

# Matriz de Densidade e sua Aplicação em Ressonância Magnética Nuclear

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

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

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

## Introdução

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

## Estado Puro e Mistura de Estados

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

## Operador de Densidade

Existe em princípio, um operador para cada informação que se deseja sobre o sistema, como por exemplo os operadores que fornecem a energia, chamados de operadores Hamiltonianos que são denotados pelo símbolo  $H$ . Mas também há

operadores que nos informa a respeito da probabilidade de adquirir os resultados desejados extraídos do espaço de estado qualquer.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## Matriz de Densidade

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

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

ou

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

considerando  $U_0 = 1$

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

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

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

ou da forma compacta

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## Matriz de Densidade Truncada

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

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

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

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

já para dois ou mais spins

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

## Expansão da Matriz de Densidade

$$\rho(\tau_n + t) = U(\tau_n + t)\rho(0)(\tau_n + t)U^{-1}$$

$$\rho(\tau_n + t) = U(t)U(\tau_n)...U(\tau_2)U(\tau_1)\rho(0)U^{-1}(\tau_1)U^{-1}(\tau_2)...U^{-1}(\tau_n)U^{-1}(t)$$

onde o operador  $U(t)$

$$U(t) = e^{-i\frac{H}{\hbar}t}$$

$$\rho(t) = \left(1 - i\frac{H}{\hbar}t - \frac{H^2}{2!\hbar^2}t^2 + \dots \frac{H^n}{n!\hbar^n}t^n\right) \rho(0) \left(1 + i\frac{H}{\hbar}t - \frac{H^2}{2!\hbar^2}t^2 + \dots \frac{H^n}{n!\hbar^n}t^n\right)$$

## Matriz de densidade e a RMN

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

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

onde

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## Aplicação da Matriz de densidade: Pulso $90^\circ_x$

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

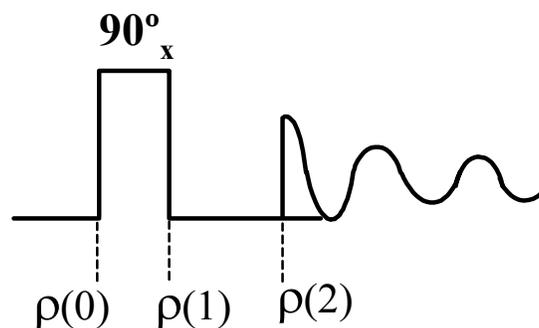
$$\rho(0) = \frac{1}{2} \frac{\hbar \gamma_I B_0}{kT} \sigma_z \quad [22]$$

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

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

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

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



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

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

Explicitando o Hamiltoniano de cada termo

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

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

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

e o cálculo é realizado da seguinte maneira

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\rho(2) = e^{-(i/\hbar)Ht} \rho(1) e^{+(i/\hbar)Ht}$$

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

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

onde  $p = \frac{\hbar\gamma_I B_0}{kT}$ . Como trabalhamos no sistema de referência (rotating frame) que está

rodando sobre o eixo z a uma frequência  $\Omega \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ , o qual é aproximadamente igual

ao sinal de referencia de r.f.,  $\omega \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ , logo podemos expressar  $\rho(2)$  nesta referencia

e para fazermos isso precisamos da matriz de rotação  $D_\Omega(t)$ ,

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

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

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

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

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

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

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

$$\rho^r(t) = e^{-i\Omega I_z t} e^{-i\omega I_z t} \rho(0) e^{i\omega I_z t} e^{-i\Omega I_z t}$$

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

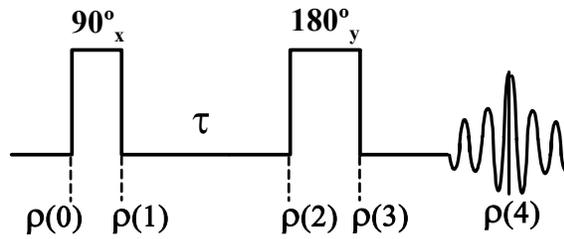
Tendo realizado todos os passos a partir da matriz de densidade, agora podemos escrever o Hamiltoniano deste experimento.

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

e o seu valor esperado é

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

## Seqüência Spin-Echo



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## Polarização Cruzada e o Conceito de Temperatura de Spin

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

onde

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

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

substituindo [1] em  $p_L$  temos

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

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

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

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

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

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

e para determinar  $\rho(2)$

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

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

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

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

## Calculo do sinal detectado $S(\tau + t)$

calculando o sinal  $S$  depois dos  $n$  eventos, temos inicialmente

$$S(\tau + t) = \overline{\langle M_+(t) \rangle} = \overline{\langle M_x(t) + iM_y(t) \rangle} = \text{Tr}[\gamma \hbar I_+ \rho(\tau + t)]$$

## Apêndice: Descrição da Matriz de Densidade utilizando o Maple

```
> MD := <<1/2*exp(-E/kT), 0>|<0, 1/2*exp(E/kT)>>;
```

$$MD := \begin{bmatrix} \frac{1}{2} e^{\left(-\frac{E}{kT}\right)} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} e^{\left(\frac{E}{kT}\right)} \end{bmatrix}$$

```
> M := ((hB/kT) * 1/2) * (<<1, 0>|<0, -1>>);
```

$$M := \frac{1}{2} \frac{hB}{kT} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

```
> U := <<cos(theta/2), -isen(theta/2)>|<-isen(theta/2), cos(theta/2)>>;
```

$$U := \begin{bmatrix} \cos\left(\frac{1}{2}\theta\right) & -i\sin\left(\frac{1}{2}\theta\right) \\ -i\sin\left(\frac{1}{2}\theta\right) & \cos\left(\frac{1}{2}\theta\right) \end{bmatrix}$$

> **U:=<<cos(90/2),-isen(90/2)>>|<-isen(90/2),cos(90/2)>>;**

$$U := \begin{bmatrix} \cos(45) & -i\sin(45) \\ -i\sin(45) & \cos(45) \end{bmatrix}$$

> **u:=U^(-1);**

$$u := \begin{bmatrix} \frac{1}{2} \frac{\sqrt{2}}{1 - i\sin(45)^2} & \frac{i\sin(45)}{1 - i\sin(45)^2} \\ \frac{i\sin(45)}{1 - i\sin(45)^2} & \frac{1}{2} \frac{\sqrt{2}}{1 - i\sin(45)^2} \end{bmatrix}$$

> **UT:=<<1,i>>|<i,1>>;**

$$UT := \begin{bmatrix} 1 & i \\ i & 1 \end{bmatrix}$$

> **T:=<<1,-i>>|<-i,1>>;**

$$T := \begin{bmatrix} 1 & -i \\ -i & 1 \end{bmatrix}$$

> **b:=M\*T;**

$$b := M \begin{bmatrix} 1 & -i \\ -i & 1 \end{bmatrix}$$

> **b\*UT;**

$$b UT$$

>

## Referências:

Cerf, C. *Concepts in Magnetic Resonance*, Vol. 9 (1) 17-41 (1997)

Stejskal, E. O., Memory, J. D. *High Resolution NMR in the Solid State*. 1994, Osford Press

Cohen-Tannoudji C, Diu B, Lalöe F. *Quantum Mechanics*, Vol. I. New York: John Wiley and Sons; 1977. P 898.

Fano, U. *Phys. Rev.* Vol. 29, 74-93 (1957)

Farrar, T. C., *Concepts in Magnetic Resonance*, Vol. 2, 1-12 (1992)

Farrar, T. C., *Concepts in Magnetic Resonance*, Vol. 2, 55-61 (1992)

Blum, K. *Density Matrix Theory and Applications*. Plenum Press, New York, 1981.

Weiner, J., Ho, P. T. *Light-Matter Interaction: Fundamentals and Applications*, 2002.

McWeeny, R. *Reviews of Modern Physics*, Vol. 32, 335-369 (1960)

Mehring, M. *High Resolution NMR in Solids*. Springer-Verlag, New York, 1983.