

RMN de ^1H aplicada al estudio de
elastómeros: Coherencias Cuánticas Múltiples
y Relaxometría

Yamila Garro Linck

Directores: Dra. Patricia R. Levstein
Dr. Gustavo A. Monti

Índice general

1. SISTEMA A ESTUDIAR	4
1.1. Polibutadieno	4
1.1.1. Tipos de polibutadieno	5
1.2. Vulcanización	6
1.3. Motivación	7
1.3.1. Composición de nuestra muestra	8
2. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)	9
2.1. Elementos Básicos	9
2.2. Campo magnético rotante. Movimiento de espines aislados. . .	13
2.3. Ecuaciones de Bloch	15
2.4. Operador Densidad	16
2.5. Interacción Dipolar	17
2.6. Corrimiento Químico	19
3. ANÁLISIS DEL SISTEMA EN FUNCIÓN DEL ESPECTRO DE RMN	20
3.1. Condiciones experimentales	20
3.2. Pulsos de radio frecuencia (rf). Experimento de nutación . . .	21
3.3. La FID (Free Induction Decay)	22
4. TIEMPOS DE RELAJACIÓN EN POLIBUTADIENO	29
4.1. Tiempo de relajación espín-red	29
4.2. Tiempo de relajación espín - espín	31
4.2.1. Eco de Hahn	31
4.2.2. Secuencia de Carr-Purcell-Meiboom-Gill	36
5. COHERENCIAS CUÁNTICAS MÚLTIPLES	42
5.1. Definiciones básicas	42
5.1.1. Esquema del experimento de Coherencias Múltiples . .	44
5.2. Formalismo de operadores producto	44

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	3
5.2.1. Operadores producto para un espín	45
5.2.2. Operadores producto para un sistema de dos espines	47
5.3. Secuencia utilizada	50
6. SEGUNDA PROMEDIACIÓN	59
6.1. Teoría de Hamiltoniano Promedio	59
6.2. Segunda Promediación	61
6.3. Segunda Promediación en polibutadieno	62
7. CONCLUSIONES	67
A. Programas de pulsos	71
A.1. Nomenclatura	71
A.2. Nutación	71
A.3. Inversion Recovery	72
A.4. Eco de Hahn	72
A.5. CPMG	73
A.6. Coherencias Dobles	74
B. Operador Producto	76
B.1. Operadores producto para dos espines	76
B.2. Ejemplo: Eco de Hahn	78
C. Simulación Maple	80
C.1. Cálculos generales	80
C.2. Cálculo exacto	84
C.3. Segunda Promediación	85

Capítulo 1

SISTEMA A ESTUDIAR

En este capítulo hablaremos sobre el polímero elegido para realizar nuestro trabajo. Comentaremos algunas de sus características principales y el por qué de nuestra elección.

1.1. Polibutadieno

El polibutadieno (BR) fue uno de los primeros tipos de elastómeros sintéticos, o caucho, en ser inventados [1]. El mayor uso del polibutadieno es en neumáticos, también tiene un uso importante como modificador de impacto para poliestireno y resinas de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS). El polibutadieno es un homopolímero (sólo un tipo de monómero) de 1,3 butadieno, un monómero que contiene cuatro átomos de carbono y seis átomos de hidrógeno (C_4H_6). Los cuatro átomos de carbono forman una cadena lineal que contiene dos ligaduras dobles. Son estas ligaduras dobles las claves de la formación del polímero. Son atacadas por catálisis para mantener un crecimiento repetitivo de la cadena que continúa hasta que se le agrega algún componente que detiene la reacción al peso molecular deseado. Muchas gomas de butadieno se producen mediante un proceso de solución utilizando un complejo de un metal de transición (Nd, Ni, o Co) o un metal alquilo como el Li-butilo, como catalizador. Como la reacción es muy exotérmica y puede ser explosiva, particularmente con catalizadores Li-alquilo, ésta se lleva a cabo en solventes como hexano, ciclohexano, benceno o tolueno. Los solventes son utilizados para reducir la tasa de reacción, controlar el calor generado por la polimerización y disminuir la viscosidad de la solución polimérica en el reactor. Una polimerización típica de polibutadieno se lleva a cabo con un 20% de monómero y un 80% de solvente.

1.1.1. Tipos de polibutadieno

Polibutadieno con alto contenido Cis

Los metales catalizadores Litio-alquilo y aquellos con metales de transición generan productos muy diferentes.

Los metales de transición producen gomas de butadieno espacialmente regulares. En ellas las cadenas principales de polímero están del mismo lado del doble enlace carbono-carbono del esqueleto del polibutadieno. Esto se denomina configuración *cis*.

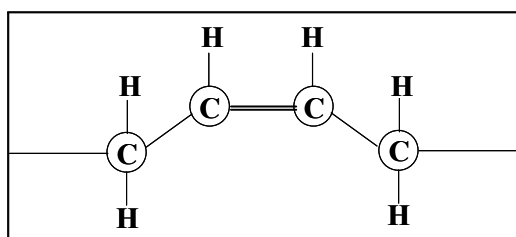


Fig.1.1 Configuración cis del polibutadieno

El polibutadieno basado en Litio-alquilo o catalizador "aniónico" produce un polímero con un 40% cis, 50% trans y 10% de vinilo cuando no se utilizan modificadores polares especiales en el proceso. El proceso con Litio-alquilo es probablemente el más versátil debido a que el final de la cadena en crecimiento contiene un anión "vivo" (carga negativa) que puede reaccionar con agentes de acople o con grupos funcionales para hacer una variedad de polibutadienos modificados. El vinilo aumenta la temperatura de transición vítrea (T_g) del polibutadieno creando una cadena con estructura más rígida. El vinilo también tiende a entrecruzarse bajo condiciones de alta temperatura por lo cual los polímeros con alto contenido de vinilo son menos estables térmicamente que aquellos con menor cantidad.

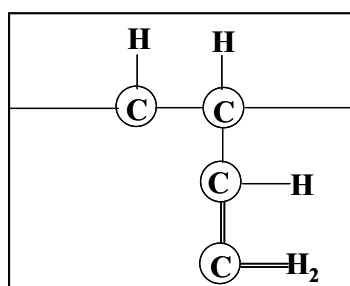


Fig. 1.2 Configuración del vinilo del polibutadieno

Polibutadieno con alto contenido Trans

El polibutadieno con alto contenido trans es un material plástico cristalino. Se produce con catalizadores metálicos de transición con un proceso similar a aquel con alto contenido cis (La, Nd, y Ni). Estos catalizadores pueden hacer polímeros con más de un 90 % de transpolibutadieno usando el proceso de solución mencionado anteriormente.

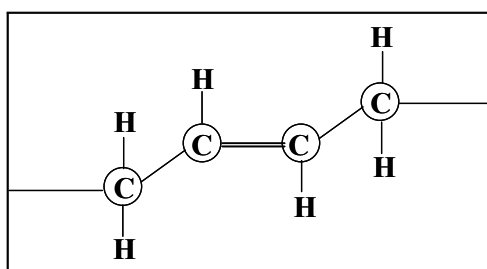


Fig.1.3 Configuración trans del polibutadieno

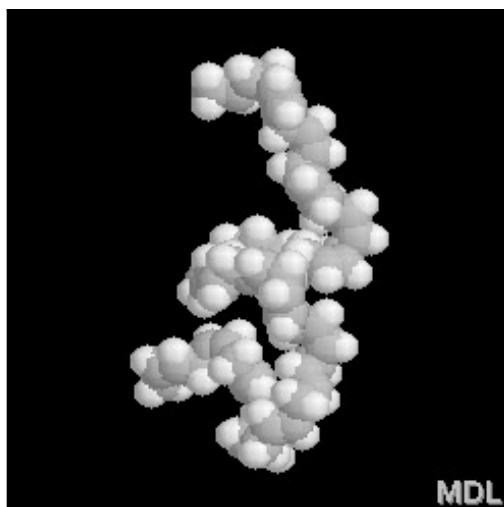


Fig.1.4 Molécula de polibutadieno

1.2. Vulcanización

Las propiedades de los cauchos pueden ser dramáticamente alteradas entrecruzando las cadenas poliméricas [2]. Este proceso, llevado a cabo con sulfuro, es conocido como vulcanización. Charles Goodyear descubrió el proceso de vulcanización en 1839 de forma accidental. Mientras realizaba un

experimento derramó caucho y sulfuro con otros ingredientes sobre una estufa. Luego, el caucho se había convertido en un material fuerte y firme. La clave de la modificación química es que los puentes de sulfuro son creados entre cadenas adyacentes. El entrecruzamiento hace al caucho menos pegajoso y mejora su fuerza de extensión. El material deja de ser termoplástico. Estas propiedades de los cauchos vulcanizados revolucionaron sus aplicaciones.

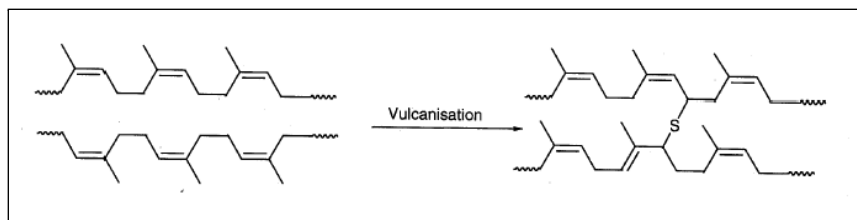


Fig.1.5 Representación esquemática de la química involucrada en la vulcanización. (Sólo se muestra un entrecruzamiento, en realidad se forman muchos entrecruzamientos en tres dimensiones)

1.3. Motivación

El espectro de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de polibutadieno medido a 300 MHz exhibe dos líneas de resonancia parcialmente resueltas (correspondientes a los distintos grupos funcionales CH y CH₂), este hecho permite el estudio de las contribuciones a la magnetización total por parte de cada uno de los distintos grupos.

Las técnicas de RMN proveen información sobre la estructura y la dinámica de las cadenas poliméricas. Varios experimentos de RMN en ¹H como el estudio de la relajación transversal (Ecos de espin, Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG)), experimentos de intercambio 2D y coherencias cuánticas múltiples se han empleado para probar diferentes aspectos de la estructura y dinámica de las cadenas poliméricas a nivel molecular. Estos experimentos, además de ser muy útiles para la caracterización de elastómeros, también proveen información cuantitativa sobre la densidad de entrecruzamiento y sobre la fracción de cadenas pendientes en la muestra.

Para analizar el comportamiento de cada una de estas líneas tomamos mediciones con algunas de las secuencias típicas utilizadas en RMN para determinar tiempos de relajación y a partir de éstos determinar las constantes de acople dipolar residual. Las secuencias utilizadas fueron Eco de Espín y CPMG. También realizamos experimentos de coherencias cuánticas dobles cuyos resultados pueden relacionarse con las interacciones dipolares resid-

uales.

Las interacciones dipolares residuales proveen información sobre la estructura y dinámica molecular de los polímeros. Por este motivo hicimos comparaciones entre mediciones realizadas por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y otras técnicas para corroborar la efectividad de nuestras mediciones.

Trabajos recientemente publicados [3],[4],[5] exponen la ineficacia de la secuencia de Eco de Hahn para determinar el acople dipolar residual de estos dos grupos por separado cuando se está trabajando a campos altos, es decir cuando el corrimiento químico comienza a exceder el valor de los acoples dipolares de la muestra. Nuestra intención es analizar este hecho, ver para que rangos de corrimiento químico comienza a ser importante la falla en la secuencia de Eco de Hahn y si se puede despreciar este error.

1.3.1. Composición de nuestra muestra

Las muestras estudiadas, cruda y vulcanizadas, fueron provistas por el Dr. Angel J. Marzocca de la Universidad Nacional de Bs. As. Facultad de Cs. Exactas y Naturales, Depto de Física, LMPP y MC.

El polímero crudo estudiado es un caucho comercializado por Bayer con el nombre de Buna[®] CB 55 NF. Esta muestra está compuesta por un 38 % cis 1,4, 52 % trans 1,4 y 10 % vinilo 1,2. El peso molecular es de $M_n=125000$ [g/mol] y polidispersidad de 1.3 provisto por Bayer.

Con el caucho crudo como base se preparó un compuesto en un molino de laboratorio, basado en un sistema de cura de tipo acelerante (TBBS (N-t-butyl-2-benzothiazole)) y azufre (S) cuya composición en partes por 100 de caucho se observa en la siguiente tabla

Ingrediente	phr
BR (Buna)	100
Oxido de cinc	5
ácido esteárico	2
Antioxidante	1.2
TBBS	1.0
Azufre	1.5

Se cortaron láminas del compuesto de 130 mm×150 mm×2 mm en una prensa de laboratorio y se vulcanizaron a 433 K a distintos tiempos. Una vez retiradas las láminas de los moldes, se enfriaron rápidamente en un baño de agua y hielo. Se obtuvieron así 6 muestras con los siguientes tiempos de vulcanización: 12'53", 13'43", 15'47", 18'53", 30'51" y 61'42".

Capítulo 2

RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

Este capítulo tiene como objetivo introducir al lector en los principios básicos de la RMN [6]. Para llegar a una buena comprensión de esta teoría recordaremos algunas nociones de mecánica cuántica necesarias.

Se describirán algunas interacciones de los espines nucleares relevantes para nuestro trabajo.

2.1. Elementos Básicos

Antes de introducirnos en Resonancia Magnética recordemos algunos conceptos básicos de la mecánica cuántica.

Los núcleos atómicos tienen un momento magnético $\vec{\mu}$ proporcional a su momento angular con constante de proporcionalidad γ (razón giromagnética)

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

donde

$$\vec{J} = \hbar \vec{I} \quad (2.2)$$

con lo que tenemos

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I} \quad (2.3)$$

Los momentos magnéticos de los núcleos atómicos, la propiedad de los núcleos en la que estamos interesados, están caracterizados por estados cuyo comportamiento es inherentemente cuántico. Esto significa que las propiedades que se observan de un solo núcleo pertenecen a un conjunto discreto de posibilidades. Sin embargo, cuando se realizan experimentos de RMN se trabaja

con un gran número de núcleos que actúan independientemente de tal manera que a nivel macroscópico el conjunto de partículas parece continuo, el llamado comportamiento de ensamble.

Recordemos ahora el concepto de estado de espín, que puede ser descrito por un conjunto de posibilidades discretas conocidas como el conjunto base. Trabajaremos con la base descrita por la componente de momento angular, m , medida a lo largo del eje z . Notemos que m puede tomar los valores $I, I - 1, I - 2, \dots - I + 1, -I$, donde I es un número entero o semientero llamado número cuántico de momento angular. Es importante notar que el número cuántico de espín I (también llamado simplemente espín) es una cantidad fija que caracteriza a un núcleo en su estado fundamental.

En general, un estado arbitrario $|\Psi\rangle$ de un núcleo puede escribirse como una combinación lineal de los estados base

$$|\Psi\rangle = \sum_m a_m |m\rangle \quad (2.4)$$

El segundo concepto que debemos revisar es el de la ecuación de autovalores. Se tendrá en cuenta esta ecuación cuando el momento angular sea el observable de interés. El proceso de observación de la componente z del momento angular para un núcleo en el estado $|m\rangle$ está descrito por la ecuación

$$I_z |m\rangle = m |m\rangle \quad (2.5)$$

el autovalor m es el resultado de una observación mientras que I_z es el operador para el momento angular a lo largo del eje z . Como se tiene una terna discreta de estados $|m\rangle$ se pueden representar estos estados utilizando vectores columna. Por ejemplo, si $I = \frac{1}{2}$ se tienen los estados

$$\begin{aligned} \left| +\frac{1}{2} \right\rangle &= \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \\ \left| -\frac{1}{2} \right\rangle &= \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (2.6)$$

Así, el operador I_z puede representarse por una matriz

$$I_z = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (2.7)$$

Se puede ver que el resultado de una medición, $m = \pm\frac{1}{2}$, se obtiene calculando $\langle m|I_z|m\rangle$, donde $\langle m|$ es el vector fila conjugado de $|m\rangle$. Por ejemplo, la medición de I_z cuando el sistema de espines está en el estado 'up'

$$\begin{aligned} \langle m|I_z|m\rangle &= [1 \ 0] \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \\ \langle m|I_z|m\rangle &= \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (2.8)$$

Supongamos ahora que el núcleo no se encuentra en un autoestado $|m\rangle$ sino en un estado dado por la superposición $|\Psi\rangle = \sum_m a_m |m\rangle$. Luego, el resultado de una medición es el llamado valor de expectación y está dado por

$$\langle \Psi | I_z | \Psi \rangle = \sum_{m,m'} a_m a_{m'}^* \langle m' | I_z | m \rangle \quad (2.9)$$

$$\langle m' | I_z | m \rangle = \sum_{m,m'} a_m a_{m'}^* m \langle m' | m \rangle \quad (2.10)$$

como los vectores base son ortogonales se tiene que

$$\langle \Psi | I_z | \Psi \rangle = \sum_m |a_m|^2 m \quad (2.11)$$

Explicuemos el resultado de esta ecuación. Si se tiene un gran número de núcleos idénticamente preparados, la suma de la derecha representa el valor medio de los autovalores pesado por la probabilidad $|a_m|^2$. Para un solo núcleo la interpretación es que tiene una probabilidad $|a_m|^2$ de dar como resultado el valor m .

Hasta el momento sólo hemos mencionado el operador I_z . Si se considera la medición de otras componentes del momento angular se encuentra que los operadores correspondientes no pueden ser representados por matrices diagonales en la base elegida, en la que I_z es diagonal. Esto refleja el principio de incerteza de Heisenberg que establece que un sistema no puede estar simultáneamente en estados definidos de ciertos pares de observables. Estos observables son representados por operadores que no conmutan. Definamos los operadores

$$\begin{aligned} I_+ &= I_x + iI_y \\ I_- &= I_x - iI_y \end{aligned} \quad (2.12)$$

Estos operadores pueden convertir el estado $|+\frac{1}{2}\rangle$ en el estado $|-\frac{1}{2}\rangle$ y viceversa. Donde I_x e I_y están representados por

$$I_x = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.13)$$

$$I_y = \frac{i}{2} \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.14)$$

Escribamos la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \mathcal{H} |\Psi(t)\rangle \quad (2.15)$$

donde \mathcal{H} es el operador Hamiltoniano o energía. Notemos que esta formulación, la representación de Schrödinger, tiene los estados dependientes del tiempo pero los operadores estacionarios. Sin embargo, \mathcal{H} puede tener cierta dependencia temporal si el sistema cuántico es sujeto a perturbaciones fluctuantes. Si \mathcal{H} es constante en el tiempo se tiene

$$|\Psi(t)\rangle = U(t) |\Psi(0)\rangle \tag{2.16}$$

donde

$$U(t) = \exp\left(-\frac{i\mathcal{H}t}{\hbar}\right) \tag{2.17}$$

es conocido como el operador evolución.

Los núcleos atómicos tienen un momento magnético proporcional al momento angular con constante de proporcionalidad γ (razón giromagnética). La energía de interacción del momento magnético $\vec{\mu} = \gamma\hbar\vec{I}$ en un campo magnético \vec{H}_0 es

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_0 \tag{2.18}$$

Tomando que el campo sea H_0 , a lo largo de z encontramos que

$$\mathcal{H} = -\gamma\hbar H_0 I_z \tag{2.19}$$

Esta forma de interacción magnética es conocida como interacción Zeeman. Como los autovalores de I_z pueden ir desde $-I$ hasta I el hamiltoniano Zeeman genera la estructura de niveles de energía descrita en la figura 2.1

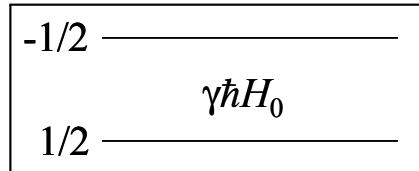


Fig.2.1 Niveles de energía para un espín con $I = \frac{1}{2}$

Consideremos la evolución de un estado cuántico de espín $|\Psi\rangle$ bajo la influencia del campo \vec{H}_0 . El operador evolución $U(t) = \exp(i\gamma H_0 I_z t)$, es idéntico a una rotación en sentido horario del estado en torno al eje z un ángulo $\gamma H_0 t$. La existencia del campo provoca que todos los estados precesen a la frecuencia de Larmor, ω_0 , dada por

$$\omega_0 = \gamma H_0 \tag{2.20}$$

Si tomamos el ejemplo de protones ($\gamma = 2,675 \times 10^8 \text{rads}^{-1}\text{T}^{-1}$) en un imán de 7 T, como en el de nuestro laboratorio, encontramos una frecuencia cíclica ν_0 , ($\nu_0 = \frac{\omega}{2\pi}$) de 300 MHz.

2.2. Campo magnético rotante. Movimiento de espines aislados.

Consideremos la perturbación que resulta de aplicar un campo magnético oscilante \vec{H}_1 transversal a un conjunto de espines equivalentes en equilibrio térmico en un campo longitudinal $H_0\hat{k}$. El Hamiltoniano en la terna de laboratorio puede escribirse como

$$\mathcal{H}_{lab} = -\gamma\hbar H_0 I_z - 2\gamma\hbar H_1 \cos(\omega t) I_x \quad (2.21)$$

Convencionalmente se representa al campo linealmente polarizado como la suma de dos componentes circularmente polarizadas, cada una de amplitud H_1 como se muestra en la figura 2.2. Una de estas componentes rotará en el mismo sentido que la precesión de los espines y será la responsable del fenómeno de resonancia cuando $\omega = \omega_0$. La otra componente puede ignorarse ya que $H_1 \ll H_0$. Realicemos ahora una transformación de coordenadas a la terna donde el campo H_1 es estacionario (terna rotante). En la terna rotante el Hamiltoniano se expresa como

$$\mathcal{H}_{rot} = -\gamma(H_0 - \frac{\omega}{\gamma})I_z - \gamma H_1 I_x \quad (2.22)$$

La reducción en el campo longitudinal es simple de entender. Como la terna de referencia está ahora rotando en el mismo sentido que la precesión de los espines, la velocidad de precesión aparente se reduce en un factor ω , y si queremos preservar la ecuación de Schrödinger, debemos interpretar que el campo magnético se redujo en $\frac{\omega}{\gamma}$. En resonancia $\omega = \omega_0$ y el aparente campo longitudinal desaparece, dejando el campo efectivo a lo largo del eje rotante x . Como consecuencia de esto los espines precesan en torno a este eje y la orientación de la magnetización es perturbada.

En la terna rotante el campo perturbativo tiene la forma $\gamma H_1 I_x$. De la ecuación 2.12 se puede ver que, $I_x = \frac{1}{2}(I_+ + I_-)$. La aplicación de las ecuaciones 2.16 y 2.17 nos dice que la evolución del sistema con el tiempo corresponde a una transformación de cada espín entre los estados $|\pm\frac{1}{2}\rangle$ con una tasa de cambio γH_1 .

Volvamos ahora a la terna de laboratorio. En el caso de espines independientes el movimiento del ensamble de espines debe ser descrito en términos de la precesión del vector magnetización. En tal modelo el momento angular macroscópico es simplemente $\frac{\vec{M}}{\gamma}$ donde \vec{M} es la magnetización y γ la razón giromagnética del núcleo. Escribamos

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{H} \quad (2.23)$$

La solución de la ecuación 2.23 cuando \vec{H} es un campo magnético de amplitud H_0 corresponde a la precesión de la magnetización en torno al campo con velocidad $\omega_0 = \gamma H_0$, la frecuencia de Larmor. El fenómeno de resonancia resulta de aplicar un campo magnético transversal oscilante a ω_0 . Para obtener la evolución de un espín nos quedaremos solamente con la componente del campo circularmente polarizado que rota en el mismo sentido que la precesión de los espines [8]

$$\vec{H}_1(t) = H_1 \cos(\omega_0 t) \hat{i} - H_1 \sin(\omega_0 t) \hat{j} \quad (2.24)$$

donde $\hat{i}, \hat{j}, \hat{k}$ son vectores unitarios a lo largo de los ejes x, y, z , respectivamente. Luego, de 2.23 obtenemos

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \gamma [M_y H_0 + M_z H_1 \sin(\omega_0 t)] \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma [M_z H_1 \cos(\omega_0 t) - M_x H_0] \\ \frac{dM_z}{dt} &= \gamma [-M_x \sin(\omega_0 t) - M_y H_1 \cos(\omega_0 t)] \end{aligned} \quad (2.25)$$

Es fácil ver que la solución, bajo la condición inicial $\vec{M}(t) = M_0 \hat{k}$, es

$$\begin{aligned} M_x &= M_0 \sin(\omega_1 t) \sin(\omega_0 t) \\ M_y &= M_0 \sin(\omega_1 t) \cos(\omega_0 t) \\ M_z &= M_0 \cos(\omega_1 t) \end{aligned} \quad (2.26)$$

donde $\omega_1 = \gamma H_1$. La ecuación 2.26 implica que cuando se aplica un campo rotante de frecuencia ω_0 , la magnetización precesa simultáneamente alrededor del campo longitudinal H_0 con ω_0 y alrededor del campo de radio frecuencia (r.f) H_1 con ω_1 .

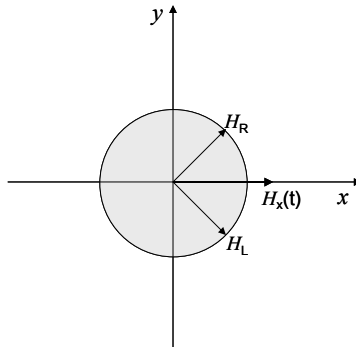


Fig.2.2 *Descomposición de un campo oscilante lineal en dos componentes rotantes*

Cuando $\omega \neq \omega_0$ el campo efectivo longitudinal en la terna rotante ya no es cero, y toma el valor $(H_0 - \frac{\omega}{\gamma})$. El campo magnético efectivo neto, \vec{H}_{ef} , se muestra en la figura 2.3 y bajo esas circunstancias la magnetización precesa en torno de \vec{H}_{ef} en la terna rotante.

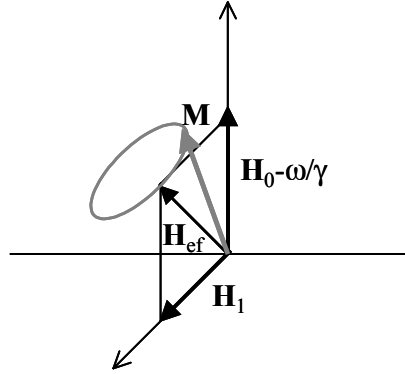


Fig.2.3 *Precesión del vector magnetización nuclear en la terna rotante cuando el campo de radio frecuencia está fuera de resonancia. La dirección del campo efectivo está determinada por la amplitud γH_1 y por*

$$\Delta\omega = \gamma H_0 - \omega$$

2.3. Ecuaciones de Bloch

Como se dijo anteriormente, el efecto de un pulso de r.f es el de sacar al sistema de espines de su estado de equilibrio térmico [4]. El equilibrio va a ser recuperado a través de un mecanismo conocido como relajación espín-red. Este proceso involucra un intercambio de energía entre el sistema de espines y el reservorio térmico que lo rodea, conocido como red, con el cual se encuentra en equilibrio. El equilibrio está caracterizado por un estado de polarización con magnetización M_0 en dirección del campo magnético longitudinal H_0 . La recuperación de este equilibrio es también conocido como relajación longitudinal. La descripción fenomenológica de este proceso está dada por la ecuación

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{(M_0 - M_z)}{T_1} \quad (2.27)$$

Con solución

$$M_z(t) = M_z(0) \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) + M_0\left(1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right)\right) \quad (2.28)$$

T_1 es conocido como tiempo de relajación espín-red o tiempo de relajación longitudinal. A temperatura ambiente $0,1 \text{ seg} \leq T_1 \leq 10 \text{ seg}$ para protones

en materiales dieléctricos.

A primera vista puede parecer que la constante temporal T_1 también describirá la vida media de la magnetización transversal resultante de la aplicación de un pulso de r.f. De hecho, la relajación transversal, caracterizada por la constante temporal T_2 , es el proceso por el cual los espines nucleares llegan a equilibrio térmico entre ellos. Es conocido como relajación espín-espín. Entonces, mientras que se produce un intercambio de energía con la red, también hay un proceso de intercambio directo responsable de la recuperación del estado de equilibrio. La descripción fenomenológica para la relajación transversal se escribe

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = -\frac{M_{x,y}}{T_2} \quad (2.29)$$

Con solución

$$M_{x,y}(t) = M_{x,y}(0) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad (2.30)$$

Debe enfatizarse el hecho de que la descripción exponencial se aplica en el caso en que los términos de interacción responsables de la relajación transversal son débiles, funciona muy bien en el caso de líquidos. Sin embargo, para sólidos y macromoléculas el decaimiento es más complicado que aquel descrito por 2.30. Combinando 2.23, 2.27 y 2.29 en la terna rotante obtenemos las ecuaciones de Bloch

$$\begin{aligned} \frac{dM_z}{dt} &= -\gamma M_y H_1 + \frac{(M_0 - M_z)}{T_1} \\ \frac{dM_x}{dt} &= \gamma M_y \left(H_0 - \frac{\varpi}{\gamma}\right) - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma M_z H_1 - \gamma M_x \left(H_0 - \frac{\varpi}{\gamma}\right) - \frac{M_y}{T_2} \end{aligned} \quad (2.31)$$

2.4. Operador Densidad

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 $|\Psi_k\rangle$. [7]

Cuando el ensamble está formado por diferentes 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 como

$$\rho(t) = \sum_k p_k |\Psi_k\rangle \langle \Psi_k| \quad (2.32)$$

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

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}, \rho] \quad (2.33)$$

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

Para cualquier observable, el valor medio sobre el ensamble estará dado por

$$\langle Q \rangle_N = Tr(\rho Q) \quad (2.34)$$

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 2.32 obtenemos

$$\rho_{eq} = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{k_B T}\right) \quad (2.35)$$

Donde Z representa la función partición del ensamble.

2.5. Interacción Dipolar

En comparación con sus dimensiones (aproximadamente 10^{-4}\AA), la separación de los núcleos atómicos en la materia condensada es enorme (del orden del \AA). A pesar de esto, el momento magnético intrínseco asociado a cada espín nuclear influye en sus vecinos a través del campo magnético producido por este dipolo actuando sobre los momentos dipolares de los espines remotos. La geometría relacionada a la interacción magnética dipolo-dipolo se muestra en la figura 2.4. [6]

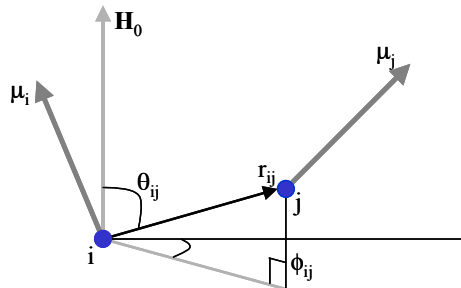


Fig.2.4 Geometría de la interacción dipolar. El vector internuclear r_{ij} , está orientado en (θ_{ij}, ϕ_{ij}) con respecto al campo H_0

El Hamiltoniano asociado a un conjunto de pares de espines puede escribirse

$$\mathcal{H}_D = \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_{i < j} \gamma_i \gamma_j \hbar r_{ij}^{-3} \left[\vec{I}_i \cdot \vec{I}_j - 3(\vec{I}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{I}_j \cdot \vec{r}_{ij}) r_{ij}^{-2} \right] \quad (2.36)$$

donde \vec{I} es el operador vector $I_x \hat{i} + I_y \hat{j} + I_z \hat{k}$. Podemos escribir el Hamiltoniano dipolar en término de las coordenadas esféricas $r, \theta_{ij}, \phi_{ij}$. Si consideramos un único par de espines tenemos

$$\mathcal{H}_D = \gamma_1 \gamma_2 \hbar^2 r_{12}^{-3} (A + B + C + D + E + F) \quad (2.37)$$

donde

$$\begin{aligned} A &= I_{1z} I_{2z} (1 - 3 \cos^2(\theta)) \\ B &= -\frac{1}{4} (I_1^+ I_2^- + I_1^- I_2^+) (1 - 3 \cos^2(\theta)) \\ C &= -\frac{3}{2} (I_1^+ I_{2z} + I_{1z} I_2^+) \sin(\theta) \cos(\theta) \exp(-i\phi) \\ D &= -\frac{3}{2} (I_1^- I_{2z} + I_{1z} I_2^-) \sin(\theta) \cos(\theta) \exp(i\phi) \\ E &= -\frac{3}{4} I_1^+ I_2^+ \sin^2(\theta) \exp(-2i\phi) \\ F &= -\frac{3}{4} I_1^- I_2^- \sin^2(\theta) \exp(2i\phi) \end{aligned} \quad (2.38)$$

Este complicado Hamiltoniano tiene una enorme importancia en los sistemas de espines. Notemos que su magnitud, en unidades de frecuencia es de aproximadamente 100 KHz (tomando $r=1.5\text{Å}$). En el caso de ^1H en sólidos, donde los vectores internucleares tienen orientaciones fijas, la forma de línea es dominada por las interacciones dipolares.

El método para calcular la influencia de las interacciones dipolares de estado sólido implica quedarnos sólo con la parte secular (términos A y B de 2.38) y sumar el cuadrado de la interacción (segundo momento dipolar) sobre todos los pares de espines. La interacción dipolar entre espines es débil en comparación con la interacción Zeeman de los espines con el campo magnético. Sólo los términos diagonales influyen en los niveles de energía a primer orden, dando corrimientos del orden de 100 KHz mientras que los términos no diagonales producen corrimientos un factor 10^3 menores. Entonces, para pares de espines tenemos que el Hamiltoniano dipolar secular es de la forma

$$\mathcal{H}_{D0} = \frac{\mu_0 \gamma^2 \hbar}{4\pi} \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}^3} \frac{1}{2} (1 - 3 \cos^2(\theta_{ij})) \left[3I_{iz} I_{jz} - \vec{I}_i \cdot \vec{I}_j \right] \quad (2.39)$$

2.6. Corrimiento Químico

En materia condensada los núcleos están rodeados de nubes electrónicas, atómicas o moleculares, que interactúan con el momento angular de espín nuclear. Estas interacciones son características del ambiente electrónico local. La principal influencia de estos electrones que rodean a los núcleos es el apantallamiento que producen del campo magnético aplicado. Este efecto, conocido como corrimiento químico, provoca que las frecuencias de precesión de Larmor estén desplazadas levemente de una manera que es característica de su entorno químico. El Hamiltoniano asociado con este corrimiento químico es simplemente un operador Zeeman.

En entornos ordenados, como en sólidos o cristales líquidos, los orbitales moleculares pueden tener anisotropía rotacional. Esto significa que el apantallamiento de la nube electrónica puede tener un carácter tensorial reflejando la posibilidad de que el campo aplicado en una dirección, digamos la dirección z , pueda resultar en un campo inducido a lo largo de alguno de los otros ejes, digamos del eje x . El Hamiltoniano es entonces

$$\mathcal{H}_{CS} = -\vec{I} \cdot \mathbf{S} \cdot \vec{H}_0 \quad (2.40)$$

donde \mathbf{S} es el tensor de corrimiento químico

$$\mathbf{S} = \gamma \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.41)$$

Rotaciones isotrópicas dejan un Hamiltoniano residual de la forma

$$\mathcal{H}_{CS} = -\sigma_i \hbar \omega_0 I_z \quad (2.42)$$

donde σ_i es el corrimiento químico isotrópico dado por la suma diagonal $\frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})$. El tensor \mathbf{S} no es necesariamente simétrico, sin embargo, las componentes antisimétricas de \mathbf{S} contribuyen al corrimiento químico sólo en segundo orden y por lo general pueden ser ignoradas. Para entornos de estado sólido, en los cuales la parte secular de la interacción de corrimiento químico afecta los niveles de energía, el Hamiltoniano total es

$$\mathcal{H}_{CS} = -\sigma_i \omega_0 I_z - \frac{1}{2}(3 \cos^2(\beta) - 1)(\sigma_{zz} - \sigma_i) \omega_0 I_z \quad (2.43)$$

donde el ángulo β es el ángulo polar entre la dirección del campo magnético externo y el sistema de ejes principal del tensor de corrimiento químico. El término adicional es conocido como corrimiento químico anisotrópico.

Capítulo 3

ANÁLISIS DEL SISTEMA EN FUNCIÓN DEL ESPECTRO DE RMN

3.1. Condiciones experimentales

Las mediciones que se llevaron a cabo a lo largo de este trabajo fueron realizadas en un espectrómetro Bruker MSL-300, donde los núcleos de ^1H resuenan a 300 MHz, lo que corresponde a un campo magnético de 7.1 T. Se usó un cabezal Doty DSL 703 para ^1H .

Las muestras empleadas fueron preparadas de manera que tuvieran forma de disco, de aproximadamente 2 mm de alto y 4 mm de diámetro. Las muestras fueron colocadas en unos contenedores ZrO de 4 mm de diámetro exterior. Para que la muestra quedara centrada en el contenedor se emplearon separadores de teflón y para cerrar el porta muestra se usaron tapas de Kel-F.

Luego, la muestra fue colocada dentro de la bobina del cabezal, que se encuentra perpendicular al campo magnético.

Todas las mediciones se tomaron a una temperatura de 307 °K. La temperatura se controló con una unidad Bruker VT-100.

A continuación se muestra un esquema de un imán superconductor (Figura 3.1).

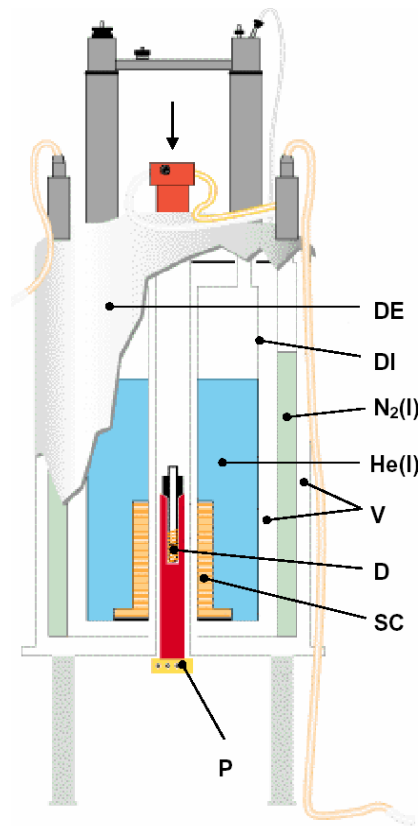


Fig. 3.1 Esquema de un imán superconductor. DE: Dewar externo; DI: Dewar interno; Ne(l), He(l): Nitrógeno y Helio líquido; V: vacío (10^{-6} mBar); D: bobina para detección/excitación; SC: solenoide de hilo superconductor de niobidio-titanio; P: Sonda

3.2. Pulsos de radio frecuencia (rf). Experimento de nutación

El propósito de un pulso de rf es sacar al sistema de espines de su estado de equilibrio térmico. Si se satisface la condición de resonancia ($\omega = \gamma H_0$), el campo efectivo es simplemente $H_1 \hat{\nu}$. Un momento magnético que inicialmente se encuentra paralelo al campo estático precesará en el plano $y - z$, pero permanecerá perpendicular a H_1 [8]. Periódicamente se alineará opuesto a H_0 . Si se enciende H_1 por un tiempo corto (esto es, aplicar un tren de ondas de duración t_w), el momento precesará en torno a un ángulo $\theta = \gamma H_1 t_w$, llamado ángulo de volteo. Si t_w fuera elegido tal que $\theta = \pi$, el pulso sólo invertirá el momento. Tal pulso es conocido como pulso de 180° . Si $\theta = \frac{\pi}{2}$ el

momento magnético es llevado de la dirección z a la dirección y . Luego de apagar H_1 , el momento permanecerá en reposo en la terna rotante, y por lo tanto precesará en la terna de laboratorio en torno a H_0 .

Veamos cómo determinar el t_w necesario para aplicar un pulso de $\frac{\pi}{2}$. Para hacer esto, una vez fijo H_1 , se realiza un experimento llamado de nutación. En el experimento de nutación se va monitoreando la magnetización transversal después de la aplicación del campo H_1 durante un tiempo t variable. Sabemos que si inicialmente la magnetización se encuentra en la dirección z , al aplicarle un pulso de $\frac{\pi}{2}$ se voltea toda la magnetización al plano transversal, por lo cual la magnetización transversal será máxima para este pulso. El programa empleado para tomar esta medición se adjunta en el apéndice junto con los valores empleados para los distintos parámetros involucrados en la medición.

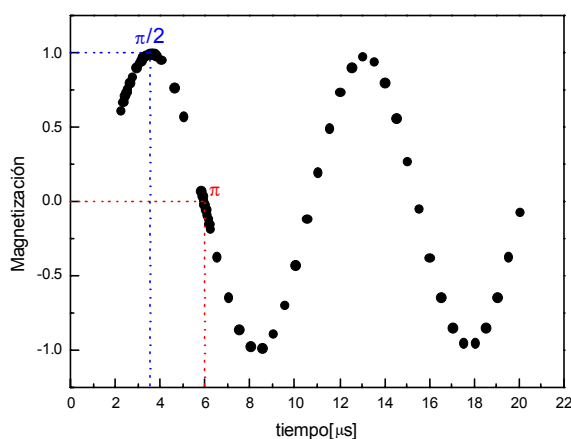


Fig. 3.2 Experimento de nutación en polibutadieno

De la figura 3.1 se puede ver que la diferencia de intensidad entre los dos máximos del experimento de nutación es de un 2%, esto nos da cuenta de la homogeneidad del campo H_1 .

3.3. La FID (Free Induction Decay)

Colocamos la muestra en la bobina cuyo eje se orienta perpendicularmente a \vec{H}_0 . Aplicamos a la bobina un voltaje alterno que genere un campo oscilante \vec{H}_1 a la frecuencia adecuada perpendicular a \vec{H}_0 . Si se aplica un pulso de $\left(\frac{\pi}{2}\right)_\varphi$, ($\varphi = x, y$), la magnetización, inicialmente en equilibrio es

volteada al plano $x - y$ donde precesa en torno al eje z . Se genera de esta forma una magnetización transversal $\vec{M} = M_0(-\sin(\varphi)\hat{i} + \cos(\varphi)\hat{j})$. Esta precesión produce un flujo magnético en la bobina que rodea a la muestra, generando una fem que puede ser detectada. Esta señal se denomina señal inducida por decaimiento libre (FID). La FID decae con el tiempo por interferencias destructivas de varios orígenes con constante temporal T_2^* . Si se hace una Transformada de Fourier (FT) de la misma, se observa un espectro de frecuencia centrado en ω_0 cuyo ancho está relacionado con el tiempo de decaimiento de la FID. Si en la muestra hay núcleos iguales, pero con diferentes entornos (como ocurre en nuestro caso particular) este hecho se manifestará en una diferencia en el valor del campo estático local y consecuentemente en una diferencia en las frecuencias de precesión. Esto da lugar a que el espectro muestre varias líneas de resonancia, una para cada núcleo distinto. El ancho a altura mitad del espectro está relacionado con el tiempo de relajación de la FID, que llamaremos T_2^* .

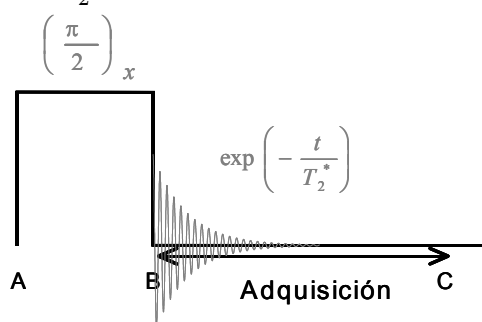


Fig.3.3 Esquema de la secuencia empleada para la detección de la FID

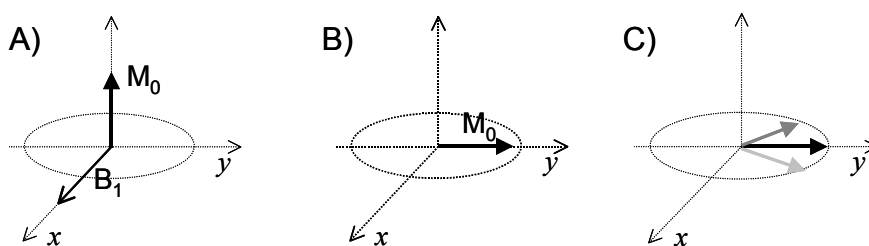


Fig. 3.4 Representación vectorial del comportamiento de los espines en la adquisición de una FID

El proceso de decaimiento de la FID es causado por la interacción dipolar, pero también por las inhomogeneidad del campo estático o inhomogeneidades intrínsecas de la muestra, es por esto que hablamos de un tiempo caracterís-

tico T_2^* .

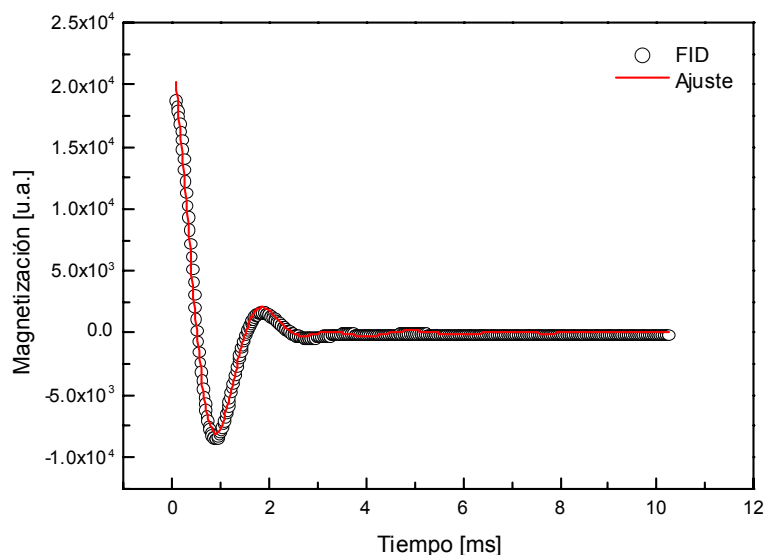


Fig. 3.5 Señal de decaimiento inducido (FID) para una muestra de polibutadieno. El ajuste corresponde a la ec. 3.1

En la figura 3.4 se muestra una FID típica para la muestra de polibutadieno crudo. Es posible describir el decaimiento por una expresión de la siguiente forma

$$F(t) = a_0 \cos(a_1 t) \exp(-a_2 t) + a_3 \cos(a_4 t) \exp(-a_5 t) \quad (3.1)$$

Ajustando los puntos experimentales a la expresión anterior se obtienen los parámetros que se muestran en la siguiente tabla

	CH	CH ₂
Amplitud	9530	12260
Frecuencia	-573 Hz	414 Hz
T_2^*	(1.15±0.03) ms	(1.04±0.02) ms
$\Delta\nu_G$	(460 ±4) Hz	(510±3) Hz
$\Delta\nu_L$	(276.8±3) Hz	(306.1±2) Hz

Para muestras líquidas es de esperar que su espectro tenga una forma Lorentziana, ya que el decaimiento de su FID es puramente exponencial. En

esos casos uno puede obtener una relación entre el ancho a altura mitad y T_2^* [9]

$$\Delta\nu_L = \frac{1}{\pi T_2^*} \quad (3.2)$$

Para muestras sólidas uno espera obtener líneas aproximadamente Gaussianas y por lo tanto una relación de la forma

$$\Delta\nu_G = \frac{2\sqrt{\ln(2)}}{\pi T_2^*} \quad (3.3)$$

Esta forma gaussiana de la línea representa un ensanchamiento dado por la distribución de campos locales dipolares. En principio, dando una secuencia de pulsos adecuada, la interacción dipolar puede refocalizarse.

Calculamos los anchos de línea suponiendo un espectro lorenziano, $\Delta\nu_L$ (transformada de Fourier de una exponencial) ajustando los resultados obtenidos según la ec. 3.2 y también suponiendo una forma gaussiana de las líneas, $\Delta\nu_G$, (transformada de Fourier de una gaussiana) ajustando los resultados obtenidos según la ec. 3.3.

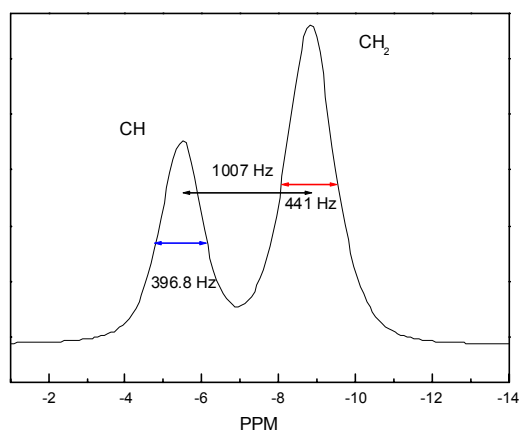


Fig. 3.6 Transformada de Fourier de la FID. Espectro de ^1H de polibutadieno. Se muestran los valores medidos de anchos de línea para cada uno de los grupos funcionales.

La Transformada de Fourier de la FID produce lo que se denomina el espectro de RMN. Es decir la representación de las transiciones en el dominio de las frecuencias.

Del espectro obtenido, podemos medir el ancho de línea correspondiente a cada uno de los grupos. Los valores obtenidos son 396.8 Hz para el grupo

metino y 441 Hz par el grupo metileno. A lo largo del trabajo hablaremos de interacciones dipolares residuales, esto significa que son las interacciones dipolares que sufrieron promediaciones por movimientos.

Podemos ver de los valores obtenidos, si comparamos con el ancho de línea medido directamente del espectro, que el resultado para una línea tipo Lorenziana se encuentra por debajo del valor medido del espectro, mientras que el ajuste para una línea tipo Gaussiana se encuentra por encima del mismo. Esto nos dice que en realidad nuestro espectro no es ni gaussiano no lorenziano.

En este caso, al igual que a lo largo de todo el trabajo, los errores asociados son errores estadísticos del ajuste por cuadrados mínimos no lineales.

Como ya mencionamos, el espectro de nuestra muestra posee dos líneas bien diferenciadas. Intentamos ajustarlas con líneas Gaussianas y Lorenzianas, sin embargo encontramos que ninguna de las dos es muy adecuada. Probamos entonces con una convolución de ambas, la denominada función Voight, de amplio uso en espectroscopía y encontramos que es lo que mejor se aproxima a la forma de nuestra línea espectral.

La función Voight tiene la siguiente forma

$$F(x) = y_0 + A \frac{2 \ln 2 \omega_L}{\pi^{3/2} \omega_G^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-t^2) dt}{(\sqrt{\ln 2} \frac{\omega_L}{\omega_G})^2 + (\sqrt{4 \ln 2} \frac{x-x_c}{\omega_G} - t)^2} \quad (3.4)$$

donde y_0 es la línea base, A la amplitud, x_c el centro (en frecuencia en nuestro caso), ω_L el ancho Lorenziano y ω_G el ancho Gaussiano.

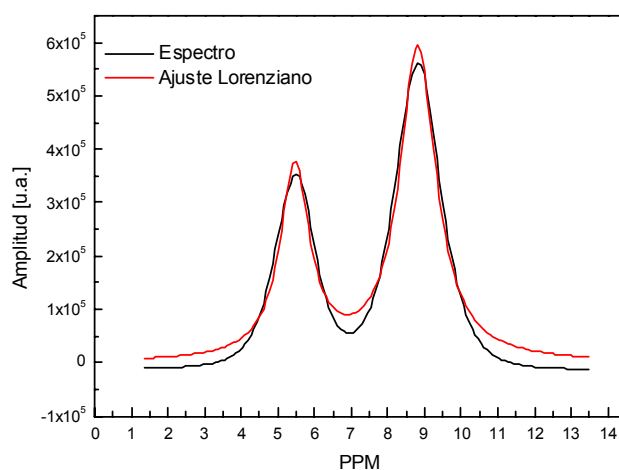


Fig.3.7 *Ajuste Lorenziano a la línea espectral, claramente no es el ajuste ideal para este tipo de líneas.*

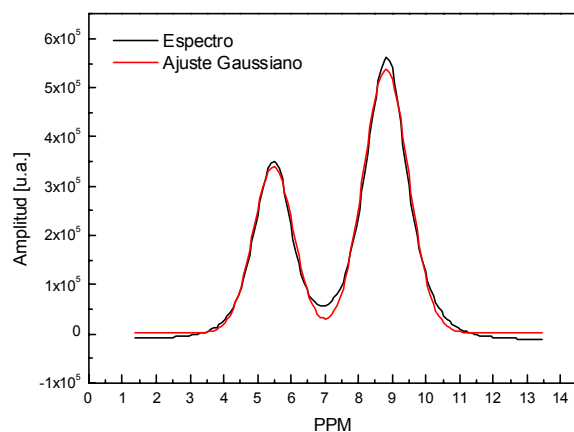


Fig.3.8 *Ajuste Gaussiano a la línea espectral, al igual que en el caso del ajuste Lorenziano, puede observarse que el ajuste no es el adecuado.*

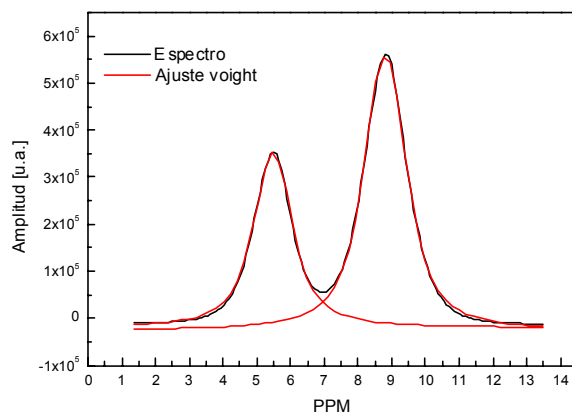


Fig.3.9 *Ajuste con la función Voight, una convolución entre gaussiana y lorenziana. Este ajuste parece ser el adecuado para el espectro de protones del polibutadieno.*

Con estos resultados podemos decir que nuestra muestra no se comporta ni como un líquido ni como un sólido, sino como una mezcla de ambos. En este tipo de sistemas se tienen partes muy móviles (causantes del compor-

28CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DEL SISTEMA EN FUNCIÓN DEL ESPECTRO DE RMN

tamiento tipo líquido), generalmente las colas de las cadenas de polímeros, o las cadenitas sueltas que forman parte de la muestra, y también encontramos partes más rígidas, las partes de la cadena que están entrecruzadas que son las responsables del comportamiento tipo sólido.

Capítulo 4

TIEMPOS DE RELAJACIÓN EN POLIBUTADIENO

En este capítulo daremos un repaso sobre las secuencias más utilizadas para mediciones de tiempos de relajación, ya sea espín-red o espín-espín y analizaremos los resultados obtenidos en nuestros experimentos.

Gracias a que el espectro de RMN de polibutadieno medido a 300 MHz exhibe dos líneas de resonancia parcialmente resueltas (correspondientes a los distintos grupos funcionales CH y CH₂), vamos a analizar el comportamiento de cada uno de los distintos grupos por separado.

4.1. Tiempo de relajación espín-red

Como ya se dijo en el capítulo anterior la relajación espín-red 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. El tiempo característico de este proceso es denominado T_1 .

En una medición típica de T_1 , se mide la recuperación de la magnetización M_z en función del tiempo luego de aplicarle una perturbación. Para la determinación de T_1 aplicamos una secuencia de pulsos (Fig. 4.1) llamada Inversión y recuperación (Inversion recovery) $[(\pi)_{x,\bar{x},x,\bar{x}} - \tau - (\frac{\pi}{2})_{x,x,\bar{x},\bar{x}} - Adquisición]$, donde $\bar{x} = -x$. El pulso de π tuvo una duración de $6 \mu s$, el pulso de $\frac{\pi}{2}$ de $3.6 \mu s$. El tiempo entre pulsos τ fue variado entre 0.5 ms y 4.5 s. (Ver programa y valores de parámetros en el Apéndice A).

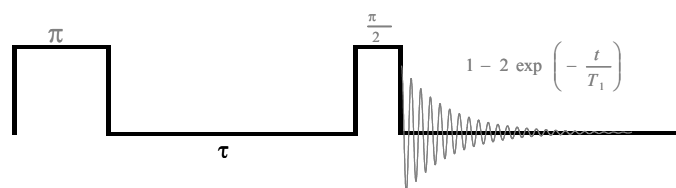


Fig. 4.1 Secuencia de pulsos utilizada para la determinación de T_1 . (Inversion Recovery)

Inicialmente tenemos nuestra magnetización de equilibrio en el eje z . Si le aplicamos un pulso de π , éste va a voltear la magnetización al eje de las z negativas, con lo cual tendremos $-M_0$. Luego monitorearemos la recuperación de la magnetización desde $-M_0$ a M_0 . Para poder medir esta recuperación hace falta que apliquemos un pulso, en este caso será de $\frac{\pi}{2}$. El pulso de $\frac{\pi}{2}$ hace que la magnetización que está en el eje z sea volteada al plano $x-y$ para poder ser observada [9]. Esta secuencia se aplica sucesivas veces variando el tiempo de espera entre pulsos (τ) para obtener T_1 . La magnetización transversal decae de la siguiente manera

$$M_x(\tau) = M_0 \left[1 - 2 \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right) \right] \quad (4.1)$$

Los resultados experimentales junto con un ajuste por cuadrados mínimos no lineales a la ec. 4.1 se muestran en la figura 4.2

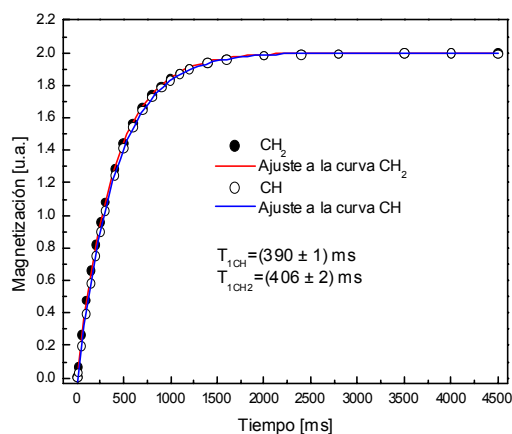


Fig. 4.2 Datos experimentales para la determinación del tiempo de relajación espín-red. Se analizaron cada uno de los grupos funcionales por separado.

4.2. Tiempo de relajación espín - espín

Este decaimiento es causado principalmente por la interacción dipolar y por eventuales inhomogeneidades del campo estático. El tiempo característico de este proceso se denomina T_2 .

Las inhomogeneidades del campo magnético hacen que los espines nucleares precesen a diferentes frecuencias de Larmor de acuerdo a su posición en la muestra. Estas diferencias en las frecuencias de precesión generan un desfase de la magnetización transversal luego de la aplicación de un pulso de $(\frac{\pi}{2})$.

4.2.1. Eco de Hahn

Esta secuencia de pulsos se dio a conocer en el año 1950, cuando E. Hahn publicó su trabajo Ecos de espín (Spin Echoes) [10]. Es una de las secuencias más simples y más utilizadas para la determinación de tiempos de relajación transversales.

Si tenemos inicialmente la magnetización en la dirección z y se le aplica un pulso de $\frac{\pi}{2}$ la magnetización va a quedar en el plano $x - y$, como ya se dijo anteriormente, los espines van a comenzar a desfasarse. Si luego de un tiempo τ aplicamos un pulso de π y esperamos un tiempo igual τ vemos que aparece un eco de la señal inducida por el decaimiento libre. Este experimento muestra que la aparente irreversibilidad del decaimiento de la FID por inhomogeneidades de campo, es en realidad causado por una dinámica reversible. A continuación se muestra un esquema de la secuencia y un diagrama vectorial del comportamiento de los espines (Figura 4.3 y 4.4). El valor para el pulso de π fue de $6 \mu s$, y para el pulso de $\frac{\pi}{2}$ de $3.55 \mu s$. La secuencia utilizada con los ciclados de fase correspondientes fue la siguiente $[(\frac{\pi}{2})_{x,x,y,y,\bar{x},\bar{y},\bar{y},\bar{x}} - \tau - (\pi)_{x,\bar{x},y,\bar{y},\bar{x},x,\bar{y},y} - \tau - Adquisición]$. El tiempo entre pulsos fue variado entre $50 \mu s$ y $16 ms$. El tiempo de espera entre cada experimento (D_0) fue de $4 s$. En el apéndice A se detalla el programa empleado para realizar estas mediciones.

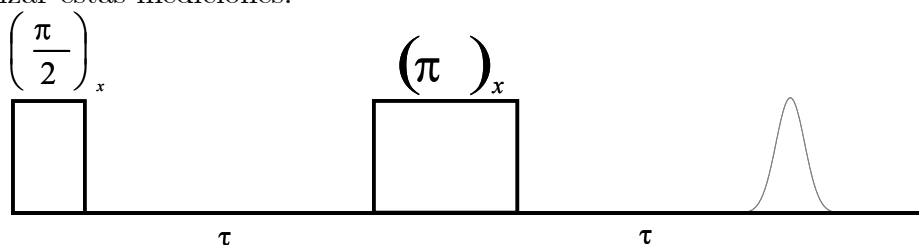


Fig. 4.3 *Secuencia de pulsos de Hahn*

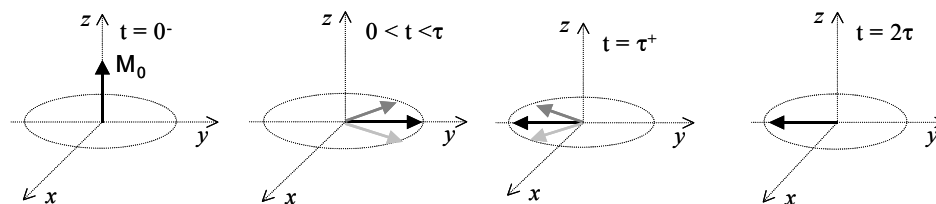


Fig. 4.4 Representación vectorial del comportamiento de los espines durante la secuencia de eco de Hahn

Como vimos en el espectro obtenido de realizar una FT a la FID, el polibutadieno muestra dos líneas de resonancia parcialmente resueltas. En este trabajo analizamos las líneas de los grupos metino y metileno (CH y CH₂) por separado.

Inicialmente se intentó ajustar los datos con una única exponencial (ec. 4.2) de acuerdo a las ecuaciones de Bloch fenomenológicas, sin embargo encontramos que sólo ajusta bien para tiempos cortos ($\tau \leq 5$ ms).

$$\frac{M(\tau)}{M(0)} = a \exp(-\tau/T_2) \quad (4.2)$$

Con los parámetros de ajuste obtenidos utilizando la ec. 4.2 y haciendo uso de la ecuación 3.3 obtenemos los valores de ancho de línea correspondientes. (ver figuras 4.5 - 4.8).

El experimento de Eco de Hahn se realizó para la muestra de polibutadieno sin curar.

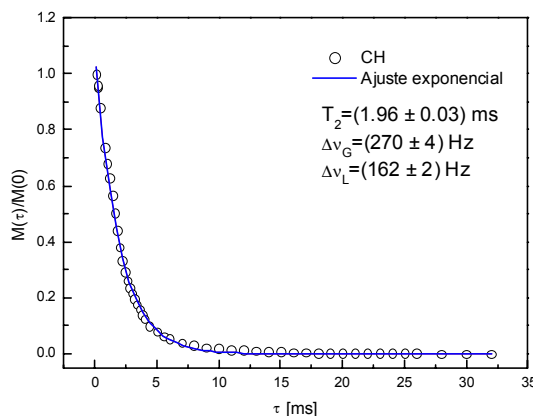


Fig.4.5 Resultados experimentales del experimento eco de Hahn y ajuste exponencial para el grupo metino.

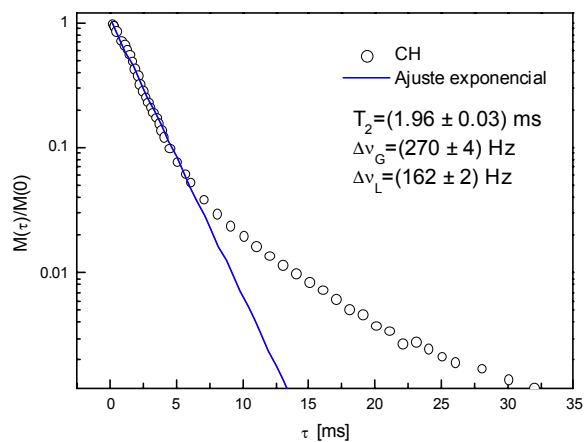


Fig.4.6 *Datos experimentales y ajuste en escala logarítmica. Puede verse que el ajuste sólo es bueno para tiempos cortos ($\tau \leq 5 \text{ ms}$)*

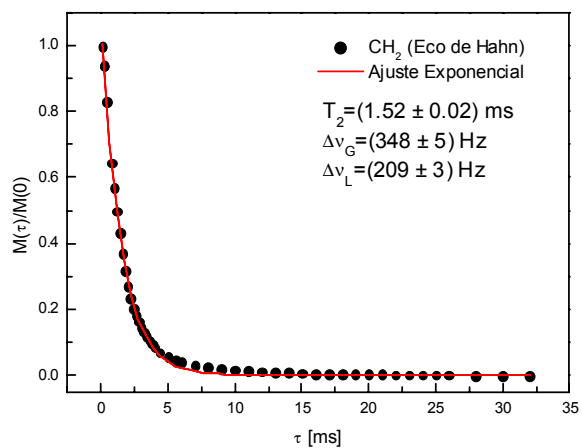


Fig.4.7 *Resultados experimentales del experimento eco de Hahn y ajuste exponencial para el grupo metileno.*

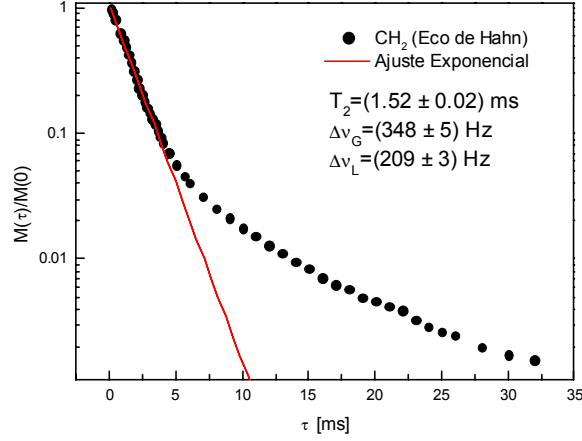


Fig.4.8 Datos experimentales y ajuste en escala logarítmica. Puede verse que el ajuste sólo es bueno para tiempos cortos ($\tau \leq 5$ ms)

Para obtener mejores resultados tuvimos en cuenta el modelo de Anderson-Weiss [11] y ajustamos los datos experimentales de acuerdo con la siguiente expresión que es una aproximación al modelo

$$M(\tau) = A \exp\left(-\frac{\tau}{T_2} - C\tau^2\right) + B \exp\left(-\frac{\tau}{T_2}\right) \quad (4.3)$$

Donde $C = \frac{1}{2}qM_2^{RL}$, $\frac{A}{A+B}$ es la fracción de cadenas entrecruzadas y $\frac{B}{A+B}$ es la fracción de cadenas pendientes y cadenas sueltas. T_2 es la constante temporal del decaimiento de la magnetización de las cadenas pendientes y las cadenas sueltas. El segundo momento residual del acople dipolar es $M_2^{\text{Res}} = qM_2^{RL}$, donde q es el parámetro de anisotropía y M_2^{RL} es el segundo momento de la interacción dipolar en la red rígida. Con lo cual tenemos que $C = \frac{1}{2}M_2^{\text{Res}}$.

En nuestro caso, tomamos el logaritmo de esta función y se la aplicamos a los valores experimentales a los que previamente habíamos tomado logaritmo para darle más peso en el ajuste a los puntos de tiempos largos.

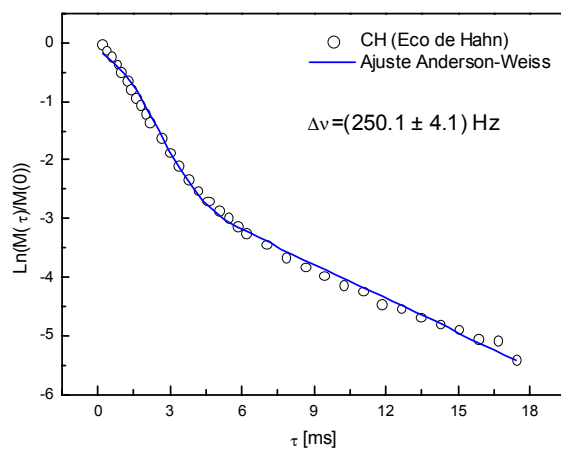


Fig. 4.12 Datos experimentales del grupo CH ajustados según el modelo de Anderson-Weiss.

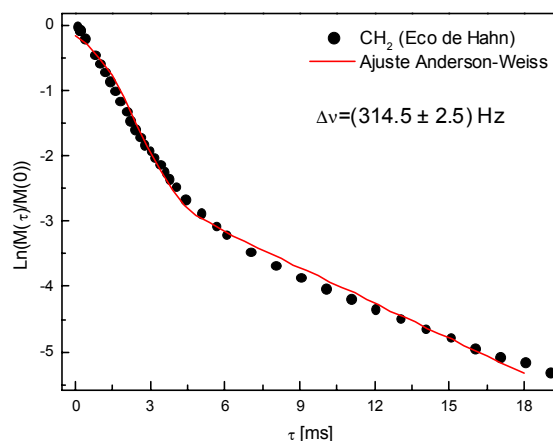


Fig. 4.13 Datos experimentales del grupo CH₂ ajustados según el modelo de Anderson-Weiss

Como se puede ver de los resultados obtenidos para las mediciones con eco de Hahn, los anchos de línea son menores que aquellos obtenidos directamente del espectro (Figura 3.5). Esto nos dice que la FID decae no solamente por la interacción dipolar residual sino también por inhomogeneidades de campo, anisotropías de corrimiento químico, etc.

4.2.2. Secuencia de Carr-Purcell-Meiboom-Gill

Como vimos en la sección anterior, para obtener una medición de T_2 utilizando la secuencia de Hahn, se deben hacer varias mediciones variando el tiempo entre pulsos τ . Este proceso es muy lento, ya que antes de poder hacer otra medición hay que esperar un tiempo del orden de varios T_1 , de manera que el sistema haya relajado completamente.

Carr y Purcell [12] desarrollaron un método por el cual se puede obtener el tiempo de relajación espín-espín con un único tren de pulsos, es decir en una sola medición.

Supongamos que al tiempo $t=0$ aplicamos un pulso de $(\frac{\pi}{2})_x$. Como ya sabemos este pulso voltea la magnetización al plano $+y$. Luego, a $t=\tau$ damos un pulso de $(\pi)_x$ tendremos un eco formado cuando $t=2\tau$ con la magnetización en el eje $-y$. Si aplicamos un pulso $(\pi)_x$ al tiempo $t=3\tau$, tendremos un nuevo eco en $t=4\tau$ con la magnetización en el eje y . De esta forma continuamos aplicando pulsos de $(\pi)_x$ cada $(2n+1)\tau$ y se formarán ecos cada $(2n+2)\tau$ con la magnetización en $-y$ para n pares y en y para n impares. Como las componentes de la magnetización en el plano $x-y$ decaen exponencialmente con constante temporal T_2 , de la misma forma va a decaer esta secuencia de ecos.

Pensemos ahora que pasaría si en realidad los pulsos no fueran exactamente de π o de $\frac{\pi}{2}$. Si esto ocurriera se observarían errores que se irían acumulando con el tiempo. Por ejemplo, que los pulsos de π no sean perfectos provoca que no refocalize toda la inhomogeneidad de campo estático y este error puede ser problemático. Meiboom y Gill se dieron cuenta de esto y realizaron algunos cambios en la secuencia de Carr-Purcell de manera de soslayar este problema. Lo que hicieron fue introducir un corrimiento de fase de $\frac{\pi}{2}$ entre el campo de radio frecuencia del primer pulso de $\frac{\pi}{2}$ y el de todos los demás pulsos de π . Es decir, si el primer pulso es $(\frac{\pi}{2})_x$ entonces todos los demás serán $(\pi)_y$. Todos los ecos se formarán en el eje y , y si hay error en el pulso de π , se puede ver que en este caso no se acumulará (Fig. 4.14). Otra forma de evitar la acumulación de errores debida a imperfecciones de los pulsos es aplicar alternadamente los pulso de π alrededor del eje y y $-y$.

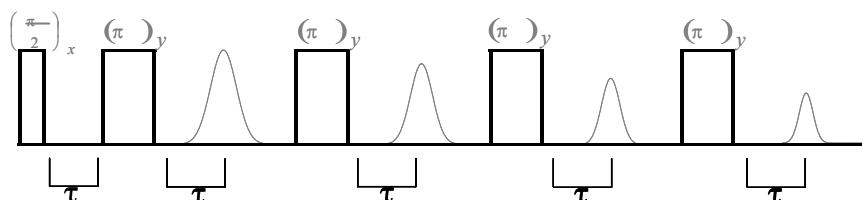


Fig. 4.14 *Secuencia de pulsos CPMG*

Nosotros realizamos un experimento algo diferente, el tiempo esperado para la adquisición fue aumentado incrementando n en la siguiente secuencia de pulsos $(\frac{\pi}{2}) - [\frac{\Delta\pi}{2} - \pi - \Delta\pi - \pi - \Delta\pi - \pi - \Delta\pi - \pi - \frac{\Delta\pi}{2}]_n - Adquisición$. La adquisición se comenzó en el máximo del último eco del tren de pulsos, para todos las diferentes esperas. Luego, se transformó Fourier a la FID y los datos obtenidos son los que procesamos. El tiempo de espera entre pulsos ($\Delta\pi$) fue de $50 \mu s$ y los valores para los pulsos de $\frac{\pi}{2}$ y π fueron de $3.55 \mu s$ y $5.9 \mu s$ respectivamente. El tiempo de espera entre experimentos fue de 4 s. El programa empleado para la detección de la señal se adjunta en el Apéndice A, en él se detallan los ciclados de fase adecuados para disminuir distorsiones debidas a imperfecciones de los pulsos.

Los datos fueron analizados de manera análoga a aquellos obtenidos mediante el eco de Hahn. En una primera aproximación se ajustaron los resultados experimentales con una única exponencial y encontramos que ocurre como para el eco de Hahn que sólo constituye un buen ajuste para tiempos cortos $\tau \leq 5$ ms (ver figuras). El experimento de CPMG se realizó para la muestra de polibutadieno sin curar.

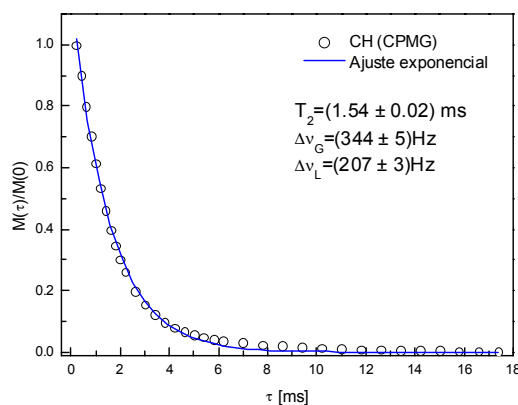


Fig.4.15 Resultados experimentales del experimento de CPMG y ajuste exponencial para el grupo metino.

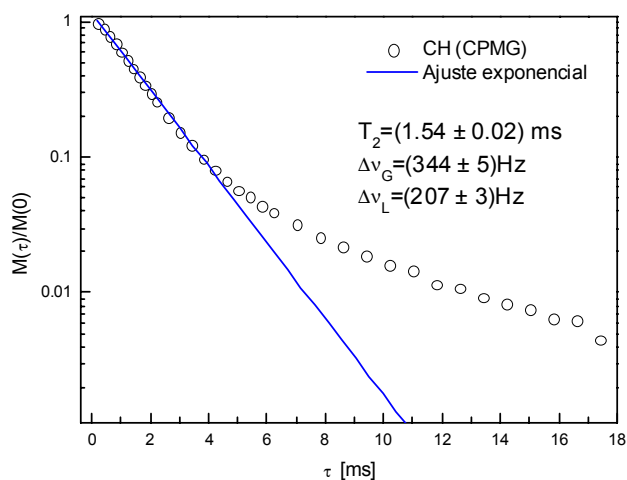


Fig.4.16 *Datos experimentales y ajuste en escala logarítmica. Puede verse que el ajuste sólo es bueno para tiempos cortos ($\tau \leq 5 \text{ ms}$)*

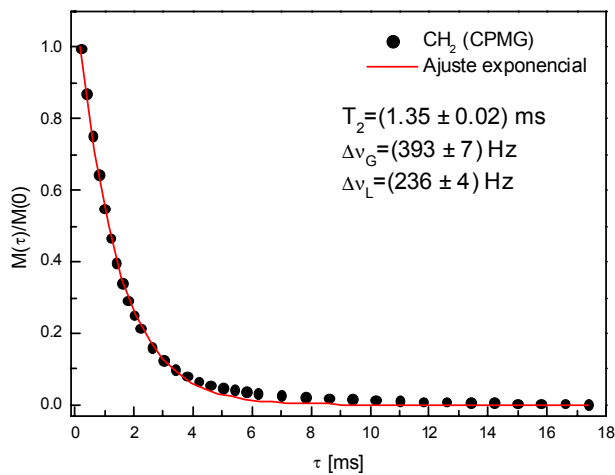


Fig.4.17 *Resultados experimentales del experimento de CPMG y ajuste exponencial para el grupo metileno.*

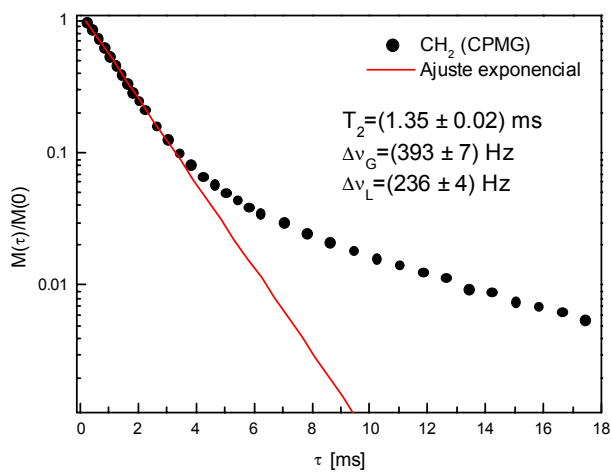


Fig.4.18 *Datos experimentales y ajuste en escala logarítmica. Puede verse que el ajuste sólo es bueno para tiempos cortos ($\tau \leq 5$ ms).*

En las figuras 4.19 y 4.20 se muestran los ajustes por cuadrados mínimos no lineales, utilizando el modelo de Anderson-Weiss.

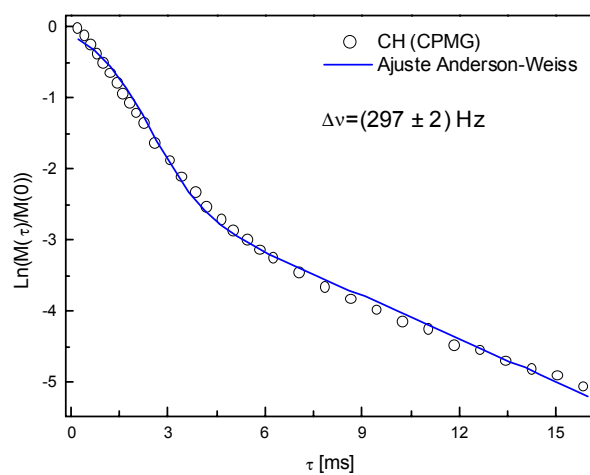


Fig. 4.19 *Datos experimentales del grupo CH ajustados según el modelo de Anderson-Weiss.*

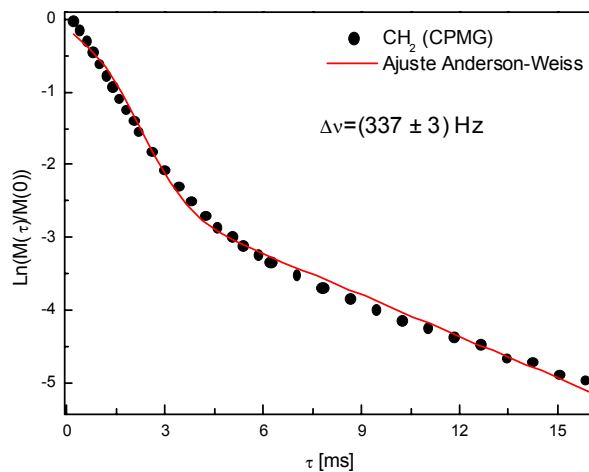


Fig. 4.20 Datos experimentales del grupo CH_2 ajustados según el modelo de Anderson-Weiss.

Se puede ver, si se comparan los resultados del eco de Hahn con los de CPMG (Tabla 4.1) que hay un ensanchamiento de las líneas, principalmente aquella correspondiente al grupo metino. Este efecto se debe a que con la secuencia de CPMG se suprimen los efectos de segunda promediación, tema que será tratado en capítulos posteriores.

	Hahn		CPMG	
	CH	CH_2	CH	CH_2
$\Delta\nu$ [Hz]	250 ± 4	314 ± 2	297 ± 2	337 ± 3

A continuación mostramos un gráfico comparativo entre las dos secuencias. Puede verse fácilmente la diferencia existente entre las curvas de decaimiento del grupo metino para cada una de las secuencias utilizadas, mientras que para el grupo metileno la diferencia no es tan importante.

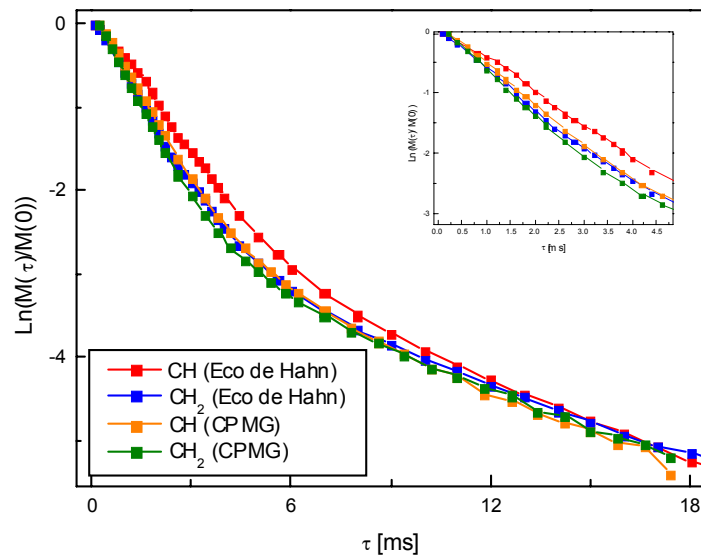


Fig. 4.22 Comparación entre los resultados obtenidos para las secuencias de Hahn y CPMG. Puede verse la diferencia en la curva de decaimiento del grupo metino para las dos secuencias aplicadas.

Capítulo 5

COHERENCIAS CUÁNTICAS MÚLTIPLES

En este capítulo vamos a tratar de entender el significado de las coherencias cuánticas múltiples (MQ). La primera evidencia experimental del fenómeno de MQ fue hecha a finales de 1950. Sin embargo, hasta mediados de 1970 el dominio temporal de los espectros de MQ no fueron investigados debido a que la teoría de hamiltonianos promedios no había sido lo suficientemente desarrollada. Un análisis detallado fue realizado a mediados de 1982 [13]. Los primeros experimentos de MQ de estado sólido fueron realizados en el grupo de A. Pines a mediados de 1980 [14],[21].

Además vamos a hablar acerca de los operadores producto y su aplicación a algunas secuencias de pulsos típicas.

5.1. Definiciones básicas

La definición de coherencia está basada en el desarrollo de la función de onda temporal $|\Psi(t)\rangle$ del sistema en términos de una base estacionaria $|i\rangle$

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{i=1}^n c_i(t) |i\rangle \quad (6.1)$$

con coeficientes $c_i(t)$ dependientes del tiempo y n la dimensión del espacio de Hilbert [15]. Una coherencia entre el estado $|r\rangle$ y $|s\rangle$ existe cuando el promedio sobre el ensamble del producto de los coeficientes

$$\rho_{rs}(t) = c_r(t)c_s^*(t) \quad (6.2)$$

no se anula [6]. Los elementos $\rho_{rs}(t)$ definidos por la ecuación (6.2) forman la matriz densidad. Debe notarse que un estado coherente no es un autoestado del operador hamiltoniano y es dependiente del tiempo.

La interacción Zeeman produce un desdoblamiento de los niveles de energía de acuerdo a la dirección de campo y la diferencia entre números cuánticos magnéticos

$$\Delta m_{rs} = m_r - m_s \quad (6.3)$$

define el orden de la coherencia. En general, un elemento de matriz ρ_{rs} representa una coherencia de orden p ($p = m_r - m_s$).

Un caso especial de coherencia es la coherencia cuántica simple (SQ), o coherencia de orden uno ($\Delta m_{rs} = \pm 1$), que corresponde a un observable de la magnetización transversal. Tal coherencia corresponde a una señal de RMN inducida en la bobina de detección que puede ser directamente observada. Esto puede verse representado por las transiciones entre dos niveles de energía $|\uparrow\rangle$ y $|\downarrow\rangle$ para un espín aislado $I = \frac{1}{2}$.

Consideremos ahora un par de espines, con cuatro niveles de energía Zeeman correspondientes a los cuatro estados posibles, que denotaremos $|\uparrow\uparrow\rangle$, $|\downarrow\downarrow\rangle$, $|\uparrow\downarrow\rangle$ y $|\downarrow\uparrow\rangle$. En el caso de espines homonucleares los niveles de energía correspondientes a $|\uparrow\downarrow\rangle$ y $|\downarrow\uparrow\rangle$ están degenerados y se tienen tres niveles de energía igualmente espaciados (Fig.6.1). Entonces, el espectro de RMN para las transiciones SQ permitidas va a ser una sola línea de resonancia. Este sería el resultado si no se tuviera en cuenta el acople entre ellos. Si consideramos ahora la interacción dipolar, vemos que ésta desdobra los niveles de energía, El Hamiltoniano dipolar describe ese desdoblamiento. Este desdoblamiento es tal, que ahora las dos transiciones SQ permitidas tienen diferentes frecuencias. Por lo tanto se ve un desdoblamiento de la línea en que depende de la magnitud del acople. La coherencia entre los estados $|\uparrow\uparrow\rangle$ y $|\downarrow\downarrow\rangle$, llamadas coherencias cuánticas dobles (DQ), y entre $|\uparrow\downarrow\rangle$ y $|\downarrow\uparrow\rangle$, llamadas coherencia cuánticas de orden cero (ZQ), está ‘prohibida’, esto es, no puede ser detectada directamente. Cuando estas consideraciones se extienden a sistemas de más de dos espines se habla de coherencias cuánticas múltiples (MQ).

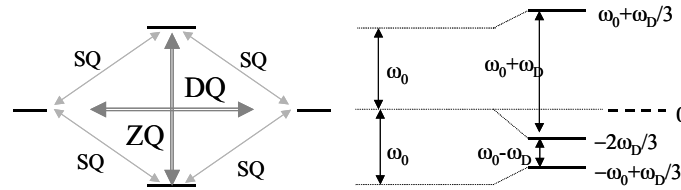


Fig.5.1 Niveles de energía para un sistema de dos espines equivalentes. a) Niveles de energía Zeeman para los estados $|\uparrow\uparrow\rangle$, $|\downarrow\downarrow\rangle$, $|\uparrow\downarrow\rangle$ y $|\downarrow\uparrow\rangle$. se muestra la transición de coherencia simple permitida (SQ), la transición prohibida de coherencia cero (ZQ) y la coherencia doble (DQ). b) Diagrama de niveles de energía del par de espines incluyendo el efecto del acople dipolar.

5.1.1. Esquema del experimento de Coherencias Múltiples

El esquema básico para la detección de MQ se ilustra en la figura 6.2. La primera parte, llamada período de excitación está diseñada para excitar coherencias cuánticas múltiples mediante el diseño apropiado de los pulsos de radio frecuencia. La correcta elección de la secuencia de pulsos a emplear depende del sistema a estudiar. En la segunda parte, el período de evolución, las MQ evolucionan durante un tiempo t_1 bajo la influencia de los campos locales del sistema y del campo estático externo H_0 . Como las MQ no pueden observarse directamente, éstas tienen que ser convertidas en modos ZQ en el período de reconversión. Luego de esto, aún siguen estando paralelas al campo H_0 y no pueden verse en la magnetización. Para hacerlas visibles debe agregarse un pulso de detección a la secuencia, luego del cual pueden adquirirse durante un tiempo t_2 en el período de detección.

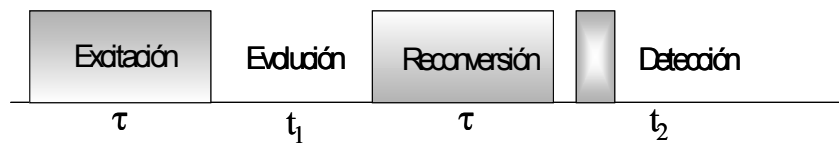


Fig.5.2 Esquema básico de un experimento de MQ

5.2. Formalismo de operadores producto

Como la palabra 'operador' lo indica, los operadores producto tiene una naturaleza mecánico-cuántica; sin embargo, pueden ser utilizados sin tener

conocimientos de mecánica cuántica. Todo lo que se debe aprender son un par de reglas [16]. La belleza de los operadores producto es que mantienen la imagen geométrica y el sentimiento intuitivo del modelo vectorial ofreciendo un análisis exacto (bajo condiciones de acople débil) del comportamiento de los experimentos de RMN.

5.2.1. Operadores producto para un espín

En mecánica cuántica los operadores representan cantidades observables. Para un núcleo aislado con espín $I = \frac{1}{2}$, las tres componentes del momento angular de espín en un sistema de referencia de ejes cartesianos (x, y, z) están representados por los operadores I_x, I_y, I_z . Así para un sistema de espines sin acoplamiento los operadores cartesianos base son

$$I_x, I_y, I_z, \frac{E}{2} \quad (5.1)$$

donde E es la identidad. Estos operadores admiten la representación vectorial mostrada en la figura (Fig.6.3)

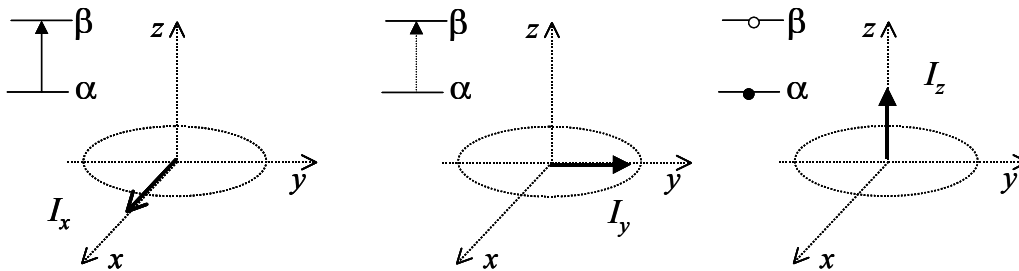


Fig.5.3 Representación vectorial de los operadores producto I_x, I_y e I_z para un espín $\frac{1}{2}$. I_x e I_y representan transiciones. I_z representa poblaciones.

El valor propio del operador I_z nos da la componente z de la magnetización de equilibrio y nos permite obtener, cuando se promedia sobre todo el volumen de la muestra, la diferencia de población de los dos estados posibles; este es el motivo por el cual a este operador se le llama polarización.

Es importante distinguir los dos conceptos que se conocen con los términos de poblaciones y coherencias para entender la descripción mediante operadores producto de los experimentos de RMN. En contraste con las poblaciones, que son la ocupación de estados o distribución de espines entre los diferentes niveles de energía, las coherencias describen las transiciones entre estos niveles.

Para un sistema de un sólo espín $\frac{1}{2}$ la matriz que representa al operador

I_z viene dada por:

$$I_z = \begin{bmatrix} \langle \alpha | I_z | \alpha \rangle & \langle \alpha | I_z | \beta \rangle \\ \langle \beta | I_z | \alpha \rangle & \langle \beta | I_z | \beta \rangle \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (5.2)$$

Para las otras componentes tenemos

$$I_x = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (5.3)$$

$$I_y = \frac{i}{2} \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (5.4)$$

Puesto que el efecto de los pulsos de radiofrecuencia (rf) sobre una muestra en equilibrio consiste en la modificación de la componente z de la magnetización y la aparición de componentes en el plano $x - y$, es útil representar las transformaciones de la magnetización bajo los pulsos de rf como rotaciones de los operadores producto. Estas rotaciones se indican con una flecha sobre las que el pulso se representa por el producto $\mathcal{H}t$ o bien, se indica el ángulo de volteo y sobre que eje se produce la rotación.

Rotaciones con pulsos de $\frac{\pi}{2}$

$$I_x \xrightarrow{\frac{\pi}{2}_x} I_x$$

$$I_y \xrightarrow{\frac{\pi}{2}_x} I_z$$

$$I_z \xrightarrow{\frac{\pi}{2}_x} -I_y$$

$$I_x \xrightarrow{\frac{\pi}{2}_y} -I_z$$

$$I_y \xrightarrow{\frac{\pi}{2}_y} I_y$$

$$I_z \xrightarrow{\frac{\pi}{2}_y} I_x$$

Rotaciones con pulsos de ángulo β alrededor del eje x

$$I_x \xrightarrow{\beta_x} I_x$$

$$I_y \xrightarrow{\beta_x} I_y \cos(\beta) + I_z \sin(\beta)$$

$$I_z \xrightarrow{\beta_x} I_z \cos(\beta) - I_y \sin(\beta)$$

$$I_x \xrightarrow{\beta_{-x}} I_x$$

$$I_y \xrightarrow{\beta_{-x}} I_y \cos(\beta) - I_z \sin(\beta)$$

$$I_z \xrightarrow{\beta_{-x}} I_z \cos(\beta) + I_y \sin(\beta)$$

Rotaciones con pulsos de ángulo β alrededor del eje y

$$\begin{aligned}
I_x &\xrightarrow{\beta_y} I_x \cos(\beta) - I_z \sin(\beta) \\
I_y &\xrightarrow{\beta_y} I_y \\
I_z &\xrightarrow{\beta_y} I_z \cos(\beta) + I_x \sin(\beta) \\
I_x &\xrightarrow{\beta_{-y}} I_x \cos(\beta) + I_z \sin(\beta) \\
I_y &\xrightarrow{\beta_{-y}} I_y \\
I_z &\xrightarrow{\beta_{-y}} I_z \cos(\beta) - I_x \sin(\beta)
\end{aligned}$$

Precesión libre

$$\begin{aligned}
I_x &\xrightarrow{\Omega t} I_x \cos(\Omega t) - I_y \sin(\Omega t) \\
I_y &\xrightarrow{\Omega t} I_y \cos(\Omega t) + I_x \sin(\Omega t) \\
I_z &\xrightarrow{\Omega t} I_z \\
-I_x &\xrightarrow{\Omega t} -I_x \cos(\Omega t) - I_y \sin(\Omega t) \\
-I_y &\xrightarrow{\Omega t} -I_y \cos(\Omega t) + I_x \sin(\Omega t) \\
-I_z &\xrightarrow{\Omega t} -I_z
\end{aligned}$$

5.2.2. Operadores producto para un sistema de dos espines

Hasta ahora hemos considerado el caso particular de un sistema con un sólo espín, en esta sección aplicaremos el formalismo del operador producto a un sistema de dos espines.

El estudio de un sistema de 2 espines supone ciertos cambios importantes, por un lado se aumenta el tamaño de la base de operadores cartesianos (ahora son 16 operadores producto) y por otro se debe aumentar la dimensión de las matrices y los vectores que describen el sistema.

Vamos a considerar dos espines I y S . Los 16 operadores producto que forman la base para un sistema de 2 espines son

$$\begin{aligned}
&\frac{E}{2}, I_x, I_y, I_z, S_x, S_y, S_z \\
&2I_x S_x, 2I_x S_y, 2I_x S_z, 2I_y S_x, 2I_y S_y, 2I_y S_z, 2I_z S_x, 2I_z S_y, 2I_z S_z
\end{aligned} \tag{5.5}$$

De todos ellos tan sólo I_x, I_y, S_z, S_y , son los que se observan en un experimento de RMN.

Como vimos en la sección anterior, para un solo espín los operadores vienen representados por matrices de tamaño 2×2 y los estados se representan mediante vectores 2×1 . Así, para dos espines, se emplean matrices de tamaño 4×4 y vectores 4×1 .

El producto directo de dos matrices 2×2 se expresa como

$$\begin{aligned}
 A \otimes B &= \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{bmatrix} \\
 &= \begin{bmatrix} a_{11}B & a_{12}B \\ a_{21}B & a_{22}B \end{bmatrix} \\
 &= \begin{bmatrix} a_{11} \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{bmatrix} & a_{12} \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{bmatrix} \\ a_{21} \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{bmatrix} & a_{22} \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{bmatrix} \end{bmatrix} \\
 &= \begin{bmatrix} a_{11}b_{11} & a_{11}b_{12} & a_{12}b_{11} & a_{12}b_{12} \\ a_{11}b_{21} & a_{11}b_{22} & a_{12}b_{21} & a_{12}b_{22} \\ a_{21}b_{11} & a_{21}b_{12} & a_{22}b_{11} & a_{22}b_{12} \\ a_{21}b_{21} & a_{21}b_{22} & a_{22}b_{21} & a_{22}b_{22} \end{bmatrix}
 \end{aligned} \tag{5.6}$$

El modo de obtener los operadores para el nuevo espacio vectorial consiste en aplicar las siguientes ecuaciones

$$I_k^{2espines} = I_k^{1espín} \otimes E \tag{5.7}$$

$$S_k^{2espines} = E \otimes S_k^{1espín} \tag{5.8}$$

el subíndice k en las ecuaciones anteriores se refiere genéricamente a las coordenadas x, y, z . De este modo se tiene

$$\begin{aligned}
 I_z^{2espines} &= I_z^{1espín} \otimes E \\
 &= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \\
 &= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}
 \end{aligned} \tag{5.9}$$

Y análogamente para el espín S

$$S_z^{2espines} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \tag{5.10}$$

Como en el caso de un sólo espín, I_z , S_z es el operador que describe en el equilibrio cuál es la distribución de poblaciones en los estados del sistema, ahora $|++\rangle, |+-\rangle, |-+\rangle, |--\rangle$

Los elementos de estas matrices 4×4 están relacionados con los estados de espín del sistema, así por ejemplo, para I_z , donde ahora $I_z = I_z^{2espines}$ y $S_z = S_z^{2espines}$

$$I_z = \frac{1}{2} \begin{array}{c} \begin{array}{cccc} |++\rangle & |+-\rangle & |-+\rangle & |--\rangle \end{array} \\ \left[\begin{array}{cccc} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{array} \right] \begin{array}{l} \langle ++| \\ \langle +-| \\ \langle -+| \\ \langle --| \end{array} \end{array} \quad (5.11)$$

Los únicos elementos no nulos son los de la diagonal principal de la matriz, estos elementos están relacionados con la distribución de poblaciones en el equilibrio. Los restantes elementos de matriz están relacionados con transiciones entre estados con $\Delta m = \pm 1$ (SQ), con $\Delta m = \pm 2$ (DQ), o bien con $\Delta m = 0$ (ZQ).

Los operadores I_x, I_y, S_x y S_y , se obtienen aplicando rotaciones de $\frac{\pi}{2}$ de fase adecuada sobre I_z y S_z , así se tiene que

$$\begin{aligned} I_z &\xrightarrow{\pi I_x} I_y \\ S_z &\xrightarrow{\pi S_x} S_y \\ I_z &\xrightarrow{\pi I_y} I_x \\ S_z &\xrightarrow{\pi S_y} S_x \end{aligned}$$

La representación matricial de estos operadores en la base donde I_z es diagonal poseen nulos todos los elementos de la diagonal principal. Por ejemplo

$$\begin{aligned} I_x^{2espines} &= I_x^{1espín} \otimes E & (5.12) \\ &= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \\ &= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

Los elementos no nulos de la matriz $I_x^{2espines}$ corresponden a transiciones $|++\rangle \rightarrow |-+\rangle, |+-\rangle \rightarrow |--\rangle, |-+\rangle \rightarrow |++\rangle, |--\rangle \rightarrow |+-\rangle$; en los primeros dos casos $\Delta m = +1$ y en los últimos dos $\Delta m = -1$.

Nos quedan definir todavía los operadores

$$2I_xS_x, 2I_xS_y, 2I_xS_z, 2I_yS_x, 2I_yS_y, 2I_yS_z, 2I_zS_x, 2I_zS_y, 2I_zS_z.$$

La definición matricial de $2I_zS_z$ es muy sencilla aplicando el producto directo de las matrices I_z y S_z

$$\begin{aligned} 2I_zS_z &= 2\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \otimes \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \\ &= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (5.13)$$

Con esto podemos obtener los operadores restantes aplicando pulsos de π de fase adecuada. En el Apéndice B se muestra la obtención de estos operadores, además de las reglas para analizar la evolución temporal de los mismos bajo interacciones dipolares y de corrimiento químico. También se mostrará un ejemplo de la aplicación de este formalismo a la secuencia de eco de Hahn.

5.3. Secuencia utilizada

En esta sección estudiaremos la respuesta del sistema de espines a la siguiente secuencia $[(\frac{\pi}{2})_{x,y,\bar{x},\bar{y}} - \frac{\tau}{2} - (\pi)_{y,\bar{x},\bar{y},x} - \frac{\tau}{2} - (\frac{\pi}{2})_{x,y,\bar{x},\bar{y}} - t_1 - (\frac{\pi}{2})_y - \frac{\tau}{2} - (\pi)_{\bar{x}} - \frac{\tau}{2} - (\frac{\pi}{2})_y - \tau_f - (\frac{\pi}{2})_x] - \text{Adquisición}$, que se muestra en la figura 5.4. Esta secuencia genera coherencias pares de orden dos. Vamos a aplicar el formalismo de operadores producto a esta secuencia para ver que es lo que se obtiene al final de la misma.

Concentrémosnos en el espín I , el espín S se comportará de manera análoga. Al aplicarle la secuencia de pulsos al espín I obtenemos

$$I_z \xrightarrow{(\frac{\pi}{2})_x} \xrightarrow{\Omega_I \frac{\tau}{2}} \xrightarrow{\frac{\tau}{2} \pi h_{IS}} \xrightarrow{(\pi)_y} \xrightarrow{\Omega_I \frac{\tau}{2}} \xrightarrow{\frac{\tau}{2} \pi h_{IS}} \xrightarrow{(\frac{\pi}{2})_{-x}} -2I_xS_y \sin(\pi h_{IS}\tau)$$

y para el final de la secuencia se obtiene

$$-2I_yS_x \sin(\pi h_{IS}\tau) - 2I_xS_y \sin(\pi h_{IS}\tau)$$

donde h_{IS} es el acople dipolar entre los espines I y S . Nos hemos quedado sólo con los términos que contienen las coherencias dobles deseadas que son seleccionadas con el ciclado de fase.

Luego, con el último pulso de $\frac{\pi}{2}$ ambas coherencias se vuelven observables y pueden ser detectadas.

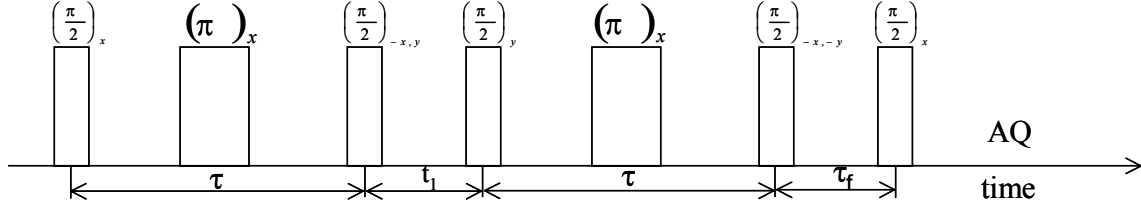


Fig.5.4 *Secuencia empleada para generar coherencias cuánticas de orden dos.*

Analicemos también la respuesta del sistema de espines a esta secuencia mediante el operador densidad [17].

Los propagadores que describen el efecto de los pulsos $(\frac{\pi}{2})_x$ y $(\frac{\pi}{2})_y$ están dados por

$$P_x = \exp(i\frac{\pi}{2}I_x) \quad (5.14)$$

$$P_y = \exp(i\frac{\pi}{2}I_y) \quad (5.15)$$

respectivamente. El propagador correspondiente a la evolución libre en los períodos de excitación y reconversión es

$$E = \exp(i\mathcal{H}_d^{(0)}\tau) \quad (5.16)$$

donde $\mathcal{H}_d^{(0)}$ es el Hamiltoniano dipolar secular

$$\mathcal{H}_d^{(0)} = \sum_{i \neq j} d_{ij} (3I_{iz}I_{jz} - \vec{I}_i \cdot \vec{I}_j) \quad (5.17)$$

donde d_{ij} es la constante de acople dipolar de los espines i y j . Al final de los períodos de excitación y reconversión, para tiempos de evolución cortos $t_1 \rightarrow 0$ el operador densidad del sistema puede escribirse como

$$\rho(2\tau) = P_y^{-1}EP_yP_x^{-1}EP_x\rho(0) \quad (5.18)$$

donde $\rho(0)$ es el operador densidad a $t=0$.

Recordemos que

$$\begin{aligned} \exp(i\alpha I_x)I_x \exp(-i\alpha I_x) &= I_x \\ \exp(i\alpha I_x)I_y \exp(-i\alpha I_x) &= I_y \cos(\alpha) - I_z \sin(\alpha) \\ \exp(i\alpha I_x)I_z \exp(-i\alpha I_x) &= I_z \cos(\alpha) + I_y \sin(\alpha) \end{aligned} \quad (5.19)$$

Teniendo en cuenta esto podemos ahora calcular $P_x^{-1}EP_x$ y $P_y^{-1}EP_y$

$$P_x^{-1}EP_x = \exp(-iP_x^{-1}\mathcal{H}_d^{(0)}P_x\tau) \quad (5.20)$$

Calculemos entonces $P_x^{-1}\mathcal{H}_d^{(0)}P_x$

$$\begin{aligned} P_x^{-1}\mathcal{H}_d^{(0)}P_x &= \sum_{i \neq j} -I_{iz}I_{jz} + \frac{1}{2}(I_{ix}I_{jx} + I_{iy}I_{jy}) + \frac{3}{2}(I_{iy}I_{jy} - I_{ix}I_{jx}) \\ &= -\frac{1}{2}\mathcal{H}_d^{(0)} - \mathcal{H}_{DQ} \end{aligned} \quad (5.21)$$

Recordando que el Hamiltoniano de coherencias dobles viene dado por

$$\mathcal{H}_{DQ} = \frac{3}{4} \sum_{i \neq j} d_{ij}(I_{i+}I_{j+} + I_{i-}I_{j-}) = \frac{3}{2} \sum_{i \neq j} d_{ij}(I_{ix}I_{jx} + I_{iy}I_{jy}) \quad (5.22)$$

Análogamente

$$P_y^{-1}\mathcal{H}_d^{(0)}P_y = -\frac{1}{2}\mathcal{H}_d^{(0)} + \mathcal{H}_{DQ} \quad (5.23)$$

Entonces

$$P_x^{-1}EP_x = \exp \left\{ -i \left(-\frac{1}{2}\mathcal{H}_d^{(0)} - \mathcal{H}_{DQ} \right) \tau \right\} \quad (5.24)$$

$$P_y^{-1}EP_y = \exp \left\{ -i \left(-\frac{1}{2}\mathcal{H}_d^{(0)} + \mathcal{H}_{DQ} \right) \tau \right\} \quad (5.25)$$

En el límite de tiempo de excitación corto, esto significa $\|\mathcal{H}_d^{(0)}\| \tau \ll 1$, donde $\|\mathcal{H}_d^{(0)}\|$ es la fuerza de las interacciones dipolares, podemos hacer un desarrollo de las exponenciales en las ecuaciones anteriores y obtener, para el final del período de excitación la siguiente expresión para el operador densidad

$$\rho_{exc}(\tau) \approx \left\{ \hat{I} - i \left[-\frac{1}{2}\mathcal{H}_d^{(0)} - \mathcal{H}_{DQ} \right] \tau - \frac{1}{2} \left[-\frac{1}{2}\mathcal{H}_d^{(0)} - \mathcal{H}_{DQ} \right]^2 \tau^2 + \dots \right\} \rho(0) \quad (5.26)$$

donde \hat{I} es el operador unitario. Las coherencias dobles presentes al final del período de excitación pueden obtenerse del operador densidad total $\rho_{exc}(\tau)$ teniendo en cuenta que $\rho_{exc}(0) \propto I_z$. Finalmente se obtiene

$$\rho_{DQ}(\tau) \propto \left\{ i\mathcal{H}_{DQ}\tau - \frac{1}{2}[\mathcal{H}_{DQ}^2 + \frac{1}{2}\mathcal{H}_d^{(0)}\mathcal{H}_{DQ}]\tau^2 + \dots \right\} I_z \quad (5.27)$$

Al final del período de reconversión el operador densidad final codificado por las coherencias dobles excitadas en el primer período está descrito por

$$\begin{aligned} \rho_{DQ}(\tau) &\propto \left\{ \hat{I} - i \left[-\frac{1}{2}\mathcal{H}_d^{(0)} + \mathcal{H}_{DQ} \right] \tau - \frac{1}{2} \left[-\frac{1}{2}\mathcal{H}_d^{(0)} + \mathcal{H}_{DQ} \right]^2 \tau^2 + \dots \right\} \\ &\times \left\{ i\mathcal{H}_{DQ}\tau - \frac{1}{2}[\mathcal{H}_{DQ}^2 + \frac{1}{2}\mathcal{H}_d^{(0)}\mathcal{H}_{DQ}]\tau^2 + \dots \right\} I_z \end{aligned} \quad (5.28)$$

Ahora, teniendo en cuenta que $[\mathcal{H}_d^{(0)}, I_z]=0$ y $\exp\{-i\frac{\pi}{2}I_z\}\mathcal{H}_{DQ} = -\mathcal{H}_{DQ}$, vemos que para τ cortos, la señal de DQ normalizada viene dada por

$$S_{DQ}(2\tau) \approx -\frac{1}{2} \frac{Tr\{[\mathcal{H}_{DQ}, I_z]^2\}}{Tr\{I_z^2\}} \tau^2 \quad (5.29)$$

Para el caso general de un sistema de multiespín dipolar la curva de buildup (señal de las coherencias dobles) de las DQ puede aproximarse a τ cortos por el término proporcional a τ^2 de la forma

$$S_{DQ}(2\tau) \approx -\frac{1}{2} M_2^{DQ} \tau^2 \quad (5.30)$$

donde

$$M_2^{DQ} = \frac{Tr\{[\mathcal{H}_{DQ}, I_z]^2\}}{Tr\{I_z^2\}} \quad (5.31)$$

La naturaleza de pares de espines del Hamiltoniano de acople dipolar y la edición de estos pares por los filtros de las DQ llevan al hecho de que $M_2^{DQ} = M_2$. Donde M_2 es el segundo momento de van Vleck. Por lo tanto, el coeficiente dipolar (Acople dipolar residual) que acompaña al término τ^2 en las mediciones obtenidas por experimentos estáticos de filtrado de DQ es igual a la mitad del segundo momento de van Vleck residual.

Como no es posible obtener una expresión analítica exacta para las curvas de buildup, se las describe de la siguiente manera

$$S_{DQ}(2\tau) \propto \left\{ 1 - \exp\left[\frac{1}{2} M_2 \tau^2\right] \right\} \exp\left[-\frac{2\tau}{T_2^*}\right] \quad (5.32)$$

Expandiendo ahora la primera exponencial de la ecuación anterior obtenemos

$$S_{DQ}(2\tau) \propto \left\{ \frac{1}{2} M_2 \tau^2 - \frac{1}{4!} M_4 \tau^4 + \dots \right\} \exp\left[-\frac{2\tau}{T_2^*}\right] \quad (5.33)$$

Donde en nuestro caso, nos quedamos sólo con el primer término, entonces

$$S_{DQ}(2\tau) \propto \left[\frac{1}{2} M_2 \tau^2\right] \exp\left[-\frac{2\tau}{T_2^*}\right] \quad (5.34)$$

Y con esta función vamos a ajustar los resultados obtenidos.

Recordemos que el segundo momento dipolar M_2 está relacionado con el ancho de línea de la siguiente forma

$$M_2 = 2\pi(\Delta\nu)^2 \quad (5.35)$$

Los cálculos que se siguieron en los párrafos anteriores fueron realizadas para una secuencia igual a la que utilizamos en nuestros experimentos, pero sin

los pulsos de π . Sin embargo, la única modificación que ésto produce es que podemos cambiar el T_2^* por T_2 . Además hay una refocalización del corrimiento químico. En la figura 5.5 se puede ver la gran diferencia que ocasiona la existencia o no de los pulsos de π para el sistema estudiado.

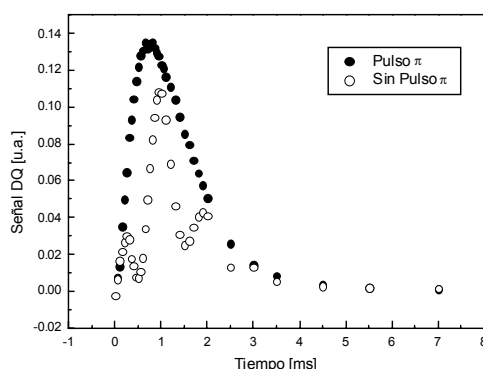


Fig.5.5 Comparación entre las secuencias para coherencias dobles. Se ve claramente la refocalización del corrimiento químico para la secuencia con los pulsos de π .

Si analizamos la señal para las coherencias dobles obtenida a partir de la secuencia sin pulsos de π (Figura 5.5) se puede ver que la frecuencia de la oscilación es de 1 kHz, lo que se corresponde con el corrimiento químico existente en nuestra muestra. Claramente se observa que al introducir los pulsos de π en la secuencia el efecto de corrimiento químico es eliminado.

Las señales obtenidas para las coherencias dobles fueron normalizadas a la integral de la transformada de fourier de la FID

Se aplicó esta secuencia a una serie de polibutadienos con distintos tiempos de vulcanización. De los ajustes realizados se puede ver que los acoples dipolares residuales tienen una diferencia de un 10% o menor, entre los distintos grupos funcionales para todas las muestras analizadas.

Los ajuste fueron realizados para $\tau < 0,8$ ms, ya que como se dijo, la expresión de ajuste es buena para tiempos cortos.

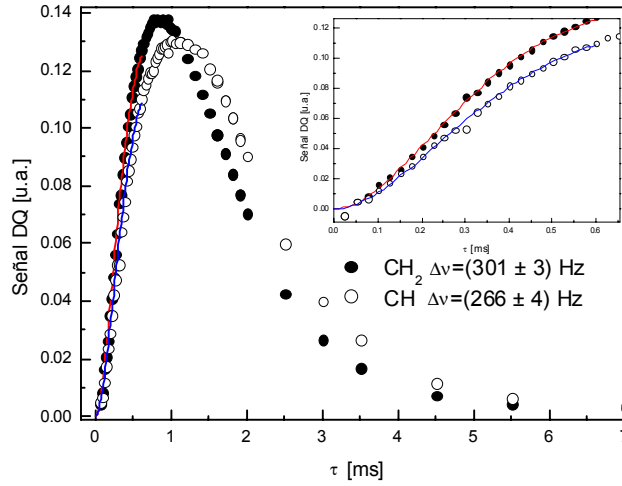


Fig.5.6 *Datos de coherencias dobles para la muestra de polibutadieno sin curar*

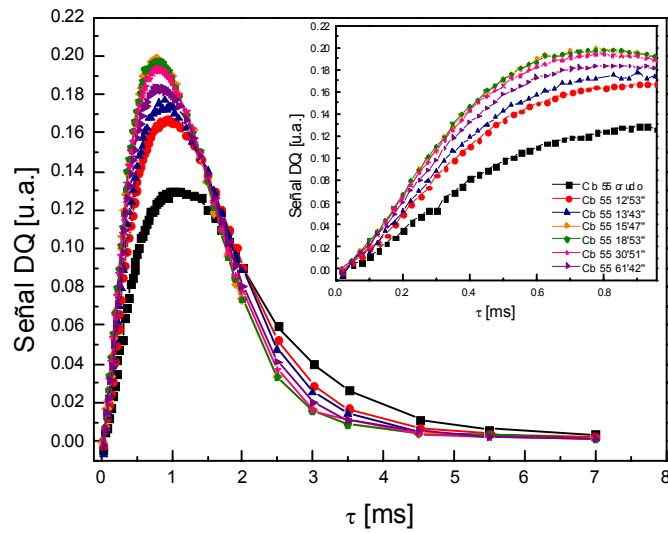


Fig.5.7 *Comparación de las curvas de coherencias dobles del grupo metino para distintos tiempo de curado*

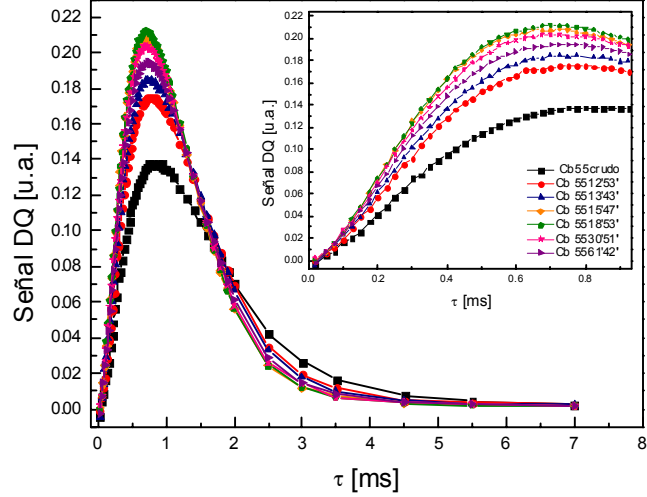


Fig.5.8 *Comparación de las curvas de coherencias dobles del grupo metileno para distintos tiempo de curado*

Luego, graficamos los valores obtenidos para los segundos momentos en función del tiempo de curado de la muestra. Se puede ver que hay un valor de tiempo para el cual el segundo momento alcanza un máximo y a partir de dicho valor comienza a disminuir.

El segundo momento es proporcional al peso molecular del polímero.

$$M_c = \frac{K}{\sqrt{M_2^{Res} - q_0 M_2^{RL}}}$$

Conociendo esto, comparamos los resultados obtenidos por medio de las coherencias cuánticas dobles con resultados obtenido para la densidad de entrecruzamiento por el grupo de investigación del Dr. A.J. Marzocca mediante la técnica de swelling [18].

A continuación se muestra la tablas de valores de densidad y peso molecular obtenidos para los diferentes tiempos de curado. y también los valores de $M_2^{\frac{1}{2}}$

Tiempo de curado [min]	densidad ρ [g/cm ³]	Peso molecular [g/mol]	CH $M_2^{\frac{1}{2}}$ [KHz]	CH ₂ $M_2^{\frac{1}{2}}$ [KHz]
61.7	0.938	6423.4	0.366 ± 2	0.387 ± 1
30.85	0.944	5427	0.380 ± 1	0.399 ± 2
18.87	0.942	4905.9	0.389 ± 2	0.408 ± 1
15.78	0.941	4607.7	0.384 ± 2	0.409 ± 1
13.72	0.940	7544.4	0.337 ± 4	0.366 ± 3
12.95	0.933	9928.9	0.326 ± 2	0.350 ± 2

Podemos observar que el valor máximo en ambos casos se obtiene para el mismo valor de tiempo de curado dentro de los errores experimentales. Los gráficos se muestran a continuación.

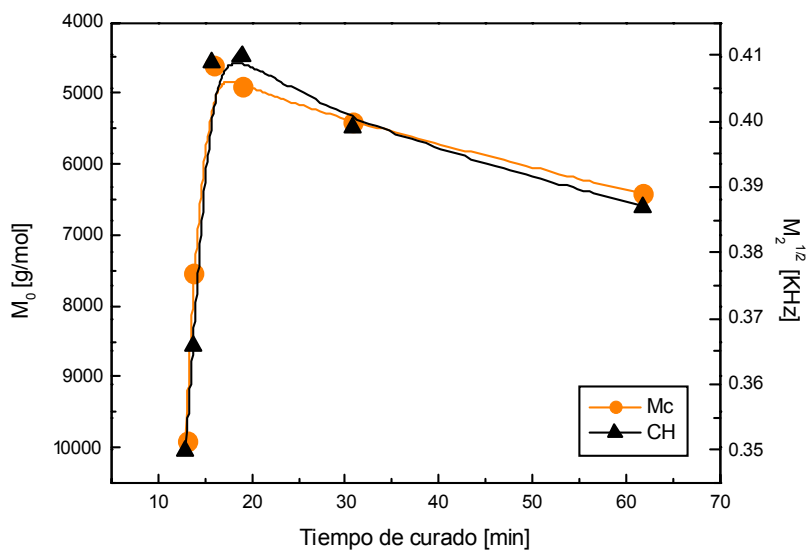


Fig.5.9 Comparación entre el peso molecular y la raíz cuadrada del segundo momento dipolar para el grupo metino

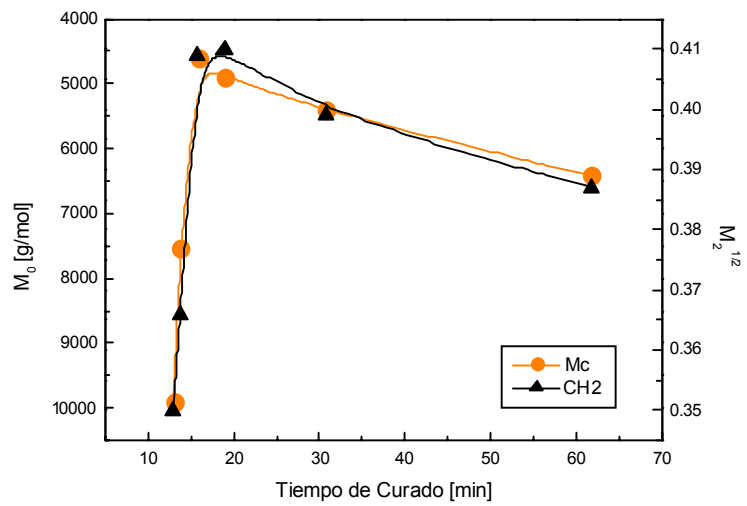


Fig.5.10 Comparación entre el peso molecular y la raíz cuadrada del segundo momento dipolar para el grupo metileno

Capítulo 6

SEGUNDA PROMEDIACIÓN

6.1. Teoría de Hamiltoniano Promedio

Consideremos un sistema con un Hamiltoniano total [19],[20]

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1(t) + \mathcal{H}^{int} \quad (6.1)$$

Donde $\mathcal{H}_1(t)$ es explícitamente dependiente del tiempo y \mathcal{H}^{int} es la parte "interna." "interesante" del Hamiltoniano. Escribamos ahora

$$\rho(t) = U_1(t)\tilde{\rho}(t)U_1^{-1}(t) \quad (6.2)$$

donde

$$U_1(t) = T \exp[-i \int_0^t \mathcal{H}_1(t') dt'] \quad (6.3)$$

donde T es el operador de ordenamiento temporal. Expandiendo la exponencial en 6.3 obtenemos productos del tipo $\mathcal{H}_1(t''')\mathcal{H}_1(t'')\mathcal{H}_1(t')$. T asegura que los operadores que actúan antes sobre $\tilde{\rho}(t)$ se encuentren siempre a la derecha de aquellos que lo hacen en tiempos posteriores. $\tilde{\rho}(t)$ evoluciona de acuerdo a

$$\frac{d\tilde{\rho}}{dt} = -i[\tilde{\mathcal{H}}^{int}, \tilde{\rho}] \quad (6.4)$$

donde

$$\tilde{\mathcal{H}}^{int} = U_1(t)\mathcal{H}^{int}U_1^{-1}(t) \quad (6.5)$$

La solución formal de 6.4 es

$$\tilde{\rho}(t) = U_{int}(t)\tilde{\rho}(0)U_{int}^{-1}(t) \quad (6.6)$$

donde

$$U_{int}(t) = T \exp[-i \int_0^t \tilde{\mathcal{H}}^{int}(t') dt'] \quad (6.7)$$

Combinando 6.2 y 6.6 obtenemos

$$\rho(t) = U(t)\rho(0)U^{-1}(t) \quad (6.8)$$

donde

$$U(t) = U_1(t)U_{int}(t) \quad (6.9)$$

Las condiciones que deben cumplirse para poder aplicar la Teoría de Hamiltoniano Promedio son las siguientes:

- i) $\mathcal{H}(t)$ debe ser periódico en el tiempo, es decir $\mathcal{H}(t)=\mathcal{H}(t+t_c)$
- ii) La observación debe ser estroboscópica con t_c (donde t_c es el tiempo del ciclo)

Supongamos entonces que se cumplen ambas condiciones y vamos a considerar $\mathcal{H}(t)$ constante en intervalos sucesivos de tiempo

$$\begin{aligned} \mathcal{H}(t) &= \mathcal{H}_k \\ (\tau_1 + \tau_2 + \dots + \tau_{k+1} < t < \tau_1 + \tau_2 + \dots + \tau_k) \end{aligned} \quad (6.10)$$

Para un tiempo t_c

$$\rho(t_c) = U(t_c)\rho(0)U^{-1}(t_c) \quad (6.11)$$

donde

$$\begin{aligned} U(t_c) &= \exp(-i\mathcal{H}_n\tau_n)\dots\dots\dots\exp(-i\mathcal{H}_1\tau_1) \\ t_c &= \sum_{i=1}^n \tau_i \end{aligned} \quad (6.12)$$

Si cada una de las exponenciales es unitaria, entonces $U(t_c)$ es unitario, por lo cual

$$U(t_c) = \exp(-i\bar{\mathcal{H}}(t_c)t_c) \quad (6.13)$$

La ecuación 6.13 se obtiene de aplicar la fórmula de Magnus a $U_{int}(t_c)$. Y vemos que

$$\bar{\mathcal{H}}(t_c) = \bar{\mathcal{H}}_0(t_c) + \bar{\mathcal{H}}_1(t_c) + \dots + \bar{\mathcal{H}}_n(t_c) \quad (6.14)$$

donde

$$\begin{aligned} \bar{\mathcal{H}}_0(t) &= \frac{1}{t_c} \int_0^{t_c} \mathcal{H}(t) dt \\ &= \frac{1}{t_c} (\mathcal{H}_1\tau_1 + \mathcal{H}_2\tau_2 + \dots + \mathcal{H}_n\tau_n) \end{aligned} \quad (6.15)$$

$$\bar{\mathcal{H}}_1(t) = -\frac{i}{2t_c} \{[\mathcal{H}_2\tau_2, \mathcal{H}_1\tau_1] + [\mathcal{H}_3\tau_3, \mathcal{H}_1\tau_1] + [\mathcal{H}_3\tau_3, \mathcal{H}_2\tau_2] + \dots\} \quad (6.16)$$

$$\bar{\mathcal{H}}_2(t) = -\frac{1}{6t_c} \{[\mathcal{H}_3\tau_3, [\mathcal{H}_2\tau_2, \mathcal{H}_1\tau_1]] + [[\mathcal{H}_3\tau_3, \mathcal{H}_2\tau_2], \mathcal{H}_1\tau_1] + \dots\} \quad (6.17)$$

6.2. Segunda Promediación

En la sección anterior vimos que el operador de evolución temporal durante una secuencia de pulsos puede expresarse mediante un Hamiltoniano Promedio $\bar{\mathcal{H}}$. Esto se logra imponiendo una condición cíclica sobre los pulsos de r.f, donde el tiempo de ciclo t_c tiene que cumplir la condición

$$\frac{1}{t_c} \gg \| \mathcal{H}_{int} \| \quad (6.18)$$

para asegurar la convergencia de la expansión de Magnus.

Hasta el momento hemos incluido el hamiltoniano de offset $\Delta\omega I_z$ en el hamiltoniano de interacción.

Ahora vamos a separar el Hamiltoniano de offset [16] (modificado por la secuencia de pulsos) de los demás términos del Hamiltoniano de interacción

$$\bar{\mathcal{H}} = \overline{\Delta\omega} I_\mu + \bar{\mathcal{H}}_{int} \quad (6.19)$$

El primer término de la derecha constituye un nuevo término Zeeman con un nuevo eje de cuantización μ bajo la condición

$$\overline{\Delta\omega} \gg \| \bar{\mathcal{H}}_{int} \| \quad (6.20)$$

Ahora, el nuevo Hamiltoniano de offset actúa como un campo externo y los espines precesan alrededor de este campo de offset promedio", esto significa, alrededor del eje μ con un tiempo de ciclo

$$t_\Delta = \frac{2\pi}{\overline{\Delta\omega}} \quad (6.21)$$

El término de offset puede ahora sacarse de $\bar{\mathcal{H}}$ y aplicar la teoría de Hamiltoniano Promedio a

$$\bar{\bar{\mathcal{H}}}_{int} = \exp(-i\overline{\Delta\omega} I_\mu t) \bar{\mathcal{H}}_{int} \exp(i\overline{\Delta\omega} I_\mu t) \quad (6.22)$$

Promediando ahora sobre el tiempo de ciclo t_Δ se obtiene el Hamiltoniano de segunda promediación $\bar{\bar{\mathcal{H}}}_{int}^{(0)}$. Este procedimiento es válido bajo las condiciones 6.18 y 6.20 que se resumen en la siguiente condición para la segunda promediación

$$\frac{1}{t_c} \gg \overline{\Delta\omega} \gg \| \bar{\mathcal{H}}_{int} \| \quad (6.23)$$

La consecuencia más importante de la segunda promediación es que provee otra manera de manipulación en el espacio de espines capaz de promediar

todas las interacciones ortogonales a la dirección del campo efectivo de off-resonance". Con el tiempo t_Δ correspondiente escribimos

$$\overline{\mathcal{H}}_{int}^{(0)} = \frac{1}{t_\Delta} \int_0^{t_\Delta} dt' \overline{\mathcal{H}}_{int}(t') \quad (6.24)$$

Muchas de las interacciones residuales en experimentos de multipulsos se promedian a cero de acuerdo con 6.24. Por lo tanto, se observa una mejor resolución en los experimentos de multipulsos.

6.3. Segunda Promediación en polibutadieno

En nuestro caso, estamos interesados en analizar cuál es el rol que juega la segunda promediación en las mediciones que realizamos.

Vamos a considerar el caso más simple posible capaz de representar nuestro sistema. Esto es un sistema de tres espines (^1H) que contiene un grupo metino y un grupo metileno resonando a distintas frecuencias donde existe interacción dipolar entre todos los hidrógenos. Los operadores correspondientes al protón asociado al grupo CH estarán identificados con el subíndice 1, mientras que aquellos correspondientes al grupo CH_2 lo harán con los subíndices 2 y 3. Vamos a considerar que las interacciones dipolares entre el protón del grupo metino y cada uno de los protones del grupo metileno son iguales y la llamaremos $h_{12} = h_{13}$, y llamamos a la interacción dipolar entre los protones del grupo CH_2 como h_{23} .

Escribamos ahora el Hamiltoniano de nuestro sistema como

$$H_T = H_{dip} + H_{cs} + H_z \quad (6.25)$$

donde

$$\mathcal{H}_{dip} = \sum_{i=1}^{i=3} \sum_{j \neq i} \gamma^2 \hbar^2 r_{ij}^{-3} (A_{ij} + B_{ij} + C_{ij} + D_{ij} + E_{ij} + F_{ij}) \quad (6.26)$$

donde recordemos

$$\begin{aligned}
A_{ij} &= I_{iz}I_{jz}(1 - 3\cos^2(\theta_{ij})) \\
B_{ij} &= -\frac{1}{4}(I_i^+I_j^- + I_i^-I_j^+)(1 - 3\cos^2(\theta_{ij})) \\
C_{ij} &= -\frac{3}{2}(I_i^+I_{jz} + I_{iz}I_j^+) \sin(\theta_{ij}) \cos(\theta_{ij}) \exp(-i\phi_{ij}) \\
D_{ij} &= -\frac{3}{2}(I_i^-I_{jz} + I_{iz}I_j^-) \sin(\theta_{ij}) \cos(\theta_{ij}) \exp(i\phi_{ij}) \\
E_{ij} &= -\frac{3}{4}I_i^+I_j^+ \sin^2(\theta_{ij}) \exp(-2i\phi_{ij}) \\
F_{ij} &= -\frac{3}{4}I_i^-I_j^- \sin^2(\theta_{ij}) \exp(2i\phi_{ij})
\end{aligned} \tag{6.27}$$

Aunque en nuestro caso, no tuvimos en cuenta la dependencia angular y consideramos $\vec{r}_{12} = \vec{r}_{13}$.

$$\mathcal{H}_z + \mathcal{H}_{cs} = \omega_1 I_z + (\omega_2 - \omega_1)(I_{z2} + I_{z3}) \tag{6.28}$$

donde

$$I_z = I_{z1} + I_{z2} + I_{z3} \tag{6.29}$$

Para la primera promediación, lo que hacemos es realizar una rotación con el Hamiltoniano Zeeman.

$$\mathcal{H}_{secular} = \exp(-i\mathcal{H}_z t)(\mathcal{H}_{dip} + \mathcal{H}_{cs}) \exp(i\mathcal{H}_z t) \tag{6.30}$$

De esta manera obtenemos un Hamiltoniano dependiente del tiempo. Ahora, si nos fijamos en cada uno de los elementos de la matriz que forma $\mathcal{H}_{secular}$ vemos que la dependencia con el tiempo es oscilatoria, y si hacemos un promedio temporal, varios de estos elementos de matriz se anulan. Entonces, nuestro Hamiltoniano de primera promediación nos queda

$$\mathcal{H}_{sec} = \begin{bmatrix} \frac{h_{23}+2h_{12}+4\delta}{4} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{-h_{23}}{4} & \frac{-h_{23}}{4} & 0 & \frac{-h_{12}}{4} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{-h_{23}}{4} & \frac{-h_{23}}{4} & 0 & \frac{-h_{12}}{4} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{h_{23}-2h_{12}-4\delta}{4} & 0 & \frac{-h_{12}}{4} & \frac{-h_{12}}{4} & 0 \\ 0 & \frac{-h_{12}}{4} & \frac{-h_{12}}{4} & 0 & \frac{h_{23}-2h_{12}+4\delta}{4} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{-h_{12}}{4} & 0 & \frac{-h_{23}}{4} & \frac{-h_{23}}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{-h_{12}}{4} & 0 & \frac{-h_{23}}{4} & \frac{-h_{23}}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{h_{23}+2h_{12}-4\delta}{4} \end{bmatrix}$$

donde

$$\delta = \omega_2 - \omega_1 \tag{6.31}$$

Con ω_1 y ω_2 las frecuencias de resonancia del grupo metino y metileno respectivamente.

A los resultados obtenidos a partir de la primera promediación los llamaremos resultados del cálculo exacto.

Ahora queremos hacer la segunda promediación. Para ello vamos a separar este Hamiltoniano secular ($H_{secular}$) en un término de offset (\mathcal{H}_{zr}) y otro de interacciones (\mathcal{H}_{int}). De esta forma tenemos que

$$\mathcal{H}_{zr} = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\delta & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \delta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\delta \end{bmatrix}$$

$$\mathcal{H}_{int} = \begin{bmatrix} \frac{h_{23}+2h_{12}}{4} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{-h_{23}}{4} & \frac{-h_{23}}{4} & 0 & \frac{-h_{12}}{4} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{-h_{23}}{4} & \frac{-h_{23}}{4} & 0 & \frac{-h_{12}}{4} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{h_{23}-2h_{12}}{4} & 0 & \frac{-h_{12}}{4} & \frac{-h_{12}}{4} & 0 \\ 0 & \frac{-h_{12}}{4} & \frac{-h_{12}}{4} & 0 & \frac{h_{23}-2h_{12}}{4} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{-h_{12}}{4} & 0 & \frac{-h_{23}}{4} & \frac{-h_{23}}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{-h_{12}}{4} & 0 & \frac{-h_{23}}{4} & \frac{-h_{23}}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{h_{23}+2h_{12}}{4} \end{bmatrix}$$

Entonces, continuamos haciendo

$$\mathcal{H}_{sa} = \exp(-i\mathcal{H}_{zr}t)\mathcal{H}_{int}\exp(i\mathcal{H}_{zr}t) \quad (6.32)$$

De la misma manera como ocurrió para la primera promediación, algunos elementos de matriz quedan dependientes del tiempo y al hacer un promedio se anulan. Obtenemos de esta forma nuestro hamiltoniano de segunda promediación

$$\mathcal{H}_{sa} = \begin{bmatrix} \frac{h_{23}+2h_{12}+4\delta}{4} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{-h_{23}}{4} & \frac{-h_{23}}{4} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{-h_{23}}{4} & \frac{-h_{23}}{4} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{h_{23}-2h_{12}-4\delta}{4} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{h_{23}-2h_{12}+4\delta}{4} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{-h_{23}}{4} & \frac{-h_{23}}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{-h_{23}}{4} & \frac{-h_{23}}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{h_{23}+2h_{12}-4\delta}{4} \end{bmatrix}$$

Donde se puede ver que los términos que se anulan son los correspondientes a la interacción de flip-flop inter-grupo.

Una vez calculados estos Hamiltonianos lo que hicimos fue calcular la matriz densidad y con ella el valor medio del operador en el cual estamos interesados, $M_+(t)$. Al resultado obtenido para $M_+(t)$ le hicimos una FT para obtener el espectro en función de las frecuencias de resonancia.

Realizamos estos cálculos para varios valores de δ (desde 0 Hz hasta 3000 Hz). Y para distintos valores de h_{12} y h_{23} . En los gráficos que se muestran a continuación las interacciones dipolares residuales tiene los valores $h_{12} = 170$ Hz y $h_{23} = 210$ Hz que corresponden a valores aproximados de las interacciones dipolares residuales del polibutadieno.

Se puede ver entonces, que en ausencia de corrimiento químico, $\delta = 0$ (Figura) en nuestros cálculos exactos y de segunda promediación hay una gran diferencia entre los desdoblamientos dipolares efectivamente observables. Sin embargo, esta diferencia comienza a disminuir a medida que aumentamos la diferencia de corrimiento químico, y vemos que para un $\delta = 1000$ Hz, como en nuestro caso, los resultados ya son iguales. Esto quiere decir que aquí la segunda promediación es una muy buena aproximación.

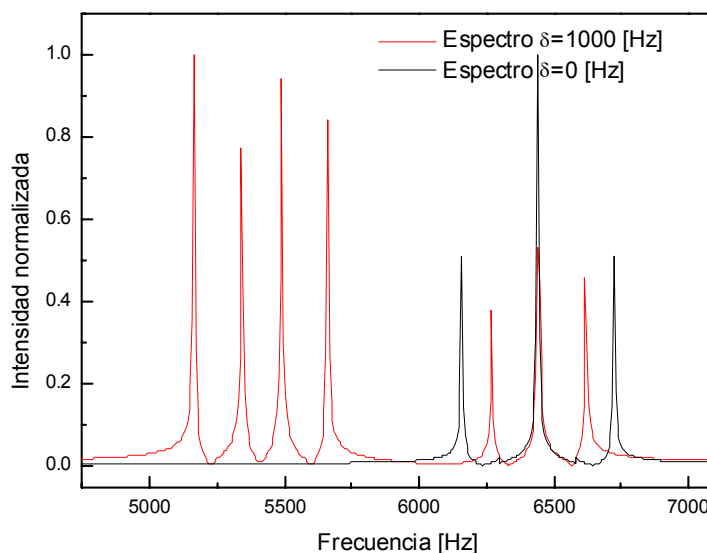


Fig.6.3 Comparación primera promediación para $\delta = 1000[Hz]$ y $\delta = 0[Hz]$

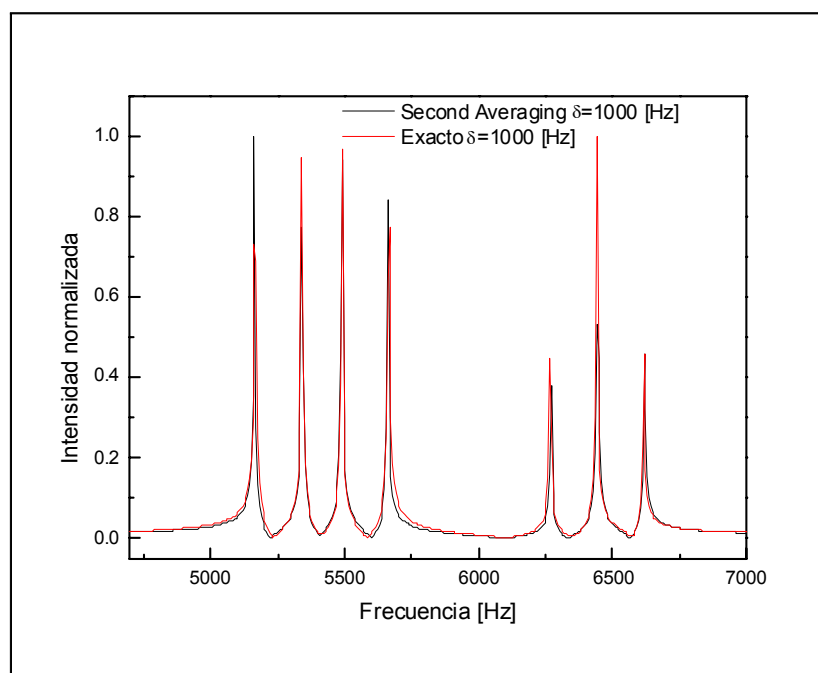


Fig.6.4 Comparación entre primera y segunda promediación para $\delta = 1000 [Hz]$

De los gráficos mostrados anteriormente podemos decir que la aproximación de segunda promediación es excelente cuando el corrimiento químico es del orden de 1 KHz (aproximadamente tres veces el valor de las interacciones dipolares residuales).

Recordando ahora los resultados experimentales para las secuencias de Hahn y CPMG, somos capaces de entender la razón por la cual los anchos de línea obtenidos con la secuencia de Hahn es más angosto que aquel obtenido de CPMG. Como ya mencionamos, este efecto es causado por la segunda promediación, que anula términos de la interacción dipolar

Capítulo 7

CONCLUSIONES

Los datos experimentales obtenidos mediante técnicas de relaxometría fueron comparados con los resultados obtenidos por el grupo del Dr. A. J. Marzocca. El grupo del Dr. A. J. Marzocca realizó experimentos en los cuales mediante la técnica de swelling en solvente determinó valores de densidad de cadenas entrecruzadas y peso molecular. De dicha comparación podemos asegurar la bondad de las técnicas de RMN para la determinación de pesos moleculares. Una de las ventajas de utilizar estas técnicas es que es un método no destructivo, a diferencia de las otras técnicas que provocan la destrucción de la muestra.

A lo largo del trabajo hemos tratado el tema de la determinación de las interacciones dipolares residuales empleando diversas secuencias de pulsos. Recordemos que una buena determinación del valor de esta interacción es muy útil, ya que permite obtener información sobre la estructura y la dinámica molecular del sistema estudiado.

De los cálculos realizados analíticamente para determinar la influencia de la segunda promediación en el sistema estudiado, podemos concluir que es importante cuando se aplica la secuencia de eco de Hahn. Esta segunda promediación comienza a ser notable a campos altos, o cuando el corrimiento químico es grande comparado con los valores de las interacciones dipolares residuales. Notamos el efecto de la segunda promediación en la secuencia de eco de Hahn al producirse un angostamiento en los anchos de línea ya que se cancelan términos de la interacción dipolar, principalmente del ancho de línea correspondiente al grupo metino.

Debemos tener en cuenta que en secuencias como CPMG y Coherencias Cuánticas Dobles donde se refocaliza corrimiento químico a frecuencias mayores a 1000 Hz, lo que equivale a tiempos entre pulsos menores a 1 ms, se obtiene una cancelación del corrimiento químico, por lo tanto no hay efecto de segunda promediación. En estos casos los anchos de línea reflejan más

fielmente los valores de las interacciones dipolares residuales.

En la siguiente tabla se muestran los valores para los anchos de línea de los distintos grupos funcionales obtenidos por las secuencias de pulsos utilizadas.

	CH $M_2^{\frac{1}{2}}$ [KHz]	CH ₂ $M_2^{\frac{1}{2}}$ [KHz]	$\frac{CH_2-CH}{CH_2} \times 100$
Hahn	250	314	20 %
CPMG	297	337	12 %
DQ	266	301	12 %

Puede notarse una diferencia entre los anchos de línea del grupo metino y del grupo metileno independientemente de la secuencia de pulsos empleada. Esto contradice lo expuesto y mostrado por el Dr. Kay Saalwächter, que atribuye esta diferencia de anchos de línea a efectos de la segunda promediación. De nuestras mediciones realizadas con las secuencias de CPMG y DQ, en las cuales no hay efectos de segunda promediación, podemos decir que esta diferencia existe, siendo la línea correspondiente al grupo metino aproximadamente un 12 % más angosta que aquella correspondiente al grupo metileno.

Bibliografía

- [1] Página web de BAYER
- [2] Ch S S R Kumar, Avinash M. Nijasure. *Vulcanization of rubber, how to alter molecular structure and influence physical properties*. Resonance, General Article (1997).
- [3] K. Saalwächter. *Chemical shift-related artifacts in NMR determinations of proton residual dipolar couplings in elastomers*. Macromolecules, vol 38, p. 4040-4042, 2005.
- [4] K. Saalwächter. *Artifacts in transverse proton NMR relaxation studies of elastomers*. Macromolecules, vol. 38, p. 1508-1512, 2005
- [5] C. A. Steren, G. A. Monti, A. J. Marzocca and S. Cervený. Contribution of the methine group to the transverse ^1H NMR relaxation in vulcanized natural rubbers. Macromolecules, vol. 37, p. 5624-5629, 2004
- [6] P. T. Callaghan. *Principles of nuclear magnetic resonance*. Clarendon Press, Oxford, 1991.
- [7] L. E. Reichl. *A modern course in statistical physics*. John Wiley and Sons, Inc., 1998.
- [8] C. P. Slichter. *Principles of magnetic resonance*. Springer-Verlag, 1992.
- [9] E. Fukushima and S. B. W. Roeder. *Experimental pulse NMR, A nuts and bolts approach*. Addison Wesley, 1981.
- [10] E. L. Hahn. *Spin Echoes*. Physical Review, vol. 80, p. 580, 1950.
- [11] G. Simon, H. Schneider. Makromol. Chem., Macromol. Symp., vol. 52, p. 233-246, 1991.
- [12] H. Y. Carr and E. M. Purcell. *Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments*. Physical Review, vol. 94, p. 630-638, 1954.

- [13] D. P. Weitekamp. *Time domain multiple quantum NMR*. Advan. Magnetic Resonance vol. 11, p. 111-274. Academic Press Inc., New York, 1983.
- [14] M. Munowitz, A. Pines. *Principles and applications of multiple quantum NMR*. Advan. Chem. Physics, vol. 66, p. 1-152. Wiley-Interscience, New York, 1987.
- [15] R. R. Ernst, G. Bodenhausen, and A. Wokaum. *Principles of nuclear magnetic resonance in one and two dimensions*. Oxford Science Publications, 1988.
- [16] P. J. Hore, J. A. Jones and S. Wimperis. *NMR: The toolkit*. Oxford Science Publications, 2000.
- [17] M. A. Voda, D. E. Demco, J. Perlo, R. A. Orza, B. Blümich. *Multispin moments edited by multiple-quantum NMR: application to elastomers*. Journal of Magnetic Resonance, vol. 172, p. 98-109, 2005.
- [18] A. L. Rodríguez Garraza, A. J. Marzocca y P. Sorichetti, Trabajo Especial Cátedra Laboratorio 6, Dpto. Física, FCEyN, UBA (2005)
- [19] M. Mehring. *Principles of high resolution NMR in solids*. Springer-Verlag, 1983.
- [20] U. Haeberlen. *High resolution NMR in solids, Selective Averaging*. Academic Press New York, 1976.
- [21] J. Baum and A. Pines. NMR studies of clustering in solids. JACS, vol. 108, No. 24, p. 7447, 1986.

Apéndice A

Programas de pulsos

A.1. Nomenclatura

Variable	Significado usual
D0	Tiempo entre adquisiciones
D3	Tiempo muerto
D11	Valor del pulso de $\frac{\pi}{2}$
D12	Valor del pulso de π
C1	Parámetro n de la secuencia CPMG
D5	Tiempo de evolución libre en la sec. de DQ
VD	Tiempo variable

A.2. Nutación

Programa empleado para la determinación de los pulsos de π y $\frac{\pi}{2}$

```
;SOLIDF2V.PC
```

```
START, VD [F2 @PLS1 RGATE] ;180 DEGREE PULSE
```

```
        D3 [STA RGATE]
```

```
        D0 [++ PLS1]
```

```
GOTO START
```

```
BEGIN LISTS
```

```
PLS1, +X-X +X-X+Y+Y-Y-Y
```

```
RLS, +X+X-X-X+Y+Y-Y-Y
```

```
END LISTS
```

Valores de

A.3. Inversion Recovery

Programa utilizado para la medición del tiempo de relajación espín-red.
 ;IRTONF2.PC
 ;INVERSION RECOVERY T1 PULSE SECUENCE FOR PROTONS
 START, D12 [F2 @PLS1 RGATE] ;180 DEGREE PULSE
 VD ;TAU
 D11 [F2 @PLS2 RGATE] ;90 DEGREE
 REFOCUSING PULSE
 D3 [STA RGATE]
 D0
 ++PLS1
 ++PLS2
 GOTO START
 BEGIN LISTS
 PLS1, +X-X +X-X
 PLS2, +X+X-X-X
 RLS, +X +X -X-X
 END LISTS

A.4. Eco de Hahn

Programa de la secuencia de pulsos utilizado para el experimento de Eco de Hahn
 ;ECHOHAHN.PC
 ;ECO DE HAHN
 ;TRIGGER D6 USEC ANTES DEL TOP DEL ECO
 ;TO EVALUATE MULTILINE SPECTRA AFTER FOURIER TRANS-
 FORMATION
 TAU2=VD-D6
 START, D11 [F2 @PLS1 RGATE] ;90 DEGREE PULSE
 VD ;TAU
 D12 [F2 @PLS2 RGATE] ;180 DEGREE
 REFOCUSING PULSE
 TAU2
 D3 [STA RGATE]
 D0
 ++PLS1
 ++PLS2
 GOTO START


```

BEGIN LISTS
PLS1, +X +X +Y+Y-X -X-Y-Y
PLS2, +X-X+Y -Y-X+X-Y+Y
RLS, +X +X +Y+Y-X -X-Y-Y
END LISTS
;USE RPN
;USE TONEAQ.AU AND VDLIST TO RUN SERIES OF SPECTRA
;USE 16 NS

```

A.5. CPMG

A continuación se detalla el programa empleado en el laboratorio para obtener la secuencia de CPMG.

```

;GMT2CPGM.PC
;CARR-PURCELL/GILL-MEIBOHM T2 SEQUENCE
;WITH TRIGGER ON TOP OF LAST ECHO
;TO EVALUATE MULTILINE SPECTRA AFTER FOURIER TRANS-
FORMATION
TAU2=VD/2
START, D11 [F2 @PLS1 RGATE] ;90 DEGREE PULSE
LOOP C1 TIMES ;DO C1 ECHOES
TAU2 ;TAU
D12 [F2 @PLS2 RGATE] ;180 DEGREE
REFOCUSING PULSE
VD ;TAU
D12 [F2 @PLS2 RGATE]
VD
D12 [F2 @PLS3 RGATE]
VD
D12 [F2 @PLS3 RGATE]
TAU2
END LOOP
D3 [STA RGATE] ;TRIGGER ON TOP OF
LAST ECHO
D0
++PLS1
++PLS2
++PLS3
GOTO START
BEGIN LISTS

```

```

PLS1, +X +X -X -X
PLS2, +Y -Y
PLS3, -Y +Y
RLS, +X +X -X -X
END LISTS
;USE RPN
;USE TONEAQ.AU AND VDLIST TO RUN SERIES OF SPECTRA
;USUALLY, C1=1

```

A.6. Coherencias Dobles

```

Secuencia para coherencias dobles
;YGDQXYX.PC
;DOUBLE QUANTUM EXCITATION WITH TWO 90 DEGREE PULSES
ES
PROT F1
TAU2= $\frac{VD-D12}{2}$ 
START, 10U
D11      [F2 @PLS1 RGATE]      ;90 DEGREE PULSE
TAU
D12      [F2 @PLS2 RGATE]      ;180 DEGREE PULSE
TAU
D11      [F2 @PLS1 RGATE]
D5
D11      [F2 Y RGATE]
TAU
D12      [F2 -X RGATE]
TAU
D11      [F2 Y RGATE]
D6
D11      [F2 @PLS3 RGATE]
D3      [STA RGATE]
D0
++PLS1
++PLS2
++PLS3
GOTO START
BEGIN LISTS
PLS1, +X +Y -X -Y
PLS2, +Y -X-Y+X

```

PLS3, +X+X+X+X

RLS, +X -X +X -X

END LISTS

En todos los experimentos, el valor para D0 fue de 4 s y el de D3 de 10 μ .

Apéndice B

Operador Producto

B.1. Operadores producto para dos espines

A partir del operador $2I_zS_z$ se pueden obtener los demas operadores

$$\begin{aligned} 2I_zS_z &\xrightarrow{\frac{\pi}{2}I_{\pm x}} 2I_yS_y \\ 2I_zS_z &\xrightarrow{\frac{\pi}{2}I_{\pm y}} 2I_xS_x \\ 2I_zS_z &\xrightarrow{\frac{\pi}{2}(I_{-x})_I} 2I_yS_z \\ 2I_zS_z &\xrightarrow{\frac{\pi}{2}(I_{-x})_S} 2I_zS_y \\ 2I_zS_z &\xrightarrow{\frac{\pi}{2}(I_y)_I} 2I_xS_z \\ 2I_zS_z &\xrightarrow{\frac{\pi}{2}(I_y)_S} 2I_zS_x \\ 2I_zS_z &\xrightarrow{\frac{\pi}{2}(I_{-x})_I + \frac{\pi}{2}(I_y)_S} 2I_yS_x \\ 2I_zS_z &\xrightarrow{\frac{\pi}{2}(I_y)_I + \frac{\pi}{2}(I_{-x})_S} 2I_xS_y \end{aligned}$$

donde $\frac{\pi}{2}(I_y)_I$, $\frac{\pi}{2}(I_y)_S$, $\frac{\pi}{2}(I_{-x})_I$, $\frac{\pi}{2}(I_{-x})_S$ son pulsos selectivos aplicados sobre los núcleos I o S que se indican en el subíndice fuera del paréntesis.

Analicemos la evolución temporal de estos operadores dependiendo de la inetracción que actúa sobre ellos.

Corrimiento químico

$$\begin{aligned}
I_z &\xrightarrow{\Omega_I I_z t} I_z; S_z \xrightarrow{\Omega_S S_z t} S_z \\
I_x &\xrightarrow{\Omega_I I_z t} I_x \cos(\Omega_I t) + I_y \sin(\Omega_I t) \\
S_x &\xrightarrow{\Omega_S S_z t} S_x \cos(\Omega_S t) + S_y \sin(\Omega_S t) \\
I_y &\xrightarrow{\Omega_I I_z t} I_y \cos(\Omega_I t) - I_x \sin(\Omega_I t) \\
S_y &\xrightarrow{\Omega_S S_z t} S_y \cos(\Omega_S t) - S_x \sin(\Omega_S t) \\
2I_x S_z &\xrightarrow{\Omega_I I_z t} 2I_x S_z \cos(\Omega_I t) + 2I_y S_z \sin(\Omega_I t) \\
2I_z S_x &\xrightarrow{\Omega_S S_z t} 2I_z S_x \cos(\Omega_S t) + 2I_z S_y \sin(\Omega_S t) \\
2I_y S_z &\xrightarrow{\Omega_I I_z t} 2I_y S_z \cos(\Omega_I t) - 2I_x S_z \sin(\Omega_I t) \\
2I_z S_y &\xrightarrow{\Omega_S S_z t} 2I_z S_y \cos(\Omega_S t) - 2I_z S_x \sin(\Omega_S t)
\end{aligned}$$

Vemos que para los otros operadores las expresiones obtenidas son más complicadas

$$\begin{aligned}
&2I_x S_x \xrightarrow{\Omega_I I_z t + \Omega_S S_z t} 2(I_x \cos(\Omega_I t) + I_y \sin(\Omega_I t))(S_x \cos(\Omega_S t) + S_y \sin(\Omega_S t)) \\
= &2I_x S_x \cos(\Omega_I t) \cos(\Omega_S t) + 2I_x S_y \cos(\Omega_I t) \sin(\Omega_S t) \\
&+ 2I_y S_x \sin(\Omega_I t) \cos(\Omega_S t) + 2I_y S_y \sin(\Omega_I t) \sin(\Omega_S t)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&2I_y S_y \xrightarrow{\Omega_I I_z t + \Omega_S S_z t} 2(I_y \cos(\Omega_I t) - I_x \sin(\Omega_I t))(S_y \cos(\Omega_S t) - S_x \sin(\Omega_S t)) \\
= &2I_y S_y \cos(\Omega_I t) \cos(\Omega_S t) - 2I_y S_x \cos(\Omega_I t) \sin(\Omega_S t) \\
&- 2I_x S_y \sin(\Omega_I t) \cos(\Omega_S t) + 2I_x S_x \sin(\Omega_I t) \sin(\Omega_S t)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&2I_x S_y \xrightarrow{\Omega_I I_z t + \Omega_S S_z t} 2(I_x \cos(\Omega_I t) + I_y \sin(\Omega_I t))(S_y \cos(\Omega_S t) - S_x \sin(\Omega_S t)) \\
= &2I_x S_y \cos(\Omega_I t) \cos(\Omega_S t) - 2I_x S_x \cos(\Omega_I t) \sin(\Omega_S t) \\
&+ 2I_y S_y \sin(\Omega_I t) \cos(\Omega_S t) - 2I_y S_x \sin(\Omega_I t) \sin(\Omega_S t)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&2I_y S_x \xrightarrow{\Omega_I I_z t + \Omega_S S_z t} 2(I_y \cos(\Omega_I t) - I_x \sin(\Omega_I t))(S_x \cos(\Omega_S t) + S_y \sin(\Omega_S t)) \\
&2I_y S_x \cos(\Omega_I t) \cos(\Omega_S t) + 2I_y S_y \cos(\Omega_I t) \sin(\Omega_S t) \\
&- 2I_x S_x \sin(\Omega_I t) \cos(\Omega_S t) + 2I_x S_y \sin(\Omega_I t) \sin(\Omega_S t)
\end{aligned}$$

Acoplamiento escalar

$$\begin{aligned}
& I_z \xrightarrow{\pi J_{IS} I_z S_z t} I_z \\
& S_z \xrightarrow{\pi J_{IS} I_z S_z t} S_z \\
& 2I_z S_z \xrightarrow{\pi J_{IS} I_z S_z t} I_z S_z \\
& I_x \xrightarrow{\pi J_{IS} I_z S_z t} I_x \cos(\pi J_{IS} t) + 2I_y S_z \sin(\pi J_{IS} t) \\
& I_y \xrightarrow{\pi J_{IS} I_z S_z t} I_y \cos(\pi J_{IS} t) - 2I_x S_z \sin(\pi J_{IS} t) \\
& 2I_x S_z \xrightarrow{\pi J_{IS} I_z S_z t} 2I_x S_z \cos(\pi J_{IS} t) + I_y \sin(\pi J_{IS} t) \\
& 2I_y S_z \xrightarrow{\pi J_{IS} I_z S_z t} 2I_y S_z \cos(\pi J_{IS} t) - I_x \sin(\pi J_{IS} t)
\end{aligned}$$

Como se cumple que $2I_x S_y, 2I_y S_y, 2I_y S_x y 2I_x S_x$ conmutan con $2I_z S_z$, es decir

$$[2I_\alpha S_\beta, 2I_z S_z] = 0$$

$$\alpha = x, y; \beta = x, y$$

Se tiene que $2I_x S_y, 2I_y S_y, 2I_y S_x y 2I_x S_x$ no evolucionan temporalmente como consecuencia del acoplamiento escalar.

B.2. Ejemplo: Eco de Hahn

Para aprender a aplicar el formalismo de los operadores producto vamos a analizar el experimento de eco de espín. Vamos a considerar el caso de dos espines $\frac{1}{2}$ (I y S) homonucleares acoplados debilmente. Concentremosnos primero en el espín I

$$I_z \xrightarrow{(\pi_x)_{IS}} -I_y$$

$$\xrightarrow{\Omega_I \tau} -I_y \cos(\Omega_I \tau) + I_x \sin(\Omega_I \tau)$$

$$\begin{aligned}
& \xrightarrow{\pi J_{IS} \tau} -I_y \cos(\Omega_I \tau) + 2I_x S_z \cos(\Omega_I \tau) \sin(\pi J_{IS} \tau) \\
& + I_x \sin(\Omega_I \tau) \cos(\pi J_{IS} \tau) + 2I_y S_z \sin(\Omega_I \tau) \sin(\pi J_{IS} \tau)
\end{aligned}$$

donde se han utilizado las evoluciones descritas en las secciones anteriores.

El pulso de $(\pi)_y$ en un sistema de espines homonucleares cambia el signo de todos los operadores x y z de ambos espines

$$\begin{aligned}
& \xrightarrow{(\pi_y)_{IS}} -I_y \cos(\Omega_I \tau) + 2I_x S_z \cos(\Omega_I \tau) \sin(\pi J_{IS} \tau) \\
& - I_x \sin(\Omega_I \tau) \cos(\pi J_{IS} \tau) - 2I_y S_z \sin(\Omega_I \tau) \sin(\pi J_{IS} \tau)
\end{aligned}$$

La evolución del corrimiento químico durante el segundo período de precesión será

$$\begin{aligned}
& \xrightarrow{\Omega_I \tau} -(I_y \cos(\Omega_I \tau) - I_x \sin(\Omega_I \tau)) \cos(\Omega_I \tau) \cos(\pi J_{IS} \tau) \\
& + (2I_x S_z \cos(\Omega_I \tau) + 2I_y S_z \sin(\Omega_I \tau)) \cos(\Omega_I \tau) \sin(\pi J_{IS} \tau) \\
& - (I_x \cos(\Omega_I \tau) + I_y \sin(\Omega_I \tau)) \sin(\Omega_I \tau) \cos(\pi J_{IS} \tau) \\
& - (2I_y S_z \cos(\Omega_I \tau) - 2I_x S_z \sin(\Omega_I \tau)) \sin(\Omega_I \tau) \sin(\pi J_{IS} \tau)
\end{aligned}$$

Simplificando obtenemos

$$-I_y \cos(\pi J_{IS} \tau) + 2I_x S_z \sin(\pi J_{IS} \tau)$$

Se han eliminado todos los términos $\Omega \tau$, lo que significa que se ha refocalizado el corrimiento químico. Nos queda analizar la evolución bajo el acoplamiento en el segundo período τ

$$\begin{aligned}
& -I_y \cos(\pi J_{IS} \tau) + 2I_x S_z \sin(\pi J_{IS} \tau) \xrightarrow{(\pi_y)_{IS}} \\
& -I_y \cos^2(\pi J_{IS} \tau) + 2I_x S_z \cos(\pi J_{IS} \tau) \sin(\pi J_{IS} \tau) \\
& + 2I_x S_z \sin(\pi J_{IS} \tau) \cos(\pi J_{IS} \tau) + I_y \sin^2(\pi J_{IS} \tau) \\
& = -I_y \cos(2\pi J_{IS} \tau) + 2I_x S_z \sin(2\pi J_{IS} \tau)
\end{aligned}$$

En este sistema homonuclear el espín S se comporta exactamente igual que el espín I por lo que podemos escribir para el resultado total

$$-(I_y + S_y) \cos(2\pi J_{IS} \tau) + (2I_x S_z + 2I_z S_x) \sin(2\pi J_{IS} \tau)$$

Apéndice C

Simulación Maple

Se detallan a continuación los cálculos realizados en maple para 3 espines.

C.1. Cálculos generales

```
> for i from 1 to 8 do
> for j from 1 to 8 do
> h[i,j]:=0:
> od:
> od:
> for i from 1 to 4 do
> h[i,i]:=1/2:
> od:
> for i from 5 to 8 do
> h[i,i]:=-1/2
> od:
> f1:=(i,j)->h[i,j]:
> Iz1:=matrix(8,8,f1):
> for i from 1 to 2 do
> h[i,i]:=1/2:
> od:
> for i from 5 to 6 do
> h[i,i]:=1/2:
> od:
> for i from 3 to 4 do
> h[i,i]:=-1/2
> od:
> for i from 7 to 8 do
```



```

> h[i,i]:=-1/2
> od:
> f2:=(i,j)->h[i,j]:
> Iz2:=matrix(8,8,f2):
> for i from 1 to 7 by 2 do
> h[i,i]:=1/2:
> od:
> for i from 2 to 8 by 2 do
> h[i,i]:=-1/2:
> od:
> f3:=(i,j)->h[i,j]:
> Iz3:=matrix(8,8,f3):
> Iz:=matadd(matadd(Iz2,Iz3),Iz1):
> Hz:=matadd(Iz1,matadd(Iz2,Iz3),w1,w1):
> Uz:=exponential(Hz,-I*t):
> Uzmenos:=exponential(Hz,I*t):
> I1u:=matrix([[0, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0], [0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, 0], [0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 0],
0], [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1], [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0], [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0], [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0],
0, 0, 0], [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0]):
> I1d:=matrix([[0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0], [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0], [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0],
0], [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0], [1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0], [0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0], [0, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0],
0, 0, 0], [0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0]):
> I2u:=matrix([[0, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0], [0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0], [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0],
0], [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0], [0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 0], [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1], [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0],
0, 0, 0], [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0]):
> I2d:=matrix([[0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0], [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0], [1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0],
0], [0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0], [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0], [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0], [0, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0],
0, 0, 0], [0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, 0]):
> I3u:=matrix([[0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0], [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0], [0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0],
0], [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0], [0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, 0], [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0], [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0],
0, 0, 1], [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0]):
> I3d:=matrix([[0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0], [1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0], [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0],
0], [0, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0], [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0], [0, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0], [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0],
0, 0, 0], [0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 0]):
> Imas:=matadd(matadd(I1u,I2u),I3u):
> Y:=matrix(8,8,0):
> A12:=matadd(multiply(Iz1,Iz2),Y,(1-3*cos(theta12)^2),0):
> A13:=matadd(multiply(Iz1,Iz3),Y,(1-3*cos(theta13)^2),0):
> A23:=matadd(multiply(Iz2,Iz3),Y,(1-3*cos(theta23)^2),0):
> I12ud:=multiply(I1u,I2d):
> I12du:=multiply(I1d,I2u):

```

```

> B12:=matadd(I12ud,I12du,-1/4*(1-3*cos(theta12)^2),
-1/4*(1-3*cos(theta12)^2)):
> I13ud:=multiply(I1u,I3d):
> I13du:=multiply(I1d,I3u):
> B13:=matadd(I13ud,I13du,-1/4*(1-3*cos(theta12)^2),
-1/4*(1-3*cos(theta13)^2)):
> I23ud:=multiply(I2u,I3d):
> I23du:=multiply(I2d,I3u):
> B23:=matadd(I23ud,I23du,-1/4*(1-3*cos(theta12)^2),
-1/4*(1-3*cos(theta23)^2)):
> I12uz:=multiply(I1u,Iz2):
> I12zu:=multiply(Iz1,I2u):
> C12:=matadd(I12uz,I12zu,-3/2*sin(theta12)*cos(theta12)*exp(-I*phi12),
-3/2*sin(theta12)*cos(theta12)*exp(-I*phi12)):
> I13uz:=multiply(I1u,Iz3):
> I13zu:=multiply(Iz1,I3u):
> C13:=matadd(I13uz,I13zu,-3/2*sin(theta13)*cos(theta13)*exp(-I*phi13),
-3/2*sin(theta13)*cos(theta13)*exp(-I*phi13)):
> I23uz:=multiply(I2u,Iz3):
> I23zu:=multiply(Iz2,I3u):
> C23:=matadd(I23uz,I23zu,-3/2*sin(theta23)*cos(theta23)*exp(-I*phi23),
-3/2*sin(theta23)*cos(theta23)*exp(-I*phi23)):
> I12dz:=multiply(I1d,Iz2):
> I12zd:=multiply(Iz1,I2d):
> D12:=matadd(I12dz,I12zd,-3/2*sin(theta12)*cos(theta12)*exp(I*phi12),
-3/2*sin(theta12)*cos(theta12)*exp(I*phi12)):
> I13dz:=multiply(I1d,Iz3):
> I13zd:=multiply(Iz1,I3d):
> D13:=matadd(I13dz,I13zd,-3/2*sin(theta13)*cos(theta13)*exp(I*phi13),
-3/2*sin(theta13)*cos(theta13)*exp(I*phi13)):
> I23dz:=multiply(I2d,Iz3):
> I23zd:=multiply(Iz2,I3d):
> D23:=matadd(I23dz,I23zd,-3/2*sin(theta23)*cos(theta23)*exp(I*phi23),
-3/2*sin(theta23)*cos(theta23)*exp(I*phi23)):
> E12:=matadd(multiply(I1u,I2u),Y,-3/4*sin(theta12)^2*exp(-2*I*phi12),0):
> E13:=matadd(multiply(I1u,I3u),Y,-3/4*sin(theta13)^2*exp(-2*I*phi13),0):
> E23:=matadd(multiply(I2u,I3u),Y,-3/4*sin(theta23)^2*exp(-2*I*phi23),0):
> F12:=matadd(multiply(I1d,I2d),Y,-3/4*sin(theta12)^2*exp(2*I*phi12),0):
> F13:=matadd(multiply(I1d,I3d),Y,-3/4*sin(theta13)^2*exp(2*I*phi13),0):
> F23:=matadd(multiply(I2d,I3d),Y,-3/4*sin(theta23)^2*exp(2*I*phi23),0):
> H12:=matadd(matadd(matadd(matadd(matadd(A12,B12),C12),

```



```

-a*h12+c*h23,0,0,0,0,0,-b*h12,0,-c*h23,-b*h23,0,0,0,0,-b*h12,0,-c*h23,
-c*h23,0,0,0,0,0,0,0,a*h12+c*h23]):
> Hint2:=matrix(8,8,[h12+h23,0,0,0,0,0,0,0,h23,h23,0,h12,0,0,0,0,h23,h23,0,
h12,0,0,0,0,0,h12+h23,0,h12,h12,0,0,h12,h12,0,h12+h23,0,0,0,0,0,h12,0,
h23,h23,0,0,0,0,h12,0,h23,h23,0,0,0,0,0,0,0,h12+h23]):
> Uevol:=exponential(Hzr,-I*t):
> Uevolm:=exponential(Hzr,I*t):
> T:=multiply(Hint,Uevol):
> Hs:=multiply(Uevolm,T):
> Hsa:=matadd(Hs,Hzr):
> a:=1/2-3/2*cos(theta12)^2:
> b:=1/4-3/4*cos(theta12)^2:
> c:=1/4-3/4*cos(theta23)^2:
> alpha:=(w1-w2)*t:
> Hsa:=matrix(8,8,[a*h12+c*h23+w2-w1,0,0,0,0,0,0,0,-c*h23,-b*h23,0,
-b*h12*exp(I*alpha),0,0,0,0,-c*h23,-c*h23,0,-b*h12*exp(I*alpha),0,0,0,0,0
,0,-a*h12+c*h23-w2+w1,0,-b*h12*exp(I*alpha),-b*h12*exp(I*alpha),0,0,
-b*h12*exp(-I*alpha),-b*h12*exp(-I*alpha),0,-a*h12+c*h23+w2-w1,0,0,0,0
,0,0,-b*h12*exp(-I*alpha),0,-c*h23,-b*h23,0,0,0,0,
-b*h12*exp(-I*alpha),0,-c*h23,-c*h23,0,0,0,0,0,0,a*h12+c*h23-w2+w1]):
> T2:=multiply(Hint2,Uevol):
> Hsa2:=multiply(Uevolm,T2):
> A:=matadd(matadd(A12,A13),A23):
> B:=matadd(matadd(B12,B13),B23):
> matadd(A,B):
> M:=multiply(Uzmenos,I12ud,Uz):
> N:=multiply(Uzmenos,I12du,Uz):
> matadd(M,N):
> Z:=matadd(Iz1,Iz2,1,-1):
> X:=exponential(Z,I*w*t):
> multiply(I12ud,X):

```

C.2. Cálculo exacto

Cálculos realizados para la primera promediación

```

> h12:=170:
> h23:=210:
> delta:=1000:
> Hsec:=matrix(8,8,[h12*(1/2)+h23*(1/4)+delta,0,0,0,0,0,0,0,
h23*(-1/4),h23*(-1/4),0,h12*(-1/4),0,0,0,0,h23*(-1/4),

```

```

h23*(-1/4),0,h12*(-1/4),0,0,0,0,0,h12*(-1/2)+h23*(1/4)-delta,0,
h12*(-1/4),h12*(-1/4),0,0,h12*(-1/4),h12*(-1/4),0,
h12*(-1/2)+h23*(1/4)+delta,0,0,0,0,0,h12*(-1/4),0,h23*(-1/4),
h23*(-1/4),0,0,0,0,h12*(-1/4),0,h23*(-1/4),h23*(-1/4),
0,0,0,0,0,0,h12*(1/2)+h23*(1/4)-delta]:
> U1:=exponential(Hsec,I*t):
> U2:=exponential(Hsec,-I*t):
> Ix3:=matrix(8,8,[0,1/2,1/2,0,1/2,0,0,0,1/2,0,0,1/2,0,1/2,0,1/2,0,
,0,1/2,0,0,1/2,0,0,1/2,1/2,0,0,0,0,1/2,1/2,0,0,0,0,1/2,1/2,0,0,1/2,0,
0,1/2,0,0,1/2,0,0,1/2,0,0,1/2,0,0,1/2,1/2,0]):
> I1u:=matrix([[0, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0], [0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, 0],
[0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 0], [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1], [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0],
[0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0], [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0], [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0]]):
> I2u:=matrix([[0, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0], [0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0],
[0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0], [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0], [0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 0],
[0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1], [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0], [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0]]):
> I3u:=matrix([[0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0], [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0],
[0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0], [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0], [0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, 0],
[0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0], [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1], [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0]]):
> Imas:=matadd(matadd(I1u,I2u),I3u):
> M:=expand(evalf(trace(multiply(U1,Ix3,U2,Imas)))*exp(-2*t)):
> dt:=0.0005:
> for i from 1 to 2048 do
> t:=i*dt:
> a[i]:=evalf(M):
> od:
> fd:=fopen("E:/Monti/Trabajos-Finales/Garro_Linck/datamaple/data6.dat",WRITE):
> for i from 1 to 2048 do
> fprintf(fd, '%.15g\t%.15g\n',Re(a[i]),Im(a[i]]):
> od:
> fclose(fd):

```

C.3. Segunda Promediación

Cálculos realizados para la segunda promediación

```

> h12:=170:
> h23:=210:
> delta:=1000:
> Hsa:=matrix(8,8,[h12*(1/2)+h23*(1/4)+delta,0,0,0,0,0,0,0,-h23*(1/4),
h23*(-1/4),0,0,0,0,0,0,h23*(-1/4),h23*(-1/4),0,0,0,0,0,0,0,0,

```

```

h12*(-1/2)+h23*(1/4)-delta,0,0,0,0,0,0,0,0,
h12*(-1/2)+h23*(1/4)+delta,0,0,0,0,0,0,0,0,
h23*(-1/4),h23*(-1/4),0,0,0,0,0,0,h23*(-1/4),h23*(-1/4),
0,0,0,0,0,0,0,h12*(1/2)+h23*(1/4)-delta]:
> eigenvalues(Hsa):
> eigenvects(Hsa):
> U1:=exponential(Hsa,I*t):
> U2:=exponential(Hsa,-I*t):
> Ix3:=matrix(8,8,[0,1/2,1/2,0,1/2,0,0,0,1/2,0,0,1/2,0,0,1/2,0,0,1/2,
0,0,1/2,0,0,1/2,1/2,0,0,0,0,1/2,1/2,0,0,0,0,1/2,1/2,0,0,1/2,0,0,1/2,0,0,1/2,
,0,0,1/2,0,0,1/2,0,0,0,1/2,0,0,0,1/2,0,1/2,1/2,0]):
> I1u:=matrix([[0, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0], [0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, 0],
[0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 0], [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1], [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0],
[0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0], [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0], [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0]]):
> I2u:=matrix([[0, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0], [0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0],
[0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0], [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0], [0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 0],
[0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1], [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0], [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0]]):
> I3u:=matrix([[0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0], [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0],
[0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0], [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0], [0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, 0],
[0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0], [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1], [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0]]):
> Imas:=matadd(matadd(I1u,I2u),I3u):
> M:=simplify(evalf(expand((trace(multiply(U1,Ix3,U2,Imas)))*exp(-2*t))))):
> dt:=0.0005:
> for i from 1 to 2048 do
> t:=i*dt:
> a[i]:=evalf(M):
> od:
> fd:=fopen("E:/Monti/Trabajos-Finales/Garro_Linck/datamaple/data_5.dat",WRITE):
> for i from 1 to 2048 do
> fprintf(fd, "% .15g\t %.15g\n",Re(a[i]),Im(a[i]]):
> od:
> fclose(fd):

```