

Resumo

Um dos primeiros modelos teóricos da relaxação explorou a transição de probabilidade por unidade de tempo entre dois estados. Nesta teoria vários sistemas de spins nucleares foram considerados, tais como sistemas de spins isolados, sistemas de spins acoplados, spins nucleares acoplados com elétrons. As principais interações consideradas foram as escalares, dipolares e quadrupolares. Entretanto, há outra abordagem que permite descrever o procedimento teórico da relaxação, a qual é por meio da Teoria de Redfield. A generalidade desta teoria é destacada porque se utiliza de conceitos da Mecânica Quântica através do formalismo da matriz densidade. Além disso, considera-se a taxa de troca dos elementos fora da diagonal da matriz densidade. Estes elementos dependem das densidades espectrais, as quais fornecem as informações dos tempos de relaxação longitudinal e transversal. Dessa forma, neste trabalho, aplicou-se a Teoria de Redfield, onde soluções analíticas (para coerência de ordem 7,...,2) e numéricas (para coerência de ordem 1 e 0) para todos os elementos da matriz densidade foram encontradas para um sistema de spin 7/2 isolado. O resultado teórico permite que qualquer sistema de spins 7/2 isolado seja descrito pelo modelo deste trabalho. Além disso, as densidades espectrais, parâmetros físicos que permitem identificar os tipos de movimento que ocorrem em uma molécula, podem ser inferidas. Através de dois experimentos de Relaxação Magnética Nuclear, spin-eco e inversão-recuperação, usando um cristal líquido liotrópico de Cs-PFO, a dinâmica da magnetização transversal e longitudinal foi medida. Ambas as implementações foram realizadas em um Espectrômetro de RMN equipado com um Console da Empresa Tecmag, modelo Discovery, uma sonda da Empresa Jakobsen e um Magneto Supercondutor da Empresa Jastec, com campo magnético de 9,4 Teslas, localizado no Laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução (LEAR) do Instituto de Física de São Carlos – Universidade de São Paulo. Portanto, por meio dessas dinâmicas, puderam-se determinar os valores das densidades espectrais, permitindo assim, que as soluções teóricas fossem testadas.

Compartilhe suas ideias ou dúvidas com os autores!

Sabia que o maior estímulo no desenvolvimento científico e cultural é a curiosidade? Deixe seus questionamentos ou sugestões para o autor!

Criar tópico

- Instituições
- ¹ Universidade de São Paulo / IFSC (Instituto de Física de São Carlos) / RMN

² Universidade Estadual de Ponta Grossa

- Eixo Temático
- 3. Estudantes de Graduação e Pós-Graduação (concorrentes ao prêmio)

Palavras-chave

Relaxação Magnética Nuclear

Sistema quadrupolar

Teoria de Redfield

Adriane Consuelo Leal Auccaise

Instituto de Física de São Carlos - Universidade de São Paulo

Aluna de Doutorado

CONCORRENDO AO PRÊMIO

ESTUDO DA RELAXAÇÃO MAGNÉTICA NUCLEAR VIA EQUAÇÃO DE REDFIELD EM UM SISTEMA $I=7/2$

A. Consuelo-Leal*, A. G. A. Ferreira, E. L. Oliveira, T. J. Bonagamba e R. Auccaise

Departamento de Física, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, Brasil;

*adrianeleal25@gmail.com

Palavras-chave: Relaxação Magnética Nuclear, Sistema quadrupolar, Teoria de Redfield.

Introdução

A dinâmica de um sistema aberto quântico tal como o de qualquer sistema de spin nuclear é formalmente descrito pela seguinte equação de Redfield [1,2]

$$\frac{1}{C} \frac{d\langle \mathbf{I}_r \rangle}{dt} = - \sum_{p=-2}^{p=2} (-1)^p J_p \langle [\mathbf{Q}_p, [\mathbf{Q}_{-p}, \mathbf{I}_r]] \rangle, \quad (1)$$

onde $\mathbf{I}_r = \mathbf{T}_{l,m}$ é um tensor de polarização de acordo com a coerência de ordem escolhida, $J_p \equiv J(p\omega_0)$, com $p = 0, 1, 2$, representam as densidades espectrais, e os operadores \mathbf{Q}_p com $p = 0, \pm 1, \pm 2$, são denotados como se segue

$$\mathbf{Q}_{\pm 2} = 42\sqrt{6}(\mathbf{T}_{1,\pm 1})^2, \mathbf{Q}_{\mp 1} = -42\sqrt{3}(\mathbf{T}_{1,0}\mathbf{T}_{1,\pm 1} + \mathbf{T}_{1,\pm 1}\mathbf{T}_{1,0}), \mathbf{Q}_0 = 63(2(\mathbf{T}_{1,0})^2 - \sqrt{7}/4\mathbf{T}_{0,0}),$$

o coeficiente de proporcionalidade C é dado por

$$C = \frac{9}{10} \frac{1}{(2I(2I-1))^2} \left(\frac{eQ}{\hbar} V_{zz} \right)^2 \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right), \quad (2)$$

com I sendo o valor do spin, e a carga elementar, Q o momento de quadrupolo do núcleo, V_{zz} o gradiente de campo elétrico ao longo do eixo z , η o parâmetro de assimetria com $1 \geq \eta \geq 0$, e \hbar é a constante de Planck reduzida. A Eq.(1) descreve a dinâmica da relaxação de um sistema de spin nuclear quadrupolar. A tarefa é avaliar o duplo comutador por meio das propriedades de álgebra de matrizes e aplicação dos procedimentos de soluções de equações diferenciais.

Em nosso modelo, denotamos o operador densidade para qualquer valor de spin I como se segue

$$\rho = \sum_{\alpha=1}^{2I+1} \sum_{\beta=1}^{2I+1} \rho_{\alpha,\beta} |I+1-\alpha\rangle\langle I+1-\beta|. \quad (3)$$

Após aplicar a equação de Redfield, Eq.(1), resolver os sistemas lineares de equações diferenciais, cada elemento da matriz densidade é escrito da seguinte maneira

$$\rho_{q+n,n}(t) = \rho_{q+n,n}^{eq} + \sum_{p=1}^{p_{max}} \bar{W}_{n,p}^{(q)} \exp[-R_p^{(q)}(t - t_0)] \tilde{\rho}_p(t_0), \quad (4)$$

onde p e n são índices dados por $p_{max}, n_{max} = 2I + 1 - q$, $R_p^{(q)} = -C\lambda_p^{(q)}$ representa a p -ésima taxa de relaxação da q -ésima coerência de ordem, $\bar{W}_{n,p}^{(q)}$ representa cada elemento da matriz inversa $\bar{W}^{(q)}$, $\tilde{\rho}_p(t_0)$ denota a condição inicial, definida por

$$\tilde{\rho}_p(t_0) = \sum_{n=1}^{n_{max}} W_{p,n}^{(q)} \rho_{q+n,n}(t_0). \quad (5)$$

Calculamos os autovetores e autovalores de cada superoperador de Redfield $J^{(q)}$ calculados analiticamente para as coerências de ordem 2,3,...,7. Para o caso de coerência de 1 e 0 ordem não é possível determinar soluções analíticas. Contudo, associamos experimentos padrões de RMN que permitem detectar a magnetização transversal (coerência de 1 ordem) e longitudinal (coerência de 0 ordem), permitindo que encontrássemos as densidades espectrais relacionadas com a molécula usada para detectar as magnetizações. Dessa forma, com nosso modelo, podemos determinar os valores das densidades espectrais que caracterizam as flutuações da molécula de estudo.

Métodos

Através de dois experimentos de relaxação magnética nuclear, spin-eco e inversão-recuperação, usando um cristal líquido liotrópico de Cs-PFO, a dinâmica da magnetização transversal e longitudinal foi medida. Ambas as implementações foram realizadas em um espectrômetro de RMN equipado com um Console da Empresa Tecmag, modelo Discovery, uma sonda da Empresa Jakobsen e um Magneto Supercondutor da Empresa Jastec, com campo magnético de 9,4 Teslas, localizado no Laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução (LEAR) do Instituto de Física de São Carlos – Universidade de São Paulo. O espectrômetro operou em uma frequência de Larmor de $\frac{\omega_L}{2\pi} = 52,436$ MHz, janela espectral de 50000 Hz, acoplamento quadrupolar de $\frac{\omega_Q}{2\pi} = 5970 \pm 40$ Hz. Durante toda a implementação foi mantida fixa a temperatura da amostra em 27,5°C. O tempo de pulso de $\frac{\pi}{2} = 4,8 \mu s$ e $\pi = 9,4 \mu s$, tempo de aquisição de 81,92 ms, número de pontos de 4096, tempo de espera de 15s. O tempo de relaxação transversal e longitudinal de 9,8 ms e 293 ms, respectivamente.

Portanto, com o intuito de modelar a dinâmica das magnetizações, foi necessário encontrar os valores de alguns parâmetros teóricos e das densidades espectrais, J_0, J_1 e J_2 . Com esse propósito, criamos um algoritmo baseado no Simplex Nelder-Mead para estimar valores apropriados que representam a dinâmica de relaxação.

Resultados

Desse modo, ajustamos as expressões matemáticas dos valores médios das magnetizações transversal e longitudinal. Isso porque os dados experimentais estão apresentados numa escala vertical arbitrária normalizada entre 0 e 1 para a magnetização

transversal, e entre -1 e 1 para a magnetização longitudinal como mostrado na Fig.(1). De acordo com o que foi dito acima, a magnetização transversal e longitudinal, para fins numéricos são escritas como

$$M_x(t) = A_1^x \langle I_x \rangle = A_1^x \left(\sum_{n=1}^{n_{max}} A_n^x e^{-R_n^{(1)}(t-t_0)} \right), \quad (6)$$

$$M_z(t) = A_1^z \langle I_z \rangle = A_1^z \left(A_z^{eq} + \sum_{n=1}^{n_{max}} A_n^z e^{-R_n^{(0)}(t-t_0)} \right). \quad (7)$$

Os coeficientes que ponderam cada exponencial são definidos como $A_n^x = \sum_{p=1}^{p_{max}} 2I_x(p, p+1) \bar{W}_{n,p}^{(1)} \tilde{\rho}_n(t_0)$, $A_n^z = \sum_{p=1}^{p_{max}} I_z(p, p) \bar{W}_{n,p}^{(0)} \tilde{\rho}_n(t_0)$. Os tempos característicos são definidos como o inverso das taxas de relaxação transversal e longitudinal, $T_n^{(1)} = 1/R_n^{(1)}$ e $T_n^{(0)} = 1/R_n^{(0)}$. Nas expressões matemáticas de $M_x(t)$ e $M_z(t)$ utilizam-se os coeficientes A_1^x e A_1^z para quantificar e/ou ajustar a escala vertical, com o objetivo de comparar o resultado esperado pela teoria com os dados gerados pelo experimento. Além disso, um segundo parâmetro é introduzido para levar em conta o estado preparado. Para monitorar a magnetização transversal, sabe-se que a matriz densidade que representa o estado inicial deve ser proporcional à componente x do operador de momento angular $\rho_{exp}^x(t_0) = A_2^x \rho_{teo}^x(t_0) = A_2^x I_x$. Analogamente, para monitorar a magnetização longitudinal, a matriz densidade que representa o estado inicial deve ser proporcional à componente z do operador de momento angular $\rho_{exp}^z(t_0) = A_2^z \rho_{teo}^z(t_0) = A_2^z (-I_z)$. Com base nessa discussão, encontramos todos os coeficientes, representados pela tabela abaixo

Tabela 1: Coeficientes e tempos de relaxação experimentais obtidos pelo algoritmo Simplex.

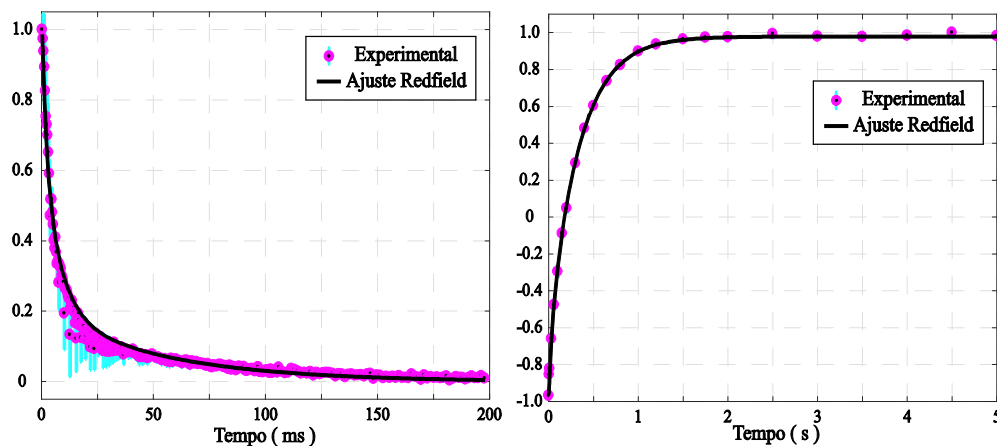
n	$A_n^x \times 10^{-3}$	$T_n^{(1)} \text{ (ms)}$	$A_n^z \times 10^{-3}$	$T_n^{(0)} \text{ (ms)}$
1	111 ± 9	$1,15 \pm 0,08$	$-67 \pm 0,1$	$11,5 \pm 0,7$
2	203 ± 6	49 ± 2	-223 ± 13	38 ± 2
3	292 ± 9	$2,3 \pm 0,2$	-1672 ± 8	310 ± 10
4	481 ± 9	$7,7 \pm 0,5$	$-2,60 \pm 0,04$	$4,6 \pm 0,3$
5	$0,0 \pm 0,0$	$1,15 \pm 0,08$	$0,0 \pm 0,0$	$4,6 \pm 0,3$
6	$0,0 \pm 0,0$	$2,3 \pm 0,2$	$0,0 \pm 0,0$	$11,2 \pm 0,7$
7	$0,0 \pm 0,0$	$7,3 \pm 0,4$	$0,0 \pm 0,0$	37 ± 2
8			$0,0 \pm 0,0$	∞

Também foi possível determinar os seguintes coeficientes $A_1^x = 0,019 \pm 0,001$, $A_2^x = 0,99 \pm 0,08$, $A_1^z = 0,0230 \pm 0,0001$, $A_2^z = 1,00 \pm 0,01$, e as densidades espectrais $J_0 =$

$(590 \pm 50) \times 10^{-9}s$, $J_1 = (27 \pm 2) \times 10^{-9}s$ e $J_2 = (1,28 \pm 0,05) \times 10^{-9}s$. Obteve-se um erro de 18% e de 0,45% para os dados da magnetização transversal e longitudinal, respectivamente. Os erros foram encontrados no momento de ajustar o modelo teórico (pelo método Simplex) com os dados experimentais, ambos representados na cor ciano da Fig.(1).

Nota-se da Tabela.(1) que os observáveis transversais (magnetização transversal) e longitudinal (magnetização longitudinal) são descritos por 4 exponenciais. Portanto, com nosso modelo conseguimos prever quantas exponenciais governam os observáveis da RMN para um sistema de spin quadrupolar com spin 7/2.

Figura 1: A figura à esquerda (direita) mostra a dinâmica da magnetização transversal (longitudinal) experimental obtida por meio da sequência de pulso spin-eco (inversão-recuperação). O ajuste de Redfield também é evidenciado. A barra de erro (calculada pela diferença entre os dados experimentais e os dados teóricos) está representada na cor ciano. São mostrados 265 (24) pontos.



Considerações finais

O estudo da relaxação de um sistema nuclear com spin 7/2 usando a equação mestra de Redfield foi desenvolvida. Soluções analíticas (para coerência de ordem 2,3,...,7) e numéricas (para coerência de ordem 0,1) para todos os elementos da matriz densidade foram obtidas e confirmadas por uma descrição multiexponencial.

Qualquer sistema de spin 7/2 isolado pode ser descrito pelo modelo apresentado nesse trabalho. Além disso, as densidades espectrais, parâmetros físicos que permitem identificar os tipos de movimento que ocorrem em uma molécula podem ser determinadas.

Referências:

- [1] A. G. Redfield, IBM Journal of Reserarch and Development, 1957, 1, 19-31.
- [2] A. Abragam, Principles of Nuclear Magnetism, Oxford Science Publications, 1994.

Agradecimentos: CNPq.