

## Capítulo 6

# Sitios distintos, pulsos distintos

Realizamos otro cálculo para simular la dinámica de un conjunto de pares de espines interactuando dipolarmente. El Hamiltoniano total sería:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_0^d = \delta\omega_1 I_1^z + \delta\omega_2 I_2^z + D(3I_1^z I_2^z - I_1 \cdot I_2) \quad (6.1)$$

donde  $\delta\omega_i = \omega_0 - \omega_{0,i}$  y sólo nos hemos quedado con los términos seculares del Hamiltoniano dipolar (ver expresión (2.42)).

La idea subyacente de este cálculo proviene de nuestras primeras especulaciones acerca de lo que podía estar ocurriendo en la muestra de  $^{29}\text{Si}$  [1].

Allí, dada la abundancia natural (4,7 %) es fácil ver que el 20 % de los silicios se presentan de a pares magnéticos directamente ligados  $^{29}\text{Si} - ^{29}\text{Si}$  y el 80 % de los  $^{29}\text{Si}$  no tienen vecinos magnéticos. Bajo estas condiciones es razonable pensar que la dinámica de espines estará dada sólo por interacciones de pares, desacoplados de otros pares.

Si bien en  $\text{C}_{60}$  la situación es más compleja (ver números de vecinos magnéticos y acoplamientos en el capítulo 4) consideramos que esta aproximación cruda puede rescatar lo esencial.

Dados dos espines conocemos las representaciones matriciales para los operadores evolución y para los operadores de pulsos

$$\mathbb{T}(\tau) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\mathbb{H}\tau\right) \quad (6.2)$$

$$\mathbb{P}_\varphi(\beta) = \exp(-i\varphi I^z) \exp(-i\beta I^y) \exp(i\varphi I^z) \quad (6.3)$$

Donde análogamente a como se procedió en el capítulo (5),  $\beta$  indica el ángulo de volteo del pulso y  $\varphi$  es la fase de la rf.

Vamos a estudiar la evolución de la matriz densidad luego de aplicarle a la condición inicial (partimos de la condición de equilibrio térmico) alguna de las secuencias de pulsos que se explicaron en el capítulo 3. Finalmente, vamos a estar interesados en la cantidad observable:

$$\langle I^y \rangle = \text{Tr}(\rho I^y) \quad (6.4)$$

Todas las matrices con las que trabajamos son de dimensión  $4 \times 4$ , con lo cual no demanda gran capacidad computacional operar con las mismas. Tenemos todos los elementos necesarios para poder simular una dinámica de dos espines.

Lo primero que hicimos fue ver si se notaba alguna diferencia en estas dinámicas dependiendo de la secuencia de pulsos que le apliquemos. Como era de esperarse no se encuentra ninguna diferencia. Cualquiera de las secuencias *CPSAF*; *CPAF2*; *CPAF4*; *MGSF*; *MGAF2*; *MGAF4*; producen sobre el sistema el mismo efecto, bajo estas condiciones.

## 6.1. Nuestra hipótesis

En el capítulo 5, basándonos en los resultados obtenidos, llegamos a la conclusión de que el sistema no estaba siendo afectado en su totalidad por pulsos de  $\pi$  perfectos.

Los pulsos tienen errores causados por el propio sistema. Esto es, dependiendo del sitio en que se encuentre un espín sobre la red, la magnitud del pulso con el que se ve afectado.

Como se puede ver del experimento de nutación (2.1) el campo alterno  $\mathbf{H}_1$  no es perfectamente homogéneo a lo largo de la muestra.

Como vimos (2.1.5), el ángulo de volteo que sufre un espín sobre el cual se enciende un campo alterno  $\mathbf{H}_1$ , durante un tiempo  $\tau_p$  es  $\theta_p = \gamma H_1 \tau_p$ . Luego, si el espín está ubicado en un sitio donde  $\mathbf{H}_1 = \mathbf{H}_1 + \delta \mathbf{H}_1$  el ángulo de volteo que será  $\theta = \theta_p + \delta \theta$ .

Esto obviamente ocurre también en sistemas homogéneos. La diferencia está en que los espines en un sistema homogéneo y no diluido ocurren interacciones de largo alcance, lo que hace que haya comunicación entre todos los espines.

Supongamos una muestra magnéticamente concentrada, y ubiquemos un espín *up* en un sitio, A, y otro espín *down* en un sitio, B. Aplicamos aquí un pulso  $\theta_p$ , el espín *up* es en realidad afectado por un pulso  $\theta = \theta_p + \delta \theta_A$  y el espín *down* por un pulso  $\theta = \theta_p + \delta \theta_B$ . A continuación el sistema evoluciona bajo el Hamiltoniano dipolar dando lugar a que se produzcan *flípeos* entre los espines. Pensemos que luego de la evolución el espín *down* se encuentra en el sitio A, y el espín *up* en el sitio B. Ahora si de nuevo aplicamos un pulso  $\theta_p$ , el espín *down* va a ser el afectado por un pulso  $\theta = \theta_p + \delta \theta_A$ , mientras que el espín *up* va a ser ahora el que se vea afectado por un pulso  $\theta = \theta_p + \delta \theta_B$ .

En **promedio** los pulsos en sistemas concentrados no son afectados por errores debidos a inhomogeneidades del campo  $\mathbf{H}_1$ .

Queremos destacar que estos errores en los pulsos no son como los presentados en la sección (3.1.4), en ese caso todos los espines magnéticos estaban siendo afectados por el mismo pulso con error y por lo tanto este error podía ser compensado. En estos casos el error es por factores externos, no es causado por el propio sistema.

En cambio en los sistemas diluidos los espines se encuentran distribuidos aleatoriamente en la muestra y formando especies de *clusters* independientes. Las interacciones entre espines que están en un mismo *cluster* son fuertes y

prácticamente no hay interacciones con espines que se encuentren fuera del mismo. Esto hace que en estos sistemas haya poca dinámica de espines, y por lo tanto poca comunicación.

## 6.2. La simulación

Para que la simulación nos dé información sobre lo que está ocurriendo en nuestro sistema, vamos a tener que incluir ciertos ingredientes característicos del sistema. A lo largo del trabajo llegamos a ciertas conclusiones y obtuvimos resultados que nos van a ayudar a lograr esta particularización del sistema.

Veamos cuales son los ingredientes que debemos incluir:

- **Pulsos distintos, en sitios distintos.** Esto lo vamos a incluir considerando en la simulación, que tenemos muchos pares distintos de espines interactuando. A cada par de espines le vamos a aplicar las secuencias que vimos en el segundo capítulo, las variaciones de la secuencia de Carr-Purcell (3.7), y las mismas variaciones para la secuencia de Carr-Purcell-Meiboom-Gill.

Vamos a pensar que el primer pulso de  $\frac{\pi}{2}$  es perfecto para todos los pares. Al tren de pulsos de  $\pi$ , que se aplica en todas las secuencias, lo vamos a plantear como un tren de pulsos de  $\pi + \delta$ , siendo  $\delta$  un error de hasta el 10 % que le vamos a asignar aleatoriamente a cada par.

- **Energías de sitio bien diferenciadas.** Debido a esta estructura de clusters que forman los espines en la muestra, espines ubicados en distintos sitios tienen diferentes energías de sitio, ven distintos campos locales. Como los campos locales se deben a distintas interacciones dipolares, lo que tenemos que ver es cuales son las constantes dipolares que debemos asignar.

Es decir, a cada uno de estos clusters lo estamos reduciendo a pares de espines, con distintas constantes dipolares. En la constante dipolar que le asignamos al par queda guardada la información del campo local que se había formado en el cluster.

En el capítulo 4 hicimos un cálculo de segundo momento para nuestro sistema, y vimos que se cumplía la relación  $\langle \Delta\omega^2 \rangle \propto H_{loc}^2$ .

Utilizando las expresiones (2.43) y (4.5), podemos ver que

$$\langle \Delta\omega^2 \rangle = 4\pi^2 \langle \Delta\nu^2 \rangle = 3I(I+1) \frac{1}{N} \sum_{ij} d_{ij}^2 \quad (6.5)$$

De lo cual vamos a pensar que si tomamos

$$\frac{1}{N} \sum_{ij} d_{ij}^2 = D_{ef}^2 \quad (6.6)$$

podemos a partir de los valores  $\langle \Delta\nu^2 \rangle$  calculados (ver figura 4.2) obtener las constantes dipolares **efectivas** que representan las interacciones en el cluster.

Usamos también la distribución obtenida (4.2) para ponderar las constantes que asignamos a los pares. Es decir, cada constante la asignamos sobre un porcentaje de pares de espines equivalente al porcentaje de pares obtenido con la distribución.

- **Inhomogeneidades en la muestra.** Para este ingrediente nos referimos al capítulo (3), donde a partir del tiempo de decaimiento de la FID y del tiempo de decaimiento de la magnetización medida utilizando la secuencia del eco de Hahn, asignamos un ancho de línea debido a posibles inhomogeneidades en la muestra (3.15). Obtuvimos un ancho de línea estimado de  $\nu_{inh} \approx 138Hz$ .

En el Hamiltoniano (6.1) tenemos la contribución de los corrimientos de las frecuencias locales respecto de la de resonancia  $\delta\omega_i$ . Como vimos en el capítulo 2, son estos corrimientos los que producen el decaimiento de la FID.

Entonces, así como a cada par le asignamos aleatoriamente un pequeño error en el pulso de  $\pi$ , debemos asignar aleatoriamente a cada par los corrimientos  $\delta\omega_1$  y  $\delta\omega_2$ .

El valor límite que le vamos a asignar a estos corrimientos está dado por el cálculo del ensanchamiento de la línea, debido a inhomogeneidades (3.15). Se sabe que éstas provienen de anisotropías de corrimiento químico no completamente promediado [12].

Con todas estas consideraciones simulamos las distintas dinámicas durante las secuencias para ver si obteníamos alguna diferencia.

Lo primero que hicimos fue simular la señal FID. La señal obtenida cae a un tercio de la señal en un tiempo ( $\approx 2,7ms$ ) del mismo orden que el tiempo  $T_2^*$  en el que decae la FID que medimos en el laboratorio. Sin embargo presenta una oscilación a valores negativos antes de decaer, que la curva experimental no tiene. Ver figura (6.1). La frecuencia de esta oscilación está dentro del rango de las frecuencias dipolares dominantes que proponemos en nuestro modelo.

Una vez que vimos que si bien la FID simulada no reproduce el experimento pero decae en el tiempo esperado usamos los valores de acoplamiento efectivo y energías de sitio para simular las secuencias más complejas: *CPSAF*; *CPAF2*; *CPAF4*; *MGSF*; *MGAF2* y *MGAF4*.

Si bien esta simulación todavía no nos alcanza para reproducir cuantitativamente las mediciones realizadas en el capítulo 3, en forma cualitativa nos muestra que utilizando nuestro modelo se obtienen las mismas tendencias que se obtenían experimentalmente.

La magnetización calculada con la secuencia *MGSF*, decae a un valor mayor que cero, muy por encima de la magnetización calculada con *CPSAF*, que decae a cero. Ver figura 6.2

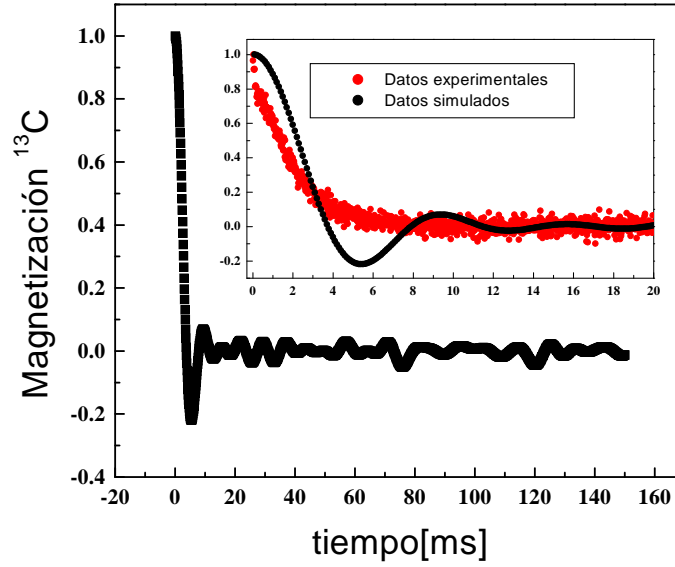


Figura 6.1: Señal FID obtenida a partir de la simulación. En el gráfico del inset se comparan la FID simulada y la experimental para los primeros tiempos de evolución

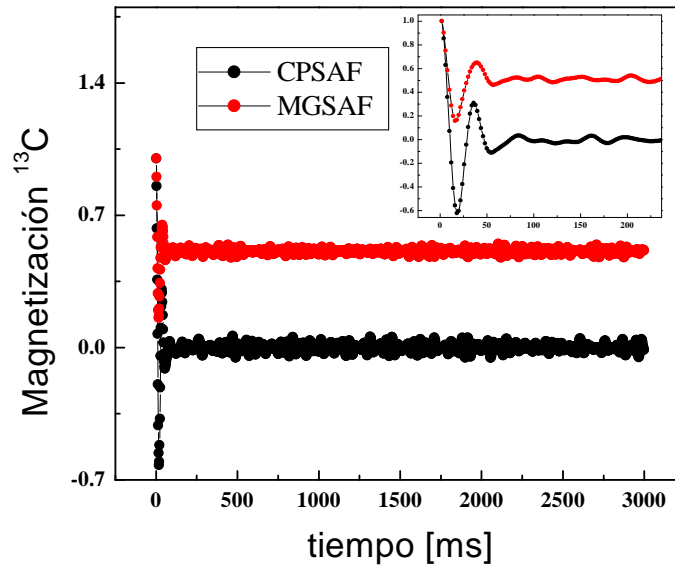


Figura 6.2: Magnetización obtenida utilizando las secuencias sin alternar fases. Inset: detalle los comportamientos para tiempos cortos.

Si utilizamos las secuencias que alternan fases cada dos pulsos observamos que la magnetización calculada con la secuencia *CPAF2* no decae a cero y queda por encima de la señal calculada con *MGSF2*, que si decae a cero, figura 6.3.

El valor al que la magnetización decae con esta secuencia, *CPAF2*, es menor que al que decae si utilizamos la secuencia *MGSF*.

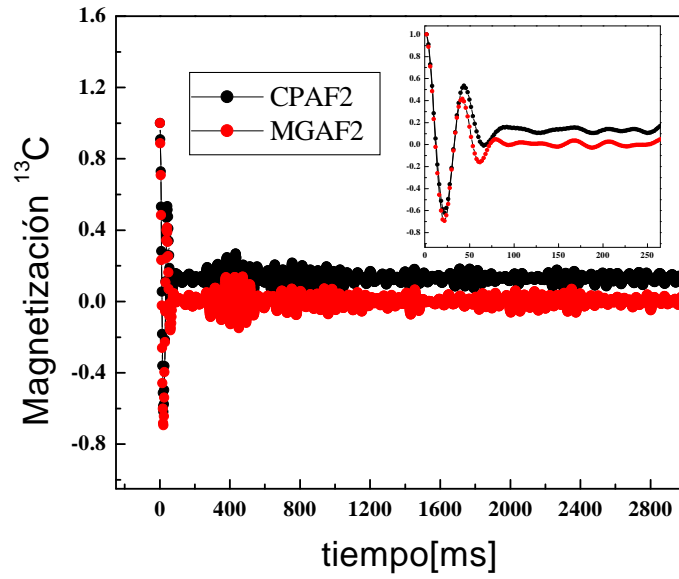


Figura 6.3: Magnetización obtenida utilizando las secuencias alternando fases cada 2 pulsos.

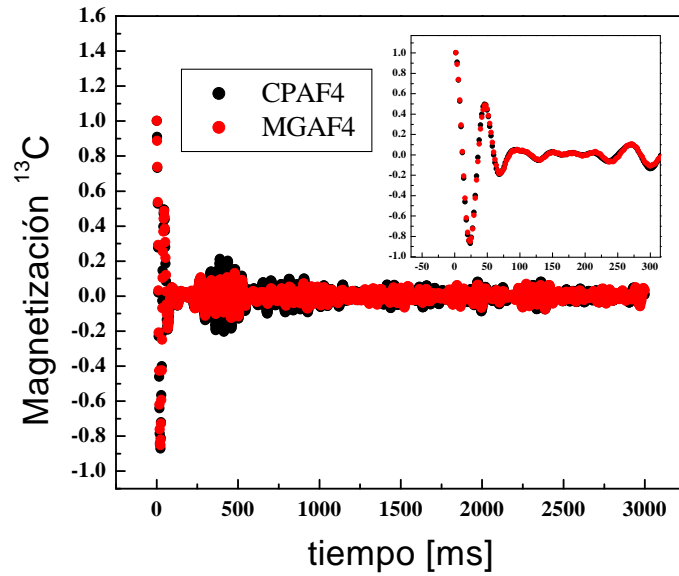


Figura 6.4: Magnetización obtenida utilizando las secuencias alternando fases cada 4 pulsos. Inset: Amplificación de los comportamientos para tiempos cortos.

Cuando medimos la magnetización utilizando las secuencias que alternan las fases cada cuatro pulsos las señales obtenidas con la secuencia *CPAF4* y *MGAF4*, coinciden y ambas decaen a cero. Ver figura 6.4

La magnetización calculada con todas las secuencias presenta oscilaciones con una frecuencia de  $\approx 25Hz$ .

### 6.3. Comentarios Finales

Realizamos una simulación basada en suma de dinámicas dipolares de pares de espines con distintos acoples efectivos y distintas energías de sitio (Zeeman).

La fenomenología obtenida a partir de la simulación coincide perfectamente con los comportamientos anómalos medidos en el capítulo 3.

Una reproducción más fidedigna de los experimentos requerirá incorporar fluctuaciones en las energías de sitio y probablemente también en los acoples debidas a movimientos de las moléculas en el sólido del orden de los milisegundos. Estas fluctuaciones podrían explicar la forma exponencial de la FID y del decaimiento del eco de Hahn.