

Capítulo 2

Técnica de RMN y Sistema a estudiar

En este capítulo vamos a dar una breve introducción a la técnica que se utilizará en el trabajo, Resonancia Magnética Nuclear (RMN), los elementos básicos que deben conocerse y los aspectos fundamentales a tenerse en cuenta.

Vamos a introducir también el Hamiltoniano dipolar, que es el que produce interacciones entre los espines del sistema, y son estas interacciones las que nos interesa conocer.

Presentaremos el sistema magnético con el que vamos a trabajar C_{60} en estado policristalino (el único núcleo visible por RMN en este compuesto es el ^{13}C), sus propiedades físicas; sus características principales; su estructura; etc.

2.1. Resonancia Magnética Nuclear

La resonancia magnética es un fenómeno que se encuentra presente en sistemas que poseen tanto momento magnético como momento angular. El término resonancia proviene de que trabajamos en sintonía con la frecuencia natural del sistema magnético. Veremos que esta frecuencia natural corresponde al movimiento de precesión del momento magnético nuclear respecto de un campo magnético externo, y es una característica particular de cada núcleo. El principal objetivo de la RMN no es estudiar los espines nucleares en sí mismos, sino utilizarlos de sonda local para analizar distintas propiedades de la materia que los rodea.[6, 7]

2.1.1. Elementos básicos

Vamos a estudiar sistemas magnéticos que posean momento angular. En estos sistemas el núcleo posee un momento magnético total μ y un momento angular total \mathbf{J} . El momento magnético es proporcional al momento angular, con lo cual se tiene

$$\mu = \gamma \mathbf{J} \quad (2.1)$$

En la expresión anterior γ es una cantidad escalar, que llamamos factor giro-magnético y es una característica particular de cada núcleo.

Podemos definir el operador momento angular adimensional \mathbf{I} , tal que $\mathbf{J} = \hbar\mathbf{I}$, de la mecánica cuántica sabemos que I^2 tiene autovalores $I(I+1)$, donde I puede ser tanto entero como semientero. Luego, como I^2 conmuta con cualquier componente de \mathbf{I} (por ejemplo I^z), podemos trabajar en una base común a ambos. Llamaremos m a los autovalores de I^z , donde $m = I, I-1, \dots, -I$, tendrá $2I+1$ valores posibles.

Para introducir el fenómeno de la resonancia consideraremos aquí una descripción cuántica sencilla.

En presencia de un campo magnético externo \mathbf{B}_0 , un núcleo adquiere la energía de interacción dada por el Hamiltoniano, al que en adelante nos referiremos como Hamiltoniano Zeeman \mathcal{H}_z

$$\mathcal{H}_z = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0 \quad (2.2)$$

De aquí en adelante tomaremos el campo externo orientado según la dirección \hat{z} de nuestro sistema de referencia, con lo cual el Hamiltoniano queda

$$\mathcal{H}_z = -\hbar\gamma B_0 I^z \quad (2.3)$$

y tiene los siguientes autovalores

$$E_m = -\hbar\gamma B_0 m \quad (2.4)$$

Tenemos entonces un espectro discreto de autovalores, uno espera ser capaz de detectar su presencia mediante alguna forma de absorción espectral.

Para satisfacer la conservación de la energía, la interacción debe ser independiente del tiempo y con una frecuencia angular ω tal que

$$\hbar\omega = \Delta E \quad (2.5)$$

donde ΔE es la diferencia entre las energías Zeeman del estado inicial y del estado final.

Para producir estas transiciones en RMN se aplica un campo alterno de radio frecuencia perpendicular al campo \mathbf{B}_0 . Si consideramos la aplicación de un campo alterno en la dirección \hat{x} , de amplitud B_1 , frecuencia angular ω , debemos incluir en el Hamiltoniano total un término de la forma

$$\mathcal{H}_{rf} = -\hbar\gamma B_1 I^x \cos(\omega t) \quad (2.6)$$

Recordando que el operador I^x está relacionado con los operadores I^+ e I^- que nos mezclan estados cuyo número cuántico m difieren en uno, podemos esperar inducir una transición siempre y cuando

$$\hbar\omega \approx \Delta E = \hbar\gamma B_0 \quad (2.7)$$

Es conveniente definir la frecuencia de Larmor

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (2.8)$$

Para campos magnéticos de algunos Teslas, la frecuencia de Larmor se encuentra en el rango de los MHz (radio frecuencia).

Consideramos el conjunto de los N espines que constituyen la muestra macroscópica. Si el sistema se encuentra en equilibrio térmico, la probabilidad de ocupación de cada nivel E_m estará dada por la distribución de Boltzmann. Esto causa que el sistema tenga una magnetización neta en la dirección del campo magnético externo.

La aplicación de campos de rf durante un cierto lapso de tiempo produce transiciones de la población de equilibrio. La forma en que el sistema se recupera al estado de equilibrio termodinámico es precisamente lo que brinda información del sistema.

2.1.2. Espines no interactuantes en presencia de un campo externo. Visión clásica

En esta sección vamos a ver una descripción clásica del movimiento de espines no interactuantes en presencia de un campo magnético \mathbf{H} . En principio \mathbf{H} puede depender del tiempo. El campo magnético va a producir un torque, $\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{H}$, sobre el momento magnético.

Para visualizar lo que ocurre conviene pensar en una barra magnética acoplada a una plataforma que le permite girar, si le aplicamos un campo magnético la barra va a buscar alinearse con el campo. Si \mathbf{H} es constante en el tiempo y entre la barra y la plataforma no hay fricción, la barra va oscilar alrededor de la dirección de equilibrio. Si, en cambio, existe fricción la barra le va a entregar energía a la plataforma y las oscilaciones van a ir decayendo hasta que la barra termina alineada con el campo.

Cuando la barra también posee momento angular, la situación cambia. Veremos que en el caso en el que no hay fricción (y \mathbf{H} constante en el tiempo) la barra va a permanecer formando un ángulo fijo con la dirección del campo, pero va a precesar alrededor de éste. Pero en cambio como dijimos antes, si tenemos fricción la barra eventualmente va alcanzar la posición paralela al campo. Veremos que la fricción corresponde a un proceso de relajación, que asociaremos con un tiempo característico T_1 .

Para escribir la ecuación de movimiento de la barra, debemos igualar el torque con la tasa de cambio del momento angular \mathbf{J} , y luego utilizamos la identidad $\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{J}$.

$$\frac{d\mathbf{J}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{H} \quad (2.9)$$

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times (\gamma \mathbf{H}) \quad (2.10)$$

Desde el punto de vista cuántico esta visualización del problema da la respuesta correcta para el caso de espines $I = \frac{1}{2}$. Esto se debe a que el valor de expectación del operador momento angular, $\langle \boldsymbol{\mu} \rangle$, satisface la ecuación de movimiento clásica.

2.1.3. El uso de la terna rotante

Para poder resolver la ecuación (2.10) se podrá proceder usando métodos estándar para ecuaciones diferenciales, de acuerdo a la dependencia temporal

que tenga \mathbf{H} . Nos va a resultar muy conveniente introducir, en cambio, una técnica que vamos a usar luego a lo largo de todo el trabajo. El uso del sistema de coordenadas rotante.

Consideremos que tenemos un vector dependiente del tiempo $\mathbf{F}(\mathbf{t})$, y lo podemos escribir en términos de sus componentes desde un sistema de coordenadas rectangular.

$$\mathbf{F} = F_x(t)\mathbf{i} + F_y(t)\mathbf{j} + F_z(t)\mathbf{k} \quad (2.11)$$

Podemos pensar que \mathbf{i} , \mathbf{j} , \mathbf{k} son también funciones del tiempo. Y asumimos que pueden rotar con velocidad angular $\boldsymbol{\Omega}$, de forma tal que

$$\frac{d\mathbf{i}}{dt} = \boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{i} \quad (2.12)$$

Teniendo esto en cuenta, derivamos $\mathbf{F}(\mathbf{t})$ respecto del tiempo

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{F}}{dt} &= \mathbf{i} \frac{dF_x}{dt} + F_x \frac{d\mathbf{i}}{dt} + \mathbf{j} \frac{dF_y}{dt} + F_y \frac{d\mathbf{j}}{dt} + \mathbf{k} \frac{dF_z}{dt} + F_z \frac{d\mathbf{k}}{dt} \\ &= \mathbf{i} \frac{dF_x}{dt} + \mathbf{j} \frac{dF_y}{dt} + \mathbf{k} \frac{dF_z}{dt} + \boldsymbol{\Omega} \times (\mathbf{i}F_x + \mathbf{j}F_y + \mathbf{k}F_z) \\ &= \frac{\delta\mathbf{F}}{\delta t} + \boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{F}, \end{aligned} \quad (2.13)$$

donde hemos introducido el símbolo $\frac{\delta\mathbf{F}}{\delta t}$ que representa la tasa de cambio de \mathbf{F} respecto del sistema de coordenadas \mathbf{i} , \mathbf{j} , \mathbf{k} . Ahora, utilizando 2.13 podemos rescribir la ecuación de movimiento para $\boldsymbol{\mu}$ (2.10), desde un sistema de coordenadas que rota con velocidad angular, por el momento arbitraria, $\boldsymbol{\Omega}$.

$$\frac{\delta\boldsymbol{\mu}}{\delta t} + \boldsymbol{\Omega} \times \boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu} \times \gamma\mathbf{H} \quad (2.14)$$

$$\frac{\delta\boldsymbol{\mu}}{\delta t} = \boldsymbol{\mu} \times (\gamma\mathbf{H} + \boldsymbol{\Omega}) \quad (2.15)$$

La expresión 2.15 nos muestra que el movimiento de $\boldsymbol{\mu}$ desde el sistema rotante obedece la misma ecuación que desde el sistema laboratorio, siempre y cuando remplacemos el campo \mathbf{H} por un campo efectivo

$$\mathbf{H}_{\text{ef}} = \mathbf{H} + \frac{\boldsymbol{\Omega}}{\gamma} \quad (2.16)$$

Luego para resolver el movimiento de $\boldsymbol{\mu}$ en presencia de un campo estático externo $\mathbf{H} = H_0\mathbf{k}$ elegimos $\boldsymbol{\Omega} = -\gamma H_0\mathbf{k}$, de forma tal de tener $\mathbf{H}_{\text{ef}} = \mathbf{0}$. En este sistema de referencia $\frac{\delta\boldsymbol{\mu}}{\delta t} = 0$, $\boldsymbol{\mu}$ permanece constante respecto de \mathbf{i} , \mathbf{j} , \mathbf{k} . El vector momento angular rota con velocidad angular $\boldsymbol{\Omega} = -\gamma H_0\mathbf{k}$ respecto del laboratorio.

2.1.4. El campo de rf

Hasta ahora hemos mencionado que la aplicación de un campo de rf permite sacar al sistema de espines del equilibrio si éste está excitado con la frecuencia adecuada y que esto posibilita la detección de una respuesta del sistema.

Podemos pensar que el campo alterno tiene dos componentes, cada una de amplitud H_1 , rotando una en el sentido de las agujas del reloj y la otra en el sentido contrario.

$$\begin{aligned}\mathbf{H}_R &= H_1(\mathbf{i} \cos(\omega t) + \mathbf{j} \sin(\omega t)) \\ \mathbf{H}_L &= H_1(\mathbf{i} \cos(\omega t) - \mathbf{j} \sin(\omega t))\end{aligned}\quad (2.17)$$

Es decir una componente va a rotar en el mismo sentido de la precesión del momento y la otra en el sentido opuesto, en la condición de resonancia vamos a poder despreciar a esta última. Nos quedamos, por ejemplo, con \mathbf{H}_R pero ω puede ser tanto una cantidad positiva como negativa.

A continuación vamos a plantear la ecuación de movimiento de un espín incluyendo los efectos de $\mathbf{H}_1(t)$ y los del campo estático $\mathbf{H}_0 = kH_0$

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times \gamma[\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1(t)] \quad (2.18)$$

Ahora, tal como vimos en la sección anterior podemos eliminar la dependencia temporal de $\mathbf{H}_1(t)$ pasándonos a una terna que rote alrededor de \mathbf{z} con frecuencia ω . En este sistema \mathbf{H}_1 va a ser estático, y como el eje de rotación coincide con \mathbf{H}_0 , este último también va a ser estático. Con esto (2.18) queda

$$\frac{\delta\boldsymbol{\mu}}{\delta t} = \boldsymbol{\mu} \times [\mathbf{k}(\omega + \gamma H_0) + \mathbf{i}\gamma H_1] \quad (2.19)$$

Si asumimos γ una cantidad positiva, debemos reemplazar ω por $-\omega$. Con lo cual reescribimos (2.19)

$$\begin{aligned}\frac{\delta\boldsymbol{\mu}}{\delta t} &= \boldsymbol{\mu} \times \gamma \left[\left(H_0 - \frac{\omega}{\gamma} \right) \mathbf{k} + H_1 \mathbf{i} \right] \\ &= \boldsymbol{\mu} \times \gamma \mathbf{H}_{\text{ef}}\end{aligned}\quad (2.20)$$

El momento angular precesa formando un ángulo fijo alrededor de \mathbf{H}_{ef} y en la condición de resonancia $H_0 - \frac{\omega}{\gamma} \approx 0$.

2.1.5. Creación de pulsos

Si trabajamos en condición de resonancia ($\omega = \gamma H_0$), entonces el campo efectivo es $\mathbf{H}_{\text{ef}} = H_1 \mathbf{i}$. Por lo tanto el momento magnético que inicialmente es paralelo a $H_0 \mathbf{k}$ y por lo tanto perpendicular a \mathbf{H}_1 va a precesar alrededor de \mathbf{H}_1 en el plano z-y. El vector puede pasar por el plano x-y e incluso orientarse en sentido opuesto a \mathbf{H}_0 , etc.

Si uno prendiera el campo de rf por un período corto de tiempo (τ_ω) y luego lo apagara, el momento magnético precesaría alrededor de \mathbf{H}_1 hasta formar un

ángulo $\theta = \gamma H_1 \tau_\omega$ con el campo estático. Como dijimos antes, en ese momento apagamos el campo de radio frecuencia, por lo tanto en el sistema rotante el momento magnético permanece estático. Sin embargo desde el referencial de laboratorio, el momento estará precesando en torno a \mathbf{H}_0 con frecuencia $\omega = \gamma H_0$.

Eligiendo los tiempos adecuados uno puede lograr $\theta = \frac{\pi}{2}$ y "voltear" la magnetización al plano x-y; $\theta = \pi$ con lo cual invertimos el signo de la magnetización; etc.

Nos referiremos en adelante a un pulso $(\theta)_\alpha$ a haber encendido un campo de amplitud H_1 , en la dirección del eje α un tiempo τ_ω tal que $\gamma \tau_\omega H_1 = \theta$.

2.1.6. ¿Cómo determinamos el ángulo de volteo? Experimento de nutación.

Debemos conocer, una vez fijada la potencia del campo oscilatorio H_1 , cuáles son las duraciones que corresponden a cada pulso. Es decir, cuanto tiempo debemos encender el campo H_1 si queremos aplicarle a la muestra un pulso, por ejemplo de π . Para conocer estas duraciones realizamos un experimento de nutación.

Comenzamos con la magnetización de equilibrio y lo que vamos a ir haciendo en este tipo de experimentos es una serie de mediciones de la magnetización transversal luego de haber encendido el campo H_1 un tiempo t variable. Debemos tener la precaución que entre cada nueva medición (FID) debemos dejar pasar un tiempo mayor que T_1 ($\approx 5T_1$) para que la magnetización vuelva al equilibrio.

Sabemos, por ejemplo, que para un pulso perfecto de $\frac{\pi}{2}$ toda la magnetización que inicialmente se encontraba en el eje \mathbf{z} va a ir a parar al plano transversal, con lo cual vamos a tener magnetización máxima en el plano para dicho pulso.

De la figura (2.1) queremos destacar que si bien la normalización que se eligió para el gráfico es arbitraria, se observa como la amplitud va decayendo con el tiempo. Esto nos da una idea, a priori cualitativa, de la inhomogeneidad del campo alterno H_1 a lo largo de la muestra.

2.2. Tiempos de relajación

Cuando estudiamos la visión clásica, llegamos a la ecuación de movimiento para el momento magnético. Pensando en el ejemplo de una barra de metal expuesta a un campo externo mencionamos que la barra podía interactuar con la plataforma a la que se encontraba acoplada (fuerzas de rozamiento) y por lo tanto entregaba cierta cantidad de energía al medio externo. Esta situación provocaría que en un tiempo característico (T_1) la barra alcanzara la posición de equilibrio paralela al campo aplicado.

Como cada espín de nuestro sistema está interactuando con otros grados de libertad, se espera éste relaje al estado de equilibrio, paralelo al campo \mathbf{H}_0 .

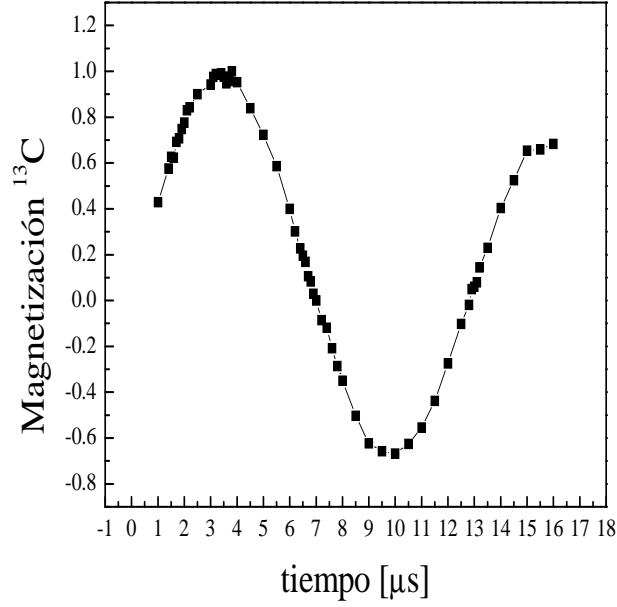


Figura 2.1: Resultados del experimento de nutación. El pulso de $\frac{\pi}{2}$ corresponde a un tiempo de $3,4\mu s$

2.2.1. Ecuaciones de Bloch

Ya dijimos que al estar nuestro sistema expuesto a un campo estático $H_0\mathbf{k}$ la distribución de equilibrio determina una magnetización neta en la dirección \mathbf{k} . Bloch asume que la magnetización M_z va a alcanzar la magnetización de equilibrio exponencialmente, con lo cual plantea:

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (2.21)$$

Y si a esta ecuación la combinamos con (2.18) tenemos

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{(M_0 - M_z)}{T_1} + \gamma (\mathbf{M} \times \mathbf{H})_z \quad (2.22)$$

Luego, de acuerdo con la hipótesis la magnetización de equilibrio es paralela a \mathbf{H}_0 y por lo tanto la magnetización que haya en el plano x-y tenderá a desaparecer, con lo cual:

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2} + \gamma (\mathbf{M} \times \mathbf{H})_x \quad (2.23)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2} + \gamma (\mathbf{M} \times \mathbf{H})_y \quad (2.24)$$

Queremos destacar de este planteo fenomenológico que vamos a tener dos procesos diferentes de relajación:

- Un proceso es la relajación longitudinal (o de espín-red), que tal como en nuestro ejemplo clásico se debe a las interacciones entre cada espín y el medio en que se encuentra. Se produce por el intercambio de energía entre el sistema de espines y los grados de libertad de la red. Al tiempo característico de este proceso lo denominamos T_1 .
- El otro proceso es el de relajación transversal (o espín-espín). Este decaimiento es causado principalmente por la interacción dipolar (en sólidos) y por eventuales inhomogeneidades del campo estático. Llamamos T_2 al tiempo característico de esta relajación.

El estudio de estos tiempos de relajación ha sido la manera tradicional de extraer información del sistema y explicar los distintos mecanismos microscópicos que originan la relajación.

2.2.2. Medición de T_1

Muchos experimentos requieren entre distintas mediciones esperas mayores que el tiempo de relajación espín red, para que el sistema relaje a la condición de equilibrio, es por esto que debemos conocer el tiempo T_1 de nuestro sistema. En una medición típica de T_1 se mide como se recupera la magnetización M_z en función del tiempo luego de que se le aplica alguna perturbación. Para esto realizamos dos tipos de experimentos que conocemos como *Inversión y recuperación* y *Secuencia del estado estacionario*.

Secuencia de inversión y recuperación. (Inversion Recovery)

Si pensamos que partimos del estado de equilibrio, es decir con la magnetización \mathbf{M}_0 orientada a lo largo del eje \mathbf{z} , una perturbación que le podemos hacer es llevarla hasta el eje $-\mathbf{z}$, es decir, sometemos la muestra a un pulso de π . El pulso de π es un pulso de preparación que invierte la magnetización, y la recuperación va desde $-\mathbf{M}_0$ hasta \mathbf{M}_0 . Medimos como se recupera la magnetización hacia el equilibrio luego de un tiempo τ . Para poder monitorear la magnetización debemos dar un pulso mas, por ejemplo de $\frac{\pi}{2}$. Lo que se logra con este pulso es voltear la magnetización que exista en el eje \mathbf{z} al plano xy , para que pueda ser observada[8]. Esta misma secuencia la vamos a ir repitiendo variando el tiempo de espera entre los pulsos τ , para obtener T_1 . Siempre se debe esperar un tiempo $T \approx 5T_1$ entre experimentos, lo que hace que esta medición sea muy lenta. La magnetización en el eje transversal (que refleja la longitudinal que había antes del pulso de $\frac{\pi}{2}$ va a decaer de la siguiente manera, supongamos que el pulso de $\frac{\pi}{2}$ lo damos alrededor del eje \mathbf{y} ,

$$M_x(\tau) = M_0 \left[1 - 2 \exp \left(-\frac{\tau}{T_1} \right) \right] \quad (2.25)$$

Los resultados experimentales que obtuvimos en el laboratorio se muestran en la figura (2.2)

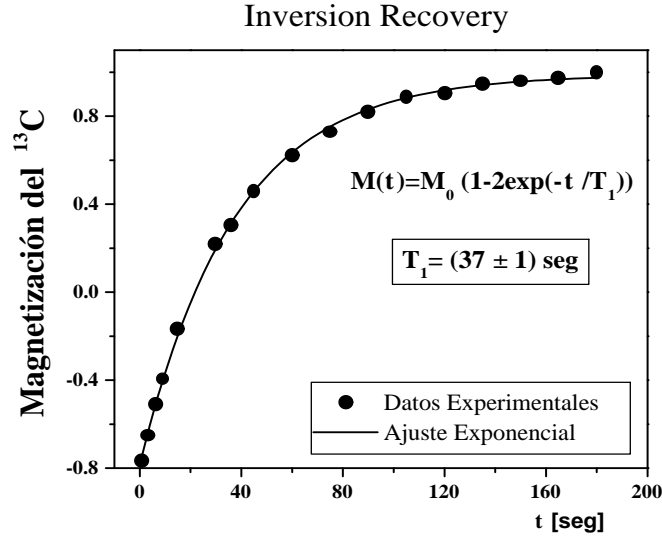


Figura 2.2: Secuencia utilizada para medir T_1 , inversion recovery

2.2.3. Secuencia del estado estacionario, basada en saturación y recuperación. (Steady state sequence)

Otra posible secuencia, conocida como saturación y recuperación (saturation recovery) para medir el tiempo de relajación espín red, es aplicarle a la muestra dos pulsos de $\frac{\pi}{2}$ separados por un tiempo de espera τ . Si a esta misma secuencia la repetimos n veces, es decir damos un tren de pulsos de $\frac{\pi}{2}$ con separación τ entre ellos (cada pulso es de preparación y de medición), luego de que el estado estacionario es alcanzado, la magnetización va a estar dada por:

$$M_x(\tau) = M_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right) \right] \quad (2.26)$$

Esta secuencia es la que se conoce como *secuencia del estado estacionario*, y tiene la ventaja de que no hay que esperar largos tiempos entre experimentos, para obtener la magnetización.

Los resultados experimentales que obtuvimos se muestran en la figura (2.3)

2.3. Un poco de formalismo

2.3.1. El operador densidad

Hasta acá venimos tratando el fenómeno de la resonancia magnética desde una visión semiclásica que nos da una idea intuitiva de lo que está ocurriendo.

Vamos a ver un método que nos va a resultar muy útil para tratar con evoluciones del sistema luego de aplicarle alguna secuencia de pulsos.

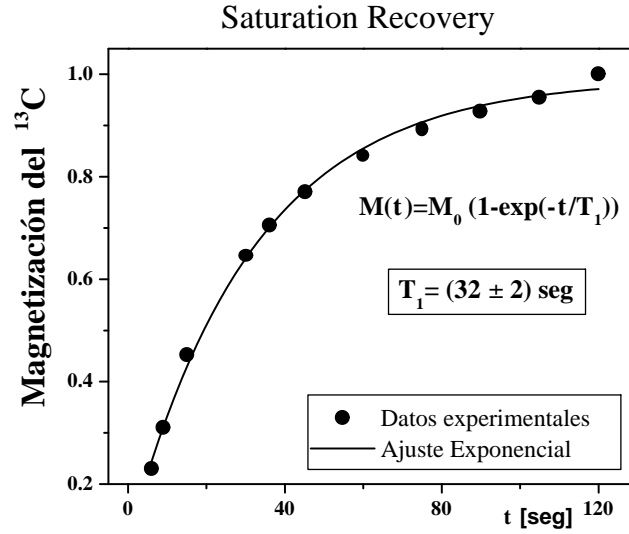


Figura 2.3: Medición de T_1 utilizando la secuencia del estado estacionario

El método es equivalente a teorías de perturbaciones dependientes del tiempo, y nos va a dar información tanto sobre procesos de relajación espín-red, como procesos espín-espín. Resulta útil esta técnica para sistemas en los cuales la red está descrita clásicamente y los anchos de línea se hacen mas angostos por movimientos de los núcleos.

Definimos un ensamble como una colección de N sistemas físicos idénticos macroscópicamente, cada uno ocupando diferentes estados microscópicos. Cada sistema de nuestro ensamble tendrá un estado cuántico descrito por una función de onda $|\psi_k\rangle$. [9]

Cuando el ensamble está formado por distintos sistemas nos referimos a él como un ensamble en un estado mezcla, y sólo podemos indicar la probabilidad p_k de que un sistema se encuentre inicialmente en uno de los varios estados posibles, $|\psi_k\rangle$.

Podemos definir el operador densidad

$$\rho(t) = \sum_k p_k |\psi_k\rangle \langle \psi_k| \quad (2.27)$$

Luego, a partir de la ecuación de Schroedinger se puede deducir la ecuación que satisface el operador densidad

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}, \rho] \quad (2.28)$$

A la ecuación anterior se la conoce como ecuación de Liouville-Von Neumann

Puede verse también que, para cualquier observable A , el valor medio sobre el ensamble estará dado por:

$$\langle A \rangle_N = Tr(\rho A) \quad (2.29)$$

Esta propiedad la vamos a utilizar en adelante para obtener, por ejemplo, el observable magnetización.

Es importante destacar que cuando el sistema se encuentra en equilibrio térmico con la red, las probabilidades p_k están dadas por la distribución de Boltzmann y las funciones de onda correspondientes son los autoestados del Hamiltoniano del sistema, con lo cual, reemplazando en (2.27) obtenemos

$$\rho_{eq} = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{k_B T}\right) \quad (2.30)$$

Donde Z representa la función partición del ensamble.

2.3.2. El sistema rotante

Desde este formalismo de la matriz densidad, nos va a resultar conveniente volver a tratar la transformación al sistema rotante.

Planteamos el Hamiltoniano del ensamble, pensando que tenemos el campo estacionario $H_0 \mathbf{k}$; el campo alterno \mathbf{H}_1 ; y agregamos un término \mathcal{H}_d que va a representar las interacciones entre los núcleos.

$$\mathcal{H} = -\gamma \hbar B_0 I^z - \gamma \hbar B_1 (I^x \cos(\omega t) - I^y \sin(\omega t)) + \mathcal{H}_d \quad (2.31)$$

Podemos definir una operación R de rotaciones alrededor del eje z .

$$R = \exp(i\omega t I^z) \quad (2.32)$$

Y valiéndonos del operador rotación vamos a escribir la matriz densidad en el sistema rotante (ρ_R) en términos de la matriz de densidad en el sistema de laboratorio (ρ)

$$\begin{aligned} \rho_R &= R^\dagger \rho R \\ \Rightarrow \rho &= R \rho_R R^\dagger \end{aligned} \quad (2.33)$$

Utilizando las ecuaciones (2.28), (2.31), (2.33), se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_R}{dt} &= -i[\omega I^z, \rho_R] - \frac{i}{\hbar} R^\dagger [\mathcal{H}, \rho] R \\ &= -i[(\omega - \omega_0)I^z - \gamma B_1 I^x, \rho_R] - \frac{i}{\hbar} [R^\dagger \mathcal{H}_d R, \rho_R] \\ &= -\frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}_{ef}, \rho_R], \end{aligned} \quad (2.34)$$

dónde

$$\mathcal{H}_{ef} = \hbar(\omega - \omega_0)I^z - \hbar\gamma B_1 I^x + R^\dagger \mathcal{H}_d R \quad (2.35)$$

2.3.3. Los Pulsos

También nos va a resultar conveniente volver a detenernos en los pulsos de radio frecuencia desde esta descripción.

Cuando nos encontramos en condición de resonancia ($\omega = \omega_0$) y para valores de B_1 suficientemente altos, $\gamma B_1 \gg \frac{|\mathcal{H}_d|}{\hbar}$, podemos considerar $\mathcal{H}_{ef} = -\hbar\gamma B_1 I^x$ durante la aplicación del pulso, que pensamos instantánea. En este caso es muy sencillo resolver la ecuación (2.34) y la matriz densidad luego de la aplicación del pulso esta dada por

$$\rho_R(0^+) = e^{-i\theta_p I^x} \rho(0^-) e^{i\theta_p I^x} \quad (2.36)$$

Donde, $\theta_p = \gamma B_1 t_p$ y hemos usado que $\rho_R(0) = \rho(0)$. El pulso fue aplicado al tiempo $t = 0$ y con $t = 0^-$ nos referimos al instante anterior al pulso, mientras que $t = 0^+$ lo utilizamos para indicar el tiempo posterior a la aplicación del pulso.

Queda claro de la expresión anterior que el efecto de un pulso es el de rotar la matriz densidad un ángulo θ_p en torno a la dirección del campo de rf.

2.4. El Hamiltoniano Dipolar

Es bueno introducir también ahora el Hamiltoniano que gobierna las interacciones de nuestro sistema de espines.

La energía clásica de interacción E entre dos momentos magnéticos μ_1 y μ_2 sabemos que puede ser escrita

$$E = \frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{r^3} - \frac{3(\mu_1 \cdot \mathbf{r})(\mu_2 \cdot \mathbf{r})}{r^5} \quad (2.37)$$

Donde \mathbf{r} es el vector que une a μ_1 y μ_2 . Como venimos haciendo, para tratar el problema cuánticamente debemos escribir en términos de operadores a los momentos magnéticos

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \gamma_1 \hbar \mathbf{I}_1 \\ \mu_2 &= \gamma_2 \hbar \mathbf{I}_2 \end{aligned} \quad (2.38)$$

Donde estamos pensando que los factores giromagnéticos y los espines pueden ser diferentes.

El Hamiltoniano dipolar para N espines queda escrito

$$\mathcal{H}_d = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \left[\frac{\mu_j \cdot \mu_k}{r_{jk}^3} - 3 \frac{(\mu_j \cdot \mathbf{r}_{jk})(\mu_k \cdot \mathbf{r}_{jk})}{r_{jk}^5} \right] \quad (2.39)$$

(Quedan excluidos de la suma los términos con $j = k$)

Reescribiendo los momentos en términos de operadores y trabajando con coordenadas esféricas, se puede expresar a \mathcal{H}_d en una forma muy conveniente, que es la que utilizaremos en adelante

$$\mathcal{H}_d = \sum_{jk} \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{r_{jk}^3} (A + B + C + D + E + F) \quad (2.40)$$

Donde

$$\begin{aligned} A &= I_j^z I_k^z (1 - 3 \cos^2 \theta_{jk}) \\ B &= -\frac{1}{4} (I_j^+ I_k^- + I_j^- I_k^+) (1 - 3 \cos^2 \theta_{jk}) \\ C &= -\frac{3}{2} (I_j^+ I_k^z + I_j^z I_k^-) (\sin \theta_{jk} \cos \theta_{jk} e^{i\phi_{jk}}) \\ D &= -\frac{3}{2} (I_j^- I_k^z + I_j^z I_k^+) (\sin \theta_{jk} \cos \theta_{jk} e^{-i\phi_{jk}}) \\ E &= -\frac{3}{4} I_j^+ I_k^+ \sin^2 \theta_{jk} e^{-2i\phi_{jk}} \\ F &= -\frac{3}{4} I_j^- I_k^- \sin^2 \theta_{jk} e^{2i\phi_{jk}}, \end{aligned} \quad (2.41)$$

los ángulos θ_{jk} y ϕ_{jk} son los ángulos polar y azimutal, respectivamente, que forma el vector r_{jk} con el campo H_0 . Destacamos que $\frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{r^3}$ corresponde a la interacción con un campo local $H_{loc} \approx 1 \text{ Gauss}$. Mientras que el Hamiltoniano Zeeman

$$\mathcal{H}_z = -\hbar H_0 \sum_i \gamma_i I_i^z$$

corresponde a la interacción con un campo del orden de 10^4 Gauss .

De esto se deduce que es posible tratar al Hamiltoniano dipolar como una perturbación respecto de la interacción Zeeman. Aún más, si analizamos los términos (2.41) que conforman el Hamiltoniano dipolar vemos que B, C, D, E, F son términos no diagonales y por lo tanto, son los que van a producir transiciones entre los autoestados del Hamiltoniano Zeeman.

Vamos a denotar a los autoestados del Hamiltoniano Zeeman para espines $\frac{1}{2}$ indicando los valores de m_1 y m_2 que tienen, por ejemplo al estado con $m_j = -\frac{1}{2}$ y $m_k = \frac{1}{2}$ lo vamos a representar como $| - + \rangle$. Los estados $| + - \rangle$ y $| - + \rangle$ son degenerados y tienen energía $E_z = 0$ (en el caso de espines idénticos). Los estados $| + + \rangle$ y $| - - \rangle$ tienen respectivamente energías $E_z = -\hbar\omega_0$ y $E_z = \hbar\omega_0$ respectivamente.

De teoría de perturbaciones se puede ver que, a priori, los términos C, D, E, F llamados "términos no seculares" pueden despreciarse ya que

$$\frac{\langle k | \mathcal{V} | n \rangle}{E_{0n} - E_{0k}} \approx \frac{H_{loc}}{H_0} \approx 10^{-4}$$

Donde \mathcal{V} representa cualquiera de los términos mencionados y E_{0n} es el autovalor n -ésimo del hamiltoniano Zeeman.

Debe tenerse en cuenta que si los espines son iguales ($\gamma_1 = \gamma_2$) los niveles mezclados por el término B son degenerados. En este caso B debe ser conservado, ya que es el que determina la forma correcta de los autoestados de orden

cero. A este término se lo denomina de "flip-flop" pues voltea simultáneamente un espín *up* y un espín *down*.

Con estas consideraciones se obtiene el Hamiltoniano dipolar truncado, \mathcal{H}_d^0 , respecto del Hamiltoniano Zeeman.

Para espines iguales tenemos

$$\mathcal{H}_{II}^0 = \sum_{j>k}^N \sum_k^N d_{jk} \left(I_j^z I_k^z - \frac{1}{2} (I_j^+ I_k^- + I_j^- I_k^+) \right) \quad (2.42)$$

con

$$d_{jk} = \frac{1}{2} \frac{\gamma_I^2 \hbar^2}{r_{jk}^3} (1 - 3 \cos^2 \theta_{jk}) \quad (2.43)$$

Mientras que para el caso heteronuclear (llamamos **I** al momento angular de una de las partículas y **S** al de la otra), escribimos:

$$\mathcal{H}_{IS}^0 = 2b_{IS} I^z S^z \quad (2.44)$$

Donde

$$b_{IS} = \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar^2}{r_{IS}^3} \frac{1}{2} (1 - 3 \cos^2 \theta_{IS}) \quad (2.45)$$

En este caso la diferencia entre ω_{0I} y ω_{0S} siempre es mucho mayor que el término B.

Otra manera de determinar cuáles son los términos seculares y cuáles los no seculares, es calcular los conmutadores con el Hamiltoniano Zeeman. Llamaremos términos no seculares a los que no conmuten con el Hamiltoniano Zeeman y en adelante, salvo aclaraciones, despreciaremos estos términos.

2.5. El Sistema: C₆₀. (Buckminster fullereno)

El fullereno C₆₀ fue descubierto en 1985 por Kroto; Curl y Smalley quienes en 1996 obtuvieron, por este hallazgo, el premio Nobel en Química.

El C₆₀ consiste de veinte anillos hexagonales y doce pentagonales con átomos de carbono en cada uno de sus vértices, formando una estructura cerrada con simetría icosaédrica. Forman una estructura que es fácil de imaginar si pensamos en una pelota de fútbol, como la que se muestra en la figura 2.5. Una molécula de C₆₀ queda entonces conformada por sesenta átomos de carbono.

A una temperatura de 153K el C₆₀ cristaliza en un arreglo de red cúbica centrada en las caras (FCC), ver figura 2.5. El parámetro de la red es $a = 14,14 \text{ \AA}$.

El isótopo magnético de carbono es el ¹³C (espín nuclear $\frac{1}{2}$), y existe con una abundancia natural del 1,1 %.

Como ya dijimos por cada molécula de C₆₀ tenemos sesenta átomos de carbono, por lo tanto podemos calcular cual es la probabilidad de tener en la molécula un átomo magnético (es decir un ¹³C), dos átomos magnéticos, etc.

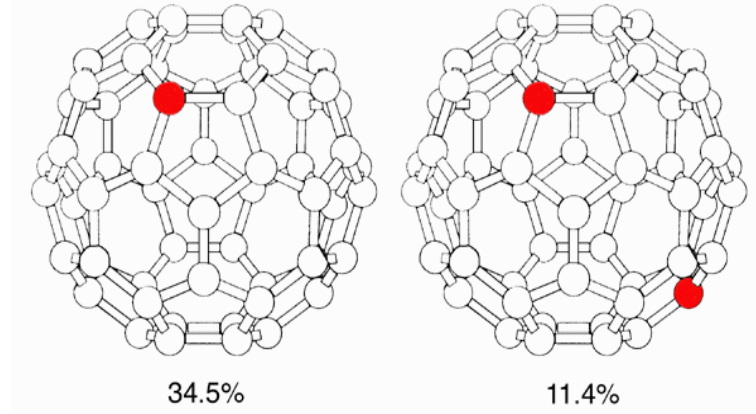


Figura 2.4: Molécula de C₆₀. Los sitios marcados con color rojo representan sitios magnéticos

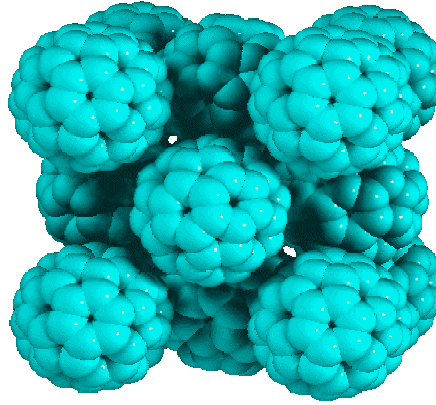


Figura 2.5: Estructura cristalina del C₆₀

Para esto usamos la distribución binomial, con lo cual

$$P_N(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n} \quad (2.46)$$

$$P_{60}(1) \approx 0,345 \quad (2.47)$$

$$P_{60}(2) \approx 0,114 \quad (2.48)$$

$$P_{60}(> 2) \rightarrow 0 \quad (2.49)$$