i\omega t}{2} \right) \\ \alpha_- \exp \left( \frac{i\omega t}{2} \right) \end{pmatrix} = \\ &= \frac{\alpha_+}{\sqrt{2}} \exp \left( \frac{-i\omega t}{2} \right) \pm \frac{\alpha_-}{\sqrt{2}} \exp \left( \frac{i\omega t}{2} \right), \end{aligned} \quad (16)$$

multiplicando o resultado pelo seu complexo conjugado, obtemos

$$\begin{aligned} \|\langle S_x, \pm|\alpha, 0; t\rangle\|^2 &= \left[ \frac{\alpha_+^*}{\sqrt{2}} \exp\left(\frac{i\omega t}{2}\right) \pm \frac{\alpha_-^*}{\sqrt{2}} \exp\left(\frac{-i\omega t}{2}\right) \right] \times \\ &\quad \times \left[ \frac{\alpha_+}{\sqrt{2}} \exp\left(\frac{-i\omega t}{2}\right) \pm \frac{\alpha_-}{\sqrt{2}} \exp\left(\frac{i\omega t}{2}\right) \right] = \\ &= \frac{1}{2} \left[ \alpha_+ \alpha_+^* + \alpha_- \alpha_-^* \pm \alpha_- \alpha_+^* \exp\left(\frac{2i\omega t}{2}\right) \pm \alpha_+ \alpha_-^* \exp\left(\frac{-2i\omega t}{2}\right) \right]. \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \langle S_y, \pm|\alpha, 0; t\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (1 \quad \pm i) \begin{pmatrix} \alpha_+ \exp\left(\frac{-i\omega t}{2}\right) \\ \alpha_- \exp\left(\frac{i\omega t}{2}\right) \end{pmatrix} = \\ &= \frac{\alpha_+}{\sqrt{2}} \exp\left(\frac{-i\omega t}{2}\right) \mp \frac{i\alpha_-}{\sqrt{2}} \exp\left(\frac{i\omega t}{2}\right), \end{aligned} \quad (18)$$

multiplicando o resultado pelo seu complexo conjugado, obtemos

$$\begin{aligned} \|\langle S_y, \pm|\alpha, 0; t\rangle\|^2 &= \left[ \frac{\alpha_+^*}{\sqrt{2}} \exp\left(\frac{i\omega t}{2}\right) \mp \frac{i\alpha_-^*}{\sqrt{2}} \exp\left(\frac{-i\omega t}{2}\right) \right] \times \\ &\quad \times \left[ \frac{\alpha_+}{\sqrt{2}} \exp\left(\frac{-i\omega t}{2}\right) \pm \frac{i\alpha_-}{\sqrt{2}} \exp\left(\frac{i\omega t}{2}\right) \right] = \\ &= \frac{1}{2} \left[ \alpha_+ \alpha_+^* + \alpha_- \alpha_-^* \pm i\alpha_- \alpha_+^* \exp\left(\frac{2i\omega t}{2}\right) \mp i\alpha_+ \alpha_-^* \exp\left(\frac{-2i\omega t}{2}\right) \right]. \end{aligned} \quad (19)$$

$$\langle +|\alpha, 0; t\rangle = (1 \quad 0) \begin{pmatrix} \alpha_+ \exp\left(\frac{-i\omega t}{2}\right) \\ \alpha_- \exp\left(\frac{i\omega t}{2}\right) \end{pmatrix} = \alpha_+ \exp\left(\frac{-i\omega t}{2}\right), \quad (20)$$

multiplicando o resultado pelo seu complexo conjugado, obtemos

$$\|\langle +|\alpha, 0; t\rangle\|^2 = \alpha_+ \alpha_+^*. \quad (21)$$

$$\langle -|\alpha, 0; t\rangle = (0 \quad 1) \begin{pmatrix} \alpha_+ \exp\left(\frac{-i\omega t}{2}\right) \\ \alpha_- \exp\left(\frac{i\omega t}{2}\right) \end{pmatrix} = \alpha_- \exp\left(\frac{i\omega t}{2}\right), \quad (22)$$

multiplicando o resultado pelo seu complexo conjugado, obtemos

$$\|\langle -|\alpha, 0; t\rangle\|^2 = \alpha_- \alpha_-^*. \quad (23)$$

As médias dos observáveis são dadas por

$$\langle \alpha, 0; t | S_z | \alpha, 0; t \rangle = \begin{pmatrix} \alpha_+^* \exp\left(\frac{i\omega t}{2}\right) & \alpha_-^* \exp\left(\frac{-i\omega t}{2}\right) \end{pmatrix} \times$$

$$\times \begin{pmatrix} \frac{\hbar}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{\hbar}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_+ \exp\left(\frac{-i\omega t}{2}\right) \\ \alpha_- \exp\left(\frac{i\omega t}{2}\right) \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} (\alpha_+ \alpha_+^* - \alpha_- \alpha_-^*), \quad (24)$$

$$\begin{aligned} \langle \alpha, 0; t | S_x | \alpha, 0; t \rangle &= \begin{pmatrix} \alpha_+^* \exp\left(\frac{i\omega t}{2}\right) & \alpha_-^* \exp\left(\frac{-i\omega t}{2}\right) \end{pmatrix} \times \\ &\times \begin{pmatrix} 0 & \frac{\hbar}{2} \\ \frac{\hbar}{2} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_+ \exp\left(\frac{-i\omega t}{2}\right) \\ \alpha_- \exp\left(\frac{i\omega t}{2}\right) \end{pmatrix} = \\ &= \frac{\hbar}{2} \left( \alpha_+^* \alpha_- \exp\left(\frac{2i\omega t}{2}\right) + \alpha_+ \alpha_-^* \exp\left(\frac{-2i\omega t}{2}\right) \right), \end{aligned} \quad (25)$$

$$\begin{aligned} \langle \alpha, 0; t | S_y | \alpha, 0; t \rangle &= \begin{pmatrix} \alpha_+^* \exp\left(\frac{i\omega t}{2}\right) & \alpha_-^* \exp\left(\frac{-i\omega t}{2}\right) \end{pmatrix} \times \\ &\times \begin{pmatrix} 0 & -\frac{i\hbar}{2} \\ \frac{i\hbar}{2} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_+ \exp\left(\frac{-i\omega t}{2}\right) \\ \alpha_- \exp\left(\frac{i\omega t}{2}\right) \end{pmatrix} = \\ &= \frac{i\hbar}{2} \left( -\alpha_+^* \alpha_- \exp\left(\frac{2i\omega t}{2}\right) + \alpha_+ \alpha_-^* \exp\left(\frac{-2i\omega t}{2}\right) \right). \end{aligned} \quad (26)$$

Em especial, caso  $|\alpha, 0; t\rangle = |S_x; +\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle + |-\rangle)$ , obtemos:

$$\left\{ \begin{array}{l} \|\langle S_x, + | \alpha, 0; t \rangle\|^2 = \cos^2\left(\frac{\omega t}{2}\right) \\ \|\langle S_x, - | \alpha, 0; t \rangle\|^2 = \sin^2\left(\frac{\omega t}{2}\right) \\ \|\langle S_y, + | \alpha, 0; t \rangle\|^2 = \sin^2\left(\frac{\omega t}{2}\right) \\ \|\langle S_y, - | \alpha, 0; t \rangle\|^2 = \cos^2\left(\frac{\omega t}{2}\right) \\ \|\langle \pm | \alpha, 0; t \rangle\|^2 = \frac{1}{2} \end{array} \right. , \quad (27)$$

enquanto os valores médios dos operadores são:

$$\begin{cases} \langle \alpha, 0; t | S_x | \alpha, 0; t \rangle = \frac{\hbar}{2} \cos(\omega t) \\ \langle \alpha, 0; t | S_y | \alpha, 0; t \rangle = \frac{\hbar}{2} \sin(\omega t) \\ \langle \alpha, 0; t | S_z | \alpha, 0; t \rangle = 0 \end{cases} \quad (28)$$

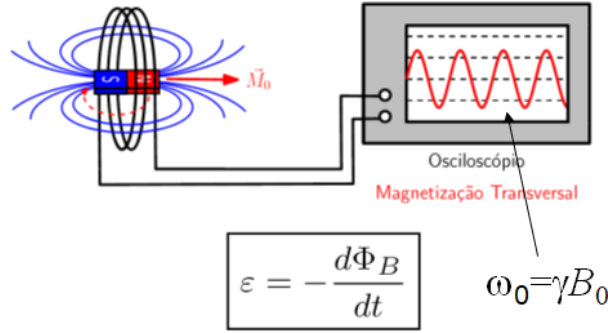


Figure 2: Detecção do sinal de RMN devido a precessão dos spins.

Como o valor médio dos componentes do momento magnético são dados por  $\langle \mu_x \rangle = \gamma \langle \alpha, 0; t | S_x | \alpha, 0; t \rangle$ ,  $\langle \mu_y \rangle = \gamma \langle \alpha, 0; t | S_y | \alpha, 0; t \rangle$ ,  $\langle \mu_z \rangle = \gamma \langle \alpha, 0; t | S_z | \alpha, 0; t \rangle$ , a aplicação de um campo magnético em uma partícula com spin  $\frac{1}{2}$  gera uma precessão desse spin no plano perpendicular ao campo em questão (desde que esse esteja não paralelo/anti-paralelo ao campo), com frequência  $\omega$ . Tal precessão gera um campo magnético variável que pode ser utilizado para induzir correntes elétricas, pela Lei de Faraday-Lenz, já que existirá um fluxo magnético variável com o tempo, tal corrente pode ser interpretada como um sinal, o qual pode ser amplificado para realização de experimentos de ressonância magnética nuclear como mostrado na figura (2).

Se os experimentos de RMN utilizarem o núcleo de hidrogênio, o spin nuclear é igual a  $\frac{1}{2}$ . A frequência de oscilação  $\omega$  é denominada frequência de Larmor e seu valor  $\frac{eB}{mc} = \gamma B$  é o produto da razão giromagnética pelo campo magnético utilizado. Para prótons, tal frequência está na faixa de radiofrequência. Por isso, utiliza-se pulsos de radiofrequência para evoluir temporalmente o estado do spin nuclear.

### 1.1.3 Spinores e operadores de rotação

Com a álgebra dos spins descrita, pode-se facilitar os cálculos futuros introduzindo o formalismo de Pauli para tratar sistemas de spin  $\frac{1}{2}$ , no qual definem-se os spinores  $\chi_+ = |+\rangle$  e  $\chi_- = |-\rangle$  e as matrizes  $\sigma$ , denominadas matrizes de Pauli, as quais são

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad e \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (29)$$



As principais propriedades das matrizes de Pauli, bem como a semelhança evidente com os operadores de spin  $S_x, S_y$  e  $S_z$ , os quais diferem por  $\frac{\hbar}{2}$ , estão listadas abaixo e estão demonstrados no apêndice (A).

1.  $[\sigma_i, \sigma_j] = 2i\epsilon_{ijk}\sigma_k$ ;
2.  $\{\sigma_i, \sigma_j\} = 2\delta_{i,j}$ ;
3.  $(\vec{\sigma} \cdot \vec{v})(\vec{\sigma} \cdot \vec{w}) = \vec{v} \cdot \vec{w} + i\sigma \cdot (\vec{v} \wedge \vec{w})$ .

Portanto, dado um versor  $\hat{n}$ , temos que

$$\begin{cases} (\sigma \cdot \hat{n})^m = \mathbb{I}, & \text{se } m = 2k \\ (\sigma \cdot \hat{n})^m = \sigma \cdot \hat{n}, & \text{se } m = 2k + 1. \end{cases}, \quad \text{com } k \in \mathbb{N}. \quad (30)$$

Com isso, o operador de rotação por um ângulo  $\theta$  sobre o eixo paralelo a  $\hat{n}$  pode ser descrito como [3]

$$R(\hat{n}, \theta) = \exp \left[ \frac{-iS \cdot \hat{n}\theta}{\hbar} \right] = \exp \left[ \frac{-i\sigma \cdot \hat{n}\theta}{2} \right]. \quad (31)$$

A expansão desse operador, resulta em:

$$R(\hat{n}, \theta) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m!} \left( \frac{-i\sigma \cdot \hat{n}\theta}{2} \right)^m = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-i)^m}{2^m m!} (\sigma \cdot \hat{n}\theta)^m. \quad (32)$$

O que pode ser escrito como

$$\begin{aligned} R(\hat{n}, \theta) &= \\ &= \sum_{m=0}^{\infty} \left\{ \frac{1}{m!} \left( \frac{\theta}{2} \right)^m \left[ (-1)^m i (\sigma \cdot \hat{n})^{2m+1} + (-1)^m (\sigma \cdot \hat{n})^{2m} \right] \right\} = \\ &= \mathbb{I} \cos \left( \frac{\theta}{2} \right) - i(\sigma \cdot \hat{n}) \sin \left( \frac{\theta}{2} \right). \end{aligned} \quad (33)$$

#### 1.1.4 Pulsos de 90 e 180

O experimento de RMN envolve basicamente dois campo magnéticos aplicados externamente. Um deles é um campo estático e outro um campo magnético oscilante perpendicular. Uma vez que o efeito de campos magnéticos constantes sobre spins  $\frac{1}{2}$  foi descrito, resta agora descrever o efeito da adição de um campo magnético oscilante perpendicular ao campo estático.

Para tal, considere o seguinte campo magnético

$$\vec{B} = B_0 \hat{z} + B_1 \cos(\omega_r t) \hat{x}, \quad (34)$$

perceba que temos a parcela constante fixa paralela ao eixo z somada a um termo paralelo ao eixo x, de forma que o hamiltoniano de interação entre este campo e o momento magnético nuclear,  $\hat{H} = -\mu \cdot \vec{B}$ , desse campo pode ser escrito como

$$\hat{H} = -\hbar\gamma \left( \hat{I}_z B_0 + \hat{I}_x B_1 \cos(\omega_{rf}t) \right). \quad (35)$$

Conforme [5], pode-se escrever a parte oscilante a partir de um operador de rotação, resultando na seguinte expressão

$$\hat{H} = -\hbar\gamma \left( \hat{I}_z B_0 + B_1 e^{-i\omega_{rf}t\hat{I}_z} \hat{I}_x e^{i\omega_{rf}t\hat{I}_z} \right). \quad (36)$$

Esse hamiltoniano é dependente do tempo, o que pode ser resolvido considerando um referencial girante com frequência  $\omega_{rf}$ , sobre o eixo z, o que torna-o independente do tempo e permite escrevê-lo como

$$\hat{H} = -\hbar \left[ (\gamma B_0 - \omega_{rf}) \hat{I}_z + \gamma B_1 \hat{I}_x \right]. \quad (37)$$

Dado um ensemble puro descrito por  $|\alpha, 0; 0\rangle = \alpha_+|+\rangle + \alpha_-|-\rangle$ , a evolução temporal desse através do hamiltoniano acima é escrita por

$$|\alpha, 0; t\rangle = \exp \left[ \frac{-i\hat{H}t}{\hbar} \right] |\alpha, 0; 0\rangle. \quad (38)$$

Supondo que  $\gamma B_1$  seja tal que  $\gamma|B_0 - B_1| \ll 1$ , ou seja, tal que o campo magnético aplicado esteja praticamente na frequência de Larmor (ressonância), então, podemos aproximar o hamiltoniano como só contendo o campo oscilante transversal, o que resulta no seguinte resultado

$$\begin{aligned} |\alpha, 0; t\rangle &\approx \exp \left[ \frac{-i\gamma B_1 \hat{I}_x t}{\hbar} \right] |\alpha, 0; 0\rangle = \\ \mathbb{I}|\alpha, 0; t\rangle \cos \left( \frac{\gamma B_1}{2} \right) - i\sigma_1 |\alpha, 0; t\rangle \sin \left( \frac{\gamma B_1}{2} \right) &= \\ = \left[ \alpha_+ \cos \left( \frac{\gamma B_1}{2} \right) - i\alpha_- \sin \left( \frac{\gamma B_1}{2} \right) \right] |+\rangle + & \\ + \left[ \alpha_- \cos \left( \frac{\gamma B_1}{2} \right) + i\alpha_+ \sin \left( \frac{\gamma B_1}{2} \right) \right] |-\rangle & \end{aligned} \quad (39)$$

Portanto, quando se diz que se aplicou um pulso de radiofrequência na direção  $\hat{n}$ , criou-se um campo magnético  $\vec{B}$  com frequência próxima a frequência de Larmor  $\gamma B_0$ , de forma tal que seu efeito é equivalente a evoluir temporalmente um spinor com um determinado estado inicial por um Hamiltoniano cujo operador de evolução temporal se equivale a um operador de rotação, ou seja,

$$\begin{aligned} U(t) &= \exp \left[ \frac{-ieS \cdot \hat{B}(t - t_0)}{m\hbar} \right] = \exp \left[ \frac{-iS \cdot \hat{n}\theta}{\hbar} \right] = \\ &= R(\hat{n}, \theta). \end{aligned} \quad (40)$$

Se, o estado inicial de um spinor é  $\chi_+$ , então, aplicando um pulso de  $90^\circ$  em  $x$ , seguido de um pulso de  $180^\circ$  em  $y$  tem como efeito a evolução de  $\chi_+$  para  $|S_y, -\rangle$ , uma vez que:

$$\begin{aligned} R\left(\hat{x}, \frac{\pi}{2}\right) \chi_+ &= \cos\left(\frac{\pi}{4}\right) \mathbb{I} \chi_+ - i \sin\left(\frac{\pi}{4}\right) \sigma_1 \chi_+ = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_+ - i \chi_-), \end{aligned} \quad (41)$$

e

$$\begin{aligned} R(\hat{y}, \pi) R\left(\hat{x}, \frac{\pi}{2}\right) \chi_+ &= \cos\left(\frac{\pi}{2}\right) \mathbb{I} \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_+ - i \chi_-) + \\ &- i \sin\left(\frac{\pi}{2}\right) \sigma_2 \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_+ - i \chi_-) = \frac{i}{\sqrt{2}} (\chi_+ - i \chi_-). \end{aligned} \quad (42)$$

## 2 Obtendo a Equação Mestra

### 2.1 Matriz densidade

Até o momento, tudo foi feito para estados puros, mas, como vimos durante o curso, para descrição de sistemas em equilíbrio térmico, devemos utilizar o operador densidade. Para isso, vou introduzi-lo de maneira natural e mostrar um importante resultado para RMN, a Lei de Curie.

Suponha que deseja-se calcular o valor esperado do momento magnético em  $z$ :

$$\langle M_z \rangle = \langle \Psi | M_z | \Psi \rangle. \quad (43)$$

Em termos de uma base completa de autovetores, podemos escrever

$$\langle M_z \rangle = \sum_m \sum_n c_m^* c_n \langle m | M_z | n \rangle, \quad (44)$$

Defina agora um operador hermitiano  $P$ , tal que  $\langle n | P | m \rangle = c_m^* c_n$ , dessa forma, reescrevemos a equação acima como

$$\langle M_z \rangle = \sum_m \sum_n \langle n | P | m \rangle \langle m | M_z | n \rangle, \quad (45)$$

mas, pela completeza da base de autovetores, isso se resume a

$$\langle M_z \rangle = \sum_n \langle n | P M_z | n \rangle = \text{Tr} \{ P M_z \}. \quad (46)$$

Em diferentes sistemas,  $c_m^* c_n$  varia, logo, em um ensemble é interessante tomar a média:

$$\langle \overline{M_z} \rangle = \sum_m \sum_n \overline{c_m^* c_n} \langle m | M_z | n \rangle. \quad (47)$$

Define-se, finalmente, o operador densidade:

$$\rho = \overline{\langle n | P | m \rangle} \quad (48)$$

Para obter a evolução temporal do operador densidade, basta lembrar que  $c_n$  e  $c_m$  evoluem conforme a equação de Schrödinger

$$i\hbar \frac{dc_k}{dt} = \sum_n c_n \langle k | \mathcal{H} | n \rangle, \quad (49)$$

dessa forma, resta que

$$\frac{d}{dt} c_k c_m^* = c_k \frac{\partial c_m^*}{\partial t} + \frac{\partial c_k}{\partial t} c_m^*. \quad (50)$$

Substituindo a equação (49) na equação (50), obtemos

$$\frac{\partial}{\partial t} c_k c_m^* = -\frac{1}{i\hbar} \sum_n (\langle k | P | n \rangle \langle n | \mathcal{H} | m \rangle - \langle k | \mathcal{H} | n \rangle \langle n | P | m \rangle). \quad (51)$$

Ou seja,

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{1}{i\hbar} [\rho, \mathcal{H}]. \quad (52)$$

Se  $\mathcal{H}$  independe do tempo, então,

$$\rho(t) = \exp\left(\frac{-i\mathcal{H}t}{\hbar}\right) \rho(0) \exp\left(\frac{i\mathcal{H}t}{\hbar}\right), \quad (53)$$

o que nos leva a concluir que

$$\begin{aligned} \langle k | \rho | n \rangle &= \left\langle k \left| \exp\left(\frac{-i\mathcal{H}t}{\hbar}\right) \rho(0) \exp\left(\frac{i\mathcal{H}t}{\hbar}\right) \right| n \right\rangle = \\ &= \exp\left(\frac{i\mathcal{E}_m - \mathcal{E}_k t}{\hbar}\right) \langle k | \rho(0) | n \rangle \end{aligned} \quad (54)$$

Em equilíbrio térmico, as populações devem seguir a distribuição de Boltzmann, logo,

$$\langle n | \rho | n \rangle = \frac{\exp\left(\frac{-E_n}{K_B T}\right)}{Z}. \quad (55)$$

Como exemplo, dado o hamiltoniano de Zeeman  $\mathcal{H}_0 = \frac{eB_0}{mc} S_z$ , resta que:

$$\langle M_z \rangle = \text{Tr} \{ \hbar \gamma I_z \rho \}, \quad (56)$$

onde, para altas temperaturas, podemos expandir  $\rho$ :

$$\rho = 1 - \frac{B_0 \gamma \hbar I_z}{K_B T} + \frac{1}{2!} \left( \frac{B_0 \gamma \hbar I_z}{K_B T} \right)^2 + \dots \quad (57)$$

Por fim,

$$\langle M_z \rangle \approx \frac{1}{Z} \text{Tr} \left\{ \left( \frac{\hbar^2 \gamma^2 B_0 I_z^2}{K_B T} \right) \right\} = \frac{\hbar^2 \gamma^2 B_0}{(2I + 1) K_B T} \text{Tr} \{ I_z^2 \}, \quad (58)$$

que é a Lei de Curie, que nos diz que a magnetização é inversamente proporcional à temperatura.

## 2.2 Representação de interação

Dado um hamiltoniano dependente do tempo, no qual um dos termos é tratado como perturbação (no caso  $\mathcal{H}_1$ ):

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1, \quad (59)$$

podemos pensar na seguinte definição:

$$\rho = \exp\left(\frac{-i\mathcal{H}_0 t}{\hbar}\right) \rho_I \left(\frac{i\mathcal{H}_0 t}{\hbar}\right) \quad (60)$$

Fazendo a evolução temporal, temos que

$$\begin{aligned} -\frac{1}{i\hbar}[\rho, \mathcal{H}_0] + \exp\left(\frac{-i\mathcal{H}_0 t}{\hbar}\right) \frac{d\rho_i}{dt} \left(\frac{i\mathcal{H}_0 t}{\hbar}\right) = \\ -\frac{1}{i\hbar}[\rho, \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1]. \end{aligned} \quad (61)$$

Definindo  $\mathcal{H}_{1I} = \exp\left(\frac{i\mathcal{H}_0 t}{\hbar}\right) \mathcal{H}_1 \left(\frac{-i\mathcal{H}_0 t}{\hbar}\right)$ ,

$$\frac{d\rho_I}{dt} = -\frac{1}{i\hbar}[\rho_I, \mathcal{H}_{1I}]. \quad (62)$$

Essa é a chamada representação de interação, como fizemos no hamiltoniano de interação luz-matéria durante o curso.

Para obter uma expressão para o operador densidade a partir da equação da evolução temporal, podemos integrar ambos os lados de zero até  $t$ :

$$\rho_I(t) - \rho_I(0) = \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' [\rho_I(t'), \mathcal{H}_{1I}(t')], \quad (63)$$

mas, perceba que, fazendo uma mudança de coordenadas  $t \rightarrow t'$ , é possível escrever:

$$\rho_I(t') = \rho_I(0) + \frac{i}{\hbar} \int_0^{t'} dt'' [\rho_I(t''), \mathcal{H}_{1I}(t'')], \quad (64)$$

Substituindo na expressão anterior, obtemos por iteração

$$\begin{aligned} \rho_I(t) - \rho_I(0) = \\ = \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \left[ \rho_I(0) + \frac{i}{\hbar} \int_0^{t'} dt'' [\rho_I(t''), \mathcal{H}_{1I}(t'')], \mathcal{H}_{1I}(t') \right], \end{aligned} \quad (65)$$

por fim, podemos calcular a derivada temporal em ambos os lados e aplicar o Teorema Fundamental do Cálculo:

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_I(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} \frac{d}{dt} \int_0^t dt' [\rho_I(0), \mathcal{H}_{1I}(t')] + \\ + \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \frac{d}{dt} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' [\rho_I(t''), \mathcal{H}_{1I}(t''), \mathcal{H}_{1I}(t')], \end{aligned} \quad (66)$$

o que nos fornece a famosa expressão:

$$\frac{d\rho_I(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\rho_I(0), \mathcal{H}_{1I}(t)] - \frac{i}{\hbar^2} \int_0^t dt' [\rho_I(t'), \mathcal{H}_{1I}(t'), \mathcal{H}_{1I}(t)], \quad (67)$$

## 2.3 Teoria de Redfield

Nesta secção, pretendo obter a equação fundamental da Teoria de Bloch-Redfield, que nos permitirá calcular, com as devidas aproximações que explicarei no decorrer da dedução, as equações de Bloch para a RMN a partir do operador densidade. De maneira resumida, partiremos da equação (67) e expandiremos os termos utilizando a relação de completeza. Com isso identificaremos que os termos que surgem da integral, podem ser expressos a partir de funções de correlação se for feita uma nova média.

Eu demorei para entender essa parte, porque já tínhamos calculado uma média anteriormente, mas a ideia é pensar em um Ensemble de ensembles com mesma interação perturbativa estacionária de maneira que todos começam com mesma matriz densidade. Com isso, a média dos elementos de matriz da interação é promediada à zero, com o argumento de que a interação é estacionária e podemos, considerar que a integral vai à infinito, para tempos muito maiores que os tempos de correlação. Além disso, considera-se que apenas os termos seculares vão realmente fornecer contribuições não desprezíveis, como veremos.

Feita todas essas hipóteses, é possível obter uma equação simples, que permite calcular os valores esperados dos operadores por meio de equações que lembram bastante as equações de Bloch. Sem mais delongas, vamos iniciar.

A partir da equação obtida para a evolução do operador densidade até segunda iteração, (67), nota-se que a evolução de um elemento de matriz qualquer é dada por:

$$\begin{aligned} \frac{d \langle \alpha | \rho_I(t) | \alpha' \rangle}{dt} &= \langle \alpha | [\rho_I(0), \mathcal{H}_{1I}(t)] | \alpha' \rangle + \\ &- \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt'' \langle \alpha | [[\rho_I(t''), \mathcal{H}_{1I}(t'')], \mathcal{H}_{1I}(t)] | \alpha' \rangle, \end{aligned} \quad (68)$$

Onde aqui, separei os termos em vermelho e verde, por razões que ficarão claras em breve. Vamos analisar um a um os termos.

1. **Termo em vermelho:** Começando pelo termo vermelho, perceba que podemos utilizar a relação de completeza uma vez para obter que esse termo está relacionado ao elemento de matriz do hamiltoniano de interação:

$$\begin{aligned} \langle \alpha | [\rho_I(0), \mathcal{H}_{1I}(t)] | \alpha' \rangle &= \sum_{\beta} \langle \alpha | \rho_I(0) | \beta \rangle \langle \beta | \mathcal{H}_{1I}(t) | \alpha' \rangle + \\ &- \sum_{\beta} \langle \alpha | \mathcal{H}_{1I}(t) | \beta \rangle \langle \beta | \rho_I(0) | \alpha' \rangle \end{aligned} \quad (69)$$

Como já explicado, esses termos serão promediados à zero pela hipótese de que a interação é estacionária, então em média esse hamiltoniano deve ser nulo quando ensanduichado entre dois estados, pois em uma secção futura, veremos que esse hamiltoniano será o produto de função aleatórias da posição vezes operadores de spin.

2. **Termo em verde:** O termo verde, por sua vez, é um pouco mais complicado, porque temos dois comutadores, o que resultará em quatro termos dentro de uma integral, para simplificar, chamei esses termos de  $A, B, C$  e  $D$ .

$$-\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt'' \langle \alpha | [\rho_I(t''), \mathcal{H}_{1I}(t''), \mathcal{H}_{1I}(t)] | \alpha' \rangle =$$

$$= \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt'' (A + B + C + D). \quad (70)$$

Para encontrarmos os quatro termos citados anteriormente, perceba que o resultado dos comutadores é dado por:

$$\begin{aligned} & [[\rho_I(t'), \mathcal{H}_{1I}(t')], \mathcal{H}_{1I}(t)] = \\ & = \rho_I(t') \mathcal{H}_{1I}(t') \mathcal{H}_{1I}(t) - \mathcal{H}_{1I}(t) \rho_I(t') \mathcal{H}_{1I}(t') \\ & - \mathcal{H}_{1I}(t') \rho_I(t') \mathcal{H}_{1I}(t) + \mathcal{H}_{1I}(t) \mathcal{H}_{1I}(t') \rho_I(t'), \end{aligned} \quad (71)$$

Assim, resta calcular o valor a partir de um bra  $\langle \alpha |$  e um ket  $|\alpha'\rangle$ , assim, obtemos que os termos  $A, B, C$  e  $D$  são dados por:

$$\begin{cases} A = \langle \alpha | \mathcal{H}_{1I}(t') \rho_I(t') \mathcal{H}_{1I}(t) | \alpha' \rangle \\ B = \langle \alpha | \mathcal{H}_{1I}(t) \rho_I(t') \mathcal{H}_{1I}(t') | \alpha' \rangle \\ C = - \langle \alpha | \rho_I(t') \mathcal{H}_{1I}(t') \mathcal{H}_{1I}(t) | \alpha' \rangle \\ D = - \langle \alpha | \mathcal{H}_{1I}(t) \mathcal{H}_{1I}(t') \rho_I(t') | \alpha' \rangle \end{cases} . \quad (72)$$

Por hora, vamos supor que o hamiltoniano é invariante por translação de origem temporal, ou seja, podemos fazer a transformação  $t' \rightarrow t - \tau$ , isso será importante para quando utilizarmos hamiltonianos para analisar o decaimento:

$$\begin{cases} A = \langle \alpha | \mathcal{H}_{1I}(t - \tau) \rho_I \mathcal{H}_{1I}(t) | \alpha' \rangle \\ B = \langle \alpha | \mathcal{H}_{1I}(t) \rho_I \mathcal{H}_{1I}(t - \tau) | \alpha' \rangle \\ C = - \langle \alpha | \rho_I \mathcal{H}_{1I}(t - \tau) \mathcal{H}_{1I}(t) | \alpha' \rangle \\ D = - \langle \alpha | \mathcal{H}_{1I}(t) \mathcal{H}_{1I}(t - \tau) \rho_I | \alpha' \rangle \end{cases} \quad (73)$$

Agora, podemos calcular os valores utilizando duas vezes a relação de completeza da base do espaço vetorial:

$$A = \sum_{\beta} \sum_{\beta'} \langle \alpha | \mathcal{H}_{1I}(t - \tau) | \beta \rangle \langle \beta | \rho_I | \beta' \rangle \langle \beta' | \mathcal{H}_{1I}(t) | \alpha' \rangle, \quad (74)$$

$$B = \sum_{\beta} \sum_{\beta'} \langle \alpha | \mathcal{H}_{1I}(t) | \beta \rangle \langle \beta | \rho_I | \beta' \rangle \langle \beta' | \mathcal{H}_{1I}(t - \tau) | \alpha' \rangle, \quad (75)$$

$$C = \sum_{\beta} \sum_{\beta'} \langle \alpha | \rho_I | \beta \rangle \langle \beta | \mathcal{H}_{1I}(t - \tau) | \beta' \rangle \langle \beta' | \mathcal{H}_{1I}(t) | \alpha' \rangle, \quad (76)$$

$$D = \sum_{\beta} \sum_{\beta'} \langle \alpha | \mathcal{H}_{1I}(t) | \beta \rangle \langle \beta | \mathcal{H}_{1I}(t - \tau) | \beta' \rangle \langle \beta' | \rho_I | \alpha' \rangle, \quad (77)$$

Com isso, podemos agora sair da representação de interação a partir da relação  $\langle \alpha | \mathcal{H}_{1I}(t) | \beta \rangle = \langle \alpha | \mathcal{H}_1(t) | \beta \rangle e^{i(\beta - \alpha)t}$ :

$$A = \sum_{\beta} \sum_{\beta'} \langle \beta | \rho_I | \beta' \rangle \langle \alpha | \mathcal{H}_1(t - \tau) | \beta \rangle \langle \beta' | \mathcal{H}_1(t) | \alpha' \rangle \times$$

$$\times \exp[-i(\alpha' - \alpha + \beta - \beta')t + i(\beta - \alpha)\tau] \quad (78)$$

$$B = \sum_{\beta} \sum_{\beta'} \langle \beta | \rho_I | \beta' \rangle \langle \alpha | \mathcal{H}_1(t) | \beta \rangle \langle \beta' | \mathcal{H}_1(t - \tau) | \alpha' \rangle \times \\ \times \exp[-i(\alpha' - \alpha + \beta - \beta')t + i(\beta - \alpha)\tau] \quad (79)$$

$$C = \sum_{\beta} \sum_{\beta'} \langle \alpha | \rho_I | \beta \rangle \langle \beta | \mathcal{H}_1(t - \tau) | \beta' \rangle \langle \beta' | \mathcal{H}_1(t) | \alpha' \rangle \times \\ \times \exp[-i(\alpha' - \beta)t - i(\beta - \beta')\tau] \quad (80)$$

$$D = \sum_{\beta} \sum_{\beta'} \langle \beta' | \rho_I | \alpha' \rangle \langle \alpha | \mathcal{H}_1(t) | \beta \rangle \langle \beta | \mathcal{H}_1(t - \tau) | \beta' \rangle \times \\ \times \exp[-i(\beta' - \alpha)t - i(\beta - \beta')\tau] \quad (81)$$

Agora, calculamos a média dos valores acima, para obter as funções de correlação que eu havia dito:

$$G_{\alpha, \beta, \alpha', \beta'} = \overline{\langle \alpha | \mathcal{H}_1(t) | \beta \rangle \langle \beta' | \mathcal{H}_1(t + \tau) | \alpha' \rangle}, \quad (82)$$

De maneira intuitiva, a função de correlação, como o próprio nome diz nos mostra o quanto um evento futuro está atrelado à um evento do passado, logo, está associado à "memória" do nosso sistema. Um processo markoviano é tal que a correlação é zero, igual fazemos no Random Walk, dizendo que trata-se de um bêbado desmemoriado.

Além disso, ainda que o produto seja composto de termos que isoladamente, em média valem zero, ele por sí só não necessariamente é nulo. Digo isso porque fiquei preso por um tempo nessa parte.

Com tudo isso, podemos agora assumir que o tempo  $t$  é muito maior que o tempo de correlação  $\tau_C$ , logo, como as funções  $G_{\alpha, \beta, \alpha', \beta'}$  decaem à zero quando  $t \gg \tau_C$ , é possível calcular a integral dos termos  $A$  até  $D$  de zero à infinito sem cometer grandes erros, o que nos permite definir, para operadores cujas funções aleatórias são reais, a parte real da densidade espectral como sendo a transformada de Fourier de menos infinito à infinito da função de correlação:

$$J_{\alpha\alpha'\beta\beta'} = \int_{-\infty}^{+\infty} G_{\alpha, \beta, \alpha', \beta'} e^{i\omega\tau} d\tau. \quad (83)$$

Somente nos interessa a parte real, porque a parte imaginária está associada a "shifts" e não à decaimentos, conforme [1].

A partir disso, podemos comparar os valores  $A$  até  $D$  e escrevê-los como função da densidade espectral, sendo necessário incluir apenas os termos cujos  $\alpha' - \beta' = \alpha - \beta$ , utilizando aquele argumento que a função "sobe e desce muitas vezes" de maneira que em média é zero, a não ser que o expoente dê zero. Dessa forma, escreve-se:

$$\frac{d \langle \alpha | \rho_I | \alpha' \rangle}{dt} = \sum_{\beta} \sum_{\beta'} R_{\alpha\alpha'\beta\beta'} e^{i(\alpha - \alpha' + \beta' - \beta)t} \langle \beta | \rho_I(0) | \beta' \rangle, \quad (84)$$



onde o coeficiente  $R_{\alpha\alpha'\beta\beta'}$  é dado por:

$$R_{\alpha\alpha'\beta\beta'} = \frac{1}{2\hbar^2} [J_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\alpha' - \beta') + J_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\alpha - \beta)] + \\ -\delta_{\alpha'\beta'} \sum_{\gamma} J_{\gamma\beta\gamma\alpha}(\gamma - \beta) - \delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma} J_{\gamma\beta\gamma\alpha}(\gamma - \beta'). \quad (85)$$

Essa é a chamada equação de Redfield, que permite calcular o operador densidade na representação de interação à partir da densidade espectral, que por sua vez está atrelada às funções de correlação do hamiltoniano perturbativo.

O último passo pode ter parecido misterioso, mas na verdade é bem simples, porque  $G$  e  $J$  estão relacionados por transformadas de Fourier, então,

$$W = \int_0^t G_{\alpha\alpha'\beta\beta'} e^{-i(m-n)\tau} d\tau = J_{\alpha\alpha'\beta\beta'}(m - n). \quad (86)$$

Vou mostrar como obter uma parte do coeficiente de Redfield em termos das densidades espectrais. A outra parte é um pouco mais trabalhosa, mas segue o mesmo procedimento.

Primeiro, tomemos o termo  $A$  e vamos tomar a média:

$$\bar{A} = \sum_{\beta} \sum_{\beta'} \langle \beta | \rho_I | \beta' \rangle \overline{\langle \alpha | \mathcal{H}_1(t - \tau) | \beta \rangle \langle \beta' | \mathcal{H}_1(t) | \alpha' \rangle} \times \\ \times \exp[-i(\alpha' - \alpha + \beta - \beta')t + i(\beta - \alpha)\tau] \quad (87)$$

Perceba que surgiu a função de correlação ( $G_{\alpha\beta\alpha'\beta'}$ ), de forma que ficamos agora com:

$$\bar{A} = \sum_{\beta} \sum_{\beta'} \langle \beta | \rho_I | \beta' \rangle G_{\alpha\beta\alpha'\beta'} \exp[-i(\alpha' - \alpha + \beta - \beta')t + i(\beta - \alpha)\tau]. \quad (88)$$

Mas  $\bar{A}$  está dentro de uma integral em  $d\tau$ , o que fornecerá um termo proporcional à densidade espectral:

$$\int_0^t d\tau \bar{A} = \int_0^t d\tau \sum_{\beta} \sum_{\beta'} \langle \beta | \rho_I | \beta' \rangle G_{\alpha\beta\alpha'\beta'} \exp[-i(\alpha' - \alpha + \beta - \beta')t + i(\beta - \alpha)\tau]. \quad (89)$$

Considerando que podemos trocar a ordem dos somatórios, ficamos com:

$$\int_0^t d\tau \bar{A} = \sum_{\beta} \sum_{\beta'} \langle \beta | \rho_I | \beta' \rangle e^{-i(\alpha' - \alpha + \beta - \beta')t} \int_0^t d\tau G_{\alpha\beta\alpha'\beta'} \exp[i(\beta - \alpha)\tau]. \quad (90)$$

Finalmente, resta que

$$\int_0^t d\tau \bar{A} = \sum_{\beta} \sum_{\beta'} \langle \beta | \rho_I | \beta' \rangle e^{-i(\alpha' - \alpha + \beta - \beta')t} J_{\alpha\alpha'\beta\beta'}(\alpha - \beta). \quad (91)$$

Perceba que a equação obtida fornece exatamente um dos termos da nossa equação de Redfield. Analogamente, para o termo  $B$ :

$$\int_0^t d\tau \bar{B} = \sum_{\beta} \sum_{\beta'} \langle \beta | \rho_I | \beta' \rangle \int_0^t d\tau \overline{\langle \alpha | \mathcal{H}_1(t) | \beta \rangle \langle \beta' | \mathcal{H}_1(t - \tau) | \alpha' \rangle} \exp [+i(\beta - \alpha)\tau] \times \\ \times e^{-i(\alpha' - \alpha + \beta - \beta')t}. \quad (92)$$

Novamente, surge uma função de correlação:

$$\int_0^t d\tau \bar{B} = \sum_{\beta} \sum_{\beta'} \langle \beta | \rho_I | \beta' \rangle e^{-i(\alpha' - \alpha + \beta - \beta')t} \int_0^t d\tau G_{\alpha'\beta'\alpha\beta} \exp [+i(\beta - \alpha)\tau]. \quad (93)$$

Logo, escrevendo em termos de uma densidade espectral,

$$\int_0^t d\tau \bar{B} = \sum_{\beta} \sum_{\beta'} \langle \beta | \rho_I | \beta' \rangle e^{-i(\alpha' - \alpha + \beta - \beta')t} J_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\alpha' - \beta'). \quad (94)$$

Com isso, obtivemos os dois termos mais simples dos quatro que geram os coeficiente de Redfield.

Continuar com os cálculos não vai trazer qualquer benefício do ponto de vista físico, perceba, todavia, que até o momento, não está bem definido o conceito de temperatura, isso porque estamos lidando com um hamiltoniano total dado pelo hamiltoniano de Zeeman com um hamiltoniano perturbativo que representará uma interação aleatória promediada por algum operador de spin (pode ser o acoplamento dipolar, por exemplo) vezes uma função aleatória, entre o spin e uma rede, mas falta o hamiltoniano da rede, que definiria uma temperatura.

Como fizemos em sala, bastaria colocar tal hamiltoniano, considerar o operador densidade separável entre os espaços vetoriais e então, na representação de interação, acrescentar o termo do hamiltoniano da rede. Além disso, no fim, deveríamos traçar o operador densidade total sobre o espaço vetorial da rede para obter o operador densidade reduzido do espaço dos spins.

Dessa forma, teríamos uma temperatura bem definida. Dito isso, vamos agora verificar como valores esperados possuem equações muito similares às equações de Bloch e então, calcular o processo de relaxação para uma família específica de hamiltonianos que incluem a interação dipolar.

Suponha que desejamos calcular  $\langle \Psi | I_j | \Psi \rangle$ , com  $j = 1, 2, 3$ , então, como já vimos anteriormente,

$$\langle \Psi | I_j | \Psi \rangle = \text{Tr} \{ \rho I_j \} = \sum_{\alpha} \langle \alpha | \rho I_j | \alpha \rangle \quad (95)$$

Mas, utilizando a relação de completeza, podemos escrever:

$$\langle \Psi | I_j | \Psi \rangle = \text{Tr} \{ \rho I_j \} = \sum_{\alpha} \sum_{\alpha'} \langle \alpha | \rho | \alpha' \rangle \langle \alpha' | I_j | \alpha \rangle \quad (96)$$

Derivando ambos os lados, obtemos:

$$\frac{d \langle I_j \rangle}{dt} = \sum_{\alpha} \sum_{\alpha'} \frac{d \langle \alpha | \rho | \alpha' \rangle}{dt} \langle \alpha' | I_j | \alpha \rangle \quad (97)$$

Mas,  $\langle \alpha | \rho_I | \alpha' \rangle = e^{-i(\alpha' - \alpha)t} \langle \alpha | \rho | \alpha' \rangle$ , portanto, a derivada temporal fica:

$$\frac{d \langle \alpha | \rho_I | \alpha' \rangle}{dt} = i(\alpha - \alpha') \langle \alpha | \rho_I | \alpha' \rangle + e^{i(\alpha - \alpha')t} \frac{d \langle \alpha | \rho | \alpha' \rangle}{dt} \quad (98)$$

Utilizando agora a equação de Bloch-Redfield, obtemos:

$$\begin{aligned} \frac{d \langle \alpha | \rho | \alpha' \rangle}{dt} &= i(\alpha - \alpha') \langle \alpha | \rho | \alpha' \rangle + \\ &+ \sum_{\beta} \sum_{\beta'} R_{\alpha\alpha'\beta\beta'} \langle \beta | \rho | \beta' \rangle e^{i(\alpha - \alpha')t}, \end{aligned} \quad (99)$$

Ou seja,

$$\begin{aligned} \frac{d \langle I_j \rangle}{dt} &= \sum_{\alpha} \sum_{\alpha'} \sum_{\beta} \sum_{\beta'} \left\{ \frac{i}{\hbar} \langle \alpha | [\rho, \mathcal{H}_0] | \alpha' \rangle + \right. \\ &\left. + R_{\alpha\alpha'\beta\beta'} \langle \beta | \rho | \beta' \rangle e^{i(\alpha - \alpha')t} \right\} \langle \alpha' | I_j | \alpha \rangle \end{aligned} \quad (100)$$

Note que a equação obtida é semelhante a uma equação de Bloch que obtivemos durante o curso para óptica. Pode não parecer por hora, mas trata-se de um conjunto de equações diferenciais acopladas, visto que para obter  $\langle I_z \rangle$ , por exemplo, vamos precisar de  $\langle I_x \rangle$  e  $\langle I_y \rangle$ , como veremos logo abaixo.

## 3 Relaxação

### 3.1 Obtendo as equações de Bloch

Vamos agora exemplificar o processo de relaxação de spins utilizando como hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{rede} + \mathcal{H}_1, \quad (101)$$

onde  $\mathcal{H}_0 = -\gamma\hbar B_0 I_z$  é o hamiltoniano Zeeman usual,  $\mathcal{H}_{rede}$  é nosso hamiltoniano da rede, para que a temperatura esteja bem definida, e  $\mathcal{H}_1$  é o hamiltoniano de acoplamento spin-rede. Perceba que o fenômeno da relaxação está sendo simulado com uma interação entre uma rede que produz campos magnéticos locais aleatórios flutuantes e o spin, no lugar de uma interação direta entre spins. Ainda assim, como veremos, podemos utilizar a interação dipolar como uma das formas de modelar essa interação entre spin e rede.

$$\mathcal{H}_1 = -\gamma\hbar \sum_q H^{(q)}(t) I^{(q)}, \quad (102)$$

onde  $H^{(q)}(t)$  é uma função aleatória real e  $I^{(q)}$  é um operador do espaço dos spins.

Os elementos de matriz e a densidade espectral, são dadas por:

$$\langle \alpha | \mathcal{H}_1 | \alpha' \rangle = -\gamma\hbar \sum_q H^{(q)}(t) \langle \alpha | I^{(q)} | \alpha' \rangle, \quad (103)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\hbar^2} J_{\alpha,\beta,\alpha',\beta'} &= \gamma^2 \sum_q \sum_{q'} \langle \alpha | I^{(q)} | \beta \rangle \langle \beta' | I^{(q')} | \alpha' \rangle \times \\ &\times \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{H^{(q)}(t) H^{(q')}(t + \tau)} e^{i\omega t} d\tau, \end{aligned} \quad (104)$$

seguindo a notação dos livros que usei como referência [1, 4], o termo da integral é uma densidade espectral real denominada  $\kappa_{qq'}(\omega)$ .

Suponha que os movimentos aleatórios representados pelas funções  $H^{(q)}(t)$  sejam tais que se  $q \neq q'$ , então a função correlação delas é zero, ou seja, os movimentos não são correlacionados (são independentes portanto).

Temos, portanto,

$$\frac{1}{2\hbar^2} J_{\alpha,\beta,\alpha',\beta'} = \gamma^2 \sum_q \langle \alpha | I^{(q)} | \beta \rangle \langle \beta' | I^{(q)} | \alpha' \rangle \kappa_{qq}, \quad (105)$$

Como vimos na equação (2.3), precisamos dos coeficiente de Redfield e do valor

$$\sum_{\alpha} \sum_{\alpha'} \frac{i}{\hbar} \langle \alpha | [\text{Tr}_{rede}\{\rho\}, \mathcal{H}_0] | \alpha' \rangle \langle \alpha' | I_j | \alpha \rangle$$

Defina  $\text{Tr}_{rede}\{\rho\} = \rho$  e  $\langle \alpha | [\rho, \mathcal{H}_0] | \alpha' \rangle = [\rho, \mathcal{H}_0]_{\alpha\alpha'}$ . Calculemos o primeiro termo necessário:

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} \sum_{\alpha'} \frac{i}{\hbar} [\rho, \mathcal{H}_0]_{\alpha\alpha'} \langle \alpha' | I_j | \alpha \rangle &= \text{Tr}\{(\rho\mathcal{H}_0 - \mathcal{H}_0\rho)I_r\} = \\ &= \text{Tr}\{\rho\mathcal{H}_0I_r - \rho I_r\mathcal{H}_0\} = \text{Tr}\{\rho[\mathcal{H}_0, I_r]\}. \end{aligned} \quad (106)$$

Perceba que  $\text{Tr}\{ABC\} = \text{Tr}\{BCA\}$ . Para mostrar isso, basta inserir a relação de completeza:

$$\text{Tr}\{ABC\} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sum_{\gamma} \langle \alpha | A | \beta \rangle \langle \beta | B | \gamma \rangle \langle \gamma | C | \alpha \rangle. \quad (107)$$

Como agora tudo tornou-se número, podemos alterar a ordem:

$$\text{Tr}\{ABC\} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sum_{\gamma} \langle \beta | B | \gamma \rangle \langle \gamma | C | \alpha \rangle \langle \alpha | A | \beta \rangle. \quad (108)$$

Perceba que

$$\text{Tr}\{ABC\} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sum_{\gamma} \langle \beta | B | \gamma \rangle \langle \gamma | C | \alpha \rangle \langle \alpha | A | \beta \rangle = \sum_{\beta} \langle \beta | BCA | \beta \rangle, \quad (109)$$

que é, por definição,  $\text{Tr}\{BCA\}$ , como queríamos mostrar.

Com isso,

$$\sum_{\alpha} \sum_{\alpha'} \frac{i}{\hbar} [\rho, \mathcal{H}_0]_{\alpha\alpha'} \langle \alpha' | I_j | \alpha \rangle = \text{Tr}\{-\gamma\rho[I_3, I_r]\}, \quad (110)$$

Mas,  $[I_3, I_r] = \epsilon_{3rk} I_k$ , logo,

$$\text{Tr}\{-\gamma B_0 \rho [I_3, I_r]\} = -\gamma B_0 \epsilon_{3rk} \text{Tr}\{\rho I_k\} = -\gamma B_0 \epsilon_{3rk} \langle I_k \rangle \quad (111)$$

Esse termo representa o torque devido ao campo magnético  $B_0$ , e pode ser escrito como um produto vetorial na direção  $r$ :  $\gamma\{\langle I \rangle \wedge \vec{B}_0\}_r$

Resta agora calcular o coeficiente de Redfield. O truque para obter esse coeficiente é utilizar a relação de completeza repetidas vezes. Veja o primeiro termo por exemplo:

$$\sum_{q, \alpha, \dots} \frac{1}{2\hbar^2} J_{\alpha\beta\alpha'\beta'} (\alpha' - \beta') \langle \beta | \rho | \beta' \rangle \langle \alpha' | I_j | \alpha \rangle, \quad (112)$$

utilizando o que obtivemos para a densidade espectral, temos

$$\begin{aligned} \sum_{q, \alpha, \dots} \gamma^2 \langle \alpha | I^{(q)} | \beta \rangle \langle \beta' | I^{(q)} | \alpha' \rangle \kappa_{qq} (\alpha' - \beta') \langle \beta | \rho | \beta' \rangle \times \\ \times \langle \alpha' | I_j | \alpha \rangle, \end{aligned} \quad (113)$$

como os termos ensanduichados são constantes, basta rearranjar até obter uma relação de completeza

$$\begin{aligned} \sum_{q, \alpha', \dots} \gamma^2 \langle \beta' | I^{(q)} | \alpha' \rangle \langle \alpha' | I_j | \alpha \rangle \langle \alpha | I^{(q)} | \beta \rangle \langle \beta | \rho | \beta' \rangle \kappa_{qq} \times \\ \times (\alpha' - \beta'), \end{aligned} \quad (114)$$

Temos várias relações de completeza, o que nos permite escrever:

$$\begin{aligned} \sum_{q, \alpha', \beta'} \gamma^2 \langle \beta' | I^{(q)} | \alpha' \rangle \langle \alpha' | I_j I^{(q)} \rho | \beta' \rangle \kappa_{qq} \times \\ \times (\alpha' - \beta'), \end{aligned} \quad (115)$$

Fazendo o mesmo para os outros termos, conforme [1], obtemos que o segundo termo necessário vale:

$$\sum_{q, \alpha, \beta} \gamma^2 \langle \beta | I^{(q)} | \alpha \rangle \langle \alpha | [[I_j, I^{(q)}], \rho] | \beta \rangle \kappa_{qq} (\alpha - \beta), \quad (116)$$

Fazendo  $j = 3 = z$ , obtemos, utilizando as regras de seleção e as expressões acima:

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} \sum_{\alpha'} \sum_{\beta} \sum_{\beta'} R_{\alpha\alpha'\beta\beta'} \langle \beta | \rho | \beta' \rangle e^{i(\alpha - \alpha')t} \langle \alpha' | I_j | \alpha \rangle = \\ = -\gamma^2 (k_{xx} + k_{yy}) \langle I_z \rangle \end{aligned} \quad (117)$$

Ou seja, para  $I_z$ , obtemos uma equação de Bloch:

$$\frac{d\langle I_z \rangle}{dt} = -\frac{1}{T_1} \langle I_z \rangle + \gamma\{\langle I \rangle \wedge \vec{B}_0\}_z, \quad (118)$$

onde  $T_1$  é o tempo de relaxação spin-rede, ou tempo de termalização e vale:

$$\frac{1}{T_1} = \gamma^2 (k_{xx}(\omega_0) + k_{yy}(\omega_0)) \quad (119)$$

Para obter  $T_2$ , ou tempo de relaxação transversal, ou tempo de relaxação spin-spin, basta fazer o mesmo, mas agora para  $\langle I_x \rangle$ .

Os cálculos são similares e o resultado segue conforme [1, 4]:

$$\frac{d\langle I_x \rangle}{dt} = -\frac{1}{T_2} \langle I_x \rangle + \gamma \{ \langle I \rangle \wedge \vec{B}_0 \}_x, \quad (120)$$

onde temos agora que

$$\frac{1}{T_2} = \gamma^2 (k_{yy}(\omega_0) + k_{xx}(0)) \quad (121)$$

Essas são as equações de Bloch para RMN, com os tempos de relaxação característicos.

Perceba que não foi especificado o hamiltoniano que gera a relaxação, dessa maneira, o valor desses tempos dependem de cada caso, na RMN, existem diversos tipos de interação entre spin, como o acoplamento dipolar, o acoplamento quadrupolar, o desvio químico, etc, ou seja, para cada experimento, seria necessário realizar um estudo mais detalhado das interações e suas ordens de magnitude, para verificar quais realmente devem ser levadas em conta e quais podem ser desprezadas.

### 3.2 Interação Dipolar

No caso de spins 1/2 com alta abundância natural, como os núcleos de  $^1H$ , a interação dipolar homonuclear, quando presente, predomina. Assim, nessa seção apresenta-se um breve descrição da interação dipolar homonuclear e descreve-se o seu efeito no sinal de RMN.

Classicamente, a energia de dois dipolos magnéticos é dada por, [2]:

$$\frac{\mu_0}{4\pi} [(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2) r^{-3} - 3(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}) r^{-5}]. \quad (122)$$

Quanticamente, o acoplamento dipolar de dois spins I e S é dado por,

$$H_D = \frac{\mu_0 \gamma_I \gamma_S \hbar^2}{4\pi r^3} [A + B + C + D + E + F] \quad (123)$$

onde os termos  $A, B, C, D, E$  e  $F$  são descritos em [5].

Na presença de um campo magnético externo  $\vec{B}$ , os termos  $C, D, E$  e  $F$  podem ser desprezados, desde que aquele esse seja suficientemente forte, restando que o acoplamento dipolar homonuclear pode ser descrito, em coordenadas esféricas, pelo hamiltoniano

$$H_D = -\frac{\mu_0 \gamma_I \gamma_S \hbar^2}{4\pi r^3} (3 \cos^2 \theta - 1) \left[ I_z S_z - \frac{1}{2} (I_x S_y - I_y S_x) \right]. \quad (124)$$

Na base de autovetores de  $H_D$ , percebe-se que, enquanto o termo  $A$  atua em todos os estados, o termo  $B$  só atua nos mistos ( $|\alpha\beta\rangle$  e  $|\beta\alpha\rangle$ ).

Para um conjunto de  $N$  spins interagentes, deve-se considerar  $N$  termos similares ao estudado na equação acima, de forma que cada termo terá um  $\theta_{ij}$ , o qual representa o ângulo entre os vetores internucleares conectando os núcleos associados  $i$  e  $j$ , indicando que a interação dipolar depende da orientação dos spins.

Com isso em mente, vamos utilizar o formalismo de Redfield para tentar modelar a interação dipolar em líquidos, com nossos operadores sendo produto de funções aleatórias com os operadores de spin descritos

Para isso, podemos escolher um conjunto de operadores e suas funções aleatórias, conforme fizemos anteriormente, mas agora, os operadores não são lineares nos operadores de spin, mas sim, produtos de operadores de spin que descrevem o ABCdário dipolar [4]

$$\left\{ \begin{array}{l} H^{(0)}(t) = -\frac{\mu_0\gamma_I\gamma_S\hbar^2}{4\pi r^3} (3 \cos^2 \theta - 1) \\ I^{(0)} = \left[ I_z S_z - \frac{1}{2} (I_x S_y - I_y S_x) \right] \\ H^{(1)}(t) = \frac{\mu_0\gamma_I\gamma_S\hbar^2}{4\pi r^3} \left( \frac{\sin^2(\theta) e^{-2i\phi}}{r^3} \right) \\ I^{(1)} = I_z S_+ + I_+ S_z \\ H^{(2)}(t) = \frac{\mu_0\gamma_I\gamma_S\hbar^2}{4\pi r^3} \left( \frac{\sin(\theta) \cos(\theta) e^{-i\phi}}{r^3} \right) \\ I^{(2)} = \frac{1}{2} I_+ S_+ \end{array} \right. \quad (125)$$

Ainda que parte dos cálculos anteriores poderiam ser aproveitados, mais especificamente, a parte que fornece o torque nos spins, os comutadores  $[I_j, I^{(q)}]$  que são utilizados para calcular a segunda parte (que fornece a relaxação), não são mais iguais, logo, seria necessário calcular para cada um dos 3 o valor desse comutador.

Além disso, para uma análise mais geral, seria necessário também analisar o caso em que as coordenadas são correlacionadas, de forma que novos termos surgiriam proporcionais às densidades espectrais associadas às funções de correlação entre  $H^{(q)}$  e  $H^{(q')}$ , com  $q \neq q'$ .

O resultado para os valores de  $T_1$  e  $T_2$  do caso dipolar homonuclear e heteronuclear, podem ser encontrados em [4].

### 3.3 Medindo $T_2$ experimentalmente

Como vimos, a precessão de spins está sujeita a inhomogeneidades do campo magnético, sejam elas estáticas, por exemplo devido a inhomogeneidades do campo externo aplicado, ou dinâmicas, por exemplo, devido às interações entre os spins nucleares a temperaturas finitas. Tais inhomogeneidades e interações geram alterações da frequência de precessão e, portanto, eventual perda da coerência da magnetização de um conjunto de spins. No caso das inhomogeneidades estáticas, essa perda de coerência pode ser superada por meio de uma sequência de pulsos que geram os chamados ecos de spin. Descoberto por Hahn [6], os ecos de spins eram inicialmente realizados a partir de um sequência de pulsos de  $90^\circ$ , atualmente, todavia, a sequência de pulsos foi modificada, como mostra a figura 3 já que o resultado anterior refocalizava apenas 50% da magnetização do plano xy resultante do primeiro pulso de  $90^\circ$ .

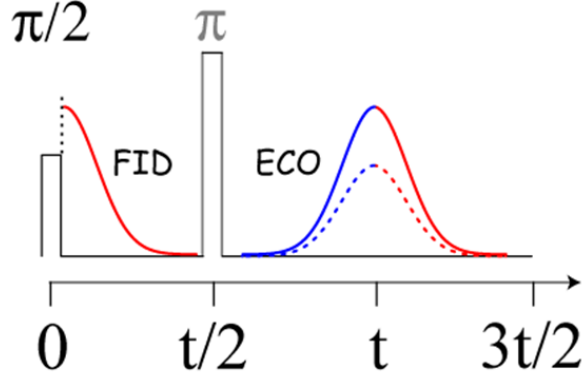


Figure 3: Sequência de pulsos que geram o eco de spin com tempo ao eco  $t$ .

Teoricamente, supondo spins isolados, temos:

1. **Conjunto de pulsos escrito como um operador:**

$$\hat{E} = \exp\left[-\frac{iS_z\omega\tau}{\hbar}\right] \exp\left[\frac{-i\sigma_2\pi}{2}\right] \exp\left[-\frac{iS_z\omega\tau}{\hbar}\right] \exp\left[-\frac{i\sigma_1\pi}{4}\right]. \quad (126)$$

2. **Utilizando o hamiltoniano de Zeeman,  $\hat{\rho}_0 \propto \sigma_3$ , descreve-se a evolução temporal:**

$$\hat{\rho}(2\tau) = \hat{E}^\dagger \hat{\rho}_0 \hat{E}. \quad (127)$$

3. **Aplicando o pulso de 90:**

$$\exp\left[\frac{i\sigma_1\pi}{4}\right] \sigma_3 \exp\left[-\frac{i\sigma_1\pi}{4}\right] = -\sigma_2. \quad (128)$$

4. **Esperando  $t = \tau$ :**

$$\exp\left[\frac{iS_z\omega\tau}{\hbar}\right] \sigma_2 \exp\left[-\frac{iS_z\omega\tau}{\hbar}\right] = -\cos(\omega\tau) \sigma_2 + \sin(\omega\tau) \sigma_1. \quad (129)$$

5. **Aplicando o pulso de 180:**

$$\exp\left[\frac{i\sigma_2\pi}{2}\right] (\cos(\omega\tau) \sigma_2 - \sin(\omega\tau) \sigma_1) \exp\left[-\frac{i\sigma_2\pi}{2}\right] = -\cos(\omega\tau) \sigma_2 - \sin(\omega\tau) \sigma_1. \quad (130)$$

6. **Esperando  $t = \tau$ :**

$$\exp\left[-\frac{iS_z\omega\tau}{\hbar}\right] (-\cos(\omega\tau) \sigma_2 - \sin(\omega\tau) \sigma_1) \exp\left[-\frac{iS_z\omega\tau}{\hbar}\right] = -\sigma_2. \quad (131)$$



Em situações reais o sinal de eco não é exatamente igual ao sinal original, apresentando um decaimento característico, conforme mostrado na figura 3. Isso ocorre, porque, como vimos, as interações entre os spins nucleares geram campos magnéticos locais que flutuam aleatoriamente no tempo. Uma vez que a formação dos ecos de spins pressupõem inhomogeneidades estáticas dos campos magnéticos, a perda de coerência induzida pelas interações entre os spins nucleares não pode ser recuperada, o que provoca o decaimento do sinal de eco. Esse decaimento obedece a lei exponencial com tempo característico  $T_2$ .

Uma das aplicações da ideia fundamental dos ecos de spin é a sequência de pulsos CPMG, na qual uma série de pulsos  $\pi$  sucedem o pulso  $\frac{\pi}{2}$  de forma que o primeiro esteja espaçado do pulso de  $\frac{\pi}{2}$  por meio tempo ao eco e os demais por um tempo ao eco, conforme a figura 4.

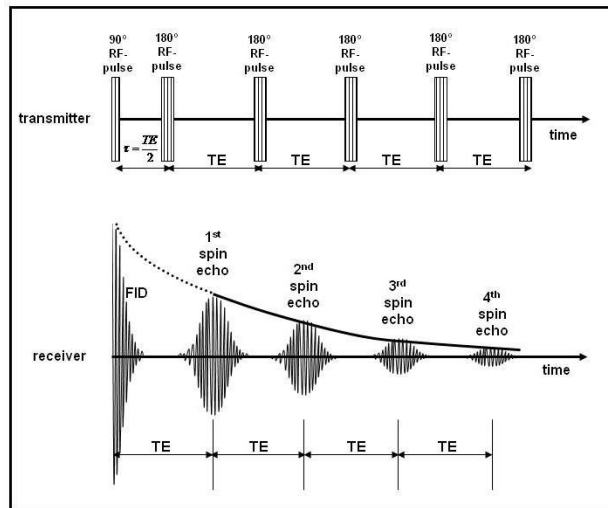


Figure 4: Sequência de pulsos e sinal detectado em um experimento CPMG, retirado de [7].

Com a aquisição da intensidade dos picos dos ecos gerados, obtém-se uma curva que depende dos tempos de relaxação  $T_2$  presentes. Isso permite por meio de uma inversão de Laplace, obter a distribuição do tempo de relaxação  $T_2$  de uma amostra.

## 4 Conclusões

Pode-se obter as equações de Bloch para a ressonância magnética nuclear sem a necessidade de incluir os tempos de relaxação transversal e de termalização, como é feito em muitos livros (hipótese *ad hoc*). Para isso, desenvolveu-se com o conhecimento obtido com o curso um formalismo de operador densidade que permite calcular com relativa facilidade os valores esperados, nos quais os termos aparecem em equações muito similares às equações de Bloch. Verifica-se que o hamiltoniano dipolar para líquidos se encaixa nos requisitos necessários para calcular os tempos de relaxação  $T_1$  e  $T_2$  por ele gerados, o que eu pretendo fazer em breve. Além disso, percebemos que o hamiltoniano da rede é crucial para definição da temperatura do sistema, ainda que sua ausência possa ser considerada desde que tratamos o hamiltoniano de acoplamento como uma perturbação e nunca busquemos saber sobre temperatura, o que é um modelo medíocre.

## References

- [1] Slichter, Charles P. Principles of magnetic resonance. Vol. 1. Springer Science & Business Media, 2013.
- [2] Griffiths, David J. "Introduction to electrodynamics." (2005): 574-574.
- [3] Sakurai, Jun John, and Eugene D. Commins. "Modern quantum mechanics, revised edition." (1995): 93-95.
- [4] Abragam, Anatole. The principles of nuclear magnetism. No. 32. Oxford university press, 1961.
- [5] Duer, Melinda J., ed. Solid state NMR spectroscopy: principles and applications. John Wiley & Sons, 2008.
- [6] Hahn, Erwin L. "Spin echoes." Physical review 80.4 (1950): 580.
- [7] Appel, Matthias, J. J. Freeman, and Daniel Pusiol. "Robust multi-phase flow measurement using magnetic resonance technology." SPE middle east oil and gas show and conference. SPE, 2011.

## Apêndices

### A Demonstrações das propriedades das matrizes de Pauli

1.  $[\sigma_i, \sigma_j] = 2i\epsilon_{ijk}\sigma_k$

*Proof.* Perceba que se  $i = j$ , então é notório que  $[\sigma_i, \sigma_i] = 0$ , além disso, como  $[\sigma_i, \sigma_j] = \sigma_i\sigma_j - \sigma_j\sigma_i = -(\sigma_j\sigma_i - \sigma_i\sigma_j) = -[\sigma_j, \sigma_i]$ , resta calcular três comutadores:  $[\sigma_1, \sigma_2]$ ,  $[\sigma_1, \sigma_3]$  e  $[\sigma_2, \sigma_3]$ , os quais valem, respectivamente,

$$\begin{aligned} [\sigma_1, \sigma_2] &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} -i & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2i & 0 \\ 0 & -2i \end{pmatrix} = 2i\sigma_3 \end{aligned} \quad (132)$$

$$\begin{aligned} [\sigma_1, \sigma_3] &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -2 \\ 2 & 0 \end{pmatrix} = 2i\sigma_2 \end{aligned} \quad (133)$$

$$[\sigma_2, \sigma_3] = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} =$$

$$= \begin{pmatrix} 0 & i \\ i & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & i \\ i & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 2i \\ 2i & 0 \end{pmatrix} = 2i\sigma_1 \quad (134)$$

□

$$2. \{\sigma_i, \sigma_j\} = 2\delta_{i,j}$$

*Proof.* Aqui, usa-se que  $\{A, B\} = AB + BA$ . Perceba que se  $i = j$ , então é notório que  $[\sigma_i, \sigma_i] = 2\sigma_i\sigma_i = \mathbb{I}$ , além disso, como  $\{\sigma_i, \sigma_j\} = \sigma_i\sigma_j + \sigma_j\sigma_i = \{\sigma_j, \sigma_i\}$ , resta calcular três comutadores:  $\{\sigma_1, \sigma_2\}$ ,  $\{\sigma_1, \sigma_3\}$  e  $\{\sigma_2, \sigma_3\}$ , mas, utilizando os cálculos realizados na etapa anterior, somando ao invés de subtrair, pode-se ver que  $\{\sigma_1, \sigma_2\} = \{\sigma_1, \sigma_3\} = \{\sigma_2, \sigma_3\} = 0$ . □

$$3. (\vec{\sigma} \cdot \vec{v})(\vec{\sigma} \cdot \vec{w}) = \vec{v} \cdot \vec{w} + i\sigma \cdot (\vec{v} \wedge \vec{w})$$

*Proof.* Da definição de  $\vec{\sigma} \cdot \vec{v} = \sum_{i=1}^3 \sigma_i v_i$ , com  $\vec{v} = \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{pmatrix}$ , temos que

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{v})(\vec{\sigma} \cdot \vec{w}) = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^n \sigma_i \sigma_j v_i w_j. \quad (135)$$

Usando que

$$\{A, B\} + [A, B] = AB + BA + AB - BA = 2AB, \quad (136)$$

temos que  $\sigma_i \sigma_j = \frac{1}{2}([\sigma_i, \sigma_j] + \{\sigma_i, \sigma_j\})$ . Portanto,

$$\begin{aligned} (\vec{\sigma} \cdot \vec{v})(\vec{\sigma} \cdot \vec{w}) &= \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^n \frac{1}{2}([\sigma_i, \sigma_j] + \{\sigma_i, \sigma_j\}) v_i w_j = \\ &= \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^n (\sigma_k \epsilon_{ijk} + \delta_{ij}) v_i w_j. \end{aligned} \quad (137)$$

Das definições  $\vec{v} \cdot \vec{w} = \sum_{i=1}^3 \sum_{i=1}^3 \delta_{ij} v_i w_j$  e  $\sigma \cdot (\vec{v} \wedge \vec{w}) = \sum_{i=1}^3 \sum_{i=1}^3 \epsilon_{ijk} v_i w_j \sigma_k$ , resta que  $(\vec{\sigma} \cdot \vec{v})(\vec{\sigma} \cdot \vec{w}) = \vec{v} \cdot \vec{w} + i\sigma \cdot (\vec{v} \wedge \vec{w})$ . □