

## Capítulo 4

# Cálculos de momentos

Como vimos en el capítulo 3, se repitieron en nuestro laboratorio los comportamientos que se habían manifestado en la muestra de silicio [1]. Recordando que tanto el silicio como el  $C_{60}$  tienen la propiedad de ser magnéticamente diluidos hicimos como próximo paso en nuestra investigación el cálculo del segundo momento dipolar.

Cuando uno realiza este tipo de cálculos, incluye la dilución magnética de la muestra; la forma de la red; distancias entre vecinos; etc. Todo esto nos lleva a poder caracterizar las interacciones dipolares que están teniendo lugar en el sistema en estudio.

El objetivo es comparar nuestros resultados experimentales con los resultados obtenidos de esta simulación. Trataremos de definir si es posible relacionar alguno de los supuestos tiempos de decoherencia espín-espín calculados en el capítulo anterior con el  $T_2$  debido a interacciones dipolares, en una red rígida.

A continuación vamos a hacer un repaso de la teoría de los momentos de las líneas de resonancia. Luego trataremos en detalle la simulación que realizamos y mostraremos los resultados obtenidos.

### 4.1. Momentos de las líneas de resonancia

Pensemos en una curva de resonancia descrita por una función  $f(\omega)$  que tiene un máximo en la frecuencia  $\omega = \omega_0$  [13].

Definimos el momento  $n$ -ésimo como

$$\langle \omega^n \rangle = \frac{\int_0^\infty \omega^n f(\omega) d\omega}{\int_0^\infty f(\omega) d\omega} \quad (4.1)$$

y, a partir de la anterior, definimos el momento centrado en la posición de la línea

$$\langle \Delta \omega^n \rangle = \frac{\int_0^\infty (\omega - \langle \omega \rangle)^n f(\omega) d\omega}{\int_0^\infty f(\omega) d\omega} \quad (4.2)$$

El conocimiento de los momentos nos va a dar información sobre la forma de la curva de resonancia y sobre el ancho de la línea, que está relacionada por una transformada de Fourier con la tasa de decaimiento de la magnetización.

Para hacer los cálculos de los momentos vamos a pensar que la magnetización va a evolucionar como consecuencia del Hamiltoniano total

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_d^0$$

Es decir, vamos a trabajar sólo con la parte secular del Hamiltoniano dipolar.

Con esta consideración y dado que  $E_Z \ll k_B T$  (aproximación de alta temperatura) podemos ver que  $f(\omega)$  debe ser simétrica respecto de la frecuencia central  $\omega = \omega_0$ . Si pensamos en  $|a\rangle$  y  $|b\rangle$  autoestados de  $\mathcal{H}$  separados en energía  $E_a - E_b = \hbar\omega_0 + \delta_{ab}$ , luego los dos autoestados  $|\tilde{a}\rangle$  y  $|\tilde{b}\rangle$  que se obtienen a partir de  $|a\rangle$  y  $|b\rangle$  revirtiendo todos los espines van a tener una diferencia de energía  $E_{\tilde{a}} - E_{\tilde{b}} = \hbar\omega_0 - \delta_{ab}$  y por lo tanto a cada frecuencia de transición  $\omega_0 + u$  le va a corresponder una transición de igual amplitud con frecuencia  $\omega_0 - u$ . Luego,  $\langle\omega\rangle = \omega_0$  y todos los momentos  $\langle\Delta\omega^n\rangle$  con  $n$  impar son nulos.

#### 4.1.1. La aproximación de Van Vleck

Van Vleck fue el primero en destacar que se puede realizar una expansión utilizando los momentos de la línea, a partir de la cual se obtiene la forma de la señal observada [14].

Ya vimos que todos los momentos impares se anulan debido a la simetría del Hamiltoniano de interacción. La señal que vamos a obtener ( $G(t)$ ) va a ser de la forma.

$$G(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n)!} M_{2n} t^{2n} \quad (4.3)$$

Si los espines se encuentran homogéneamente distribuidos a lo largo de la muestra, como ocurre usualmente en sólidos para los casos en que tenemos abundantes espines, se observan formas de línea Gaussianas.

Calculando el segundo momento se obtiene para este caso una aproximación para la señal

$$G(t) = \exp\left(-\frac{M_2 t^2}{2}\right) \quad (4.4)$$

#### 4.1.2. Expresión para el segundo momento

En nuestro trabajo vamos a realizar cálculos de segundo momento para los sistemas de espines que estudiamos (diluidos). La expresión que se obtiene para el segundo momento dipolar en el caso de espines idénticos es [6, 13]:

$$\langle\Delta\omega^2\rangle = \frac{3}{4}\gamma^4\hbar^2 I(I+1) \sum_k \frac{(1 - 3\cos^2\theta_{jk})^2}{r_{jk}^6}, \quad (4.5)$$

donde todos los parámetros fueron definidos al estudiar el Hamiltoniano dipolar (2.42).

En nuestro caso particular, vamos a trabajar sobre una muestra policristalina de  $C_{60}$  y por lo tanto los cristales se orientan aleatoriamente, con lo que podemos promediar  $(1 - 3 \cos^2 \theta_{jk})^2$  sobre todas las direcciones. Luego de realizar el promedio angular obtenemos

$$\langle \Delta\omega^2 \rangle = \frac{3}{5} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_k \frac{1}{r_{jk}^6} \quad (4.6)$$

Cada término de la ecuación (4.5) es del orden de  $(H_{loc}^k)^2$  donde  $H_{loc}^k$  es la contribución del espín  $k$ -ésimo al campo local que ve el espín que se encuentra en la posición  $j$ . Por lo tanto la expresión (4.5) nos está dando un significado preciso de campo local. Claramente  $\langle \Delta\omega^2 \rangle \approx (\gamma H_{loc})^2$  es del orden del cuadrado del ancho de línea.

## 4.2. Cálculos numéricos

Como ya dijimos al hacer este tipo de simulaciones incluimos en el cálculo particularidades del sistema como la estructura, la dilución magnética, etc. En la próxima sección damos algunos detalles de como armamos nuestra simulación.

### 4.2.1. Simulación de la red y sus sitios magnéticos

En el capítulo 2 calculamos la probabilidad de tener una molécula de  $C_{60}$  con un espín, una molécula con dos espines, etc. Esto nos dió el dato de como tenemos que realizar nuestro sorteo. Sorteamos sobre una red FCC los sitios magnéticos, considerando la probabilidad de tener 34,5 % de sitios con un espín y 11,4 % de sitios con dos espines.

La molécula de  $C_{60}$  en la red FCC a temperatura ambiente realiza movimientos rotacionales isotrópicos con tiempos de relajación de unos pocos picosegundos. Esto nos da la ventaja de que podemos pensar que, en el promedio temporal, los espines se ubican en el centro de la esfera. Es decir, pensamos los espines ubicados en los puntos principales de la FCC.

### 4.2.2. Vecinos magnéticos, Segundo Momento

Una vez simulada la red y sorteadas las moléculas con uno y dos  $^{13}C$  en las proporciones calculadas evaluamos cuantos pares de primeros vecinos magnéticos, cuantos de segundos vecinos, etc., quedan conformados sobre la red (fig.4.1).

El cálculo lo hicimos sobre una red de  $(19a)^3$  ( $a = 14,14\text{\AA}$  es el parámetro de red).

A continuación utilizando la expresión (4.6) calculamos el segundo momento de nuestro sistema<sup>1</sup>.

Para obtener un resultado más preciso se procedió de la siguiente manera:

Construimos la red de  $(19a)^3$ ; luego nos centramos en la muestra y tomamos una esfera mas pequeña para no tener efectos de borde. Luego en la esfera

---

<sup>1</sup>En realidad en la simulación calculamos  $\langle \Delta\nu \rangle^2 = \frac{\langle \Delta\omega \rangle^2}{4\pi^2}$

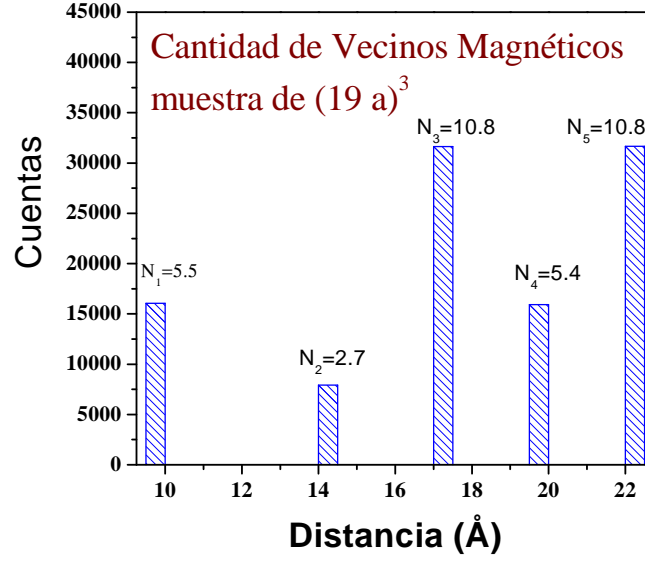


Figura 4.1: Distribución de vecinos magnéticos en nuestro sistema. Sobre cada barra se indica que cantidad de vecinos del correspondiente cardinal se encuentran en promedio.

elegimos aleatoriamente quinientos espines (de un total de aproximadamente tres mil que se habían asignado con el sorteo). Este procedimiento lo repetimos diez veces y obtuvimos como resultado el histograma de la figura (4.2).

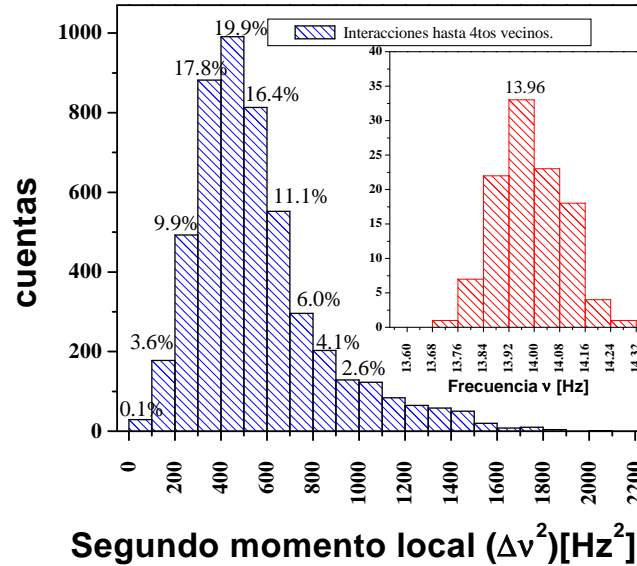


Figura 4.2: Distribución de segundos momentos locales obtenida.  $M = \langle \Delta\nu \rangle^2$ . También se muestra la distribución de frecuencias que se obtiene de dicho cálculo

Con los resultados obtenidos calculamos la línea de resonancia que corresponde a la aproximación Gaussiana 4.4. Calculamos la forma de la señal para los casos en los que utilizamos el valor máximo, el valor mínimo y el valor más probable que obtuvimos para los segundos momentos locales. Lo mismo hicimos utilizando un promedio ponderado del segundo momento. En la figura (4.3) graficamos todas las curvas obtenidas junto con la curva experimental correspondiente a la secuencia de Hahn.

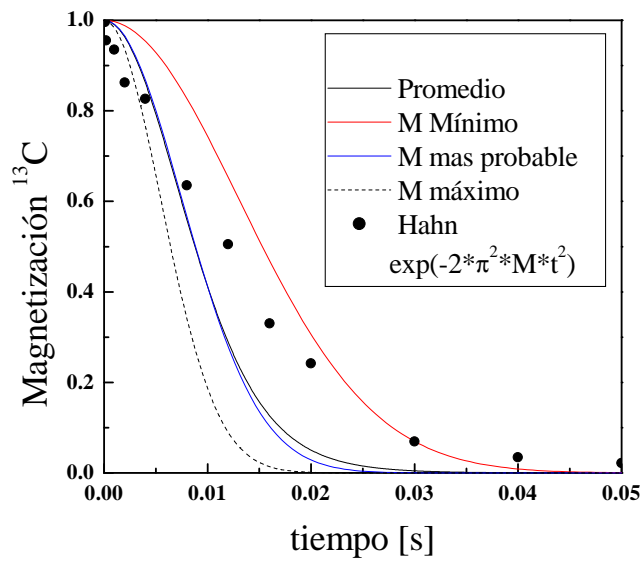


Figura 4.3: Curvas calculadas utilizando la aproximación Gaussiana.

Ninguna de las curvas simuladas ajusta bien con los datos experimentales. Esto en realidad era previsible pues la forma de línea que tenemos experimental, no es una Gaussiana, sino más bien una exponencial. Sin embargo, los tiempos de decaimiento de las Gaussianas simuladas son del mismo orden de magnitud que el obtenido cuando utilizamos la secuencia de Hahn. Esto nos lleva a pensar que entonces el tiempo de decaimiento  $T_{2,EH}$  es el que está realmente dándonos la información de las dinámicas por interacción dipolar. Aparentemente hay algo extra que ocurre al aplicar las otras secuencias de pulsos, pero no lo podemos ver a partir de cálculos de segundo momento.

Como la forma de la señal que obtenemos utilizando la secuencia de Hahn ajusta bien con una función exponencial, pensamos en utilizar los momentos calculados y crear una función exponencial de la forma  $\exp(-\pi\sqrt{M}t)$ . Esta función la proponemos pensando que las frecuencias,  $\nu$ , (calculadas a partir de los momentos locales  $M$ ) son las que nos dan el ancho de línea de la señal observada. Estas gráficas se muestran en la figura (4.4)

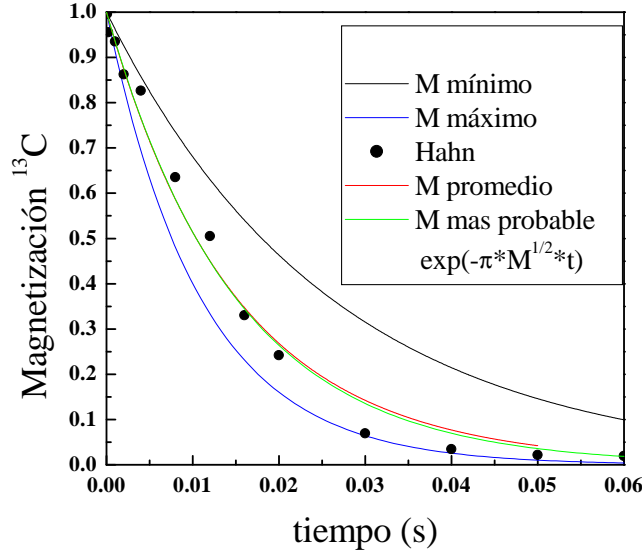


Figura 4.4: Se muestran las curvas calculadas con la función  $\exp(-\pi\sqrt{M}t)$ , comparadas con la curva experimental obtenida utilizando la secuencia de Hahn

### 4.3. Aproximación de espines distintos

En el trabajo hecho sobre silicio [1], utilizan una expresión teórica para la magnetización que aproxima muy bien los datos medidos con la secuencia de Hahn.

Para obtener esta expresión teórica se hace una aproximación de "espines distintos". Esto es, partiendo de que la evolución de los espines va a estar dada por el Hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left[ \delta\omega_i I_i^z + \sum_{j>i}^N \left( d_{ij} I_i^z I_j^z + b_{ij} (I_i^+ I_j^- + I_i^- I_j^+) \right) \right], \quad (4.7)$$

donde los factores  $\delta\omega_i$  representan los corrimientos químicos al pasar a la terna rotante (ecuación 2.35), y  $b_{ij} = -\frac{1}{2}d_{ij}$  con  $d_{ij}$  el acople dipolar definido en la ecuación (2.43).

Para espines distintos  $|d_{ij}| \ll |\delta\omega_i - \delta\omega_j|$ . Bajo esta aproximación truncamos los términos con  $b_{ij}$  en la ecuación (4.7), esto es despreciamos el término de flip-flop.

Ahora, partiendo de la condición de equilibrio para el operador densidad (2.30), tenemos que, luego de aplicarle a la muestra  $k$  pulsos en una secuencia, por ejemplo de Carr Purcell Meiboom Gill, la señal decaerá de acuerdo a la expresión

$$\langle I_y(k \times 2\tau) \rangle = \sum_i^N I_y(0) \left[ \prod_{j>i}^N \cos(d_{ij}k \times \tau) \right] \quad (4.8)$$

Realizamos este cálculo para el sistema  $C_{60}$  (ver figura 4.5) y comparamos los resultados con la secuencia del eco de Hahn. La magnetización obtenida mediante este cálculo decae a cero en tiempos del mismo orden en que lo hace la curva experimental, sin embargo la forma de línea que se obtiene continúa siendo Gaussiana, es decir no estamos reproduciendo la forma exponencial que se obtiene con la secuencia del eco de Hahn

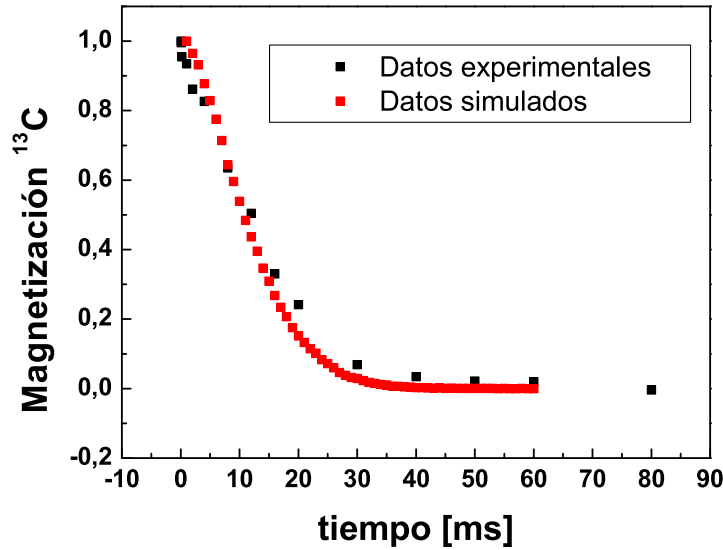


Figura 4.5: La curva simulada se calculó bajo la aproximación de espines distintos. La curva experimental es la que se mide utilizando la secuencia de Hahn.

Para corroborar la simulación repetimos los cálculos para el sistema del silicio (red diamante, abundancia natural del  $^{29}Si$  es 4,67 %). Reproducimos los resultados obtenidos en el trabajo [1]. Para este sistema se obtiene una forma de línea exponencial que coincide con la magnetización medida con el eco de Hahn.

#### 4.4. Comentarios Finales

Realizamos un cálculo de segundo momento, a partir del cual obtuvimos una distribución de momentos locales y de frecuencias para el sistema  $C_{60}$ .

Utilizando los valores de momento calculado y la aproximación Gaussiana simulamos las curvas de la magnetización y las comparamos con el decaimiento de magnetización observado experimentalmente utilizando la secuencia de Hahn. Las curvas simuladas no ajustan bien con la experimental, pero los tiempos de decaimiento son del mismo orden.

Notamos que el decaimiento obtenido experimentalmente tiene forma expo-

nencial. Curvas exponenciales utilizando las frecuencias obtenidas a partir de los segundos momentos llevan a un mejor ajuste.

Truncamos el Hamiltoniano total bajo condiciones de espines distintos, es decir que al Hamiltoniano dipolar sólo le dejamos el término de Ising. Obtuvimos que la magnetización simulada decae en tiempos del orden en que lo hace la magnetización experimental, pero no obtenemos la forma exponencial de la misma.

Observando la Gaussiana obtenida al despreciar el término de flip-flop (fig.4.5) y aquella obtenida con el segundo momento  $M_2$  (fig.4.3) que sí lo incluye, notamos que aparentemente nuestra muestra inhomogénea está entre medio de ambas situaciones. Es decir para ciertos pares es correcto despreciar el flip-flop y para otros no.