

Almacenamiento de coherencias cuánticas como
polarización codificada en
Resonancia Magnética Nuclear

por

María Belén Franzoni

Presentado ante la Facultad de Matemática, Astronomía y Física como
parte de los requerimientos para la obtención del grado de

Doctor en Física
de la

Universidad Nacional de Córdoba

Marzo de 2010

©FaMAF- UNC 2010

Directora: Dra. Patricia R. Levstein

Resumen

El estudio y la comprensión de los procesos de decoherencia en sistema de espines es clave para lograr el control de sistemas en los que se desee explotar propiedades cuánticas. El interés surge no sólo de las posibles aplicaciones tecnológicas, sino también por la universalidad de estos procesos responsables de cuestiones tan fundamentales como la transición cuántica-clásica. La técnica de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es una herramienta muy versátil a partir de la cual es posible estudiar tiempos de decoherencia entre espines nucleares.

Recientes trabajos proponen al fullereno C_{60} como un excelente candidato para computación cuántica, no sólo utilizando a los carbonos que la componen como bits de información, sino también albergando otros átomos dentro de la jaula que forma la molécula. Por esta razón, es necesario en primer lugar comprender las interacciones y los procesos que llevan a la decoherencia entre los espines nucleares para luego atacar el problema con otros átomos.

En esta tesis se presenta un detallado estudio del sistema C_{60} utilizando la técnica de RMN; cálculos analíticos y simulaciones numéricas que guían la interpretación de los resultados.

Trabajos anteriores reportaron en ^{29}Si tiempos muy largos de decoherencia (del orden de segundos). En nuestro trabajo demostramos que esos resultados, que se repiten en C_{60} , no estaban siendo correctamente interpretados. Los tiempos largos de relajación que se observan no son verdaderos tiempos de decoherencia. Durante la secuencia se almacenan estados coherentes como polarización codificada en el eje del campo magnético externo que luego es reconvertida en coherencia.

Demostramos que la generación de las pseudocoherencias requiere de dos ingredientes, el primero es inhomogeneidad de la línea de resonancia y el segundo es una dinámica de dipolar poco efectiva. Esta hipótesis la corroboramos con un modelo numérico simple. Los resultados a los que arribamos en esta tesis explican observaciones en otras muestras de similares características y no sólo utilizando RMN sino también Resonancia Paramagnética Electrónica.

Mostramos que es posible diseñar las condiciones experimentales a partir de las cuales, utilizando gradientes de campo magnético y las adecuadas secuencias de pulsos, es posible almacenar coherencias como memorias cuánticas aún en sistemas que originalmente no presentan líneas inhomogéneas.

Palabras clave: Resonancia Magnética Nuclear, decoherencia, gradientes de campo, ecos estimulados, secuencias multipulsos.

76.60-k Nuclear Magnetic Resonance and relaxation. 76.60-Lz Spin Echoes 82.56 b Nuclear Magnetic Resonance. 82.56.Jn Pulse sequences in NMR

Agradecimientos

Me resulta extraño estar escribiendo esta parte de la tesis al final de todo, dado que pienso que es de la que más segura estoy desde el principio.

Esta sección es la que dedico a la gente que me acompañó durante esta etapa que parece que concluye y no me cuesta mucho identificar a esas personas ya que, y por eso les agradezco, su presencia fue siempre muy evidente.

Siento que este trabajo es un logro personal muy importante en mi vida, llevó mucha dedicación, mucho esfuerzo y sobre todo mucho aprendizaje. Sin embargo, si repaso lo vivido en estos años me doy cuenta que estoy cerca de concluirlo justamente porque todo ese tiempo no estuve sola.

Quiero empezar por agradecerle a mi directora, quien me acompañó durante todos estos años. Me transmitió la pasión que ella siente por la física, mostrándome que hay que darle todas las vueltas posibles (y más) a los problemas planteados hasta lograr entenderlos, sin bajar los brazos. Pero además durante todo este tiempo no fue sólo directora sino también una compañera y las enseñanzas más importantes con las que me quiero quedar de ella son de la vida, en la que me mostró lo mismo que en la física: a los problemas hay que atacarlos sin bajar los brazos ¡Gracias Patricia!

A la gente del grupo del Lanais, todos (los que están ahora y los que estuvieron los primeros años). Particularmente le quiero agradecer a Yamila que siempre estuvo al lado mío ayudándome en el laboratorio o escuchándome; a Rodi y Gustavo quienes con mucha paciencia me enseñaron mucho en el laboratorio y a Axel a quién le debía un capítulo entero de agradecimientos porque siempre con buena predisposición me ayudó con mis problemas técnicos con las computadoras...

Y la 328... y la mesa de almuerzo y café del pasillo... qué bueno que estuvieron uds. (y que están) ¡Gracias a todos, a los que todavía vienen a tomarse un cafecito y a los compañeros fundadores de la CDC!

A mis amigos que siempre estuvieron a mi lado.

Por suerte, por más que a veces parezca que prácticamente nos mudamos a la facultad no es así, y está nuestra familia. A todos ellos les quiero agradecer profundamente. A mis papás, gracias a los dos por haberme acompañado todo este camino apoyándome para que pueda dedicarme a lo que a mi me gusta siempre tan felices de que así sea. A mis hermanos, María José y Alejandro que son una parte fundamental de lo que soy yo, también siempre al lado mío. A la familia grande, abuelos, tíos y primos y a la familia de Fede que me adoptó, a todos gracias por estar siempre con nosotros.

Y finalmente, a Fede el más importante. Estuviste siempre, apuntalándome y dándome la tranquilidad que, no sé por qué, a mi me es tan fácil perder. Desde el escritorio de al lado, reclamando mates cuando yo me olvido. Fuiste el compañero ideal de oficina como sos el mejor compañero que podría haber elegido para la vida ¡Gracias mi amor!

Índice general

Resumen	III
Agradecimientos	v
1. Introducción	1
1.1. Motivación y Antecedentes	1
1.2. El aporte de este trabajo	3
1.3. Polarización vs. Coherencias	4
1.4. Organización de la tesis	8
2. Resonancia Magnética Nuclear	11
2.1. Elementos básicos	11
2.1.1. El campo de rf	13
2.2. Formalismo de la matriz densidad	13
2.2.1. Operador Densidad	13
2.2.2. Ecuación de Liouville - Von Neumann	15
2.2.3. El sistema rotante	16
2.2.4. Los Pulsos	18
2.3. Medición de la señal de RMN	19
2.4. Tiempos de relajación	20
2.4.1. Relajación Espín-Red o Longitudinal	20
2.4.2. Relajación Espín-Espín ó Transversal	21
2.5. Transferencia de Coherencia	22
2.6. Interacciones que involucran espines nucleares	23
2.6.1. Corrimiento Químico	24
2.6.2. Interacción Dipolar	26
3. Mediciones de RMN en fullereno C₆₀	29
3.1. El sistema: C ₆₀ Buckminsterfullereno	29
3.1.1. Características Principales.	29
3.1.2. El C ₆₀ , su importancia en la actualidad	30
3.2. Experimentos de RMN en C ₆₀	31
3.2.1. Relajación Espín-Red	31
3.2.2. Relajación Transversal	32
3.2.3. Secuencias Multipulsos	39
3.3. Detalles Experimentales	50
3.4. Comentarios finales del capítulo.	51

4. Inhomogeneidad del espectro de RMN y sus consecuencias	53
4.1. Ecos en la secuencia de tres pulsos	53
4.1.1. Cálculo analítico de la función respuesta	54
4.1.2. El Eco Estimulado	60
4.2. Quemamos agujeros	63
4.3. Detalles Experimentales	67
4.4. Comentarios Finales del Capítulo	67
5. Cálculo numérico de los resultados anómalos	69
5.1. Construcción del modelo	70
5.2. Resultados	73
5.2.1. Eco de Hahn	73
5.2.2. CPMG1 y CP2: colas en la magnetización	74
5.2.3. CP1: Decaimientos rápidos	75
5.2.4. CPMG2: Oscilaciones	77
5.3. Comentarios Finales del Capítulo	77
6. Dinámica dipolar en C_{60}	79
6.1. Coherencias cuánticas.	79
6.1.1. Experimentos en C_{60}	82
6.2. Secuencias para desacople dipolar	84
6.2.1. Breve introducción a la Teoría de Hamiltonianos Promedio	84
6.2.2. Secuencia MREV en C_{60}	89
6.3. Detalles experimentales del capítulo	92
6.4. Comentarios Finales	93
7. Almacenamiento de coherencias utilizando gradientes de campo	95
7.1. Evolución en presencia de Gradiente de Campo	96
7.1.1. Dos espines en presencia de gradiente	98
7.2. Características de la Muestra	99
7.2.1. PDMS	100
7.2.2. Filtro de Coherencia Doble	102
7.3. Anomalías como función del ancho de línea	105
7.3.1. Experimentos CP2 y CPMG1	107
7.3.2. Experimentos CPMG2	110
7.3.3. Experimentos CPMG4	111
7.4. Trabajos relacionados utilizando gradiente	112
7.5. ¿A qué velocidad difunden las frecuencias?	113
7.6. Detalles Experimentales	114
7.7. Comentarios Finales del Capítulo	115
8. Conclusiones	117
8.1. Perspectivas futuras	123

A. El formalismo de superoperadores	125
A.1. El Espacio de Hilbert	125
A.2. El Espacio de Liouville	125
A.2.1. Superoperadores de Espín	126
A.2.2. Superoperadores de Proyección	126
A.2.3. Los Superpropagadores	127
A.2.4. Superpropagadores para representar pulsos de rf	127
A.2.5. Operadores para representar secuencias de pulsos	128
A.2.6. Función Respuesta:	128
B. Publicaciones durante el período de tesis	131
Referencias	140

Índice de figuras

1.1. Poblaciones vs. Coherencias	4
1.2. Polarización neta.	5
1.3. Coherencia de orden uno.	6
1.4. Relación de fase en el plano \mathbf{xy}	6
1.5. Modelo de Decoherencia.	7
2.1. Terna Rotante	17
2.2. Representación de un pulso	19
2.3. Interacciones que involucran espines nucleares	23
2.4. Ensanchamiento de la línea en un polvo.	25
2.5. Interacción dipolar	26
3.1. Molécula de C_{60}	29
3.2. Estructura cristalina del C_{60}	30
3.3. Medición de T_1	32
3.4. FID	33
3.5. Espectro de Resonancia C_{60}	34
3.6. Secuencia Eco de Hahn	35
3.7. Decaimiento eco de Hahn	38
3.8. Esquema de las secuencias multipulsos	39
3.9. Errores en los pulsos	40
3.10. Observaciones con las secuencias multipulsos en C_{60}	41
3.11. Magnetización observada con la secuencia CPMG1	43
3.12. Variación tiempos largos en función de τ	44
3.13. Estudio de la inversa de los tiempos largos	44
3.14. Amplitudes que caracterizan las colas	45
3.15. Duración del pulso	46
3.16. Experimento CPMG2	47
3.17. Frecuencias de las oscilaciones CPMG2	47
3.18. Oscilaciones CPMG2 en función de N	48
3.19. Oscilaciones vs. τ	49
3.20. Experimentos CP1	50
3.21. Resultados CP1 en función de N	51
4.1. Ecos en la secuencia de tres pulsos	54
4.2. Secuencia general para ecos estimulados	55
4.3. Ecos estimulado y normal en C_{60}	59
4.4. Esquema de la secuencia del eco estimulado	61

4.5.	Decaimiento del eco estimulado	62
4.6.	Quemado de agujeros para distintos pulsos selectivos	64
4.7.	Recuperación del agujero en función de su evolución	65
4.8.	Función construida para la cuantificación del área de los agujeros.	66
4.9.	Área del agujero en función del tiempo de evolución	67
5.1.	Simulación eco de Hahn	73
5.2.	CP1 vs CPMG1 simulado	74
5.3.	Estudio numérico de las colas vs τ	75
5.4.	Simulaciones con la secuencia CP1	76
5.5.	Simulaciones con la secuencia CPMG2	77
6.1.	Secuencia para la creación de coherencias cuánticas múltiples	80
6.2.	Coherencia cuántica doble	83
6.3.	Secuencia CPMG-MREV	84
6.4.	Hahn con MREV16	90
6.5.	t_1 vs τ para CPMG-MREV	91
6.6.	Decaimiento del eco estimulado con MREV	93
7.1.	Dos espines en presencia de gradiente de campo	98
7.2.	Estructura de las cadenas de PDMS	100
7.3.	Esquema de la red polimérica	101
7.4.	Eco de Hahn en PDMS	101
7.5.	Eco de Hahn en PDMS con filtro DQ	104
7.6.	Secuencia utilizada para filtrar coherencias dobles	104
7.7.	Estudio del ancho de la línea de PDMS en función del gradiente aplicado .	106
7.8.	Esquema de las secuencias multipulsos con gradiente de campo	106
7.9.	Secuencia CP2 en función del gradiente aplicado	107
7.10.	Estudio t_1 vs τ en función del gradiente aplicado	108
7.11.	Inversa de t_1 en función de τ , CPMG1	109
7.12.	Relación entre amplitudes, CPMG1	109
7.13.	CPMG2 con gradientes	110
7.14.	Secuencia CPMG4	111
7.15.	Mediciones de CPMG1 en agua	113

Capítulo 1

Introducción

El trabajo presentado en esta tesis se basa en el estudio y la interpretación de los procesos de decoherencia en sistemas magnéticos (magnéticos en el contexto de esta tesis se refiere al paramagnetismo nuclear) utilizando como herramienta principal la Resonancia Magnética Nuclear (RMN). Se estudió principalmente el fullereno C_{60} en estado policristalino.

Los resultados obtenidos pretenden hacer un aporte relevante en áreas como información cuántica y nanociencia. Estas áreas explotan la coherencia cuántica y por lo tanto requieren comprender los procesos involucrados para su posterior control. En particular, el sistema C_{60} es en la actualidad uno de los candidatos más estudiados para computación cuántica. Los resultados que aquí mostramos deben ser tenidos en cuenta tanto en los casos en que el C_{60} sea la molécula principal involucrada en el cálculo, como en aquellos en los que actúe como ambiente y produzca la pérdida de coherencia.

Con los resultados obtenidos arribamos a una propuesta novedosa de almacenamiento de coherencias cuánticas como fases marcadas en polarización, que puede ser de gran utilidad en los experimentos de procesamiento de información cuántica.

1.1. Motivación y Antecedentes

Durante el último tiempo el control de la coherencia cuántica ha cobrado gran importancia tanto para el procesamiento de información cuántica como para el desarrollo de nanotecnología. Estos desarrollos requieren conocer el tiempo durante el cual es posible mantener la coherencia cuántica (fases definidas entre los diferentes estados cuánticos) del sistema utilizado.

En las últimas décadas surgieron numerosas propuestas de aplicaciones de computación cuántica utilizando espines nucleares y/o electrónicos como qbits [1, 2]. En particular, silicio ha sido el componente principal en una de las propuestas más importantes [3]. Trabajos más actuales proponen utilizar al fullereno C_{60} como elemento esencial para el desarrollo de una computadora cuántica, tal como se reporta en el trabajo presentado por Benjamin et al. [4] y los trabajos allí citados.

Sin embargo, hasta ahora sólo algunas de las propuestas teóricas que utilizan la coherencia cuántica entre espines electrónicos y/o nucleares han podido llevarse a cabo [5].

El problema fundamental que limita la coherencia cuántica es la interacción inevitable

de los sistemas de espines con sus ambientes. Debido a esta interacción, la sutil relación de fase entre los diferentes estados cuánticos del sistema se pierde, haciendo que la coherencia cuántica se degrade. Este proceso de pérdida de coherencia es conocido como decoherencia.

Cuando esto ocurre, el estado del sistema no coherente ya no puede ser representado como una superposición coherente de los diferentes estados cuánticos. Así, el estado del sistema queda representado por una mezcla incoherente, en la cual los diferentes estados son independientes uno del otro y están ocupados con diferentes probabilidades. En consecuencia, las propiedades cuánticas del sistema se destruyen y éste pasa a comportarse esencialmente como un objeto clásico.

Actualmente hay numerosos estudios teóricos y experimentales que están dedicados a investigar los procesos de decoherencia en distintos sistemas físicos. Esto es así porque para encontrar maneras efectivas de luchar contra la decoherencia, es necesario en primer lugar entender en detalle su dinámica.

En particular, podemos mencionar algunas propuestas que se han ocupado principalmente de conocer y trabajar con los tiempos de decoherencia de los espines nucleares [6, 7, 8], otras en las que se aprovecha el tiempo de decoherencia debido a la interacción entre los espines electrónicos y nucleares [9] y otras en las que se estudia la decoherencia de espines electrónicos debida a la presencia de espines nucleares [10, 11].

La motivación por comprender los procesos de decoherencia no surge solamente del interés en nuevas aplicaciones tecnológicas, cualquier sistema real es un sistema abierto que interactúa con los grados de libertad del ambiente. Por lo tanto, la decoherencia es un fenómeno que está presente en cualquier sistema y su comprensión es importante para todo sistema cuántico real. El concepto de decoherencia tiene un papel más que importante en la investigación de la física fundamental dedicada a las bases de la mecánica cuántica y las mediciones cuánticas [12, 13, 14].

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es una técnica versátil que permite controlar en detalle las interacciones entre espines y con el ambiente. Tanto esta técnica de espectroscopía como la Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR) son muy utilizadas para el estudio del decaimiento de las coherencias de muchos espines. Los experimentos de este tipo tuvieron un fuerte impulso cuando comenzó a desarrollarse la técnica de espectroscopía de coherencias cuánticas múltiples [15] a principios de 1970.

En el año 2003 Dementyev et. al. [6] presentaron un trabajo en el cual se utilizó la RMN para caracterizar los tiempos de decoherencia de los espines nucleares en silicio policristalino. Tal como mencionamos el silicio es un candidato fuerte a ser utilizado para computación cuántica y uno de los datos más importantes de conocer del sistema, para alcanzar éste propósito, es su tiempo de decoherencia.

Usualmente en RMN se aplica la secuencia del Eco de Hahn [16], que logra refocalizar inhomogeneidades de campo, para observar el tiempo de decoherencia intrínseco de la muestra (al que nos referiremos en todo el trabajo como T_2). Suelen utilizarse también otras secuencias multipulsos que si bien tienen el mismo efecto de revertir inhomogeneidades de campo, agilizan los experimentos (conocidas como Carr-Purcell-Meiboom-Gill, CPMG).

En el trabajo al que estamos haciendo mención [6] se reporta que al aplicar secuencias multipulsos tipo CPMG en silicio policristalino se obtienen tiempos del orden de los **segundos**. Sin embargo, al aplicar la secuencia del eco de Hahn obtuvieron $T_{2HE} \approx 5,6$ **milisegundos**.

Los decaimientos lentos al aplicar las secuencias CPMG (comparados con aquellos

obtenidos con el eco de Hahn), han sido observados en muestras líquidas que presentan difusión molecular, pero son extraños para una muestra sólida en donde la interacción predominante es el acoplamiento dipolar entre los espines nucleares. La secuencia CPMG no es capaz de revertir la interacción dipolar y no se explica en forma directa la persistencia de la señal de RMN de ese experimento.

Este resultado lo observaron también para muestras de silicio con dopantes diferentes (boro; antimonio y fósforo en distintas concentraciones). En el momento en que fueron reportados estos resultados anómalos no podían ser explicados y era importante comprender estos sistemas de espines que a priori podrían considerarse sencillos.

En un trabajo posterior, Ladd et.al. [8] realizaron mediciones aplicando de manera simultánea la secuencia CPMG y una secuencia multipulsos de desacople dipolar (MREV16) en silicio policristalino. Reportan tiempos de decaimiento del orden de las **decenas de segundos**.

Hay que ser cuidadosos al interpretar los resultados. La pregunta que surge, y que motivó nuestra incursión en el tema, es cuál de los tiempos de decaimiento es el que puede entenderse como un verdadero tiempo de decoherencia en el sentido al que hemos hecho referencia.

1.2. El aporte de este trabajo

Mostraremos en esta tesis experimentos que realizamos en C_{60} , tal como hemos mencionado el fullereno es otro candidato fuerte para computación cuántica. Para el caso del fullereno C_{60} observamos con sorpresa el mismo tipo de resultados reportados en silicio [17].

Esto nos motivó a continuar trabajando sobre el sistema C_{60} en más profundidad. Desarrollamos nuevos experimentos con nuevas secuencias de pulsos las cuales acompañamos de cálculos numéricos y analíticos que nos ayudaron a dar una explicación con sustento a los resultados anómalos [18].

Una característica que tienen en común las muestras de silicio y el fullereno es que ambas son magnéticamente diluidas, en el caso del silicio el isótopo magnético (^{29}Si , $I = \frac{1}{2}$) tiene una abundancia natural del 4,67%. Un trabajo posterior reporta el mismo tipo de resultados anómalos en una muestra de Y_2O_3 [19]. Esta muestra es magnéticamente concentrada, el isótopo magnético (^{89}Y , $I = \frac{1}{2}$) tiene una abundancia natural del 100%. Una cualidad en común de las tres muestras es que su espectro de resonancia se encuentra inhomogeneamente ensanchado por corrimientos químicos (entraremos en detalle en el texto). Esta característica en común de las muestras es un elemento esencial en la explicación que encontramos de las observaciones anómalas.

Uno de los aportes más relevantes que logramos desde nuestro trabajo fue comprender que estos tiempos largos que se observan en silicio, Y_2O_3 y C_{60} no son verdaderos tiempos de coherencia, sino que durante la secuencia se almacena polarización en el eje del campo magnético externo que luego es reconvertida en coherencia. Resultará claro luego de interpretar los experimentos que mostraremos en esta tesis, que no son las coherencias como tales las que sobreviven segundos, sino que son “congeladas” durante esos tiempos y luego recuperadas. A esta “polarización codificada” la hemos denominado “pseudocoherencias”.

Si bien los tiempos de coherencia de estas muestras no son los tiempos largos que se han reportado, el ser capaces de entender el origen de los tiempos largos abre el camino

para utilizarlos de manera muy provechosa. Mostraremos a lo largo de la tesis todos los argumentos que nos llevan a interpretar que las secuencias tipo CPMG pueden utilizarse para almacenar coherencias generando memorias de fases, y esta propiedad de almacenamiento de coherencias es la que debe ser explotada.

Parece, quizás, una sutileza distinguir entre una coherencia y una polarización pero a medida que desarrollemos el trabajo de tesis en profundidad esperamos poder dejar en claro las diferencias entre las coherencias y las *pseudocoherencias*.

Utilizaremos este capítulo introductorio para hacer una primera aproximación, bastante cualitativa, a los conceptos de coherencia y polarización. Introduciremos también los procesos de decoherencia y mencionaremos algunos posibles métodos de reversión.

1.3. Polarización vs. Coherencias

Pensemos en un ensamble de espines $\frac{1}{2}$ no interactuantes. El estado de cada espín del ensamble va a poder ser escrito de la siguiente forma [20]:

$$|\psi\rangle = c_\alpha |\alpha\rangle + c_\beta |\beta\rangle$$

donde, $|\alpha\rangle$ y $|\beta\rangle$ son los autoestados del espín $\frac{1}{2}$ en la base Zeeman con autovalores $1/2$ y $-1/2$.

La matriz densidad ρ se define a partir del proyector:

$$\rho = |\psi\rangle \langle\psi|$$

$$\rho = \begin{pmatrix} \rho_{\alpha\alpha} & \rho_{\alpha\beta} \\ \rho_{\beta\alpha} & \rho_{\beta\beta} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \overline{c_\alpha c_\alpha^*} & \overline{c_\alpha c_\beta^*} \\ \overline{c_\beta c_\alpha^*} & \overline{c_\beta c_\beta^*} \end{pmatrix}. \quad (1.1)$$

La barra sobre los elementos de la matriz indica promedio sobre el ensamble.

Los elementos en la diagonal representan poblaciones y los no diagonales representan las coherencias entre los estados $|\alpha\rangle$ y $|\beta\rangle$.

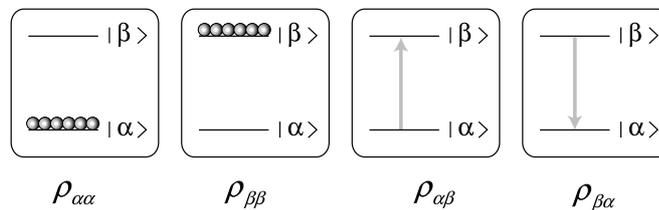


Figura 1.1: Representación gráfica de las poblaciones y las coherencias, las pelotas representan poblaciones y las flechas coherencias. La flecha que indica coherencia no significa flujo o transiciones entre los estados conectados. Una coherencia representa un estado de superposición. Figura obtenida de [21], ©2008 John Wiley & Sons Ltd.

En la figura 1.1 mostramos una representación de las poblaciones y las coherencias. La idea que se busca enfatizar aquí es que la coherencia es un estado de superposición coherente de los diferentes estados cuánticos del sistema.

Interpretación física de las poblaciones

Veamos cuál es la interpretación de las componentes del operador densidad en términos de los estados microscópicos individuales de espín.

Empecemos con las poblaciones, dado que la suma de las poblaciones está normalizada sólo la diferencia entre los estados de espín será de relevancia física. La diferencia entre las poblaciones indica polarización longitudinal neta. Es decir, indica magnetización de la muestra en la dirección del campo estático.

El estado en el cual la población del estado $|\alpha\rangle$ sea más grande que la del estado $|\beta\rangle$ indica que hay polarización neta de espín en la dirección del campo magnético externo y el caso contrario indica población neta en la dirección opuesta al campo magnético, fig. 1.2.

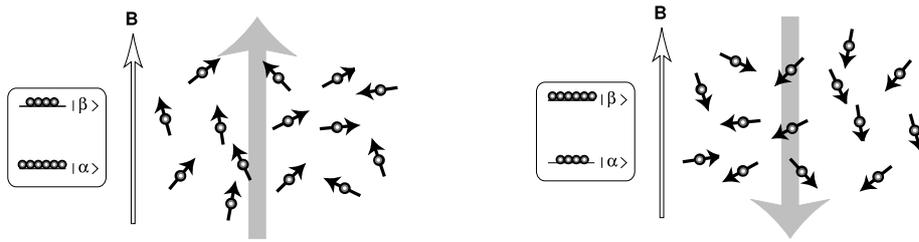


Figura 1.2: Panel izquierdo, representación de la polarización neta a favor del campo magnético. Panel derecho, polarización neta opuesta al campo magnético. Figura reproducida de ref. [21] ©2008 John Wiley & Sons Ltd.

Unas aclaraciones al respecto de la figura 1.2, la población de un estado no indica la fracción de espines que están en ese estado, tal como se aprecia en las figuras no hay espines polarizados en la dirección exacta del campo. Comúnmente los espines se encuentran en una superposición de los estados $|\alpha\rangle$ y $|\beta\rangle$ y apuntando en alguna dirección arbitraria. El grado de polarización de espín está muy exagerado en las figuras, usualmente esta cantidad es muy pequeña y depende de la magnitud del campo estático y de la temperatura.

Interpretación física de las coherencias

La presencia de coherencias indica magnetización transversal de espín. Podemos interpretarlas como polarización neta en la dirección perpendicular al campo magnético.

Supongamos por ejemplo la situación de la figura 1.3 en la que el operador de espín tiene los siguientes elementos.

$$\rho_{\alpha\alpha} = \rho_{\beta\beta} = \frac{1}{2}$$

$$\rho_{\alpha\beta} = \rho_{\beta\alpha} \neq 0$$

En este caso los espines tienen la misma probabilidad de apuntar en la dirección a favor o en contra del campo, pero hay una polarización neta perpendicular al campo magnético estático.

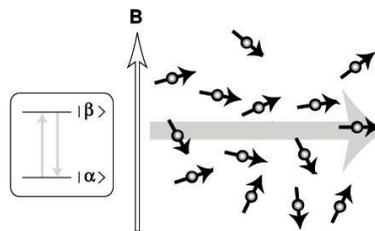


Figura 1.3: Representación de una coherencia de orden uno como magnetización transversal. Figura obtenida de [21] ©2008 John Wiley & Sons Ltd.

Para que la coherencia exista se requieren espines con vectores de polarización transversal, esto es, espines que estén en estado de superposición. Pero esta polarización transversal debe estar parcialmente alineada, debe haber una relación de fase definida entre los espines.

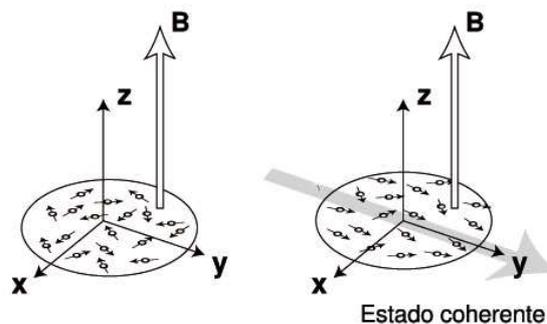


Figura 1.4: Diferencia entre un estado no coherente y un estado coherente: la relación de fase bien definida entre los espines en el plano. Figura obtenida de [21] ©2008 John Wiley & Sons Ltd.

¿Es posible evitar la pérdida de coherencia?

En la figura 1.4 contrastamos un estado no coherente en el cual las fases de los espines en el plano están distribuidas de manera totalmente aleatoria, con un estado coherente. El estado coherente es un estado de superposición de los estados cuánticos con fases bien

definidas, que conserva por lo tanto las propiedades cuánticas del sistema. El proceso de decoherencia es un proceso por el cual si se parte de un estado coherente al cabo de un tiempo se acaba en uno no coherente (o aleatorio), consecuentemente a este tiempo se lo conoce como tiempo de decoherencia.

Pensemos en un experimento típico de RMN en el que partimos de un estado coherente en presencia de un campo magnético estático. Los espines en el plano transversal al campo realizan un movimiento de precesión con frecuencia proporcional al campo magnético al que se encuentran expuestos. En condiciones ideales en las que los espines se encontraran verdaderamente aislados uno del otro y en ausencia de ambiente externo, todos los espines precesarían a la misma frecuencia y se mantendría el estado coherente inicial. En cambio, si cada espín evoluciona en presencia de un campo local apenas distinto que los demás luego de transcurrido un tiempo se perderá la sincronización (fig.1.5) acabando en un estado aleatorio. Una vez que se arriba al estado aleatorio el sistema pierde sus propiedades cuánticas.

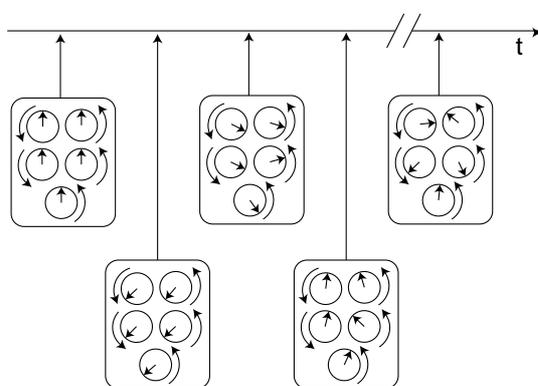


Figura 1.5: Mecanismo microscópico que lleva a la decoherencia. Figura obtenida de [21] ©2008 John Wiley & Sons Ltd.

Muchas veces es posible revertir los procesos que causan que los espines se desfasen, trabajaremos con algunos de estos métodos en la tesis. Veremos que existen varios niveles de reversión en la dinámica de espines: es posible revertir la dinámica lineal en espines aplicando por ejemplo la secuencia del eco de Hahn [16] y es posible también revertir la dinámica dipolar aplicando por ejemplo la secuencia de Ecos Mágicos [22, 23, 24] o la secuencia de Ecos de Polarización [25, 26, 27, 28].

Esta idea y capacidad de control sobre la reversión en la dinámica de espines ha evolucionado de tal manera que obliga a diferenciar entre los distintos “tiempos de decoherencia” encontrados en la literatura. Esta diferenciación está relacionada directamente con los niveles de reversión a los que acabamos de hacer mención. Veremos más adelante que podemos hablar de tiempos de decoherencia respecto del espín aislado (no interactuantes).

Estrictamente hablando, cuando la reversión no es posible el proceso es verdaderamente un tiempo de decoherencia y hay un aumento en la entropía del ensamble de espines, en estos casos la pérdida de coherencia es un proceso irreversible.

1.4. Organización de la tesis

En general, la tesis está presentada de manera cronológica. Nos pareció ésta la manera óptima pues así el lector podrá seguir el hilo de pensamiento tal cual fue evolucionando, como surgieron las nuevas incógnitas y las nuevas ideas a partir de la observación de los resultados que a su vez nos llevaron a diseñar nuevos experimentos.

Capítulo 1 Es el capítulo de introducción que acabamos de presentar. En este capítulo se describió brevemente el marco teórico y experimental de nuestro trabajo, así como los antecedentes relevantes. Además, se introdujeron de manera cualitativa los conceptos de coherencia, polarización y decoherencia que son conceptos claves para la interpretación del trabajo que presentamos.

Capítulo 2 Presentamos aquí una breve introducción a la técnica de RMN y al formalismo que utilizaremos en el desarrollo general de la tesis.

La técnica de RMN es una técnica madura y sobre la cual hay numerosos libros introductorios, por lo tanto en este capítulo desarrollamos solamente los conceptos más básicos poniendo especial énfasis en algunos conceptos que utilizaremos en el posterior desarrollo de la tesis.

Describimos también, las interacciones típicas entre espines nucleares en sistemas sólidos.

El lector familiarizado con las técnicas de RMN pulsado puede saltar este capítulo, reparando simplemente en la notación a usar en el desarrollo del trabajo.

Capítulo 3 Este capítulo es central en la tesis. En la primera parte del capítulo describimos el sistema que estudiaremos a lo largo de toda la tesis: el fullereno C_{60} . Además, mostramos aquí los experimentos de RMN en C_{60} que motivaron todos los siguientes estudios. Reportamos una serie de experimentos que mostraron comportamientos sorprendentes a los que nos referiremos en adelante como “anómalos”.

Capítulo 4 Mostramos aquí resultados experimentales y analíticos que son concluyentes para la interpretación de las observaciones anteriores: la formación de los ecos estimulados. Este capítulo puede pensarse dividido en dos partes, en la primera estudiamos en detalle la formación y posterior decaimiento de los ecos estimulados. En la segunda parte estudiamos la causa de la formación de los ecos, la inhomogeneidad de la línea de resonancia de C_{60} .

Capítulo 5 Presentamos en este capítulo un modelo numérico sencillo, construido en base a las observaciones experimentales. El modelo resultó muy bueno ya que logra reproducir las tendencias observadas en los experimentos.

Capítulo 6 Experimentos muy utilizados y desarrollados en las últimas décadas dentro del ámbito de la RMN son aquellos en los que se crean coherencias cuánticas múltiples y experimentos multipulsos desarrollados para lograr desacople dipolar. En este capítulo mostramos algunos experimentos dentro de estas dos líneas, realizados en C_{60} . Los resultados obtenidos con estos experimentos aportan nuevos elementos para la construcción de la hipótesis.

Capítulo 7 Este capítulo tiene un importante desarrollo original que nos ayuda a verificar la hipótesis que a lo largo de la tesis presentamos acerca de los resultados anómalos en C_{60} . Lo que aquí hacemos es utilizar gradientes de campo para poder tener control sobre los parámetros relevantes de un sistema cuidadosamente elegido. Gracias a este control que logramos podemos estudiar cómo los parámetros de inhomogeneidad de la línea *vs.* interacción dipolar influyen en los experimentos. Los resultados concuerdan con lo esperado.

Capítulo 8 Este capítulo es donde presentamos las conclusiones de la tesis. Si bien al final de cada capítulo de desarrollo original, dedicamos unos renglones a destacar los resultados más importantes mostrados en el mismo, en este último capítulo uniremos los resultados obtenidos a lo largo de la tesis completa. Mostraremos cómo los mismos deben tenerse en cuenta dentro del ámbito de la computación cuántica. Mostraremos también importantes conclusiones que se extraen de los resultados de los experimentos con gradientes de campo.

Capítulo 2

Resonancia Magnética Nuclear

La resonancia magnética es un fenómeno que se encuentra presente en sistemas que poseen tanto momento magnético como momento angular. El término resonancia proviene de que trabajamos en sintonía con la frecuencia natural del sistema magnético. Veremos que esta frecuencia natural corresponde al movimiento de precesión del momento magnético nuclear respecto de un campo magnético externo, y es una característica particular de cada núcleo. El principal objetivo de la RMN no es estudiar los espines nucleares en sí mismos, sino utilizarlos de sonda local para analizar distintas propiedades de la materia que los rodea [29].

2.1. Elementos básicos

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

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

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

El momento angular de una partícula con espín es un vector que en los casos más generales puede apuntar a cualquier dirección del espacio. Ahora, supongamos que ponemos a la muestra en presencia de un campo magnético externo $B_0 \hat{\mathbf{k}}$ y nos preguntamos qué ocurre con los espines en este caso.

Si pensamos en la aguja de una brújula sabemos que en presencia de campo magnético la aguja se alinea con éste. Sin embargo, los espines no son exactamente agujas de una brújula y lo que ocurre en presencia de campo es que empiezan a moverse alrededor de éste.

El momento magnético se mueve en un cono, manteniendo el ángulo entre el momento de espín y el campo magnético constante. Este movimiento se llama precesión. El ángulo del cono depende de la dirección inicial de los espines. Si el espín se encontraba inicialmente en la dirección del campo magnético (a favor o en contra) se quedará tal cual está. Los espines que inicialmente se encontraban en dirección perpendicular al plano precesarán sobre un disco plano. La mayoría de los espines inicialmente estarán apuntando en una dirección intermedia entre estos dos casos extremos [20].

La frecuencia de precesión de los espines magnéticos viene dada por la frecuencia de Larmor:

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (2.2)$$

El sentido de la precesión lo determina el signo del factor giromagnético γ que depende del núcleo que observemos.

A continuación, para introducir el fenómeno de la resonancia de manera formal consideraremos aquí una descripción cuántica sencilla.

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

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

$$\mathcal{H}_Z = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0. \quad (2.3)$$

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

$$\mathcal{H}_z = -\hbar\gamma B_0 I^z \quad (2.4)$$

y tiene los siguientes autovalores

$$E_m = -\hbar\gamma B_0 m. \quad (2.5)$$

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

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

$$\hbar\omega = \Delta E \quad (2.6)$$

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

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

$$\mathcal{H}_{rf} = -\hbar\gamma B_1 I^x \cos(\omega t) \quad (2.7)$$

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

$$\hbar\omega \approx \Delta E = \hbar\omega_0 \quad (2.8)$$

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

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

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

2.1.1. El campo de rf

Hasta ahora hemos mencionado que la aplicación de un campo de rf permite sacar al sistema de espines del equilibrio siempre que se excite con la frecuencia adecuada, esto posibilita la detección de una respuesta del sistema.

Podemos pensar que el campo alterno tiene dos componentes, cada una de amplitud B_1 , rotando una en el sentido de las agujas del reloj y la otra en el sentido contrario.

$$\begin{aligned}\mathbf{B}_R &= B_1(\mathbf{i} \cos(\omega t) + \mathbf{j} \sin(\omega t)) \\ \mathbf{B}_L &= B_1(\mathbf{i} \cos(\omega t) - \mathbf{j} \sin(\omega t))\end{aligned}\quad (2.9)$$

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

En las siguientes secciones vamos a ver cómo trabajar con los sistemas de espines magnéticos en presencia de campos estáticos y de rf.

2.2. Formalismo de la matriz densidad

Si estamos interesados en calcular la dinámica de espines aislados sería sencillo calcularlo en términos de vectores de magnetización clásicos. En cambio, para describir sistemas acoplados ya es necesario recurrir a formalismos de la mecánica cuántica, y representar al estado del sistema por su correspondiente función de estado u operador de densidad. A lo largo de este trabajo utilizaremos el formalismo de la matriz densidad para trabajar con secuencias de pulsos y su efecto sobre los sistemas de espines.

A continuación daremos una breve introducción a este formalismo, presentaremos varias de las herramientas matemáticas que utilizaremos a lo largo del trabajo [15, 20].

2.2.1. Operador Densidad

Para poder definir el operador densidad ρ del sistema cuántico completo (esto a priori tiene también incluida la red) y derivar la ecuación de movimiento, debemos comenzar con la ecuación de Schrödinger para la evolución de la función de estado $|\psi(t)\rangle$.

$$\frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = -i\mathcal{H}(t) |\psi(t)\rangle. \quad (2.10)$$

\mathcal{H} es el Hamiltoniano del sistema, que puede ser dependiente del tiempo. Vamos a hacer una expansión de la función de estado en una base completa, ortonormal

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{i=1}^n c_i(t) |i\rangle. \quad (2.11)$$

La dependencia temporal de $|\psi(t)\rangle$ queda expresada en los coeficientes $c_i(t)$, y n es la dimensión del espacio de Hilbert.

Ahora, para la definición del operador densidad debemos distinguir entre dos casos.

- Estado puro. Todos los sistemas de espín del ensamble están en el mismo estado y pueden ser descritos por la misma función de estado normalizada $|\psi(t)\rangle$ con $\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = 1$.

Para este caso vamos a definir al operador densidad de la siguiente manera,

$$\rho(t) = |\psi(t)\rangle \langle\psi(t)| = \sum_{i,j} c_i(t) c_j^*(t) |i\rangle \langle j|. \quad (2.12)$$

- Estado mezcla. En estos estados, por ejemplo un ensamble en equilibrio térmico, la situación es diferente. Aquí sólo podemos indicar probabilidades p^k de que un sistema de espines del ensamble se encuentre en uno de los posibles estados $|\psi^k\rangle$. En estos casos el operador densidad lo asociamos con un promedio sobre el ensamble.

$$\begin{aligned} \rho(t) &= \sum_k p^k |\psi^k\rangle \langle\psi^k| \\ &= \sum_k p^k \sum_{i,j} c_i^k(t) c_j^{k*}(t) |i\rangle \langle j| \\ &= \sum_{i,j} \overline{c_i(t) c_j^*(t)} |i\rangle \langle j|. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Dónde $\sum_k p^k = 1$ y la barra denota promedio sobre el ensamble.

El significado físico del operador densidad resulta más claro si consideramos los elementos de matriz en una base ortonormal. Para un estado puro obtendremos,

$$\begin{aligned} \langle r | \rho(t) | s \rangle &= \sum_{i,j} c_i(t) c_j^*(t) \langle r | i \rangle \langle j | s \rangle \\ &= c_r(t) c_s^*(t). \end{aligned} \quad (2.14)$$

Mientras que para un estado mezcla,

$$\begin{aligned} \langle r | \rho(t) | s \rangle &= \sum_k p^k c_r^k(t) c_s^{k*}(t) \\ &= \overline{c_r(t) c_s^*(t)}. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Los elementos de la matriz densidad son productos de los coeficientes de la expansión de la función de estado. La matriz densidad es Hermitiana. Si trabajamos en la base

de autoestados de \mathcal{H} podemos interpretar bien la matriz densidad, pues, los elementos diagonales serán

$$\rho_{rr} = \langle r | \rho(t) | r \rangle = \overline{|c_r(t)|^2} = P_r \quad (2.16)$$

es decir, la probabilidad de que encontremos al sistema de espines en el estado $|r\rangle$. P_r es la población del estado $|r\rangle$.

Los elementos fuera de la diagonal, se escribirán

$$\rho_{rs} = \langle r | \rho(t) | s \rangle = \overline{c_r(t)c_s^*(t)} \quad (2.17)$$

y representan una superposición coherente de los autoestados $c_r(t)|r\rangle + c_s(t)|s\rangle$ en $\psi(t)$ en el sentido que la dependencia temporal y las fases de los miembros del ensamble están correlacionados con respecto a $|r\rangle$ y a $|s\rangle$. Esta superposición coherente es lo que en adelante llamaremos simplemente una *coherencia*.

El elemento de matriz $\rho_{rs}(t)$ es la amplitud compleja de la coherencia expresada por el operador $|r\rangle\langle s|$. Una coherencia puede ser asociada con una transición entre dos autoestados $|r\rangle$ y $|s\rangle$. Si los dos estados representan transiciones con diferencia en el número cuántico magnético $\Delta M_{rs} = M_r - M_s = \pm 1$ la coherencia ρ_{rs} está relacionada con magnetización transversal con componentes $M^{\pm(rs)} = M_x^{\pm(rs)} \pm iM_y^{\pm(rs)}$. En general, un elemento de matriz ρ_{rs} representa una coherencia cuántica de orden p ($p = M_r - M_s$) la cual sólo será directamente detectable si $p = \pm 1$.

Debido a que las funciones de estado son normalizadas, la traza de el operador densidad es igual a uno.

$$Tr(\rho) = \sum_{r=1}^n \rho_{rr} = \sum_{r=1}^n P_r = 1 \quad (2.18)$$

Nos referimos a los estados puros como estados de máxima información. Como todos los subsistemas se comportan igual, podemos tener conocimiento completo de todas las partes constituyentes del sistema. Los sistemas puros cumplen que la matriz identidad es idempotente, y de esa manera que $Tr(\rho^2) = Tr(\rho) = 1$. Mientras que se puede demostrar que los estados mixtos cumplen que $Tr(\rho^2) < 1$.

2.2.2. Ecuación de Liouville - Von Neumann

A partir de la ecuación de Schrödinger (2.10) se deriva la ecuación de movimiento del operador densidad, conocida como ecuación de Liouville - Von Neumann:

$$\frac{d}{dt}\rho(t) = -i[\mathcal{H}, \rho(t)]. \quad (2.19)$$

Su solución formal puede escribirse de la siguiente manera,

$$\rho(t) = U(t)\rho(0)U(t)^{-1} \quad (2.20)$$

con $U(t) = T \exp -i \int_0^t \mathcal{H}(t') dt'$. T es el operador de Dyson de ordenamiento temporal, que define la manera en que se debe proceder en los casos en los que el Hamiltoniano a distintos tiempos no conmute, cosa con la que debemos tener especial cuidado.

A lo largo de nuestro trabajo estudiaremos la evolución de sistemas de espines bajo distintas secuencias de pulsos, es decir distintos Hamiltonianos. Muchas veces vamos a

poder elegir sistemas de referencia apropiados de manera tal que el Hamiltoniano puede hacerse independiente del tiempo dentro de ciertos intervalos.

La evolución del operador va a poder ser escrita como una secuencia de transformaciones unitarias de la siguiente manera,

$$\rho(t + \tau_1 + \tau_2) = \exp(-i\mathcal{H}_2\tau_2) \exp(-i\mathcal{H}_1\tau_1)\rho(t) \exp(i\mathcal{H}_1\tau_1) \exp(i\mathcal{H}_2\tau_2). \quad (2.21)$$

Otra cosa que vamos a estar interesados en calcular en nuestro trabajo son los valores de expectación de los observables. Para una función de estado normalizada, el valor de expectación $\langle A \rangle$ de un operador arbitrario observable A será,

$$\langle A \rangle = \sum_k p^k \langle \psi^k(t) | A | \psi^k(t) \rangle \quad (2.22)$$

que, expresado en términos del operador densidad quedaría escrito:

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_k p^k(t) \sum_{rs} c_r^{k*} c_s^k \langle r | A | s \rangle \\ &= \sum_{r,s} \rho_{rs}(t) A_{r,s} \\ &= \text{Tr}(A\rho(t)). \end{aligned} \quad (2.23)$$

Esta traza puede ser evaluada haciendo el producto de las matrices que representan a A y a $\rho(t)$ en una base arbitraria o vía la expansión de los dos operadores A y $\rho(t)$ en términos de una base de operadores ortogonales.

Vamos a utilizar en adelante para obtener, por ejemplo, el observable magnetización la expresión (2.23).

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

$$\rho_{eq} = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{k_B T}\right). \quad (2.24)$$

Donde Z representa la función partición del ensamble y k_B es la constante de Boltzman.

2.2.3. El sistema rotante

El sistema rotante es un truco matemático que nos facilita el trabajo con las ecuaciones de movimiento de los espines en presencia del campo estático y del campo de rf. En presencia del campo de rf el Hamiltoniano de espín es dependiente del tiempo. Lo que se hace es un cambio de coordenadas y pasamos del sistema de referencia del laboratorio a un sistema de referencia rotante. En la terna del laboratorio, los espines realizan un movimiento de precesión alrededor del eje del campo B_0 , y en presencia del campo de rf B_1 un movimiento de nutación alrededor de éste, figura 2.1. El cambio de coordenadas es equivalente a ver a los espines desde un sistema que rota alrededor del eje del campo

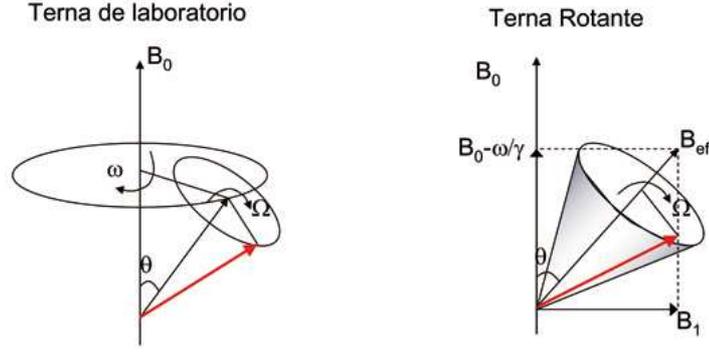


Figura 2.1: En el sistema de referencia del laboratorio los espines nutan y precesan alrededor del eje del campo magnético. En el sistema de referencia rotante, que rota con frecuencia ω , sólo vemos la nutación con frecuencia $\Omega = \gamma B_{ef}$

estático. Bajo algunas aproximaciones el Hamiltoniano será independiente del tiempo en esta terna.

Planteamos el Hamiltoniano del ensamble, pensando que tenemos el campo estacionario $B_0 \mathbf{k}$; la componente \mathbf{B}_L del campo alterno B_1 que definimos en la ecuación (2.9); y agregamos un término \mathcal{H}_d que va a representar las interacciones entre los núcleos,

$$\mathcal{H} = -\gamma \hbar B_0 I^z - \gamma \hbar B_1 (I^x \cos(\omega t) - I^y \sin(\omega t)) + \mathcal{H}_d. \quad (2.25)$$

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

$$R = \exp(i\omega t I^z). \quad (2.26)$$

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

$$\begin{aligned} \rho_R &= R^\dagger \rho R \\ \Rightarrow \rho &= R \rho_R R^\dagger \end{aligned} \quad (2.27)$$

Utilizando las ecuaciones (2.19), (2.25), (2.27), se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_R}{dt} &= -i [\omega I^z, \rho_R] - \frac{i}{\hbar} R^\dagger [\mathcal{H}, \rho] R \\ &= -i [(\omega - \omega_0) I^z - \gamma B_1 I^x, \rho_R] - \frac{i}{\hbar} [R^\dagger \mathcal{H}_d R, \rho_R] \\ &= -\frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}_{ef}, \rho_R], \end{aligned} \quad (2.28)$$

donde

$$\mathcal{H}_{ef} = \hbar(\omega - \omega_0) I^z - \hbar \gamma B_1 I^x + R^\dagger \mathcal{H}_d R. \quad (2.29)$$

Con esta transformación pasamos a trabajar en una terna que rota con el campo, la transformación hace que el campo magnético de rf parezca estático. Pasamos de la

representación del Hamiltoniano en la terna del laboratorio con dependencia temporal de la ecuación (2.25) al Hamiltoniano independiente del tiempo de la ecuación (2.29). En adelante, salvo que hagamos aclaraciones al respecto, trabajaremos siempre en la terna rotante.

En la terna rotante definimos la frecuencia de rotación fuera de resonancia (*off-resonance*),

$$\delta\omega = \omega - \omega_0. \quad (2.30)$$

Esta frecuencia está relacionada con los corrimientos químicos de los espines (entraremos en detalle en esto enseguida) y con la frecuencia de referencia. Decimos que trabajamos en condición de resonancia al fijar la frecuencia transportadora (*carrier*) en $\omega = \omega_0$, en cuyo caso es evidente que $\delta\omega = 0$.

A partir de la ecuación (2.29) y tal como se muestra en la figura 2.1 resultará útil para visualizar la diferencia entre ambas ternas, definir un campo efectivo \mathbf{B}_{ef} de la siguiente manera:

$$\mathbf{B}_{ef} = \left(B_0 - \frac{\omega}{\gamma} \right) \hat{\mathbf{k}} + \mathbf{B}_1. \quad (2.31)$$

Y la frecuencia de precesión alrededor del campo efectivo será,

$$\Omega = \gamma B_{ef}. \quad (2.32)$$

En resumen, en la terna del laboratorio los espines precesan y nutan alrededor de los campos magnéticos, mientras que en la terna rotante los espines realizan una precesión alrededor del campo efectivo \mathbf{B}_{ef} de la ecuación (2.31), con frecuencia Ω . Ver figura 2.1.

2.2.4. Los Pulsos

En condición de resonancia $\omega = \omega_0$ el campo efectivo se reduce a $\mathbf{B}_{ef} = \mathbf{B}_1$. Pensemos en que el momento magnético, inicialmente en el estado de equilibrio térmico, se encuentra orientado paralelo a $B_0\hat{\mathbf{k}}$. Al encender un campo de rf $\mathbf{B}_1 = B_1\hat{\mathbf{i}}$, los espines van a precesar alrededor de \mathbf{B}_1 en el plano \mathbf{zy} . El vector puede pasar por el plano \mathbf{xy} e incluso orientarse en sentido opuesto a \mathbf{B}_0 , etc.

Si se enciende el campo de rf por un período corto de tiempo, t_p , el momento magnético precesará alrededor de \mathbf{B}_1 hasta formar un ángulo $\theta = \gamma B_1 t_p$ con el campo estático. En este momento se apaga el campo de radio frecuencia y en el sistema rotante el momento magnético deja de precesar alrededor de \mathbf{B}_{ef} .

Eligiendo los tiempos adecuados se puede lograr dar un pulso de rf que corresponde a un ángulo θ predefinido. Por ejemplo, fijando los parámetros de manera que $\theta = \frac{\pi}{2}$ se “voltea” la magnetización al plano \mathbf{xy} ó con $\theta = \pi$ se invierte el signo de la magnetización; etc. Ver la figura 2.2 donde hacemos un esquema de un pulso $\left(\frac{\pi}{2}\right)_x$.

Nos referiremos en adelante a un pulso $(\theta)_\alpha$ al que corresponde a encender un campo de amplitud B_1 , en la dirección del eje α un tiempo t_p tal que $\gamma t_p B_1 = \theta$.

En condición de resonancia ($\omega = \omega_0$) y para valores de B_1 suficientemente altos, $\hbar\gamma B_1$ mucho mayor que las demás interacciones del sistema (dipolar, isotrópica, corrimiento químico, etc.), podemos considerar $\mathcal{H}_{ef} = -\hbar\gamma B_1 I^x$ durante la aplicación del pulso que

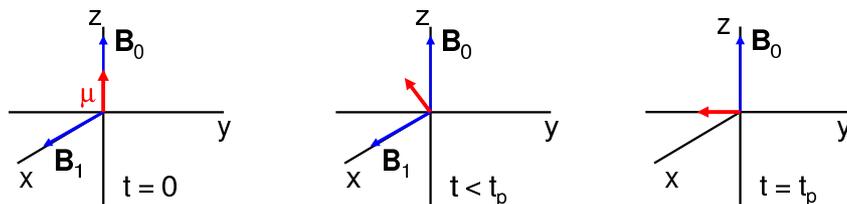


Figura 2.2: Pulso $(\frac{\pi}{2})_x$

pensamos instantánea. En este caso es muy sencillo resolver la ecuación (2.28) y la matriz densidad luego de la aplicación del pulso está dada por

$$\rho_R(0^+) = e^{-i\theta I^x} \rho(0^-) e^{i\theta I^x}. \quad (2.33)$$

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

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

2.3. Medición de la señal de RMN

El método para observar la señal de resonancia magnética es bastante sencillo. Se coloca una muestra del material que se necesita estudiar en una bobina, el eje de la cual se orienta de manera perpendicular al campo estático \mathbf{B}_0 . En condiciones de equilibrio térmico habrá un exceso de momento magnético en la dirección del campo estático. Se aplica voltaje alterno en la bobina de manera de producir un campo magnético alterno \mathbf{B}_1 , perpendicular a \mathbf{B}_0 .

Por ejemplo, luego de aplicar un pulso de $\frac{\pi}{2}$ el exceso de magnetización será perpendicular a \mathbf{B}_0 y precesará con la frecuencia de Larmor. Como consecuencia de esta precesión se produce un flujo alterno a través de la bobina que genera una fem que puede ser detectada.

La fem inducida no va a persistir indefinidamente, la interacción de los espines con el ambiente la hará decaer, y esto es lo que se observa en el experimento. El decaimiento puede durar del orden de los milisegundos en líquidos y en sólidos es más típico que el decaimiento sea alrededor de las centenas de microsegundos.

La técnica que estamos describiendo de observación se basa en medir la señal que se produce durante el decaimiento, se conoce como señal de decaimiento libre de inducción y nos referiremos a este experimento en el resto del trabajo como FID, por su nombre en inglés.

Usualmente trabajamos con la propia FID que mide el decaimiento de la señal, o podemos hacer una transformada de Fourier del decaimiento y obtenemos de esta manera el espectro de resonancia de la muestra en estudio.

Luego de que describamos las interacciones entre los espines nucleares, en el capítulo 3 volveremos a tratar el experimento FID y veremos cuáles son los procesos que pueden provocar que la señal decaiga.

2.4. Tiempos de relajación

Hay dos tiempos de relajación característicos y muy importantes de conocer en todos los experimentos de RMN. Veremos a continuación cuales son estos tiempos, como se producen y como se diferencian entre sí. Estos tiempos están muy relacionados con los conceptos de polarización y coherencia que vimos en la introducción.

2.4.1. Relajación Espín-Red o Longitudinal

Comencemos por dar brevemente una explicación del proceso que lleva a la relajación espín-red y comprenderemos también, el origen del nombre de la relajación.

Pensemos, por ejemplo, en una muestra de agua y estamos interesados en el comportamiento de los núcleos ^1H . En ausencia de campo magnético externo, la polarización de espines va a estar uniformemente distribuida, los espines apuntan en todas las posibles direcciones.

Si se enciende el campo magnético los espines comenzarán a precesar alrededor del mismo con la frecuencia de Larmor que ya definimos en la ecuación (2.2). Estos movimientos de precesión son esencialmente invisibles. No cambia instantáneamente el momento magnético total de la muestra. Se tiene una distribución isotrópica de polarización de espín que no aporta al momento magnético total de la muestra.

Sin embargo, y seguimos pensando en el ejemplo del agua, los protones no están solos en la muestra y las moléculas de agua que los contienen están en constante movimiento. La orientación de la molécula en el espacio cambia constantemente y, por lo tanto, también lo hacen sus posiciones relativas.

Notablemente, esto no cambia mucho el movimiento y orientación de los espines nucleares. A medida que las moléculas rotan, los espines continúan apuntando en la misma dirección en el espacio. Si hay un campo magnético presente, el vector polarización del espín precesa alrededor de éste independientemente de que las moléculas se estén desplazando, (como una brújula en un barco en movimiento, la aguja apunta en la misma dirección independientemente de la posición del barco).

Cuando miramos en más detalle se puede ver que los distintos entornos moleculares van afectando levemente la dirección de los momentos magnéticos. Cada molécula está formada por partículas magnéticas, los electrones y los núcleos son fuentes de campo magnético. Estos campos son pequeños y fluctúan rápido debido al movimiento térmico del ambiente. Entonces, en cada instante los espines precesan alrededor de un campo que es la suma del campo estático y pequeños campos microscópicos que varían con el tiempo y pueden tener cualquier dirección en el espacio.

Estas mínimas fluctuaciones son muy importantes porque son las culpables de que luego de transcurrido un tiempo largo, la isotropía de distribuciones de polarización de espín se rompa provocando la aparición de un momento magnético macroscópico y observable.

Como el ambiente se encuentra a temperatura finita es más probable que cada espín sea orientado en la dirección de menor energía magnética (a favor del campo externo). Como dijimos, luego de transcurrido un tiempo (que llamamos T_1) el sistema alcanza una distribución estable pero anisotrópica llamada de equilibrio térmico. Este estado de equilibrio térmico es estable pero no es estático, a escala microscópica los espines continuarán precesando entorno a campos levemente fluctuantes. De todas maneras, la distribución de espines a favor del campo será más probable que en contra de éste y esto es independiente del tiempo.

La anisotropía de la distribución de magnetización en equilibrio térmico significa que la muestra adquiere un momento magnético neto en la dirección del campo externo cuya magnitud depende del campo externo y de la temperatura, que conocemos como momento magnético longitudinal.

Entonces, si de repente se enciende un campo magnético externo o si ponemos una muestra en presencia de un campo magnético la magnetización nuclear de espines (que es inicialmente nula) crecerá de manera gradual debido a los campos fluctuantes. Usualmente se aproxima este fenómeno con un crecimiento exponencial:

$$M(t) = M_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{T_1}}\right). \quad (2.34)$$

El tiempo característico de esta exponencial, T_1 es el que conocemos como tiempo de relajación espín-red (el nombre viene de su origen en las fluctuaciones del ambiente).

Es usual que en el laboratorio no pensemos en este tiempo que lleva el establecimiento de una polarización neta de equilibrio desde el momento de colocar la muestra en el imán. En general se trabaja con sistemas cuyo T_1 es, a lo más, unos minutos. Sin embargo es una de las características a tener muy en cuenta al trabajar con muestras desconocidas, ¡los tiempos de relajación espín-red pueden ser incluso de varias horas!

2.4.2. Relajación Espín-Espín ó Transversal

La relajación longitudinal de la que hablamos y otras relacionadas sirven para caracterizar movimientos rápidos de los sistemas estudiados. Los experimentos usuales en RMN miden magnetización en la dirección perpendicular al campo.

Supongamos que dejamos que el sistema alcance el equilibrio térmico en presencia de campo tomando la magnetización el valor inicial $\mathbf{M} = M_0 \hat{\mathbf{k}}$. Como ya hemos descrito esta situación corresponde, a nivel microscópico, a tener varios espines precesando alrededor del campo magnético externo con frecuencia ω_0 . No hay polarización neta en la dirección perpendicular al campo.

Ahora, supongamos que damos un pulso de $\left(\frac{\pi}{2}\right)_x$ como el de la figura 2.2, la magnetización promedio va a pasar de apuntar en la dirección del campo externo (\mathbf{z}) a ser $\mathbf{M} = -M_0 \hat{\mathbf{j}}$, o sea en promedio van a haber más espines apuntando en la dirección $-\mathbf{y}$. Luego del pulso, los espines empiezan a precesar en sus conos individuales. Pero, a nivel macroscópico lo que va a ocurrir es que el momento neto está en la dirección $-\mathbf{y}$. El vector magnetización \mathbf{M} comenzará a precesar alrededor del campo en el plano \mathbf{xy} con la frecuencia de Larmor. Pero, como es imposible que se mantenga la sincronización entre los espines que están precesando, la magnetización transversal decae.

Resumiendo, luego de voltear la magnetización del estado de equilibrio al plano ésta precesa y a la vez decae y se modela de la siguiente manera:

$$M_y = -M_0 \cos(\omega_0 t) \exp\left(-\frac{t}{T_2^*}\right) \quad (2.35)$$

$$M_x = M_0 \sin(\omega_0 t) \exp\left(-\frac{t}{T_2^*}\right). \quad (2.36)$$

Para que se pierda la sincronía entre los espines es suficiente que cada uno se vea influenciado por diferentes campos magnéticos. Las interacciones del tipo espín-espín también contribuyen al desfase. Esta visión del decaimiento transversal es bastante simplificada, veremos más adelante que utilizando algunas secuencias de pulsos diseñadas especialmente con este propósito se pueden revertir algunos de los procesos que provocan el desfase de los espines hasta que finalmente el proceso de desfase es irreversible y es ahí cuando llamaremos al tiempo de decaimiento transversal tiempo de decoherencia del sistema. Esto es, tiempo de decoherencia de espines aislados.

2.5. Transferencia de Coherencia

El concepto de coherencia es una extensión de la noción de magnetización transversal. La magnetización transversal debemos asociarla con transiciones permitidas entre un estado $|r\rangle$ y uno $|s\rangle$ con $M_r - M_s = \pm 1$. En cambio, la idea de coherencia es más general, se aplica a un par de estados arbitrario. Si consideramos la representación matricial del operador densidad en la autobase del Hamiltoniano Zeeman, un término no nulo fuera de la diagonal ρ_{rs} va a representar coherencia entre los estados $|r\rangle$ y $|s\rangle$.

El origen de los términos no diagonales de la matriz densidad puede verse claramente en la ecuación (2.17). Un elemento no nulo ρ_{rs} indica que la función de estado $|\psi(t)\rangle$ es una combinación lineal de las autofunciones $|r\rangle$ y $|s\rangle$, y posiblemente algunas otras autofunciones.

$$|\psi(t)\rangle = c_r(t) |r\rangle + c_s(t) |s\rangle + \dots \quad (2.37)$$

Un estado coherente no es un autoestado del Hamiltoniano y por lo tanto evoluciona con el tiempo. La evolución es coherente mientras los miembros del ensamble tengan la misma dependencia temporal $c_r(t)$ y $c_s(t)$. Debemos distinguir un estado coherente de un ensamble estadístico cuyo espines puedan estar en cualquiera de los dos autoestados $|r\rangle$ o $|s\rangle$, para el caso estadístico los elementos fuera de la diagonal se van a anular.

El orden de coherencia va a ser referencia a la diferencia entre los números cuánticos magnéticos $\Delta M_{rs} = p_{rs}$, en sistemas de N espines acoplados (número de espín I) el orden de coherencia va a poder tomar los valores entre $-N(2I+1)/2, \dots, N(2I+1)/2$.

La transferencia de coherencia va a describir la transformación de coherencia de una transición a otra. Por ejemplo, un pulso selectivo de π que se aplica a la transición (rs) y por ejemplo transfiere coherencia de la transición (st) a la (rt)

$$\begin{aligned} |\psi(t_{0-})\rangle &= c_s(t_{0-}) |s\rangle + c_t(t_{0-}) |t\rangle \\ |\psi(t_{0+})\rangle &= c_r(t_{0+}) |r\rangle + c_t(t_{0+}) |t\rangle. \end{aligned} \quad (2.38)$$

Con t_{0-} y t_{0+} nos referimos a los instantes antes y después del pulso selectivo. La transferencia de coherencia involucra un intercambio de los elementos no diagonales de la matriz densidad.

La coherencia puede ser transferida entre transiciones de un mismo espín o de espines diferentes. Por ejemplo nos la podemos arreglar para tratar de construir Hamiltonianos que como propagadores logren transferir coherencia de un espín k a un espín l :

$$I_k^x \rightarrow U(t) \rightarrow 2I_k^y I_l^z \rightarrow \left(\frac{\pi}{2}\right)_x \rightarrow -2I_k^z I_l^y \rightarrow U(t) \rightarrow I_l^x.$$

Donde $U(t)$ representa el operador evolución bajo una interacción de a pares.

Para ser capaces de construir secuencias de pulsos que generen ciertos Hamiltonianos en los distintos períodos y manipular las evoluciones a voluntad, por ejemplo para transferir coherencias, lo primero que necesitamos es conocer las interacciones presentes en los sistemas de espines.

A continuación hablaremos brevemente de todas las interacciones que podrían surgir en un sistema de espines y luego nos concentraremos en las interacciones típicas y más fuertes en sistemas sólidos de espines 1/2.

2.6. Interacciones que involucran espines nucleares

Existen diferentes tipos de interacciones presentes en el sistema, en la descripción que daremos a continuación distinguiremos entre interacciones internas e interacciones externas.

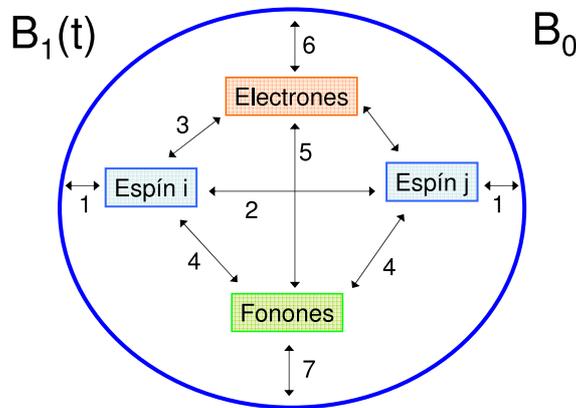


Figura 2.3: Se muestran las interacciones internas y externas presentes en un sistema de espines

En la figura 2.3 se muestran todas las interacciones que pueden ocurrir entre un sistema de espines en contacto con una red y en presencia de campos magnéticos externos.

Vamos a ir analizando cada una de las interacciones presentes, con los números nos vamos refiriendo a los números indicados en la figura 2.3 :

- a. Interacciones externas:

- 1. Son las que asociamos a la presencia de campos magnéticos externos (interacciones tipo Zeeman).

b. Interacciones internas:

- 2. Interacción dipolar: es una interacción directa, sólo depende de las distancias entre espines y de la orientación que forma el vector internuclear con el campo magnético externo.
- 3. Interacción de intercambio, J , es una interacción magnética indirecta entre los espines nucleares mediada por la presencia de electrones. La interacción es espín nuclear- espín electrónico- espín nuclear.
- 3. Interacción Cuadrupolar. Esta interacción se hace presente sólo para espines $I > 1/2$. Representa la interacción electrónica de los espines nucleares con los campos eléctricos que haya en sus entornos.
- 4. Interacción espín-red. Esta interacción ya la mencionamos, es la encargada de la relajación espín-red y surge de la interacción con los grados de libertad de la red (fonones, impurezas magnéticas, etc.).
- 5. Los espines interactúan con los electrones y luego los electrones interactúan con los fonones. Podríamos decir que es una interacción spin-red indirecta.
- 3 + 6. Corrimiento Químico, esta interacción es debida a los diferentes entornos electrónicos que afectan a los espines nucleares.
- 4 + 7. Acoplamiento de espines nucleares con campos de sonido.

A continuación, nos concentraremos en las interacciones de Corrimiento Químico y la interacción dipolar que son las más importantes para los sistemas sólidos que vamos a tratar en este trabajo.

2.6.1. Corrimiento Químico

Los electrones en las moléculas causan que los campos magnéticos locales varíen en distancias de la escala molecular. El campo magnético al que se expone un núcleo en dos sitios distintos de la molécula es diferente si los ambientes electrónicos en cada sitio también lo son. Este efecto es el que se conoce como Corrimiento Químico.

El corrimiento químico es predominante a nivel intramolecular, pero también tiene aportes muy significativos a nivel intermolecular. Por ejemplo los corrimientos químicos son diferentes en diferentes solventes y para la misma molécula en un líquido o en un sólido también lo son. Incluso, los corrimientos químicos pueden ser distintos para moléculas idénticas en el mismo cristal si la celda unidad del mismo contiene más de una molécula, como usualmente ocurre.

El mecanismo del corrimiento químico está formado por dos procesos. i) El campo magnético B_0 induce corriente en las nubes electrónicas en la molécula. ii) Las corrientes moleculares generan a su vez un campo magnético inducido, B_j^{induc} .

Los espines nucleares van a sentir la presencia del campo magnético externo más el campo inducido,

$$\mathbf{B}_j^{loc} = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_j^{induc}. \quad (2.39)$$

El campo inducido en una muy buena aproximación es linealmente dependiente del campo magnético aplicado. Haciendo además la aproximación secular con la que vamos a trabajar en adelante, que tiene en cuenta que toda la dinámica de espines va a ser dominada por la fuerte interacción con el campo magnético externo, podemos escribir el Hamiltoniano de corrimiento químico (\mathcal{H}^{CS}) de la siguiente manera,

$$\mathcal{H}_j^{CS} \approx -\hbar\gamma_j\sigma_j^{zz}(\theta, \phi)B_0. \quad (2.40)$$

En la expresión anterior se usó la cantidad

$$\sigma_j^{zz} = \sigma_j^{11} \sin^2(\theta) \cos^2(\phi) + \sigma_j^{22} \sin^2(\theta) \sin^2(\phi) + \sigma_j^{33} \cos^2(\theta)$$

donde σ_j^{11} ; σ_j^{22} ; σ_j^{33} son los valores principales del tensor de corrimiento químico, el ángulo polar θ y el ángulo azimutal ϕ describen la orientación del campo B_0 con el eje principal del tensor de corrimiento químico.

Lo que vamos a hacer usualmente es combinar el Hamiltoniano de la interacción con el campo externo de la ecuación (2.4) con el Hamiltoniano de corrimiento que acabamos de definir

$$\mathcal{H}_Z = \hbar \sum_{j=1}^N \delta\omega_j^0 I_j^z \quad (2.41)$$

Llamaremos a esta la contribución Zeeman del Hamiltoniano y nos referiremos a ella muchas veces a lo largo del trabajo. En la expresión definimos la frecuencia de Larmor corrida químicamente, de la siguiente manera

$$\delta\omega_j(\theta, \phi) = -\gamma_j B_0 (1 + \sigma_j^{zz}(\theta, \phi)) \quad (2.42)$$

Consideremos, por ejemplo, un monocristal. En este caso las moléculas van a estar alineadas en una red rígida, y en el caso más simple, todas en la misma dirección. En ese caso el corrimiento químico es el mismo para todas las moléculas y solo depende de la orientación del cristal con el campo magnético, ver parte a) de la figura 2.4.

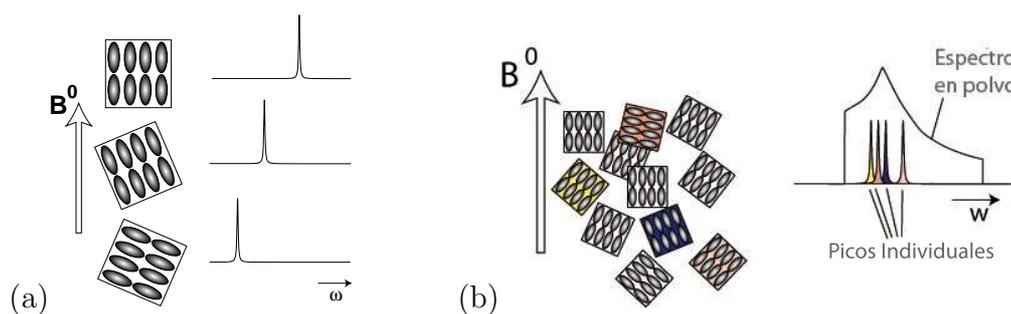


Figura 2.4: a) Representación de la variación la posición de la línea de resonancia en un monocristal, en función de la orientación de las moléculas respecto al campo B_0 . b) Ensanchamiento del espectro de RMN en polvo. Figura obtenida de [21], ©2008 John Wiley & Sons Ltd.

Ahora, pensemos en un policristal. Las moléculas van a tener todas las posibles orientaciones. El espectro de RMN de un polvo usualmente es ancho, porque las orientaciones de cada monocristal son diferentes, ver la parte b) de la figura 2.4.

El ensanchamiento de un espectro de RMN en polvo, debido a los corrimientos químicos es un ejemplo de ensanchamiento inhomogéneo del que hablaremos más adelante.

2.6.2. Interacción Dipolar

El acoplamiento dipolar entre espines es sencillo de visualizar. Como cada espín nuclear es magnético genera un campo magnético a su alrededor, cuya orientación dependerá a su vez de la orientación del momento magnético de espín. Otro espín cercano interactuará con este campo magnético y viceversa como se muestra en la figura 2.5. La interacción entre espines es mutua y directa, no necesita de electrones que hagan de mediadores.

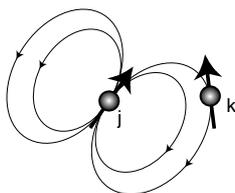


Figura 2.5: Interacción dipolar entre dos espines nucleares, es una interacción mutua. Figura obtenida de [21], ©2008 John Wiley & Sons Ltd.

El acoplamiento puede ser tanto intermolecular como intramolecular.

La energía clásica de interacción E entre dos momentos magnéticos $\boldsymbol{\mu}_1$ y $\boldsymbol{\mu}_2$ sabemos que puede ser escrita

$$E = \frac{\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2}{r^3} - \frac{3(\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\mu}_2 \cdot \mathbf{r})}{r^5}. \quad (2.43)$$

Donde \mathbf{r} es el vector que une a $\boldsymbol{\mu}_1$ y $\boldsymbol{\mu}_2$. Como venimos haciendo, para tratar el problema cuánticamente debemos escribir los momentos magnéticos en términos de operadores

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\mu}_1 &= \gamma_1 \hbar \mathbf{I}_1 \\ \boldsymbol{\mu}_2 &= \gamma_2 \hbar \mathbf{I}_2. \end{aligned} \quad (2.44)$$

Estamos planteando que los factores giromagnéticos y los espines pueden ser diferentes. El Hamiltoniano dipolar para N espines queda escrito

$$\mathcal{H}_d = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \left[\frac{\boldsymbol{\mu}_j \cdot \boldsymbol{\mu}_k}{r_{jk}^3} - 3 \frac{(\boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{r}_{jk})(\boldsymbol{\mu}_k \cdot \mathbf{r}_{jk})}{r_{jk}^5} \right]. \quad (2.45)$$

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

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

$$\mathcal{H}_d = \sum_{j>k} \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{r_{jk}^3} (A + B + C + D + E + F). \quad (2.46)$$

Donde

$$\begin{aligned}
A &= I_j^z I_k^z (1 - 3 \cos^2 \theta_{jk}) \\
B &= -\frac{1}{4} (I_j^+ I_k^- + I_j^- I_k^+) (1 - 3 \cos^2 \theta_{jk}) \\
C &= -\frac{3}{2} (I_j^+ I_k^z + I_j^z I_k^+) (\sin \theta_{jk} \cos \theta_{jk} e^{i\phi_{jk}}) \\
D &= -\frac{3}{2} (I_j^- I_k^z + I_j^z I_k^-) (\sin \theta_{jk} \cos \theta_{jk} e^{-i\phi_{jk}}) \\
E &= -\frac{3}{4} I_j^+ I_k^+ \sin^2 \theta_{jk} e^{-2i\phi_{jk}} \\
F &= -\frac{3}{4} I_j^- I_k^- \sin^2 \theta_{jk} e^{2i\phi_{jk}},
\end{aligned} \tag{2.47}$$

los ángulos θ_{jk} y ϕ_{jk} son los ángulos polar y azimutal, respectivamente, que forma el vector \mathbf{r}_{jk} con el campo \mathbf{B}_0 . Destacamos que $\frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{r^3}$ corresponde a la interacción con un campo local $B_{loc} \approx 1 \text{ Gauss}$. Mientras que el Hamiltoniano Zeeman

$$\mathcal{H}_z = -\hbar B_0 \sum_i \gamma_i I_i^z$$

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

De esto se deduce que es posible tratar al Hamiltoniano dipolar como una perturbación respecto de la interacción Zeeman. Aún más, si analizamos los términos (2.47) que conforman el Hamiltoniano dipolar vemos que B, C, D, E, F son términos no diagonales y por lo tanto, son los que van a producir transiciones entre los autoestados del Hamiltoniano Zeeman.

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

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

$$\frac{\langle k | \mathcal{V} | n \rangle}{E_{0n} - E_{0k}} \approx \frac{B_{loc}}{B_0} \approx 10^{-4}$$

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

Debe tenerse en cuenta que si los espines son iguales ($\gamma_1 = \gamma_2$) los niveles mezclados por el término B son degenerados. En este caso B debe ser conservado, ya que es el que determina la forma correcta de los autoestados de orden cero. A este término se lo denomina de “flip-flop” pues voltea simultáneamente un espín *up* y un espín *down*.

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

Para espines iguales tenemos

$$\mathcal{H}_{II}^0 = \sum_{j>k}^N \sum_k^N d_{jk} \left(2I_j^z I_k^z - \frac{1}{2} (I_j^+ I_k^- + I_j^- I_k^+) \right). \tag{2.48}$$

con

$$d_{jk} = \frac{1}{2} \frac{\gamma_I^2 \hbar^2}{r_{jk}^3} (1 - 3 \cos^2 \theta_{jk}). \quad (2.49)$$

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

$$\mathcal{H}_{IS}^0 = 2b_{IS} I^z S^z. \quad (2.50)$$

Donde

$$b_{IS} = \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar^2}{r_{IS}^3} \frac{1}{2} (1 - 3 \cos^2 \theta_{IS}). \quad (2.51)$$

En este caso la diferencia entre ω_{0I} y ω_{0S} siempre es mucho mayor que el término B, aún cuando \mathbf{I} y \mathbf{S} pueden corresponder a la misma especie nuclear (ej ^{13}C)

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

Capítulo 3

Mediciones de RMN en fullereno C_{60}

En los capítulos anteriores hemos introducido los conceptos básicos de Resonancia Magnética Nuclear y de sistemas magnéticos en general, que necesitamos para presentar el problema principal que mostraremos en esta tesis.

El capítulo que presentamos a continuación es el nudo de la tesis, mostramos una serie de experimentos realizados en C_{60} cuyos resultados fueron sorprendentes e inesperados, un acertijo en el que trabajamos mucho para poder descifrar [17, 18].

Es muy importante que conozcamos bien en primer lugar el sistema con el que trabajaremos y qué se puede esperar del mismo.

3.1. El sistema: C_{60} Buckminster-fullereno

3.1.1. Características Principales.

El fullereno C_{60} fue descubierto en 1985 por Kroto; Curl y Smalley quienes en 1996 obtuvieron, por este hallazgo, el premio Nobel en Química [30].

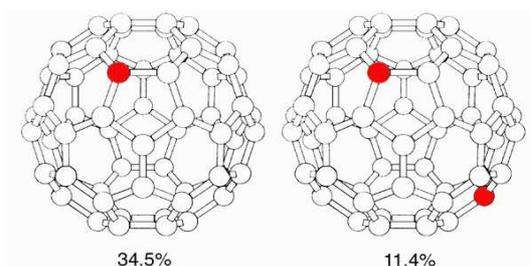


Figura 3.1: Molécula de C_{60} . Los sitios marcados con color rojo representan sitios magnéticos (i.e. aquellos con ^{13}C).

La molécula de C_{60} consiste de veinte anillos hexagonales y doce pentagonales con un átomo de carbono en cada uno de sus vértices, formando una estructura cerrada con simetría icosaédrica. Forman una estructura que es fácil de imaginar si pensamos en una pelota de fútbol, como la que se muestra en la figura 3.1. Una molécula de C_{60} está formada por sesenta átomos de carbono.

Kroto nombró a C_{60} como Buckminster-fullereno en honor a un reconocido arquitecto llamado Richard Buckminster Fuller, debido a que la forma de la molécula es similar a una de las construcciones del mencionado arquitecto, una cúpula geodésica desarrollada en 1940 que se encuentra actualmente en Montreal.

En el año 1990 Krätschmer, Lowell, Lamb, Fostiropoulos y Huffman pudieron determinar la estructura cristalina del sólido [31]. A la temperatura de 153°K el C_{60} cristaliza en un arreglo de red cúbica centrada en las caras (FCC), fig. 3.2. El parámetro de la red es $a = 14,14\text{\AA}$.

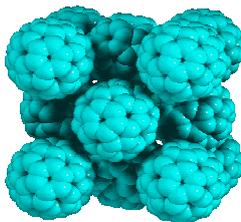


Figura 3.2: Estructura cristalina del C_{60} .

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

Como ya dijimos por cada molécula de C_{60} tenemos sesenta átomos de carbono, por lo tanto podemos calcular cual es la probabilidad de tener en la molécula un átomo magnético (es decir un ^{13}C), dos átomos magnéticos, etc.

Para esto usamos la distribución binomial, con lo cual

$$P_N(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n} \quad (3.1)$$

$$P_{60}(1) \approx 0,345 \quad (3.2)$$

$$P_{60}(2) \approx 0,114 \quad (3.3)$$

$$P_{60>(> 2) \rightarrow 0 \quad (3.4)$$

3.1.2. El C_{60} , su importancia en la actualidad

El C_{60} es en la actualidad un sistema altamente estudiado y utilizado, por ejemplo en el desarrollo de nanomateriales y en la construcción de sistemas para computación cuántica.

Una cosa fascinante del C_{60} es que las moléculas son simétricas y forman una caja vacía, esférica, de carbonos fácilmente manipulables. Este espacio vacío tiene aproximadamente 0.4 nm de diámetro.

Esta característica llevó a la idea de introducir distintos átomos adentro de la caja y utilizar al C_{60} como un contenedor que separe los átomos que nos interesan. El fullereno puede albergar en su interior uno o más átomos o incluso pequeñas moléculas [32].

Se han descubierto un conjunto de átomos (entre ellos el nitrógeno y el fósforo) que pueden residir en el centro del fullereno sin que haya intercambio de carga con la caja. Los átomos son implantados en los fullerenos por bombardeo iónico simultáneo con evaporación de fullerenos. Llamamos endohedral fullereno al sistema resultante y son estables

tanto térmica como químicamente en condiciones ambientales normales. Típicamente, al realizar el proceso de implante sólo se logra llenar 1 de cada 10000 C_{60} con el átomo de interés.

Así nació toda una nueva familia conocida como endohedral fullerenos, y con ellos nuevas estructuras como por ejemplo $N@C_{60}$ y $H@C_{60}$. Estos sistemas son muy versátiles para computación cuántica que involucre interacción espín electrónico-espín nuclear. Por ejemplo hay un trabajo muy novedoso en el que se mide el entrelazamiento cuántico entre los espines electrónicos y nucleares en $^{15}N@C_{60}$ [33].

Otra propiedad más que llamativa de estos nuevos sistemas es que las cajas de C_{60} se pueden ir acomodando para estudiar distintos arreglos de los átomos. Este tipo de arreglos son muy estudiados por ejemplo para hacer computación cuántica con técnicas de Resonancia Magnética, no sólo RMN si no también EPR [4, 32].

Todos estos trabajos actuales en C_{60} demuestran que es un sistema que debe ser estudiado en profundidad sobre todo si la idea es manipularlos para hacer computación cuántica usándolos como ambiente. En particular, es muy importante comprender las interacciones entre los espines nucleares que lo componen.

3.2. Experimentos de RMN en C_{60}

Vamos a ir detallando a continuación los experimentos que realizamos en C_{60} , brevemente contaremos cual es la idea detrás de cada uno de ellos y como funcionan las secuencias de pulsos utilizadas. Mostraremos y comentaremos los resultados obtenidos.

Empezaremos con la relajación Espín-Red o relajación longitudinal que hemos definimos en el capítulo que precede.

3.2.1. Relajación Espín-Red

En el capítulo 2 explicamos que una de las características de las muestras es su tiempo de relajación espín-red (T_1), y que es sumamente importante conocerlo antes de realizar cualquier experimento. T_1 es el tiempo característico para que la muestra relaje al estado de equilibrio térmico con el campo magnético cada vez que es perturbado.¹

Existen dos secuencias que son las más utilizadas para medir T_1 , ambas las conocemos por su nombre en inglés, una es *Inversion Recovery* y la otra *Saturation Recovery*. Ambas son bien similares en los principios que utilizan y la forma en que se realiza el experimento, para el caso de C_{60} aplicamos ambas sólo mostraremos el experimento de *Inversion Recovery*.

Secuencia de inversión y recuperación (Inversion Recovery)

Se parte del estado de equilibrio, es decir con la magnetización \mathbf{M}_0 orientada a lo largo del eje \mathbf{z} , una perturbación que se le puede aplicar a la magnetización es llevarla hasta el eje $-\mathbf{z}$, es decir, un pulso de π . El pulso de π es un pulso de preparación que invierte la magnetización, y la recuperación va desde $-\mathbf{M}_0$ hasta \mathbf{M}_0 . Medimos como se recupera la magnetización hacia el equilibrio luego de un tiempo, t . Para poder monitorear

¹En rigor de verdad, debemos esperar $5T_1$ en los experimentos para asegurarnos de que la muestra relaje al estado de equilibrio, por ejemplo luego de un pulso de $\frac{\pi}{2}$.

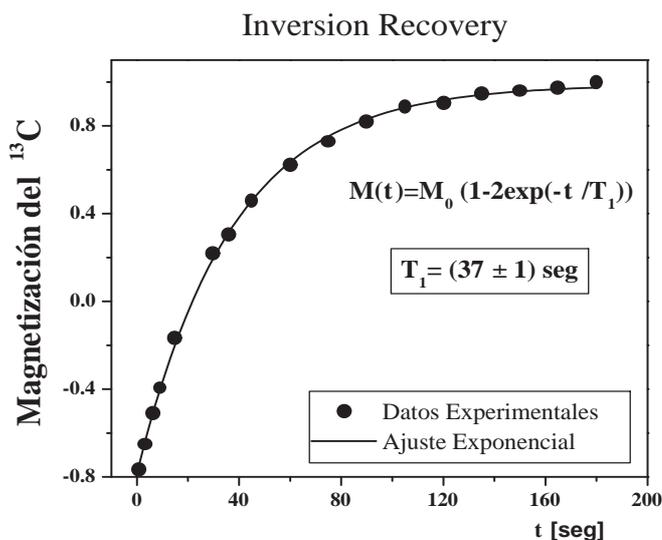


Figura 3.3: Magnetización en función del tiempo en C_{60} medida con la secuencia Inversión-Recuperación: $\pi - t - \frac{\pi}{2} - adq$. Resultó en $T_1 \approx 37$ s.

la magnetización debemos dar un pulso más, por ejemplo de $\frac{\pi}{2}$. Lo que se logra con este pulso es voltear la magnetización que exista en el eje z al plano xy , para que pueda ser observada [34].

Esta misma secuencia la vamos a ir repitiendo variando el tiempo de espera entre los pulsos, para obtener T_1 . Dado que usualmente debemos promediar varias FID para obtener una relación señal ruido razonable, las mediciones en este sistema son muy lentas ya que se debe esperar $\approx 5T_1$ entre barridos. La magnetización en el eje transversal (que refleja la longitudinal que había antes del pulso de $\frac{\pi}{2}$) va a decaer de la siguiente manera, supongamos que el pulso de $\frac{\pi}{2}$ lo damos alrededor del eje y ,

$$M_x(\tau) = M_0 \left[1 - 2 \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right]. \quad (3.5)$$

Los resultados experimentales que obtuvimos en el laboratorio fueron ajustados a la ecuación (3.5) resultando $T_1 = (37 \pm 1)$ s, fig. 3.3.

3.2.2. Relajación Transversal

En el capítulo anterior dimos una explicación acerca de lo que entendemos como relajación transversal y de su importancia en todos los experimentos de RMN. Hablaremos aquí en detalle de los experimentos usuales para medir el tiempo de relajación espín-espín y de los resultados que obtuvimos en este sistema experimental.

La FID y cálculo de T_2^*

En los casos que uno podría llamar favorables, el tiempo de relajación transversal o espín-espín T_2 puede obtenerse simplemente a partir de la FID que hemos introducido en

la sección 2.3. Pero si entramos un poco en detalle en el experimento simple que genera una FID veremos que esto no es lo que ocurre en general.

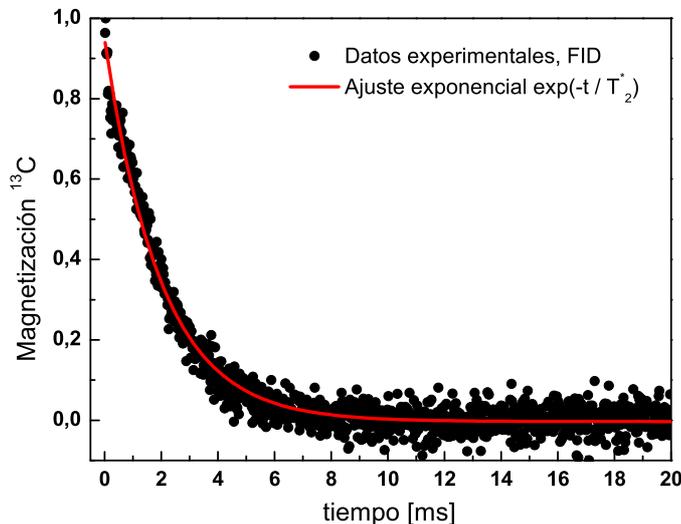


Figura 3.4: FID. Decaimiento de la Magnetización luego de un pulso de $\frac{\pi}{2}$ en C₆₀ policristalino. El ajuste exponencial resultó en $T_2^* \approx 2$ ms.

Colocamos la muestra que queremos estudiar en la bobina cuyo eje se orienta perpendicularmente a B_0 ². Encendemos el campo de rf B_1 perpendicular al campo estático de manera que aplicamos un pulso de $(\frac{\pi}{2})_\alpha$ la magnetización es volteada al plano xy donde comenzará a precesar en torno al campo estático. Esta precesión produce un flujo magnético alterno en la bobina generando una fem que puede ser detectada.

En términos de la matriz densidad, si partimos del estado de equilibrio térmico (2.24), y en la aproximación de alta temperatura, escribimos:

$$\begin{aligned}
 \rho_R(0^+) &= e^{-i\frac{\pi}{2}I^x} \rho_{eq} e^{i\frac{\pi}{2}I^x} \\
 &\approx e^{-i\frac{\pi}{2}I^x} \frac{1}{Tr(\mathbb{I})} \left(\mathbb{I} + \frac{\hbar\omega_0}{k_B T} I^z \right) e^{i\frac{\pi}{2}I^x} \\
 &\approx \frac{1}{Tr(\mathbb{I})} \left(\mathbb{I} + \frac{\hbar\omega_0}{k_B T} I^y \right). \tag{3.6}
 \end{aligned}$$

El primer término, correspondiente a la matriz identidad, no puede ser modificado por ninguna dinámica y por lo tanto no producirá ninguna señal. Por esto, en adelante podremos omitir el primer término y escribiremos $\rho_R(0^+) \propto I^y$.

A partir de aquí, la matriz densidad evolucionará con el Hamiltoniano del sistema \mathcal{H} , satisfaciendo la ecuación de Liouville:

²En realidad se utilizó un cabezal de CP-MAS (cross polarization magic angle spinning) en condiciones estáticas. La bobina forma un ángulo de 54.7° con B_0 pero esto no es relevante para nuestro experimento.

$$\rho_R(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}t\right) I^y \exp\left(\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}t\right). \quad (3.7)$$

Esta señal que medimos, la FID, decae con el tiempo por ser un estado de no equilibrio térmico o dicho de otra manera no es un autoestado de \mathcal{H} .

En el gráfico 3.4 mostramos la FID medida en C₆₀, junto con el ajuste exponencial del que se obtuvo $T_2^* \approx 2$ ms .

Luego de hacer una Transformada de Fourier de la FID obtenemos el espectro de Resonancia de C₆₀ que se observa en la figura 3.5, y del ajuste con una función Lorentziana del mismo se obtiene que el ancho a altura mitad (FWHM) del espectro es:

$$\text{FWHM} = \Delta\nu = (167 \pm 1) \text{ Hz}. \quad (3.8)$$

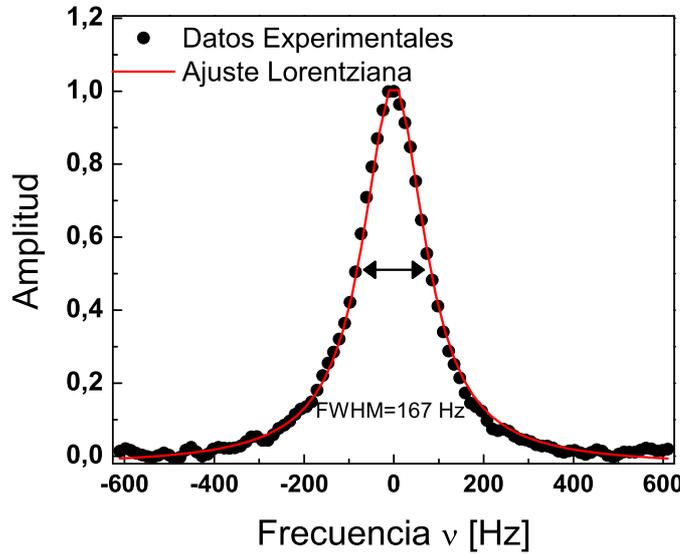


Figura 3.5: Espectro de resonancia de C₆₀. Función de ajuste:

$$A(\nu) = \frac{2B}{\pi} \frac{\Delta\nu}{4\nu^2 + \Delta\nu^2}, \quad \Delta\nu = (167 \pm 1) \text{ Hz}; \quad B = 275 \pm 2$$

La tasa efectiva de decaimiento $\frac{1}{T_2^*}$ es la suma de la tasa natural de decaimiento $\frac{1}{T_2}$ y la contribución del ensanchamiento inhomogéneo $\frac{1}{T_2^+}$:

$$\Delta\nu = \frac{\Delta\omega}{2\pi} = \frac{1}{\pi T_2^*} = \frac{1}{\pi} \left[\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2^+} \right]. \quad (3.9)$$

Si esta última contribución fuera despreciable, podríamos obtener directamente de esta medición el tiempo natural T_2 , que en adelante llamaremos tiempo de relajación espín-espín.

Lo que tenemos que ver de alguna manera es si este tiempo $T_2^* \cong 2$ ms que obtuvimos es el tiempo de relajación espín-espín o si hay presente en la muestra algún otro mecanismo de relajación.

El ensanchamiento inhomogéneo $\frac{1}{T_2^*}$ se debe a que la magnetización asociada con distintos elementos de volumen de la muestra, usualmente referidos como isocromatos, que se encuentran afectados por diferentes valores de campo magnético estático, ya sea por inhomogeneidad de \mathbf{B}_0 ; por diferencias en corrimientos químicos; susceptibilidades magnéticas de bulk; etc. El desfaseamiento que sufre la magnetización a causa de esto es reversible, y utilizando las secuencias de pulsos adecuadas puede ser refocalizado.

Secuencia: Eco de Hahn

Una de las contribuciones más significativas a la técnica de Resonancia Magnética la hizo Erwin Hahn en su trabajo sobre ecos de espín [16].

Como mencionamos en la sección anterior podemos estar trabajando con muestras en las que el ancho de línea sea más angosto que la homogeneidad del imán, en cuyo caso luego de aplicar el pulso inicial de $\frac{\pi}{2}$ para medir una FID los distintos isocromatos de la magnetización empiezan a precesar desfasados unos de los otros. Como resultado de esto la magnetización decae más rápido que el tiempo de decaimiento espín-espín.

Hahn descubrió que si aplicaba un segundo pulso de π^3 un tiempo τ después del primer pulso de $\frac{\pi}{2}$ entonces *mágicamente* podía observar de nuevo una FID a un tiempo 2τ del primer pulso. Obviamente, lo que ocurre no es magia y Hahn pudo comprender fácilmente el proceso. En la parte a) de la figura 3.6 mostramos la secuencia desarrollada por Hahn, en la parte b) mostramos como ésta le afecta a dos isocromatos distintos, podemos pensar en uno rápido (azul) y en uno lento (rojo).

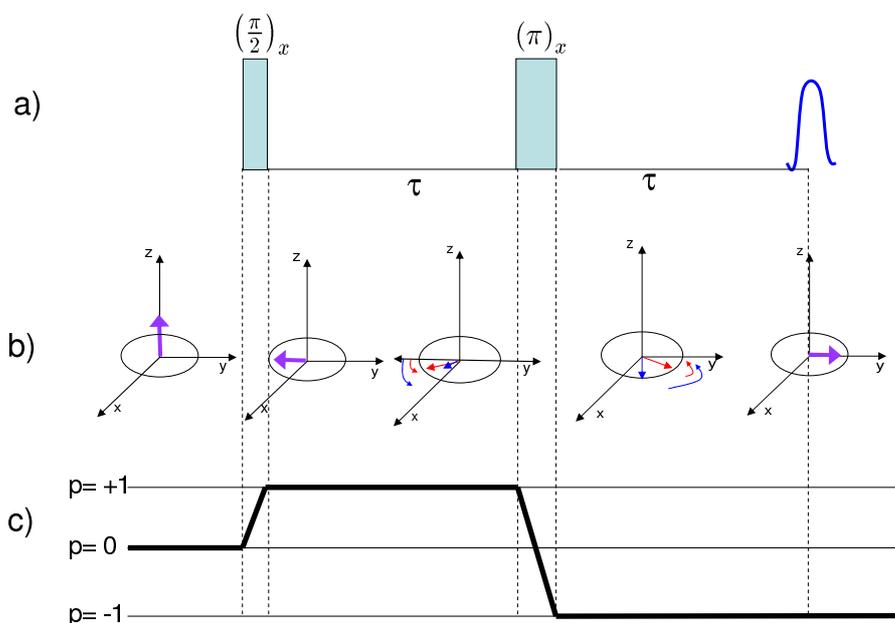


Figura 3.6: a) Secuencia de pulsos del eco de Hahn. b) Refocalización del vector magnetización al aplicar la secuencia. c) Diagrama de transferencia de coherencias.

³En realidad en el trabajo original de Hahn era un segundo pulso de $\frac{\pi}{2}$, pero es más fácil visualizar el experimento con un pulso de π .

Partimos del estado de equilibrio con estos dos isocromatos alineados con el campo estático \mathbf{B}_0 , aplicamos el primer pulso de $(\frac{\pi}{2})_x$, con lo cual tumbamos los dos isocromatos desde el eje \mathbf{z} al eje $-\mathbf{y}$. Si no hubiera inhomogeneidades del campo estático, todos los espines en la muestra precesarían a la frecuencia de resonancia $\omega = \gamma B_0$ y toda la magnetización a lo largo de la muestra permanecería en el eje $-\mathbf{y}$ si lo vemos desde la terna rotante. La existencia de inhomogeneidades lleva a que cada uno de los isocromatos precese a distintas velocidades, desfasándose uno respecto del otro como se muestra en la figura 3.6. Supongamos que luego de un tiempo τ el espín rápido se desplazó formando un ángulo θ_r respecto del eje $-\mathbf{y}$, mientras que el espín lento se desplaza un ángulo θ_l . Aplicamos el pulso de π_x que afecta a ambos isocromatos. En la figura mostramos cual es la situación de ambos isocromatos luego del pulso. Podemos observar que luego de esperar de nuevo un tiempo τ el espín rápido volverá a recorrer un ángulo θ_r y el lento θ_l de manera que ambos espines van a llegar juntos al eje \mathbf{y} , es decir se logra refocalizar la magnetización en lo que llamamos un eco.

Una interpretación equivalente de la formación del Eco de Hahn se deduce si seguimos las historias de las coherencias individuales de espín durante la secuencia. Como mostramos en la parte c) de la figura 3.6, el eco de Hahn surge de una coherencia de orden $p = +1$ que evoluciona entre el pulso de $\frac{\pi}{2}$ y el pulso de π , este último transforma a esa coherencia en una coherencia observable de orden $p = -1$. No vamos a entrar demasiado en detalle en el formalismo en el que se deduce un importante principio del cual la secuencia del Eco de Hahn es un ejemplo: siempre que se invierta con un pulso un orden de coherencia y existan inhomogeneidades se va a formar un eco de espín [20].

Una forma bastante transparente de trabajar con la magnetización y ver cómo responde a las distintas secuencias de pulsos es utilizando el formalismo de la matriz densidad. Estudiemos la secuencia del eco de Hahn con este formalismo.

Durante los tiempos de evolución libre los espines evolucionarán bajo el Hamiltoniano que ya definimos en el capítulo anterior y que está representado por ⁴:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_d \quad (3.10)$$

con,

$$\mathcal{H}_Z = - \sum_j \hbar \delta \omega_j I_j^z \quad (3.11)$$

donde, $\delta \omega_j = \omega_{0,j} - \omega$ es el corrimiento local de la frecuencia de resonancia.

Mientras que \mathcal{H}_d representa el Hamiltoniano dipolar truncado:

$$\mathcal{H}_d = \sum_{j>k}^N \sum_k^N d_{jk} \left(I_j^z I_k^z - \frac{1}{2} (I_j^+ I_k^- + I_j^- I_k^+) \right) \quad (3.12)$$

con

$$d_{jk} = \frac{1}{2} \frac{\gamma_I^2 \hbar^2}{r_{jk}^3} (1 - 3 \cos^2 \theta_{jk}) \quad (3.13)$$

Definimos los operadores que representan los pulsos,

$$(\theta)_\phi = \exp(-i\theta (I^x \cos(\phi) + I^y \sin(\phi))) \quad (3.14)$$

⁴Salvo que hagamos mención de lo contrario, trabajamos siempre en la representación de la terna rotante.

En particular, vamos a indicar $(\theta)_x$, cuando elegimos $\phi = 0$ y el pulso es dado alrededor del eje x ; $(\theta)_y$ para $\phi = \frac{\pi}{2}$, etc.

Definimos también el propagador:

$$U(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}t\right) \quad (3.15)$$

que representa el operador de evolución durante el tiempo t .

Con lo anterior escribimos como sigue la matriz densidad para la secuencia de Hahn:

$$\rho_R(\tau, t) = U(t)(\pi)_x U(\tau)\left(\frac{\pi}{2}\right)_x \rho_{eq}\left(\frac{\pi}{2}\right)_x U^\dagger(\tau)(\pi)_x^\dagger U^\dagger(t) \quad (3.16)$$

De la definición del Hamiltoniano durante la evolución libre (3.10) podemos ver como los pulsos le afectan a cada término, para la parte Zeeman del Hamiltoniano de verifica que:

$$(\pi)_x \mathcal{H}_z (\pi)_x^\dagger = -\mathcal{H}_z. \quad (3.17)$$

En cambio, el Hamiltoniano dipolar como se compone de interacciones bilineales entre espines es transparente al pulso de π :

$$(\pi)_x \mathcal{H}_d (\pi)_x^\dagger = \mathcal{H}_d. \quad (3.18)$$

De esta forma, la acción de los pulsos sobre el operador evolución es la siguiente:

$$\begin{aligned} (\pi)_x U(\tau)(\pi)_x^\dagger &= \exp\left(-\frac{i}{\hbar}(\pi)_x \mathcal{H}(\pi)_x^\dagger \tau\right) \\ &= \exp\left(-\frac{i}{\hbar}(-\mathcal{H}_{inh} + \mathcal{H}_d)\tau\right) \\ &= \tilde{U}(\tau). \end{aligned} \quad (3.19)$$

Se puede ver también que:

$$(\pi)_x \left(\frac{\pi}{2}\right)_x \rho_{eq} \left(\frac{\pi}{2}\right)_x^\dagger (\pi)_x^\dagger = -\left(\frac{\pi}{2}\right)_x \rho_{eq} \left(\frac{\pi}{2}\right)_x^\dagger. \quad (3.20)$$

Con todo esto, podemos reescribir (3.16) de la siguiente manera:

$$\rho_R = -U(t)\tilde{U}(\tau)\left(\frac{\pi}{2}\right)_x \rho_{eq}\left(\frac{\pi}{2}\right)_x^\dagger \tilde{U}^\dagger(\tau)U^\dagger(t) \quad (3.21)$$

Al tiempo $t = 2\tau$ se cumple que $U(\tau)\tilde{U}(\tau) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}2\mathcal{H}_d\tau\right)$ y se logra revertir la parte lineal del Hamiltoniano, se forma un eco de la FID que decaerá por la parte dipolar de \mathcal{H} y por la interacción con el ambiente.

Este experimento muestra que lo que aparentemente era irreversible, el decaimiento de la FID por la inhomogeneidad del campo, es en realidad causado por una dinámica reversible. Hahn al darse cuenta de que el motivo microscópico del decaimiento era el desfase entre los espines, logró revertirlo.

Entonces, aplicando la secuencia del eco de Hahn estamos midiendo el decaimiento debido a la interacción dipolar y a otras interacciones con el ambiente que no controlamos. A este tiempo de decaimiento nos referiremos en adelante en esta tesis como el tiempo

de decoherencia de la muestra, aunque esto no es enteramente correcto. Estrictamente hablando, existen secuencias de pulsos como por ejemplo la de los ecos de polarización [26], con las cuales se logra revertir la dinámica dipolar, por lo tanto el decaimiento que medimos al hacer el eco de Hahn todavía es revertible y el tiempo de decaimiento no es estrictamente un tiempo de decoherencia. En la figura 3.7 mostramos el decaimiento de la magnetización medido en C_{60} al aplicar la secuencia del Eco de Hahn.

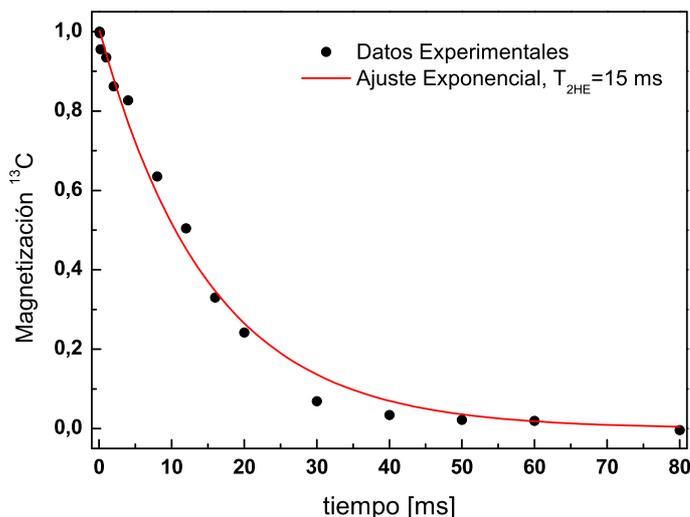


Figura 3.7: Magnetización vs. τ medida con el eco de Hahn: $\frac{\pi}{2} - \tau - \pi - \tau - adq$.

Los datos experimentales ajustan muy bien con una función de decaimiento exponencial de la cual se deduce $T_{2HE} = (15,0 \pm 0,1)$ ms.

Es interesante, ya que nos aporta información muy valiosa para nuestro trabajo, que comparemos el tiempo $T_{2HE} \approx 15$ ms que acabamos de obtener con el tiempo $T_2^* \approx 2$ ms de la FID sin refocalización de interacciones lineales en espín.

Podemos calcular la parte de la línea de resonancia de C_{60} que adjudicamos a inhomogeneidades, es decir a las evoluciones con la parte lineal del Hamiltoniano que refocalizamos con el Eco de Hahn.

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_2^+} &= \nu_{inh} \\ \nu_{inh} &= \frac{1}{T_2^*} - \frac{1}{T_{2HE}} \\ \nu_{inh} &\approx 138\text{Hz} \end{aligned} \quad (3.22)$$

Si comparamos ν_{inh} con $\nu = \frac{1}{T_2^*} \approx 160\text{Hz}$ podemos ver que el ancho de la línea de resonancia de C_{60} es mayormente debido al término Zeeman del Hamiltoniano. En el próximo capítulo estudiaremos en detalle la inhomogeneidad de la línea.

Una contra que tiene la secuencia del eco de Hahn, sobre todo en sistemas sólidos donde los tiempos de relajación espín-red son muy largos, es que el experimento resulta muy lento

de realizar. Para obtener el decaimiento completo de la magnetización el procedimiento es aplicar la secuencia del eco de Hahn para un valor pequeño de la ventana temporal τ , realizar la medición luego esperar del orden de $5T_1$ para que la magnetización vuelva al estado de equilibrio térmico y repetir la medición realizando tantos barridos como sean necesarios para obtener una relación señal ruido satisfactoria. Luego debe repetirse todo el procedimiento para otro tiempo de refocalización τ . Como ya hemos mencionado para el sistema C₆₀, el tiempo de relajación esín-red (fig. 3.3) es $T_1 = (37 \pm 1)$ s con lo cual entre experimento y experimento debemos esperar del orden de 160 s.

3.2.3. Secuencias Multipulsos

Carr y Purcell en 1954 [35], cuatro años después del trabajo original de Hahn desarrollaron un método a partir del cual se puede obtener el decaimiento completo de la magnetización aplicando un único tren de pulsos, es decir en una sola medición (claro está que en este caso también deberemos sumar varios barridos para tener una buena relación señal-ruido). En la figura 3.8 mostramos el diagrama de esta secuencia de pulsos a la que nos referiremos en adelante como CP1, con el numero 1 indicamos que todos los pulsos de π del tren los daremos alrededor de una única fase x . Mostramos también todas las variaciones de esta misma secuencia que usaremos en el trabajo y que definiremos enseguida.

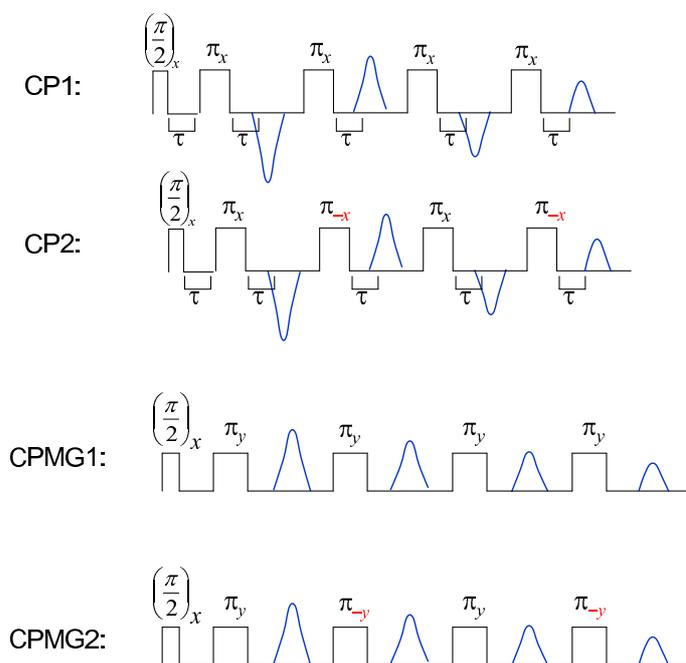


Figura 3.8: Secuencias multipulsos desarrolladas por Carr; Purcell; Meiboom y Gill para la medición de T_2 con un único tren de pulsos.

Veamos cómo funciona la secuencia CP1, supongamos que al tiempo $t = 0$ aplicamos un pulso $\left(\frac{\pi}{2}\right)_x$ a la muestra que se encuentra en equilibrio térmico. Como ya sabemos,

este pulso voltea la magnetización al eje $-\mathbf{y}$. A continuación, al tiempo $t = \tau$ damos un pulso $(\pi)_x$, tendremos un eco formado cuando $t = 2\tau$ con la magnetización en el eje \mathbf{y} . Si aplicamos un pulso $(\pi)_x$ al tiempo $t = 3\tau$, un nuevo eco se formará al tiempo $t = 4\tau$ con la magnetización en el eje $-\mathbf{y}$. Así, sucesivamente, aplicamos pulsos π_x cada $(2n + 1)\tau$ y se formarán ecos cada $(2n + 2)\tau$ con la magnetización en el eje \mathbf{y} para n par y en el $-\mathbf{y}$ para valores n impares. La primera secuencia de la figura 3.8 muestra claramente cuando se forman y los cambios de signos de los ecos a los que acabamos de referirnos.

Esta secuencia puede tener un problema, puede ocurrir que las rotaciones de los pulsos no sean exactamente de π y esto causaría efectos acumulativos cada vez más grandes figura 3.9. Pensemos, por simplicidad, que el pulso inicial de $\frac{\pi}{2}$ sea perfecto. Justo antes de que demos el primer pulso de π , los espines se han desparramado en el plano \mathbf{xy} . Si nos detenemos en un espín particular, que forma un ángulo θ con el eje \mathbf{y} y aplicamos un pulso de $(\pi + \delta\phi)_x$ ($\delta\phi$ representa el error en el pulso), veremos que el ángulo que el espín forma con el eje \mathbf{y} ya no es θ y por lo tanto luego de evolucionar $t = \tau$ ya no habrá refocalización total de la inhomogeneidad del campo estático.

Una manera simple de evitar esta clase de problemas es, aplicar los pulsos de π alternando la dirección del campo de rf (fases de los pulsos) entre \mathbf{x} y $\bar{\mathbf{x}}$. De esta forma el error acumulado se compensa cada dos pulsos. En la figura 3.8 mostramos el tren de pulsos CP2 que indica que las fases de los pulsos de π se alterna entre 2 fases diferentes, \mathbf{x} y $\bar{\mathbf{x}}$. Como puede verse en la figura, con esta secuencia igual que con la anterior los ecos pares y los ecos impares tienen distintos signos.

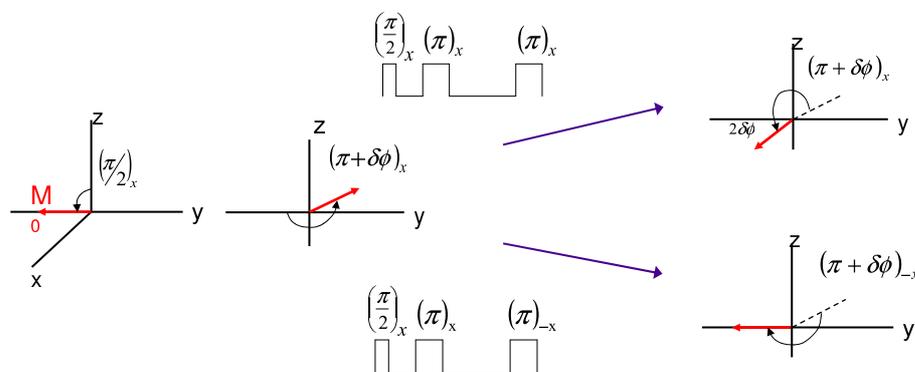


Figura 3.9: Un posible error en un pulso se acumula en la secuencia CP1, en cambio se compensa al alternar la fase de los pulsos de π , como con la secuencia CP2.

Unos años más tarde Meiboom y Gill desarrollaron una pequeña modificación a la secuencias de Carr y Purcell [36], dando lugar a las secuencias Carr Purcell Meiboom Gill (CPMG) que son las más frecuentemente en resonancia magnética. Meiboom y Gill notaron que si los pulsos de π se aplican eligiendo las fases de manera que haya

una diferencia de 90° con la fase del pulso inicial, entonces el mismo tren de pulsos va a compensar por posibles errores en los pulsos. De aquí que aparecen las secuencias CPMG1 (cuando todos los pulsos de π se dan con fase y); y CPMG2 cuando las fases de los pulsos de π alternen entre y y \bar{y} . A diferencia de las secuencias propuestas por Carr y Purcell estas modificaciones hacen que los ecos se formen siempre en el mismo eje y la magnetización no va cambiando alternadamente de signo, fig 3.8.

Lo que es importante destacar hasta acá es que los resultados obtenidos con cualquiera de las cuatro alternaciones de fases presentadas debe coincidir en sólidos, donde no hay difusión molecular, con los obtenidos con la secuencia del Eco de Hahn. Sólo los experimentos con la secuencia CP1, que tal como vimos es la única que no compensa por posibles errores en los pulsos, podría comportarse diferente.

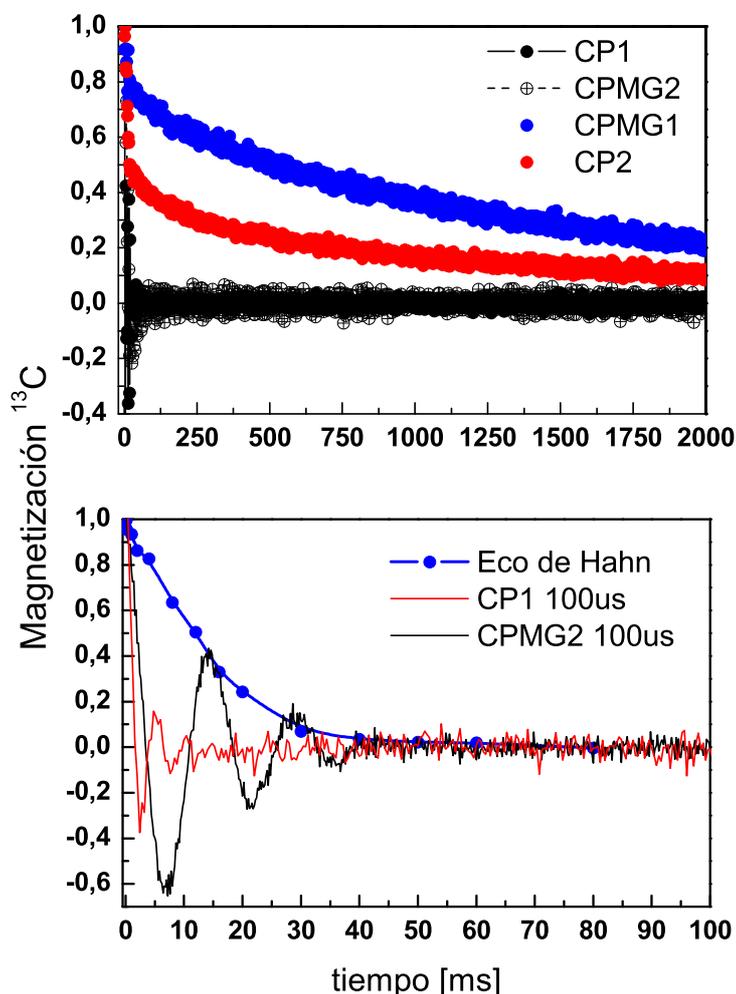


Figura 3.10: Decaimiento de la Magnetización observado con las secuencias multipulsos para medir T_2 descritas en el texto.

Sin embargo, en C_{60} observamos todo lo contrario a esto. Los experimentos presentan una marcada sensibilidad a las fases de las secuencias multipulsos y ninguno de los re-

sultados coinciden exactamente con los obtenidos con el Eco de Hahn. En la figura 3.10 mostramos los experimentos que ponen en manifiesto ésto que estamos diciendo. A lo largo de este trabajo buscaremos entender por qué observamos estos resultados, y cómo podemos aprovecharlos una vez que los comprendamos.

Vamos a volver a escribir cada una de las secuencias para que quede en claro cuales son las distintas alternaciones de fase en cada caso:

$$\text{CP1} : \left(\frac{\pi}{2}\right)_x - (\tau - \pi_x - \tau - \text{adq})_n \quad (3.23)$$

$$\text{CP2} : \left(\frac{\pi}{2}\right)_x - (\tau - \pi_x - \tau - \text{adq} - \tau - \pi_{\bar{x}} - \tau - \text{adq})_n \quad (3.24)$$

$$\text{CPMG1} : \left(\frac{\pi}{2}\right)_x - (\tau - \pi_y - \tau - \text{adq})_n \quad (3.25)$$

$$\text{CPMG2} : \left(\frac{\pi}{2}\right)_x - (\tau - \pi_y - \tau - \text{adq} - \tau - \pi_{\bar{y}} - \tau - \text{adq})_n \quad (3.26)$$

Colas largas con CPMG1 y CP2

Como ya dijimos, si las secuencias que se aplican son CPMG1 o CP2 el decaimiento de la magnetización es muy lento comparado con el observado con el eco de Hahn, y la señal permanece por **segundos**. A esto nos referiremos cuando hablemos de las colas largas de la magnetización. Algo que podría pensar una persona acostumbrada a realizar experimentos de RMN, es que las colas largas al aplicar una secuencia tipo CPMG1 no se deben a otra cosa más que a un spin lock que sin querer estamos provocando sobre la magnetización.

Detengámonos a explicar a qué nos referimos en Resonancia Magnética cuando hablamos de un spin lock de la magnetización, experimento muy utilizado [29] del que se obtiene otro tiempo característico de la magnetización que se conoce como $T_{1\rho}$. Al dar un pulso $\left(\frac{\pi}{2}\right)_x$ la magnetización inicial, que en el estado de equilibrio térmico es proporcional a I^z , es volteada al eje \mathbf{y} . Si se enciende el campo de rf con fase en el eje y la magnetización estaría bloqueada en ese eje impedida de evolucionar libremente, con lo cual al medir el tiempo en que la magnetización finalmente decae no se medirá T_2 si no un tiempo característico conocido como $T_{1\rho}$.

Como la secuencia CPMG1 se compone de todos pulsos de π en el mismo eje \mathbf{y} , se puede pensar que si se aplican los pulsos de π lo suficientemente frecuentes tal que el intervalo de tiempos entre ellos sea despreciable para cualquier evolución, se impide que la magnetización evolucione en el plano bloqueándola en el eje y . Con lo cual no se estaría midiendo un verdadero tiempo T_2 si no un tiempo $T_{1\rho}$, y de ahí el origen de las colas largas.

Lo que asegura que las colas largas observadas NO son un simple bloqueo de la magnetización, es justamente el hecho de que las colas se observan también al aplicar la secuencia CP2. En la secuencia CP2 también se empieza volteando la magnetización al eje \mathbf{y} pero los pulsos se van dando de manera alternada en el \mathbf{x} y $\bar{\mathbf{x}}$, con lo cual no hay manera de bloquear la magnetización con el campo de rf. Las colas en la magnetización surgen de otro hecho que todavía hay que descifrar.

En la figura 3.11 mostramos el resultado de uno de los experimentos que realizamos con la secuencia CPMG1. Podemos ver en la secuencia que el experimento lo podemos hacer tomando diferentes ventanas temporales τ , pero esto no debería afectar al tiempo

de decaimiento observado (el único cuidado que debemos tener con esta secuencia es no tomar $\tau \ll T_2^*$ para no generar efectivamente un spin-lock de la magnetización).

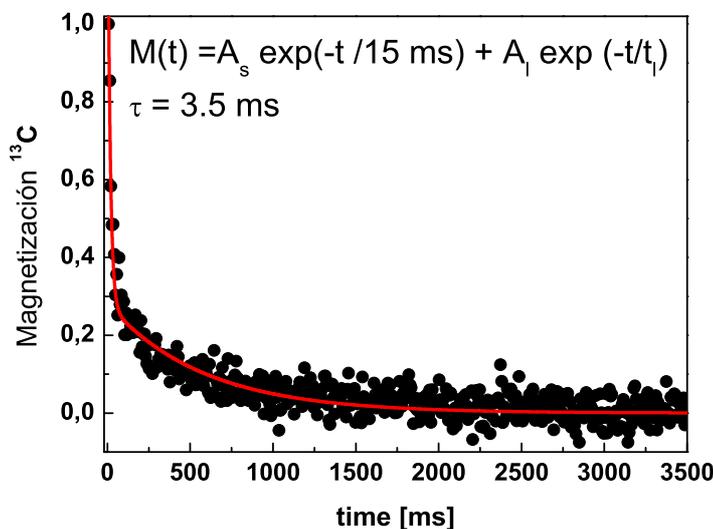


Figura 3.11: Decaimiento de la magnetización utilizando la secuencia CPMG1. En el experimento mostrado se tomó $\tau = 3,5$ ms. La magnetización fue ajustada utilizando la expresión 3.27.

El experimento de la figura 3.11 fue realizado con $\tau = 3,5$ ms y la magnetización obtenida ajustada con un decaimiento doble exponencial:

$$M(t) = A_s \exp\left(\frac{-t}{15\text{ms}}\right) + A_l \exp\left(\frac{-t}{t_l}\right). \quad (3.27)$$

En el ajuste fijamos el tiempo rápido de decaimiento en $t_s = T_{2HE} = 15$ ms y del ajuste calculamos los parámetros t_l ; A_s y A_l . Este mismo procedimiento fue realizado para muchos valores de τ . Repetimos el experimento, ajustamos el decaimiento de la magnetización en función del tiempo y calculamos los parámetros. Verificamos que para todos los valores de ventana temporal τ el decaimiento rápido está bien caracterizado con T_{2HE} . El parámetro t_l proporciona una manera de cuantificar los decaimientos de las colas. El parámetro A_s es la proporción del decaimiento que está asociado con un proceso de decaimiento tipo T_{2HE} , mientras que el parámetro A_l habla de la porción que está asociada al otro proceso que queremos entender.

En la figura 3.12 mostramos la variación de los tiempos que caracterizan a las colas t_l en función de la ventana temporal τ , tanto para la secuencia CPMG1 como para CP2. Podemos ver cómo este parámetro t_l va disminuyendo de manera suave, a medida que la ventana temporal aumenta. El decaimiento alcanzará un valor asintótico que se puede fijar en T_{2HE} . Se deduce de lo anterior que para valores de τ suficientemente largos los resultados con CPMG1 y CP2 tenderían a coincidir con el eco de Hahn. Claro que este mismo tiempo T_{2HE} es el que nos limita la ventana temporal.

En la figura 3.13 mostramos otra forma de analizar el parámetro t_l , si graficamos su inversa en función de τ , vemos que obedece una ley cuadrática y que se puede hacer un

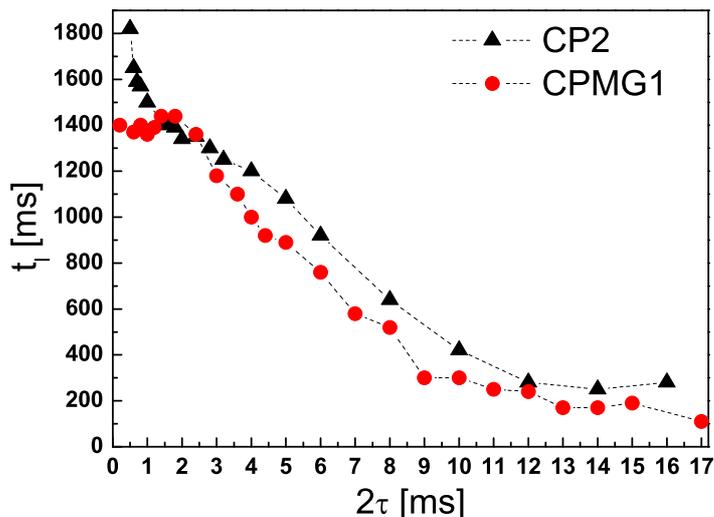


Figura 3.12: Variación de los tiempos largos de decaimiento t_l (obtenidos con el ajuste con la función (3.27)) en función de la ventana temporal de las secuencias multipulsos.

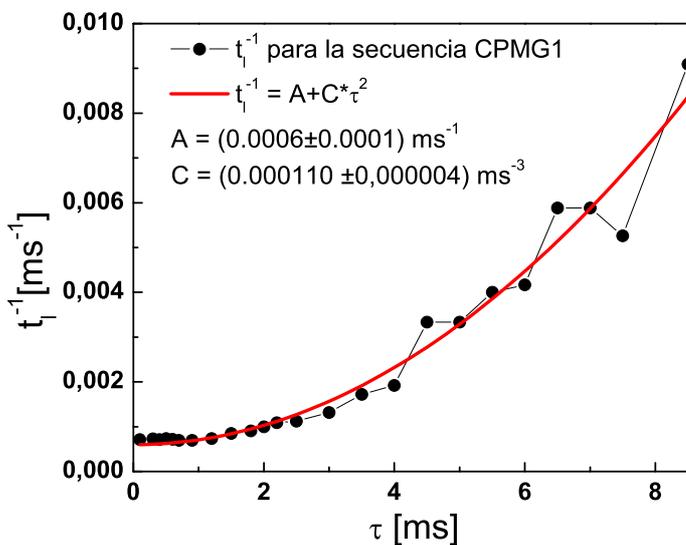


Figura 3.13: Variación de $\frac{1}{t_l}$ en función de τ .

muy buen ajuste. Esta dependencia con τ^2 de la constante $\frac{1}{t_l}$ implica que la parte lenta de los decaimientos es en realidad de la forma $\exp(-C\tau^3)$ esta dependencia es típica de los sistemas que presentan difusión [29, 37]. Aunque, lo llamativo es que el sistema C_{60} es sólido y no hay procesos de difusión molecular, esto nos dice que es otro el proceso que causa esta dependencia tan clara. Esta forma de analizar va a resultar conveniente al

momento de interpretar los resultados y la repetiremos más adelante cuando analicemos otros experimentos similares.

En la figura 3.14 mostramos para la secuencia CPMG1 como varían las amplitudes A_l y A_s en función de la ventana temporal, de la misma manera que como ocurre con t_l , podemos ver aquí también que la amplitud A_l que caracteriza a las colas va disminuyendo a medida que τ aumenta. En la misma figura mostramos como varía el cociente entre las amplitudes ($\frac{A_s}{A_l}$) se observa como la amplitud que podemos asociar al eco de Hahn, A_s va tomando importancia a medida que permitimos más tiempo de evolución entre los pulsos.

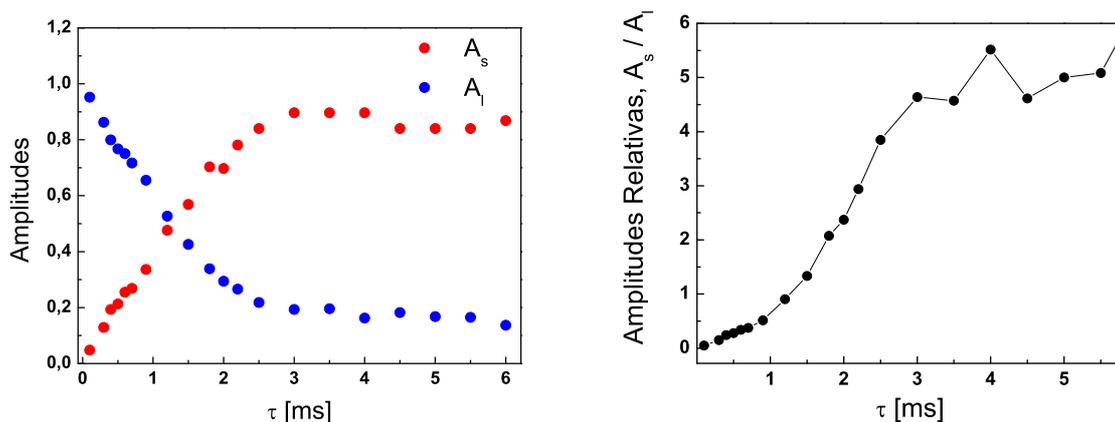


Figura 3.14: Amplitudes asociadas a los decaimientos doble exponencial de la ecuación (3.27) para diferentes ventanas temporales τ .

El análisis de los parámetros que cuantifican las colas de la magnetización en función de la ventana temporal da una primera pista acerca de la causa de las colas largas observadas. Hasta acá podemos deducir que tienen una dependencia con la interacción dipolar poco operativa. A medida que la separación entre los pulsos se incrementa la dinámica de flip-flop va a tener más tiempo para ser operativa, y las colas largas van disminuyendo de una manera suave.

Otro estudio interesante de hacer para interpretar el origen de las colas de la magnetización es en función de la duración de los pulsos t_p . Como ya mencionamos en el capítulo 2, la ecuación del pulso satisface $\theta = \gamma B_1 t_p$ por lo tanto variando la potencia de rf se puede variar la duración de los pulsos, pero mantener el ángulo de volteo constante. El experimento lo hicimos dejando $\tau = 2$ ms fijo y variando la duración de los pulsos. Para cada experimento hicimos el mismo análisis que para el caso en el que variamos la ventana temporal. Ajustamos con el doble decaimiento exponencial, fijamos $t_s = 15$ ms y calculamos t_l ; A_s y A_l , figura 3.15. Se observa que en el rango de duraciones de tiempos que usamos en los experimentos las colas no son sensibles a t_p . Esto nos dice que es correcto hacer cálculos bajo la aproximación de pulsos instantáneos. Podemos inferir de este experimento que no es correcta la afirmación de que las colas largas se deben a la duración finita de los pulsos [38]. más aún, si la duración de los pulsos se elige más larga de lo usual en los experimentos, las colas tienen tiempos característicos más cortos.

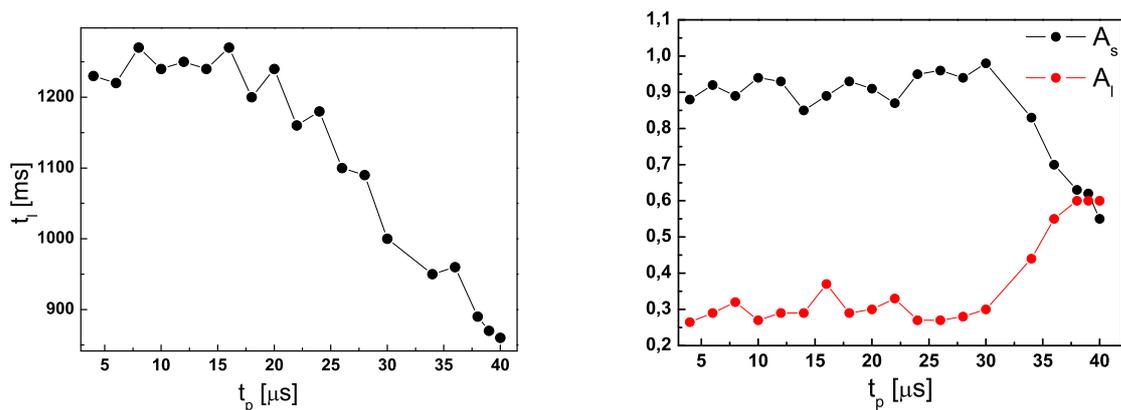


Figura 3.15: t_l ; A_s y A_l calculados del ajuste del decaimiento con la función de la ecuación (3.27) variando la duración de los pulsos de π en los experimentos. Ni los tiempos de decaimientos largos ni las amplitudes son sensibles a las duraciones de los pulsos en los rangos de duraciones que usualmente trabajamos en los experimentos ($t_p < 20 \mu s$).

Oscilaciones con CPMG2

Otra alternación de fases que estudiamos es la que corresponde a la secuencia CPMG2 de la figura 3.8. Los resultados de los experimentos con esta secuencia también son inesperados, los mostramos en la figura 3.16.

En el gráfico mostramos el experimento realizado para distintos valores de la ventana temporal τ , se observan marcadas diferencias entre los sucesivos experimentos. La magnetización decae presentando un comportamiento tipo seno amortiguado, el tiempo de decaimiento está dominado por el del eco de Hahn, T_{2HE} . Aparentemente, y esto es lo que vamos a estudiar, las frecuencias de las oscilaciones dependen de la ventana temporal τ . Para poder deducir si esto es así analizamos los experimentos de dos maneras diferentes, en función de la separación τ y en función de N (número de pulsos aplicados).

Sabemos que estos resultados no son un simple error experimental, en lo que respecta a los errores globales en los ángulos de volteo hemos visto que esta secuencia compensa ese problema. Por otro lado, nos preocupaba que fuera un error en la fase global de los pulsos esto haría que la magnetización no se refocalice siempre en el eje y , lo que a su vez generaría las oscilaciones observadas. Sabemos que esta no es tampoco la razón pues estos experimentos los realizamos en nuestro laboratorio con dos consolas totalmente diferentes (lo que implica que la generación de pulsos es distinta) y las oscilaciones para un mismo valor de τ coinciden perfectamente. También es independiente del campo externo, pues se observan las oscilaciones en C_{60} al aplicar esta secuencia en el trabajo [38], figura 1. Además, en la fig.6 del trabajo reportado en ^{29}Si [39] se pueden ver estas mismas oscilaciones al aplicar la secuencia CPMG2. En ninguno de los trabajos mencionados se les da demasiada importancia a las oscilaciones ni se las intenta comprender.

Estas razones nos llevan a pensar que las oscilaciones observadas están también relacionadas con el mismo proceso que genera las colas de la magnetización en el caso de la secuencia CPMG1.

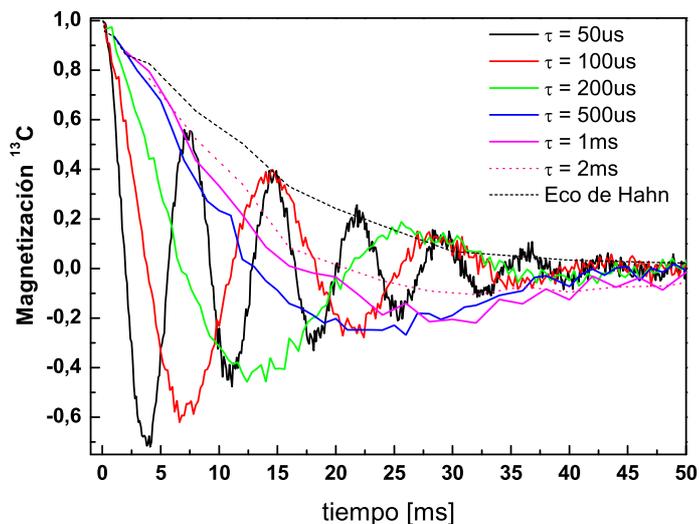


Figura 3.16: Decaimiento de la magnetización medido utilizando distintas ventanas temporales en la secuencia CPMG2. Se observan decaimientos tipo seno amortiguado, con el decaimiento dominado por T_{2HE} . Para poder comparar mostramos el resultado obtenido con el Eco de Hahn.

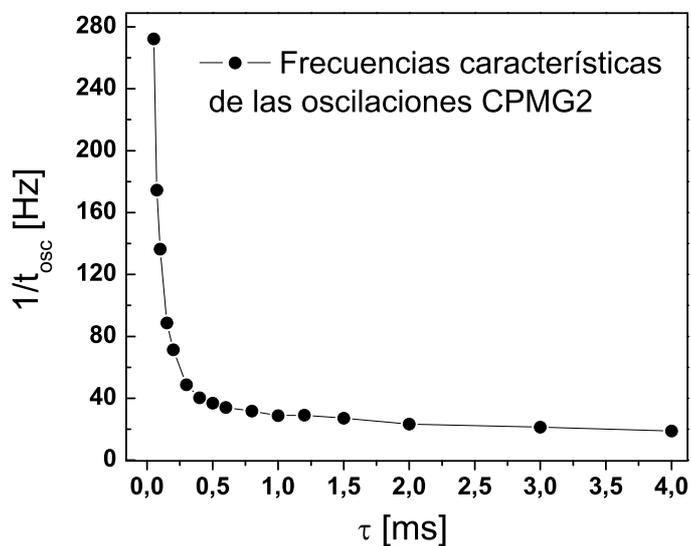


Figura 3.17: Frecuencias características de las oscilaciones en función de la ventana temporal utilizada en cada experimento.

El primer análisis de las oscilaciones lo hicimos en función de τ . Para cada valor de la

ventana temporal hicimos un ajuste con la función

$$y = \exp\left(-\frac{2\tau}{15\text{ms}}\right) \cos\left(\frac{2\tau\pi}{t_{osc}}\right).$$

La función de ajuste resultó un excelente modelo para todos los valores de τ usados en los experimentos. A partir de este gráfico obtuvimos las frecuencias características en función de τ .

Lo que observamos (ver figura 3.17) es que para valores pequeños de τ la frecuencia de la oscilación es alta y a medida que incrementamos τ decrece hacia un valor asintótico que coincide con el de la frecuencia asociada a la interacción dipolar del sistema. Estos experimentos parecen ser bastante reveladores. Usando nuestros experimentos en C_{60} y los datos de la fig.6 en ^{29}Si [39], podemos ver que hay una relación entre la frecuencia de la oscilación, la separación entre pulsos τ y el tiempo de relajación T_{2HE} . A misma relación $\frac{T_{2HE}}{\tau}$ en los dos sistemas tenemos la misma frecuencia de oscilación.

El segundo análisis que hicimos fue en función del número de pulsos aplicados. Para todos los valores de τ graficamos la magnetización vs. N . En la figura 3.18 mostramos algunos ejemplos, para los valores más pequeños y los valores más grandes de τ usados en los experimentos.

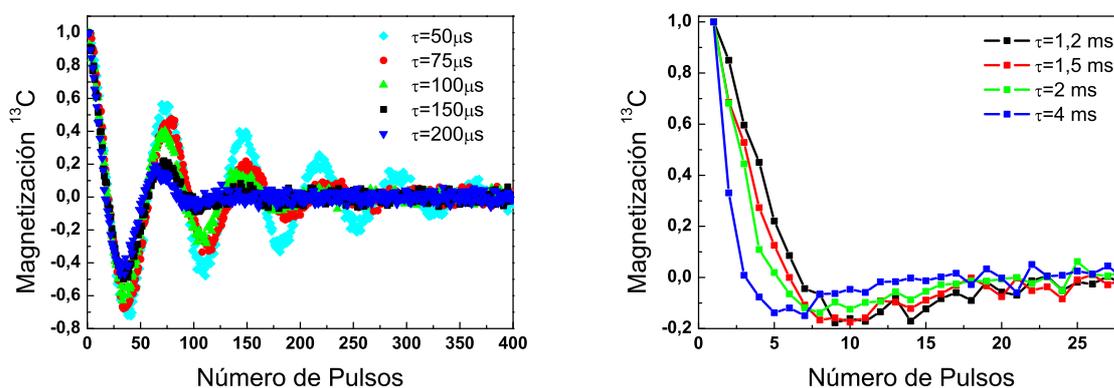


Figura 3.18: Comportamiento de las oscilaciones en función del número de pulsos aplicados para los valores extremos de τ .

Aparentemente, para los valores más cortos de τ la frecuencia es la misma en función del número de pulsos. Esto nos dice que habría un efecto que se introduce con cada pulso que se aplica y que no está relacionado con la evolución durante los intervalos. Además podemos ver en la figura 3.16 que para estos valores cortos de τ la magnetización en los máximos de la oscilación coincide con el eco de Hahn. Esto lo podemos interpretar como que cada aproximadamente 70 pulsos (máximos) el efecto se promedia y medimos lo que esperaríamos medir (es decir el eco de Hahn).

Por otro lado, para valores de $\tau > 200\mu\text{s}$ la frecuencia ya no es la misma y esto puede deberse a que a medida que dejamos más larga la evolución, ésta de alguna manera nos oculta el efecto de los pulsos.

Para todos los valores, análogamente a lo que hicimos en el análisis anterior, pudimos hacer un buen ajuste de la magnetización con la siguiente ecuación:

$$M(N) = \exp\left(\frac{-N}{p_2}\right) \cos\left(\frac{-N\pi}{p_1}\right) \quad (3.28)$$

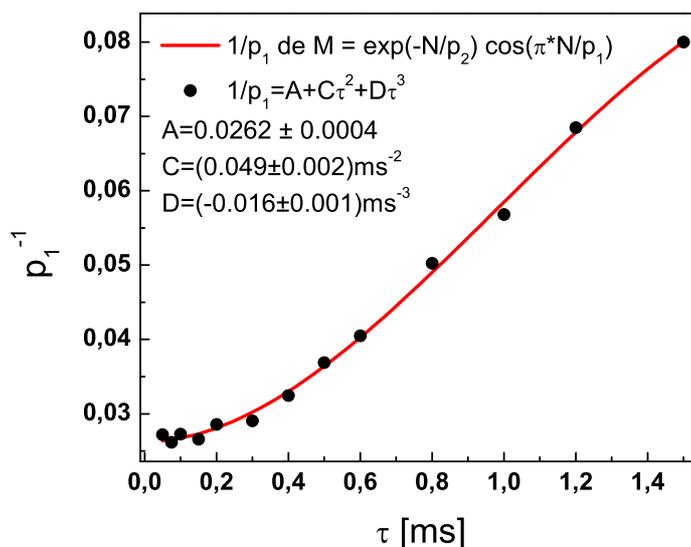


Figura 3.19: Del ajuste de la magnetización con la ecuación (3.28) para cada valor de τ obtuvimos el valor $\frac{1}{p_1}$ que se muestra en la figura.

El parámetro p_2 está relacionado con el decaimiento de Hahn, de hecho se observa que para valores de $\tau < 1,5$ ms el parámetro $\frac{1}{p_2}$ varía, tal como esperamos que ocurra, de manera lineal con τ y la pendiente de la recta nos da el valor T_{2HE} en una muy buena aproximación.

Estudiamos el comportamiento de la frecuencia de las oscilaciones caracterizada por $\frac{1}{p_1}$ en función de N . Los resultados los mostramos en la figura 3.19, para valores de $\tau < 1,5$ ms que son para los cuales el ajuste tiene más sentido por lo que acabamos de mencionar para el parámetro p_2 . Para valores de $\tau < 200\mu\text{s}$ tal como habíamos visto en la figura 3.18 la frecuencia se mantiene constante, pero a medida que incrementamos τ la frecuencia en función de N también aumenta. Mostramos en la figura que la variación del parámetro $\frac{1}{p_1}$ es ajustada con una función cúbica. Similarmente a lo que ocurriría con las colas en el caso de las secuencias CPMG1 y CP2, la magnetización tiene una inesperada dependencia con τ^3 y no sólo con τ como esperamos en experimentos en los que no hay difusión molecular.

Decaimientos rápidos con CP1

Aplicamos la secuencia CP1 de la figura 3.8. Esta secuencia también mostró una aparente dependencia con la ventana temporal utilizada, como puede verse en la figura 3.20.

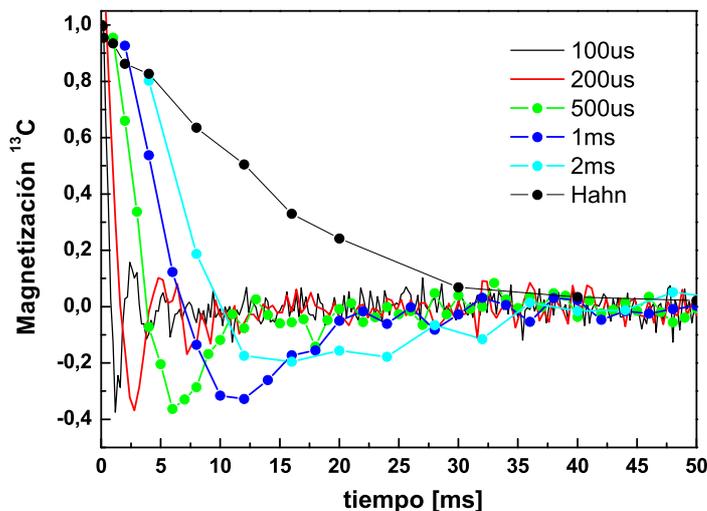


Figura 3.20: La secuencia CP1 muestra decaimientos más rápidos que los observados con el eco de Hahn.

Lo que se observa en la figura es que para valores de ventana temporal cortos la magnetización decae muy rápido comparado con el eco de Hahn o los decaimientos con oscilaciones de CPMG2, y a medida que se incrementa τ el decaimiento empieza a ser semejante a estos otros dos experimentos. Por ejemplo en $\tau = 2$ ms el decaimiento observado con CP1 coincide perfectamente con el observado con CPMG2 y tienden al resultado obtenido con el eco de Hahn.

Como mencionamos cuando definimos las secuencias multipulsos, a diferencia de las otras tres secuencias multipulsos utilizadas para medir T_2 que ya hemos mostrado, CP1 no corrige por errores globales en los pulsos por ejemplo causados por inhomogeneidad del campo de rf B_1 . Este problema se está viendo reflejado en los decaimientos tan rápidos comparados con el eco de Hahn para pulsos cortos. En estos casos damos más pulsos para obtener todo el decaimiento. Es conveniente hacer un estudio de los decaimientos en función de N para cada τ . Mostramos esos resultados en la figura 3.21. Puede observarse que los decaimientos para todos los valores de τ coinciden cuando graficamos en función del número de pulsos. Lo que nos dice es que este efecto se debe estrictamente a las imperfecciones de los pulsos, y lo que vemos en la figura 3.20 que parece depender de la separación τ no es así, para valores de τ grandes con pocos pulsos ya alcanzamos el decaimiento de la magnetización y es por eso que pareciera que el problema se desvanece y que la medición coincide con la del eco de Hahn.

3.3. Detalles Experimentales

Los experimentos presentados en este capítulo los realizamos en nuestro laboratorio. Contamos con un espectrómetro Bruker Avance II de 300 MHz (7 Tesla) y trabajamos con un cabezal de triple sintonía de CPMAS marca Bruker, (aunque sólo medimos ^{13}C

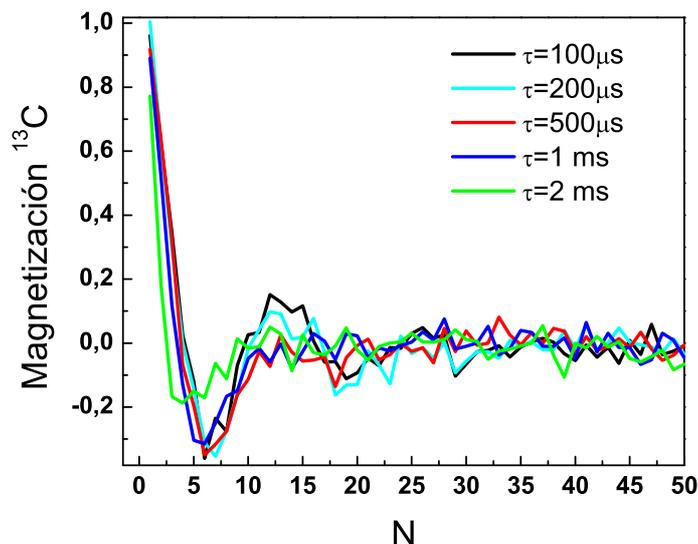


Figura 3.21: Comparación de los decaimientos medidos con la secuencia CP1, para distintos valores de τ , en función del número de pulsos N .

$\nu_0 = 75,45 \text{ MHz}$). Los pulsos utilizados fueron $t_{\frac{\pi}{2}} = 5,8 \mu\text{s}$ y $t_{\pi} = 12,3 \mu\text{s}$. El portamuestras utilizado fue un rotor de 4mm de diámetro externo y 18 mm de longitud lleno.

Los experimentos los realizamos a temperatura ambiente. Debido a la mala relación señal-ruido tuvimos que hacer un mínimo de 32 promediaciones para cada experimento esperando entre cada barrido 160 s, lo que corresponde aproximadamente a cinco veces T_1 .

Mediante un experimento de nutación estimamos que la inhomogeneidad del campo de rf es del orden del 10 %.

3.4. Comentarios finales del capítulo.

Este capítulo es quizás el de mayor relevancia de la tesis porque describimos como apareció el problema en el que trabajamos y que pretendemos explicar en los próximos capítulos. Nuestras mediciones de tiempos de relajación transversal con distintas secuencias de pulsos de RMN mostraron resultados tan sorprendentes como los observados en silicio por el grupo de Barrett [6] para los cuales no se lograba hallar una explicación convincente. Más aún se creó una gran expectativa respecto a la posibilidad de haber logrado tiempos de coherencia cuántica espectacularmente largos [6, 8, 5].

Hemos presentado el sistema con el que trabajaremos durante la mayor parte del tiempo, el fullereno C_{60} vimos que es muy utilizado actualmente y que es por lo tanto primordial la comprensión de las interacciones del sistema y los procesos de decoherencia entre los espines nucleares si queremos luego introducir en ellos átomos y estudiar interacciones entre los espines electrónicos y nucleares.

Las secuencias multipulsos aquí presentadas han sido largamente estudiadas pero

usualmente no se hacen comparaciones como las que aquí presentamos, en la que se muestra la fuerte dependencia de los resultados experimentales con las fases de los pulsos. En este capítulo mostramos que los resultados obtenidos con una u otra secuencia pueden ser claramente distintos, hecho que usualmente no se observa y se mide el tiempo de relajación T_2 con cualquiera de ellas. Hemos visto que si aplicamos las secuencias CPMG1 ó CP2 la magnetización decae muy lentamente. Mientras que para las secuencias CPMG2 ó CP1 decae en tiempos del orden de T_{2HE} o incluso más rápido cuando los errores en los pulsos no son compensados.

Al aplicar la secuencia del eco de Hahn, que parece ser la más confiable ya que sólo se compone de dos pulsos lo que no deja demasiado lugar a que se manifiesten errores, obtuvimos $T_{2HE} \approx 15$ ms. Este tiempo coincide muy bien con el que sale de calcular la interacción dipolar típica en este sistema entre dos espines primeros vecinos. Sin embargo, al aplicar por ejemplo la secuencia CPMG1 obtuvimos decaimientos del orden de los segundos de duración. Esto nos hace cuestionarnos cuál de todos estos tiempos observados es el verdadero tiempo de decoherencia del sistema.

Capítulo 4

Inhomogeneidad del espectro de RMN y sus consecuencias

Comenzaremos este capítulo definiendo los ecos estimulados, estudiaremos las secuencias de pulsos que los generan y los procesos involucrados en su formación y posterior decaimiento. Los ecos estimulados resultan en nuestro trabajo de investigación muy importantes, son la primera pista que encontramos para entender los resultados anómalos observados con las secuencias multipulsos [40, 17].

En lo que podría pensarse como la segunda parte del capítulo, vamos a dedicarnos a comprender el sistema C_{60} . Demostraremos experimentalmente que el espectro de RMN de C_{60} está inhomogeneamente ensanchado [18]. En este capítulo vamos a presentar la hipótesis que hemos desarrollado para explicar los efectos anómalos, veremos que la inhomogeneidad de la línea es un elemento clave.

4.1. Ecos en la secuencia de tres pulsos

En el capítulo 3 hemos trabajado con la secuencia de dos pulsos, conocida como eco de Hahn. Agregaremos ahora un pulso más y estudiaremos las contribuciones de la secuencia de tres pulsos, este pulso que agregamos trae más complejidad al problema pero es tratable analíticamente.

En su muy renombrado trabajo, *Spin Echoes* [16], Hahn explica que si realizamos experimentos en los que se apliquen tres pulsos encontraremos otras contribuciones a la magnetización, ecos secundarios, además del propio eco de Hahn¹. Entre estas contribuciones encontramos los ecos estimulados. Veremos en detalle qué son estos ecos; cuándo se forman; a qué se deben; etc.

En la figura 4.1 mostramos una secuencia de tres pulsos, de ángulo de volteo y fases arbitrarias. Podemos observar a lo largo de la secuencia seis señales que bajo distintas condiciones podríamos medir.

La primera señal es la propia FID al aplicar el primer pulso. Si aplicamos dos pulsos se puede observar el eco de Hahn que será refocalizado nuevamente luego del tercer pulso formando lo que llamamos el eco normal. A este eco lo observamos en $t = 2t_1$, y en la figura está representado de color verde.

¹Lo llamaremos a lo largo de este trabajo eco normal.

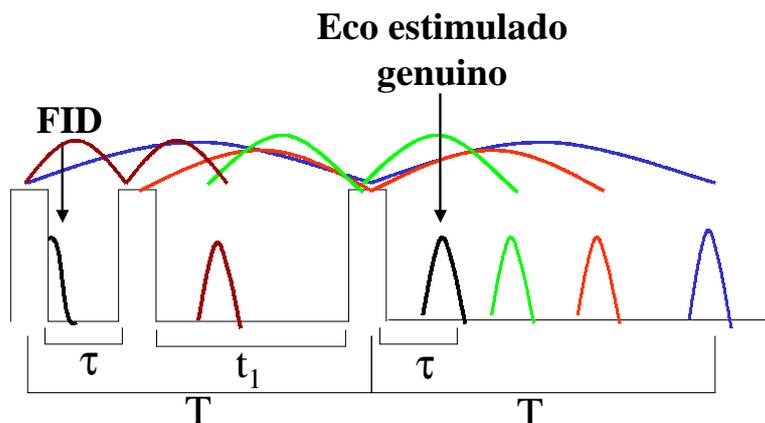


Figura 4.1: Eco normal y ecos secundarios que pueden observarse al aplicar una secuencia de tres pulsos.

El eco en $2T$ (color azul) es producido por el primer y el tercer pulso, como si el segundo pulso no estuviera.

El eco en $2t_1 + \tau$ es el eco de la magnetización volteada al plano luego del segundo pulso y revertida por el tercer pulso, de color rojo en la figura.

Llamamos **eco estimulado** al que se forma en $2\tau + t_1$. El eco estimulado refocaliza la magnetización que luego del primer pulso evoluciona en el plano xy por un tiempo τ , luego a causa del segundo pulso es llevada al eje z donde queda almacenada durante todo el tiempo t_1 y finalmente con el tercer pulso es de nuevo llevada al plano y donde al tiempo τ formará el eco de color negro en la figura.

4.1.1. Cálculo analítico de la función respuesta

Seguimos trabajando con la secuencia de tres pulsos, de fases y ángulos de volteo arbitrarios, como la que se muestra en la figura 4.2. Si tenemos en cuenta en una primera aproximación solamente la parte de la contribución Zeeman del Hamiltoniano 2.4 podemos calcular de manera cerrada la función respuesta de la magnetización después de los tres pulsos.

El ángulo φ_i representa la fase de rf. Las cantidades β_i representan los ángulos de volteo. Así, $(\frac{\pi}{2})_x$ corresponde a $\beta = \frac{\pi}{2}$ y tomamos $\varphi = 0$ para el pulso en el eje x . En este capítulo utilizaremos el formalismo de operadores y superoperadores de espín [41]. Al lector no familiarizado con el formalismo de superoperadores se le sugiere leer antes el apéndice A.2.2.

Como mencionamos, trataremos el caso sencillo en el que asumimos que el Hamiltoniano es lineal en operadores de espín, y que no hay interacciones entre distintos espines I_j . A esto lo pensamos así como consecuencia de una aproximación para el caso en que las diferencias entre corrimientos químicos son grandes comparadas con las interacciones

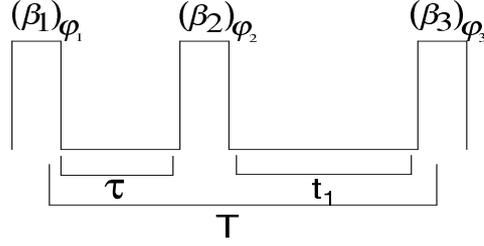


Figura 4.2: Secuencia general para ecos estimulados. Se aplican pulsos con ángulos de volteo y fases arbitrarias.

entre espines. Los resultados experimentales que mostraremos en este mismo capítulo demuestran que para C_{60} es correcto hacer esta aproximación. Escribimos:

$$\mathcal{H} = \hbar \sum_{j=1}^N \delta\omega_j I_j^z, \quad (4.1)$$

y la evolución de la matriz densidad que se obtiene como consecuencia de aplicar la secuencia (4.2) será:

$$|\rho(t)\rangle = \widehat{\mathcal{L}} |\rho_0\rangle \quad (4.2)$$

con

$$\widehat{\mathcal{L}}(t, t_1, \tau) = \widehat{L}_{int}(t - t_1 - \tau) \widehat{P}(\varphi_3, \beta_3) \widehat{L}_{int}(t_1) \widehat{P}(\varphi_2, \beta_2) \widehat{L}_{int}(\tau) \widehat{P}(\varphi_1, \beta_1) \quad (4.3)$$

Los superoperadores que representan a los pulsos y al operador de evolución pueden ser expresados, tal como definimos en el apéndice (A.2.2), como:

$$\widehat{P}(\varphi, \beta) = \exp\left(-i\varphi \widehat{I}_z\right) \exp\left(-i\beta \widehat{I}_y\right) \exp\left(i\varphi \widehat{I}_z\right) \quad (4.4)$$

$$\widehat{L}_{int}(t) = \exp\left(-it \frac{\widehat{\mathcal{H}}_{int}}{\hbar}\right). \quad (4.5)$$

Partiendo de la condición inicial, bajo la aproximación de altas temperaturas $|\rho_0\rangle \propto |I^z\rangle$, la función respuesta para el eco estimulado puede ser expresada de la siguiente manera:

$$G(t > t_1 + \tau) = \frac{\left(I^- \left| \widehat{\mathcal{L}}(t, t_1, \tau) \right| I^z\right)}{(I^z I^z)}. \quad (4.6)$$

Para evaluar la expresión (4.6) se procede de la como detallaremos a continuación.

El Hamiltoniano (4.1) que gobierna la evolución temporal del sistema de espines es lineal en operadores de espín, por lo tanto el espacio de Liouville que debemos considerar es expandido por el conjunto de operadores $\left\{ \left| \hat{I}^+ \right\rangle, \left| \hat{I}^- \right\rangle, \left| \hat{I}^z \right\rangle, \mathbb{I} \right\}$.

El proyector identidad no es relevante para la evolución y podemos no considerarlo. El superoperador identidad del espacio de Liouville puede escribirse como:

$$\hat{\hat{I}} = \sum_{k=1}^3 \frac{\left| \hat{Q}^k \right\rangle \left(\hat{Q}^k \left| \right. \right)}{\left(\hat{Q}^k \left| \hat{Q}^k \right. \right)} = \frac{\left| \hat{I}^+ \right\rangle \left(\hat{I}^+ \left| \right. \right)}{\left(\hat{I}^+ \left| \hat{I}^+ \right. \right)} + \frac{\left| \hat{I}^- \right\rangle \left(\hat{I}^- \left| \right. \right)}{\left(\hat{I}^- \left| \hat{I}^- \right. \right)} + \frac{\left| \hat{I}^z \right\rangle \left(\hat{I}^z \left| \right. \right)}{\left(\hat{I}^z \left| \hat{I}^z \right. \right)}. \quad (4.7)$$

Insertando el operador identidad (4.7) antes y después de cada uno de los elementos del superoperador de la secuencia de pulsos en la función respuesta (4.6), obtenemos la expresión matricial

$$G(t > t_1 + \tau) = \mathbf{DL}(t - t_1 - \tau) \mathbb{P}(\varphi_3, \beta_3) \mathbb{L}(t_1) \mathbb{P}(\varphi_2, \beta_2) \mathbb{L}(\tau) \mathbb{P}(\varphi_1, \beta_1) \mathbf{B} \quad (4.8)$$

En la ecuación anterior $\mathbb{P}(\varphi, \beta)$ es la matriz que representa los pulsos cuyos elementos de matriz son de la forma

$$P_{k,l}(\varphi, \beta) = \frac{\left(\hat{Q}^k \left| \hat{\mathbb{P}}(\varphi, \beta) \left| \hat{Q}^l \right. \right. \right)}{\left(\hat{Q}^k \left| \hat{Q}^k \right. \right)} \quad (4.9)$$

y la matriz que representa el superpropagador de evolución libre queda determinado por sus elementos de matriz

$$L_{j,k}(t) = \frac{\left(\hat{Q}^j \left| \hat{\mathbb{L}}_{int}(t) \left| \hat{Q}^k \right. \right. \right)}{\left(\hat{Q}^j \left| \hat{Q}^j \right. \right)} \quad (4.10)$$

\mathbf{D} y \mathbf{B} pueden pensarse como un vector fila y un vector columna, respectivamente.

El vector fila \mathbf{D} lo asociamos con un vector de detección, y sus componentes estarán dadas por:

$$D_j = \frac{\left(\hat{I}^- \left| \hat{Q}^j \right. \right)}{\left(\hat{I}^z \left| \hat{I}^z \right. \right)} \quad (4.11)$$

Y al vector columna \mathbf{B} , lo llamamos vector de Boltzmann pues está asociado con la condición inicial, sus componentes quedan descritas por

$$B_q = \frac{\left(\hat{Q}^q \left| \hat{I}^z \right. \right)}{\left(\hat{Q}^q \left| \hat{Q}^q \right. \right)} \quad (4.12)$$

Calculando exactamente todas las matrices que definimos obtenemos la expresión final para la función respuesta.

$$\begin{aligned}
G(t > \tau + t_1) = & e^{i\varphi_1} f_1 G(t) + e^{i(2\varphi_3 - 2\varphi_2 + \varphi_1)} f_2 G(t - 2t_1) \\
& + e^{i(2\varphi_2 - \varphi_1)} f_3 G(t - 2\tau) + e^{i(2\varphi_3 - \varphi_1)} f_4 G(t - 2t_1 - 2\tau) \\
& + e^{i(\varphi_3 - \varphi_2 + \varphi_1)} f_5 G(t - t_1) + e^{i(\varphi_3 + \varphi_2 - \varphi_1)} f_6 G(t - t_1 - 2\tau) \\
& + e^{i(2\varphi_3 - \varphi_2)} f_7 G(t - 2t_1 - \tau). \tag{4.13}
\end{aligned}$$

Aquí,

$$G(t) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \exp(it\delta\omega_j) \tag{4.14}$$

representa la forma de línea de la FID, que es lo que se observa cada vez que se refocaliza un eco.

Las funciones $f_j \equiv f_j(\beta_1, \beta_2, \beta_3)$ dependen solamente de los ángulos de volteo de cada uno de los pulsos en la secuencia (4.2) y quedan definidas del cálculo exacto:

$$f_1 = \sin \beta_1 \cos^2 \frac{\beta_2}{2} \cos^2 \frac{\beta_3}{2} \tag{4.15}$$

$$\begin{aligned}
f_2 = & \sin \beta_1 \left(-\cos^2 \frac{\beta_2}{2} - \cos^2 \frac{\beta_3}{2} + \cos^2 \frac{\beta_2}{2} \cos^2 \frac{\beta_3}{2} \right) \\
& + \sin \beta_1 \tag{4.16}
\end{aligned}$$

$$f_3 = \sin \beta_1 \cos^2 \frac{\beta_3}{2} \left(-1 + \cos^2 \frac{\beta_2}{2} \right) \tag{4.17}$$

$$f_4 = \sin \beta_1 \cos^2 \frac{\beta_2}{2} \left(-1 + \cos^2 \frac{\beta_3}{2} \right) \tag{4.18}$$

$$f_5 = -\frac{1}{2} \sin \beta_1 \sin \beta_2 \sin \beta_3 \tag{4.19}$$

$$f_6 = -\frac{1}{2} \sin \beta_1 \sin \beta_2 \sin \beta_3 \tag{4.20}$$

$$f_7 = \cos \beta_1 \sin \beta_2 \left(-1 + \cos^2 \frac{\beta_3}{2} \right) \tag{4.21}$$

De este cálculo hemos deducido que si aplicamos la secuencia de tres pulsos, podemos observar siete contribuciones durante el transcurso de la misma. En su trabajo Hahn no habla del séptimo eco, que estaría en $t = 2t_1 + \tau$, esto se debe a que de acuerdo al resultado de la ecuación (4.21) este eco se anula para cualquier secuencia en la que el primer pulso sea de $\frac{\pi}{2}$.

Obtuvimos del cálculo las expresiones para las amplitudes de los ecos secundarios y cómo éstas varían de acuerdo a las secuencias utilizadas. De acuerdo a lo que expusimos unos renglones más arriba viendo la figura 4.1, el eco estimulado es el que se forma en $t = t_1 + 2\tau$ de amplitud f_6 . El eco normal, se forma en $t = 2t_1$ y la amplitud que acompaña a este término en el cálculo que realizamos es f_2 .

Los resultados aquí obtenidos son claves para la interpretación de las observaciones anómalas que presentamos en el capítulo 3:

- a. La amplitud del eco estimulado es $f_6 = -\frac{1}{2} \sin \beta_1 \sin \beta_2 \sin \beta_3$ que, evidentemente, debe ser nula para $\beta_2 = \beta_3 = \pi$.

En este punto ya encontramos algo inesperado. En la figura 4.3 mostramos el resultado de aplicar a la muestra de C_{60} la secuencia de tres pulsos con $\beta_2 = \beta_3 = \pi$ con $\tau = 1\text{ms}$ y $t_1 = 15\text{ms}$. Sin embargo, podemos ver claramente el eco normal formándose al tiempo $t = t_1 - \tau = 14\text{ms}$ y sorprendentemente también está ahí el eco estimulado en $t = \tau = 1\text{ms}$.

- b. Si elegimos en la secuencia de tres pulsos $t_1 = 2\tau$, vemos que el eco estimulado se formará en $t = \tau$ después del tercer pulso, y en el mismo instante $(2\tau - \tau)$ se formará el eco normal. Esto nos llevaría a que, bajo estas condiciones, se produzca una interferencia entre ambos ecos en ese instante de tiempo. Es muy importante el inciso que sigue para ver cómo sería esta interferencia.
- c. Supongamos que fijamos la fase y el ángulo de volteo del primer pulso en $(\frac{\pi}{2})_x$ y esto lo expresamos, por ejemplo, tomando $\varphi_1 = 0^\circ$. Luego, independientemente de los ángulos de volteo de los otros dos pulsos, podemos ver del cálculo de las fases que acompañan a f_2 y f_6 que,
 - $\varphi_2 = 0^\circ = \varphi_3$, el eco normal y el estimulado estarán en contrafase dando lugar a una interferencia destructiva entre ambos. Secuencia tipo CP1.
 - $\varphi_2 = 90^\circ = \varphi_3$, el eco normal y el estimulado están en fase, y por lo tanto en este caso habría interferencia constructiva entre ambos ecos. Secuencia tipo CPMG1.
 - $\varphi_2 = 0^\circ$ y $\varphi_3 = 180^\circ$ el eco normal y el estimulado se encuentran en fase y generan interferencia constructiva. Secuencia tipo CP2.
 - $\varphi_2 = 90^\circ$ y $\varphi_3 = 270^\circ$ de nuevo en este caso ambos ecos se encuentran en contrafase llevando a interferencias destructivas entre ambos ecos. Secuencia tipo CPMG2.

El experimento de la figura 4.3 muestra estos resultados que queremos destacar. El experimento se realizó tomando los pulsos $\beta_2 = \beta_3 = \pi$, y variando las fases de manera de aplicar una secuencia tipo CPMG1 ($\varphi_2 = 90^\circ = \varphi_3$) y una tipo CPMG2 ($\varphi_2 = 90^\circ$ y $\varphi_3 = 270^\circ$). Tomamos $\tau = 1\text{ms}$ y $t_1 = 15\text{ms}$ de manera tal de observar las señales correspondientes a los ecos normal y estimulado en distintos tiempos. Podemos ver que las fases de los ecos estimulados y normales coinciden con lo que anticipamos a partir del cálculo analítico, están en fase para la secuencia tipo CPMG1 y en contrafase para CPMG2.

Lo curioso y muy importante de destacar es que en ambos experimentos se tomó $\beta_1 = \beta_2 = \pi$ y observamos muy claramente los ecos estimulados aunque del cálculo analítico se deduce que no deberían verse ya que su amplitud, f_6 , es nula para estos ángulos de volteo.

Estos resultados nos dieron las primeras pistas de lo que ocurre en las secuencias multipulsos y hace que observemos resultados anómalos tales como decaimiento de la magnetización tipo colas largas en algunos casos o con oscilaciones amortiguadas en otros casos. Evidentemente, y por alguna razón que trataremos de ir desarrollando a lo largo de este trabajo, la muestra de C_{60} no está siendo afectada por pulsos perfectos de π a lo largo de toda la muestra como nosotros pensamos, si así fuera no observaríamos ecos estimulados al aplicar estas secuencias de tres pulsos.

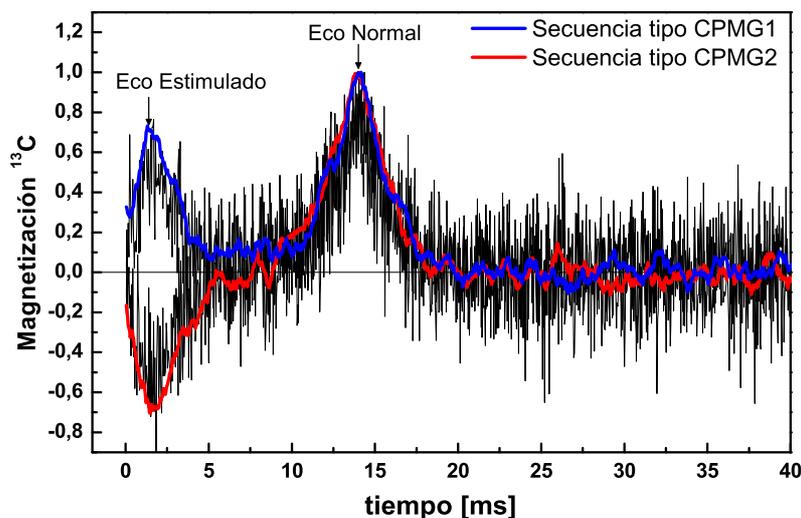


Figura 4.3: Aplicamos la secuencia de tres pulsos con ángulos de volteo $\beta_1 = \left(\frac{\pi}{2}\right)_x$ y $\beta_2 = \beta_3 = \pi$. Las fases del segundo y tercer pulso se las elige concordando con los primeros pulsos de las secuencias CPMG1 y CPMG2. Se tomó $\tau = 1\text{ms}$ y $t_1 = 15\text{ms}$

En las secuencias multipulsos se fijan las separaciones entre pulsos de manera que $t_1 = 2\tau$ y, tal como hemos visto, si el eco estimulado se forma va a ser al mismo tiempo que el eco normal de manera que interferirán. Vimos también que de acuerdo a la elección de las fases de los pulsos esta interferencia es constructiva (CP2 y CPMG1) o destructiva (CP1 y CPMG2). Obviamente, esto está totalmente relacionado con las observaciones anómalas, que son colas largas para las secuencias con interferencia constructiva (CP2 y CPMG1) y decaimientos rápidos con oscilaciones para las que interfieren de manera destructiva (CP1 y CPMG2).

Los ecos estimulados son los que son sensibles a las fases de los pulsos de π , sensibilidad que observamos claramente en las secuencias multipulsos pero que hasta aquí eran inesperadas (salvo la diferencia que podríamos esperar para la secuencia CP1 que es la única que acumula errores globales en los pulsos).

Lo que estamos queriendo decir aquí es que son los ecos estimulados los responsables de las colas largas al aplicar las secuencias CPMG1 y CP2, pues en estos casos el eco estimulado aporta a la señal luego de interferir constructivamente con el eco normal. Son los responsables también de las oscilaciones al aplicar la secuencia CPMG2 ya que en estos casos hay una competencia entre los ecos normales y estimulados que se forman con fases opuestas.

Es crucial que estudiemos en detalle el eco estimulado y comprendamos los procesos involucrados tanto en su formación como en su decaimiento.

4.1.2. El Eco Estimulado

En esta sección trataremos de familiarizarnos con el eco estimulado. Tal como hemos visto del cálculo anterior, siempre que elijamos los pulsos de la secuencia de tres pulsos distintos de π se formará el eco estimulado con amplitud no nula. Trabajaremos a continuación con el caso más sencillo de analizar, $(\beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = \frac{\pi}{2})$ pero los resultados valen para todas las elecciones de pulsos que generen eco estimulado.

Análogamente al análisis de evolución de la magnetización y transferencia de órdenes de coherencia que hicimos con la secuencia del Eco de Hahn en la figura 3.6, trabajamos aquí con la secuencia de tres pulsos. En la figura 4.4 se da un esquema de la secuencia de tres pulsos, se muestra en la representación de la magnetización como vectores, los desfases y refocalización de dos isocromatos además en la parte inferior de la figura se puede observar el proceso de transferencia de coherencia durante la secuencia.

Hay varias cosas muy importantes de destacar de este análisis de la figura 4.4. Lo primero que se hace en la secuencia es aplicar un pulso $(\frac{\pi}{2})_x$ con lo cual volteamos la magnetización del eje \mathbf{z} (condición inicial de equilibrio) al plano \mathbf{xy} . Dejamos que los espines evolucionen en el plano durante un tiempo τ , durante el cual cada isocromato adquiere una fase y damos otro pulso, por ejemplo $(\frac{\pi}{2})_y$. El segundo pulso traslada la magnetización del plano \mathbf{xy} al plano \mathbf{yz} , la componente \mathbf{y} de la magnetización continuará precesando pero la componente \mathbf{z} no se verá afectada y permanecerá intacta durante todo ese período t_1 pues en una buena aproximación sabemos que los Hamiltonianos del sistema conmutan con I^z . El último pulso lo elegimos de $(\frac{\pi}{2})_y$ y la magnetización es volteada ahora del plano \mathbf{yz} al plano \mathbf{xy} . De nuevo en el plano los espines continúan con el desfase cada uno con su frecuencia característica como en el primer período de evolución, de manera que luego de τ se refocalizan en el eje $-\mathbf{y}$.

Esto lo podemos formalizar si estudiamos la evolución de un espín al aplicar la secuencia, considerando la evolución bajo el Hamiltoniano Zeeman. Si comenzamos el cálculo luego del primer pulso de $(\frac{\pi}{2})_x$, tendremos :

$$\begin{aligned}\rho(\tau) &= \exp(\delta\omega\tau I^z) (-I^y) \exp(-\delta\omega\tau I^z) \\ &= -I^y \cos(\delta\omega\tau) + I^x \sin(\delta\omega\tau).\end{aligned}\tag{4.22}$$

Luego se aplica el segundo pulso, $(\frac{\pi}{2})_y$ con lo cual inmediatamente después del mismo se tendrá:

$$\rho(\tau^+) = -I^y \cos(\delta\omega\tau) - I^z \sin(\delta\omega\tau).\tag{4.23}$$

En la expresión (4.23) se aprecia cómo la evolución durante el primer período τ queda almacenada en la amplitud de la magnetización longitudinal aún cuando la evolución durante t_1 sea larga (comparada con T_{2HE}), por esta razón se dice que la secuencia del eco estimulado tiene memoria de fase. Si el tiempo de la evolución que sigue, t_1 , se toma lo suficientemente largo como para que la componente de la magnetización que se encuentra en el plano decaiga, y consideramos que la componente longitudinal no se ve afectada por la evolución con el Hamiltoniano Zeeman, luego del tercer pulso de $(\frac{\pi}{2})_y$ la componente longitudinal es convertida nuevamente en un observable. Inmediatamente después del tercer pulso se tendrá:

$$\rho((\tau + t_1)^+) = -I^x \sin(\delta\omega\tau). \quad (4.24)$$

Ésto se refocaliza luego de la próxima evolución bajo el Hamiltoniano Zeeman durante un tiempo igual al del primer período, τ .

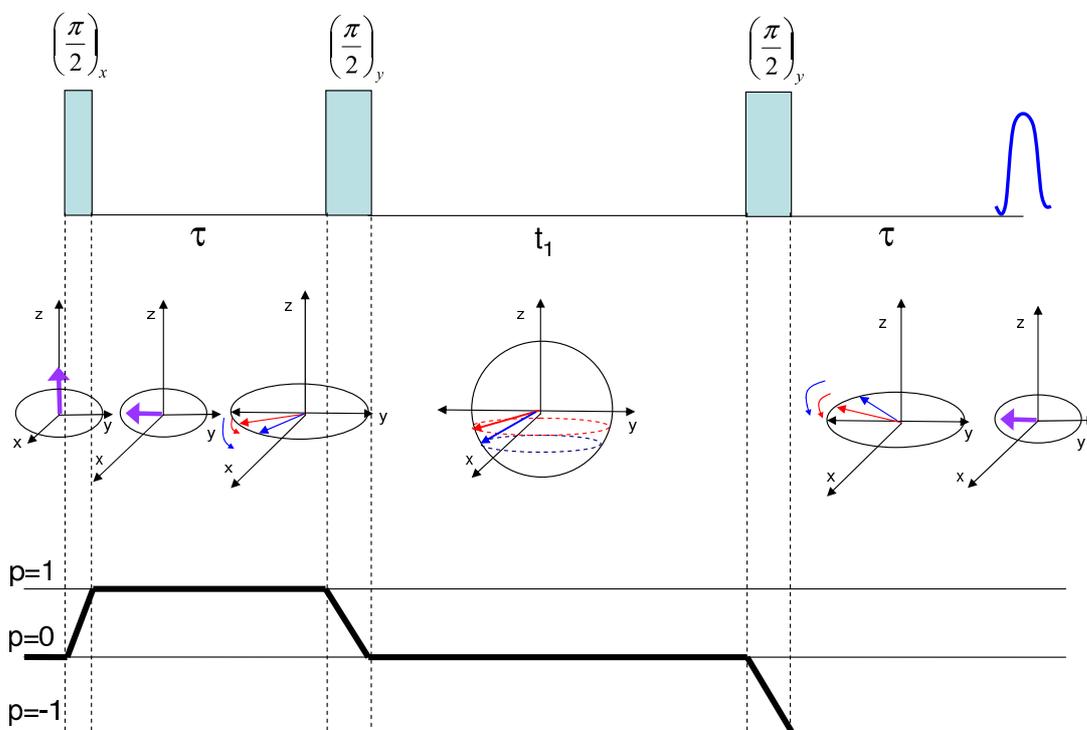


Figura 4.4: Secuencia de tres pulsos, desfasaje y refocalización para la formación del eco estimulado. En el panel inferior mostramos la transferencia de órdenes de coherencia durante la secuencia.

Se deduce que el eco estimulado mide polarización almacenada en \mathbf{z} durante el tiempo t_1 , por lo tanto t_1 a priori puede ser tan largo como el tiempo de relajación espín-red, T_1 .

Otra cosa importante de destacar que se deduce es que el eco estimulado tiene *memoria de fases*. Con memoria de fases nos referimos al fenómeno por el cual los isocromatos que en su historia han estado en el plano transversal durante algún período de precesión libre, recuerdan la fase acumulada en el pasado. Esto es lo que ocurre en esta secuencia, la magnetización transversal que es convertida en magnetización longitudinal recuerda las fases acumuladas en el período anterior. Esta fase es almacenada por los isocromatos y luego reaparece cuando el siguiente pulso de rf reconvierte la magnetización longitudinal en transversal.

Ambas características del eco estimulado las utilizaremos luego y es conveniente repetir las: el eco estimulado mide polarización almacenada en el eje \mathbf{z} y la magnetización que con el último pulso llevamos al plano xy y medimos tiene memoria de fases.

Decaimiento del Eco Estimulado

Para estudiar los ecos estimulados en más detalle y ver su influencia, por ejemplo sobre las colas largas, construimos una secuencia que nos permitió medir su decaimiento

en función del tiempo.

$$EE : \left(\frac{\pi}{2}\right)_x - \tau - \beta_{\varphi_2} - t_1 - \beta_{\varphi_3} - \tau - \text{adq} \quad (4.25)$$

los ecos normales y estimulados están en fase si tomamos los pulsos tipo CPMG1 ($\varphi_2 = y = \varphi_3$) y en cambio están en antifase si elegimos las fases tipo CPMG2 ($\varphi_2 = y; \varphi_3 = \bar{y}$). Sacando provecho de estos cambios de fases, medimos el decaimiento del eco estimulado. Para esto, aplicamos la secuencia EE con las fases tipo CPMG1 y luego con fases tipo CPMG2 adquiriendo con la fase del receptor rotada 180° , de esta manera es posible deshacerse de la contribución del eco normal. Esto lo hicimos variando la separación t_1 entre el segundo y el tercer pulso de manera de medir el decaimiento del eco estimulado en función del tiempo.

En la figura 4.5 mostramos los resultados del experimento en el cual se fijaron los ángulos de volteo de los pulsos en $\beta_2 = \beta_3 = \frac{\pi}{2}$, para generar de esta manera la máxima amplitud posible del eco estimulado. Es pertinente aclarar que el experimento lo realizamos también para $\beta_2 = \beta_3 = \pi$ y se observó el mismo tiempo de decaimiento. El valor fijo utilizado fue $\tau = 8\text{ms}$ y variamos t_1 .

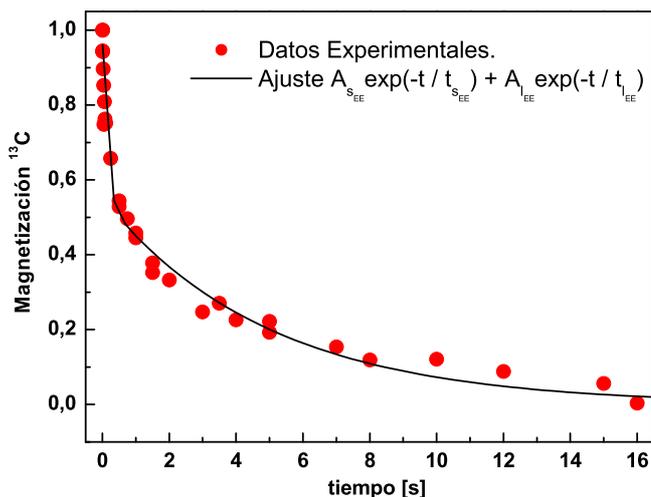


Figura 4.5: Decaimiento del eco estimulado. Del ajuste se obtuvieron $t_{s_{EE}} = (0,13 \pm 0,02) \text{ s}$; $A_{s_{EE}} = 0,43 \pm 0,02$; $t_{l_{EE}} = (4,9 \pm 0,4) \text{ s}$; $A_{l_{EE}} = 0,55 \pm 0,02$

Obtuvimos que el eco estimulado presenta un decaimiento tipo doble exponencial, con un tiempo característico corto $t_{s_{EE}} \approx 130\text{ms}$ y un tiempo característico largo $t_{l_{EE}} \approx 5\text{s}$. El tiempo de decaimiento largo está dentro del orden de los decaimientos de las colas largas observadas con CPMG1 y CP2. Esto confirma que las colas largas se deben a la interferencia constructiva con el eco estimulado, ya que como hemos mencionados, el decaimiento del eco estimulado es el mismo incluso si $\beta_1 = \beta_2 = \pi$. Otro detalle a tener en cuenta es que si bien el tiempo de decaimiento del eco estimulado es dos órdenes de magnitud más largo que T_{2HE} , es prácticamente un orden de magnitud menor que el tiempo de relajación espin-red de C_{60} $T_1 \approx 37 \text{ s}$.

Hemos visto en los experimentos multipulsos del capítulo 3, sobre todo para ventanas temporales cortas, la influencia que tienen los ecos estimulados en las observaciones. Por ejemplo, en la figura 3.14 mostramos cómo varían las amplitudes asociadas a la parte lenta y rápida del decaimiento con el tiempo. Podemos utilizar el coeficiente A_l como una manera de cuantificar las colas largas asociadas con los ecos estimulados. Vemos que para valores $\tau < 1\text{ms}$ el parámetro A_l representa una amplitud mayor que el 60% de la amplitud total medida demostrando la importancia de los ecos estimulados.

Los ecos estimulados brindan la primera respuesta a resultados anómalos como por ejemplo las colas largas. Estos resultados son consecuencia de la formación de ecos estimulados en secuencias de pulsos que tal como hemos demostrado no deberían formarse, sin embargo los observamos aún para $\beta_2 = \beta_3 = \pi$. Debemos comprender cuál es la razón por la cual se forman los ecos estimulados en estas condiciones.

Evidentemente, al aplicar un pulso de rf de alguna amplitud, no toda la muestra está siendo afectada por el pulso que creemos. La formación de los ecos estimulados al aplicar pulsos de π nos delata que la muestra no está siendo totalmente afectada por un pulso de esa amplitud. Sabemos que esto no es un error del equipo pues hicimos las alternaciones de fases para compensar este tipo de errores y aún así ocurre, además los ecos estimulados anómalos al aplicar la secuencia de pulsos de π han sido reportados también en otros trabajos, en silicio [6] y en C_{60} [39].

En nuestro primer trabajo [17] adjudicamos los ecos estimulados a la inhomogeneidad de la línea de C_{60} , que calculamos en el capítulo 3 y obtuvimos en la ecuación (3.22). Se produce una distribución de pulsos debida a la distribución de corrimientos químicos a lo largo de la muestra y mayormente a la inhomogeneidad de B_1 . Este error local en los pulsos no es compensado por las distintas alternaciones de fases y es el origen de la formación de los ecos estimulados anómalos.

En la próxima sección mostramos experimentos claves que realizamos para demostrar que el espectro de RMN de C_{60} es verdaderamente inhomogéneo.

4.2. Quemamos agujeros

Resulta crucial a esta altura tener alguna herramienta con la cual establecer con certeza lo que dedujimos de la comparación entre T_2^* y T_{2HE} en el capítulo 3 acerca de la inhomogeneidad de la línea. Esta hipótesis es clave en nuestra interpretación de que los ecos estimulados son causados por una distribución de pulsos distintos a lo largo de la muestra.

Un experimento que podemos hacer para estudiar esto es el experimento conocido como *Quemado de un Agujero* (o Hole Burning). Tal como se describe en el libro de Fukushima y Roederer [34], el experimento consta de dos pulsos de $\frac{\pi}{2}$ el primero selectivo de duración t_p .

Para comprender a qué nos referimos cuando decimos pulso selectivo debemos recordar que cuando damos un pulso de duración t_p afectamos a una región de frecuencias $\Delta\nu = \frac{1}{\pi t_p}$, en los experimentos usuales buscamos que el tiempo t_p sea lo más corto posible de manera de asegurar que la línea de resonancia completa sea afectada en forma pareja. Justamente lo contrario es lo que se hace con un pulso selectivo, se aplica un pulso de duración lo suficientemente larga de manera tal que afecte sólo a una porción seleccionada de la línea.

Retomemos la idea del experimento, damos primero un pulso selectivo de $\frac{\pi}{2}$ con el cual volteamos al plano \mathbf{xy} un grupo de espines. Dejamos que los espines seleccionados

evolucionen en el plano un tiempo τ y luego damos un pulso no selectivo de $\frac{\pi}{2}$. El último pulso actuará sobre todos los espines de manera que los que no habían sido afectados por el primer pulso y estaban todavía orientados con el eje z serán volteados al plano, y los espines que habíamos seleccionado con el primer pulso y que todavía guarden relación de coherencia en el plano, serán ahora volteados al eje z .

Si el ancho de línea se debe a inhomogeneidades en la muestra, la porción de línea seleccionada con el primer pulso, ahora en el eje z , va a producir un agujero en la línea que adquiramos después del segundo pulso. De manera opuesta, si el ancho de línea es homogéneo la línea va a colapsar como un todo, esto es, su magnitud puede disminuir pero no observaremos ningún agujero.

De hecho, una medida de la inhomogeneidad del espectro la podríamos obtener midiendo el tiempo mínimo entre pulsos necesario para pasar de una línea con agujero a la situación de la línea colapsada.

Realizamos el experimento del quemado del agujero en la muestra de C_{60} y observamos la formación de agujeros, poniendo de manifiesto que el ancho de la línea se debe a inhomogeneidades. En la figura 4.6 mostramos los agujeros observados para distintas duraciones de pulsos t_p . Ajustando el agujero con una función Lorentziana calculamos el ancho del agujero en función de la duración del pulso selectivo.

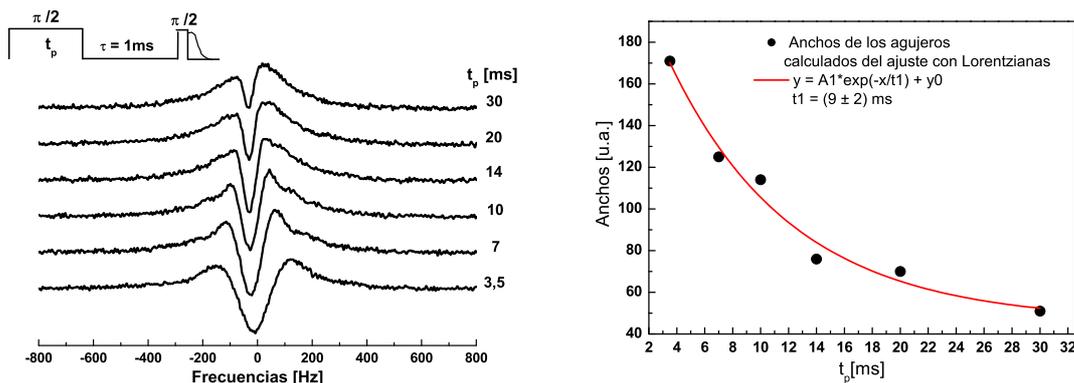


Figura 4.6: Experimento de quemado de un agujero, realizado para distintas duraciones de pulsos selectivos. Estudiamos como varía el ancho del agujero en función de la duración del pulso selectivo

De la misma manera que los experimentos reportados en [42] los experimentos que mostramos en función de la duración del pulso coinciden con los resultados predichos de las ecuaciones de Bloch: los pulsos más cortos forman los agujeros más anchos. Además, los pulsos cortos (comparados con $T_{2HE} \approx 15\text{ms}$) pueden invertir la magnetización en el centro de la línea mientras que los pulsos más largos y por lo tanto más débiles, lo más profundo que pueden llegar es a llevar la magnetización a cero en el centro de la línea.

Se espera observar una relación inversamente proporcional entre t_p y el ancho del agujero que se crea, pero no es esto lo que ocurre tal como puede verse en el panel derecho de la figura 4.6. Adjudicamos esta diferencia a que como estamos dando pulsos largos se debe considerar la evolución entre los espines durante el pulso, recordemos que el pulso más largo con el que trabajamos fue de 30 ms que corresponde a dos veces T_{2HE} .

Tal como explicamos y como puede verse en el esquema de la secuencia de pulsos en la parte superior de la figura 4.6 hay dos parámetros que podemos variar en la secuencia. El primero de ellos es el tiempo de duración del pulso para el cual acabamos de estudiar su efecto sobre el ancho del agujero quemado. El segundo es el tiempo τ de evolución libre de los espines del agujero.

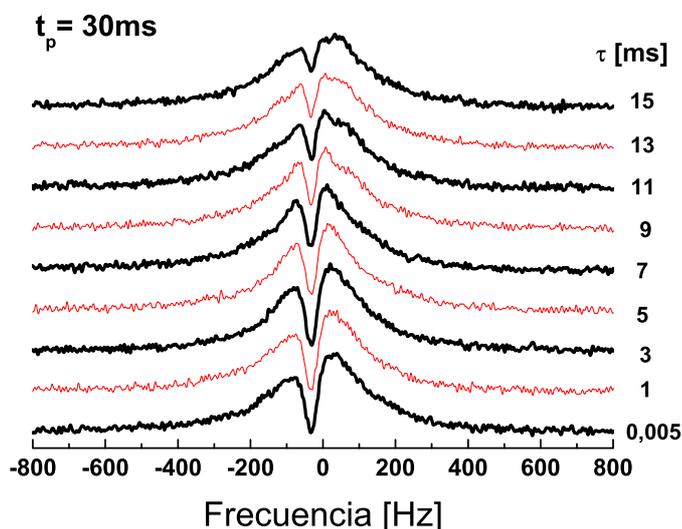


Figura 4.7: Mostramos como se recupera el agujero, manteniendo su forma, para el pulso selectivo más largo ($t_p = 30$ ms).

En la figura 4.7 mostramos para un pulso selectivo $t_p = 30$ ms el agujero para distintos tiempos de evolución τ . La profundidad del agujero disminuye a medida que τ aumenta pero sin cambiar la forma ni el ancho de la línea.

Para estudiar la recuperación del agujero se requiere una medida matemática de la profundidad del agujero. Queremos destacar que la relajación espín red sólo afecta la intensidad total de la línea y no su forma, por lo cual debería tenerse en cuenta al momento de normalizar los datos (aunque no es algo que vaya a influir en nuestros experimentos ya que $T_1 \approx 37$ s). Utilizamos el método presentado en el trabajo al que venimos haciendo mención de Kuhns y Conradi [42].

El método funciona de la siguiente manera, construimos para cada pulso selectivo utilizado, una función rectangular como la que se muestra en la figura 4.8. La función que construimos posee las siguientes características: toma el valor 1 en el agujero y valores negativos cercanos a -1 en los hombros del agujero, y es tal que si la multiplicamos por la línea FID e integramos, el área tiende a cero. Lo que hacemos luego para cada valor de τ es multiplicar la línea obtenida (con agujero) por la función que armamos e integrar para calcular el área del producto. Con esta operación cuantificamos el área del agujero y a medida que el agujero se vaya recuperando, el área calculada tenderá a cero. Este método saca provecho de que en nuestros experimentos el ancho de la línea y su forma permanece igual a medida que incrementamos τ , esto no es así en todos los experimentos de este tipo. Por ejemplo si la recuperación del agujero en alguna muestra particular se debiera a rotaciones rápidas moleculares, el ancho de línea iría aumentando.

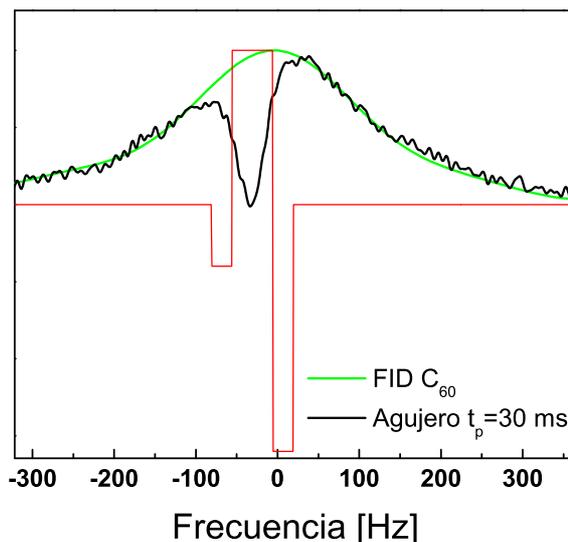


Figura 4.8: Siguiendo el método explicado en el trabajo [42], creamos una función que luego utilizaremos para calcular el área de los agujeros.

Los resultados de este análisis los mostramos en la figura 4.9, vemos que efectivamente el área disminuye a medida que τ aumenta y podemos decir que hay un mecanismo de difusión del agujero en la línea.

Este tipo de experimentos de quemado de agujeros se han presentado en la última década como una herramienta para medir difusión molecular en sistemas altamente inhomogéneos debido a la presencia de gradientes de campo altos [43, 44]. Como veremos en el capítulo 7 las líneas de sistemas magnéticos se ensanchan inhomogéneamente en presencia de gradientes de campo. Gradientes altos de campo se encuentran por ejemplo en imanes superconductores, en artefactos como el NMR-MOUSE que se utiliza para medir directamente sobre materiales, herramientas para pozos petroleros, y también gradientes internos creados en materiales con susceptibilidades magnéticas inhomogéneas que se suelen usar para medir estructuras de poros. En ambos trabajos [43, 44], muestran que del estudio de la difusión molecular se puede encontrar una relación gaussiana entre los agujeros, el tiempo τ de evolución libre durante su formación y el gradiente de campo al que se vieron expuestos.

Del análisis de la figura 4.9 surgen dos observaciones muy importantes para nuestro trabajo y que detallaremos a continuación. La primera es que la forma en que los agujeros se recuperan en función del tiempo transcurrido obedece una ley gaussiana, análogo a lo que sucede en los experimentos de difusión molecular. En nuestro caso sabemos que no hay difusión molecular pues las moléculas de C_{60} se encuentran fijas sobre la red FCC, asociamos el fenómeno con un proceso de difusión de espines debida a la dinámica de flip-flop. La segunda es que el tiempo característico de recuperación de los agujeros resultó $t_c = 13,9$ ms. Este tiempo está en excelente acuerdo con el tiempo T_{2HE} , siendo esta una confirmación de que es el tiempo calculado a partir del eco de Hahn el que nos da el tiempo de coherencia del sistema.

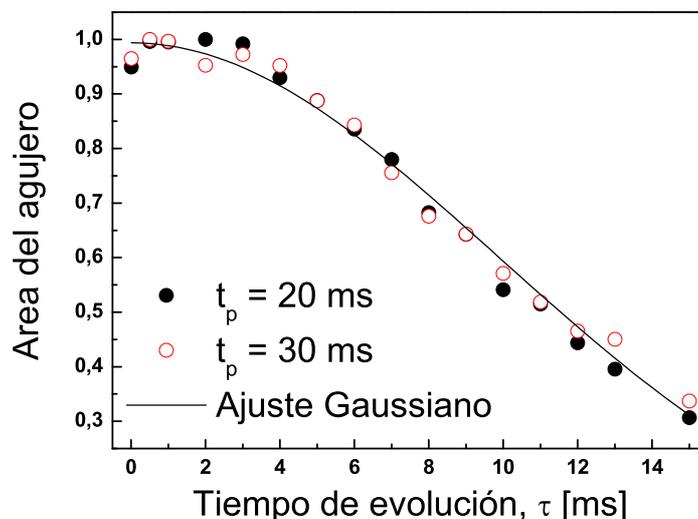


Figura 4.9: Recuperación de los agujeros en función de τ para los pulsos selectivos más largos. El decaimiento ajustó bien con una función gaussiana con tiempo característico $t_c = 13,9$ ms.

4.3. Detalles Experimentales

En la primera parte del capítulo mostramos los experimentos relacionados con los ecos estimulados. Estos experimentos los realizamos en nuestro laboratorio en las mismas condiciones que detallamos en el capítulo anterior.

Los experimentos de la segunda parte de este capítulo, en los que trabajamos con el quemado del agujero los realizamos en colaboración con el Dr. Raya y el Dr. Hirschinger, en la Universidad Louis Pasteur en Estrasburgo, Francia.

El espectrómetro utilizado fue un Bruker Avance que opera a 125,75 MHz para ^{13}C (esto corresponde a un campo magnético de 11,75 T). Utilizamos para estos experimentos un rotor de 3,2 mm de diámetro externo y 18 mm de largo. El pulso no selectivo utilizado fue $t_{\frac{\pi}{2}} = 3,9\mu\text{s}$. La línea medida para C_{60} en este imán presentó un ancho a altura mitad de $\text{FWHM} \approx 250$ Hz y la inhomogeneidad del campo de frecuencia B_1 se estima del 13 %.

Algo que cabe aclarar es que cuando tuvimos la oportunidad de hacer las mediciones en el laboratorio de Francia con un campo magnético más alto, repetimos los experimentos multipulsos para varios casos y en todos observamos las mismas tendencias en los comportamientos anómalos que describimos en el capítulo 3.

4.4. Comentarios Finales del Capítulo

En este capítulo mostramos los experimentos claves que nos llevaron a ser capaces de desarrollar una hipótesis para comprender los resultados anómalos que estudiamos en el capítulo 3. En primer lugar, observamos la aparición de ecos estimulados en secuencias de tres pulsos para las cuales no deberían formarse.

Mostramos un cuidadoso cálculo analítico a partir del cual se deriva que bajo las condiciones del sistema C_{60} si el segundo y el tercer pulso son pulsos de π los ecos estimulados no deberían formarse y sin embargo lo hacen.

A partir de este estudio fuimos capaces de deducir que en los casos en los cuales los ecos estimulados se forman (para separaciones entre pulsos como las de las secuencias tipo CPMG) los ecos normales y estimulados se forman en el mismo instante, interfiriendo uno con el otro.

Los resultados analíticos y experimentales manifiestan que son los ecos estimulados los causantes de las observaciones anómalas, como por ejemplo las colas largas en las secuencias CPMG1. La fase de los ecos estimulados depende directamente de las fases de los pulsos de la secuencia y la relación entre esta dependencia y las colas es clara.

Se confirmó que la muestra es inhomogénea ya que observamos que una excitación selectiva, local, no es transmitida eficientemente a lo largo de la misma y en consecuencia se observa un agujero. Además, el estudio de la recuperación del agujero en función del tiempo que se permite evolucionar a los espines en el plano, confirma que el tiempo de decaimiento medido con la secuencia del eco de Hahn es el que corresponde al tiempo de decaimiento espin-espin en C_{60} .

Vimos que la causa de la formación del eco estimulado es que la inhomogeneidad de la línea, reflejada en distintos corrimientos químicos a lo largo de la muestra, genera campos locales diferentes en cada sitio lo que produce una distribución de pulsos distintos del que se pretende aplicar.

La conclusión más importante que obtenemos de este capítulo es que las colas largas observadas con CPMG1 y CP2 no son verdaderos tiempos de decoherencia, sino que se deben a la formación de los ecos estimulados. El tiempo de decaimiento observado es el que corresponde al del eco estimulado.

Haber comprendido este proceso es muy importante pues puede ser aprovechado. Si nos concentramos en la secuencia del eco estimulado podemos ver que lo que ocurre es que durante la primera evolución de los espines en el plano se construye un estado coherente que luego del segundo pulso es transformado en polarización de no equilibrio. Lo clave es que la polarización en \mathbf{z} guarda en la amplitud (4.23) de cada espín la memoria de fases del estado coherente que se construyó y luego es llevada de nuevo al plano donde se refocaliza la coherencia.

Por lo tanto, si bien las secuencias como CPMG1 o CP2 no extienden los tiempos de coherencia, pueden utilizarse para almacenar estados “congelados” de coherencia durante tiempos largos, por ejemplo mientras se opera sobre otros elementos del sistema.

Capítulo 5

Cálculo numérico de los resultados anómalos

En el capítulo anterior mostramos una serie de experimentos y cálculos analíticos claves para entender el problema con el que estamos tratando y presentamos las hipótesis propuestas para explicarlos.

Las colas largas y las oscilaciones medidas en C_{60} al aplicar secuencias multipulsos son consecuencia de la formación de ecos estimulados que interfieren constructiva o destructivamente con el eco normal dando lugar a las observaciones anómalas.

La aparición de los ecos estimulados en situaciones donde del cálculo se deduce que no deberían aparecer, se debe a que la línea es altamente inhomogénea. En el capítulo 2 cuando explicamos la terna rotante y los pulsos, vimos que si en un sitio particular se tiene un campo local tal que no se alcanza la condición de resonancia, la nutación del espín se produce alrededor de un campo B_{ef} y no alrededor de B_1 , ver fig. 2.1. En condiciones de línea inhomogénea los distintos campos locales construyen una distribución de desviaciones en los pulsos a lo largo de la muestra. Hemos mencionado en nuestro espectrómetro la inhomogeneidad del campo de rf es de 10%, esta inhomogeneidad tendrá el mismo efecto de producir desviaciones en los pulsos, sólo que en este caso es la amplitud δB_1 la que produce una desviación $\delta\theta = \gamma\delta B_1 t_p$. En particular en el caso de C_{60} esta contribución es dominante frente a la inhomogeneidad propia de la línea, sin embargo en [39] muestran mediciones en silicio en las que se observan las colas largas aún mejorando la inhomogeneidad de B_1 .

De la comparación entre los valores experimentales T_2^* y T_{2HE} a la que ya nos hemos referido varias veces en el trabajo, hemos deducido que la contribución más importante a la línea es la asociada a los corrimientos químicos que aportan a la parte Zeeman del Hamiltoniano. Esta misma comparación la podemos ver de distinta perspectiva y decir que la contribución a la línea debida a la parte dipolar del Hamiltoniano es pequeña comparada con la contribución Zeeman. Esto nos indica que la dinámica de flip-flop en este sistema será poco operativa, situación fácil de visualizar en sistemas como Silicio o C_{60} en los cuales los espines magnéticos (^{29}Si y ^{13}C , respectivamente) son muy diluidos por lo tanto habrá pocos acoples dipolares fuertes y los acoples a segundo vecino serán prácticamente despreciables. Además, del análisis de los tiempos largos de decaimiento en función de τ vimos que a medida que permitimos tiempos más largos de evolución la contribución de los ecos estimulados disminuye. Esto lo interpretamos como que, a medida que τ es mayor, hay más posibilidad de que la dinámica dipolar comience a ser operativa

y cuando esto ocurre los ecos estimulados se debilitan, ya que se “promedian” a cero las desviaciones de los pulsos entre sitios.

Usaremos estos ingredientes tomados de las observaciones experimentales para construir un modelo numérico a partir del cual apoyar las hipótesis.

5.1. Construcción del modelo

En el trabajo final de licenciatura [40] desarrollamos un modelo numérico simple que ayudó a interpretar los resultados experimentales ya que los cálculos reprodujeron tendencias, similares a los experimentos. Durante el trabajo de tesis hemos mejorado el modelo y estudiado distintas situaciones experimentales, logrando reproducir al menos cualitativamente, algunas observaciones.

Repasemos primero como incluimos en el modelo las observaciones experimentales que detallamos al principio del capítulo:

- Dinámica de flip flop entre espines poco eficiente: Este hecho experimental nos permite modelar el sistema C_{60} como compuesto por muchos pares de espines que interactúan entre ellos, pero no con los otros pares. Es decir, trabajamos con un ensamble de pares de espines no interactuantes entre ellos. Mostraremos enseguida los resultados de un cálculo previo que hicimos de distribuciones de segundo momento en C_{60} a partir del cual pudimos estimar las constantes de acople que incluimos en el modelo.
- Inhomogeneidad de la muestra: A partir de la estimación experimental de T_{2HE} y T_2^* calculamos que el ancho de línea debido a inhomogeneidades es $\delta\omega = 2\pi\nu_{inh} \approx 870Hz$. Por lo tanto, a cada par asignamos un valor aleatorio de corrimiento químico $\delta\omega < 870Hz$. Si ambos espines están lo suficientemente cerca como para interactuar es correcto asignarles el mismo valor de corrimiento químico a ambos espines del par.
- Pulsos distintos en sitios distintos: Tal como mencionamos al principio del capítulo ya sea por la propia inhomogeneidad de la muestra o por la inhomogeneidad del campo de rf se produce a lo largo de una muestra una distribución de pulsos distintos. Esto lo incluimos en el modelo, al aplicar cualquiera de las secuencias multipulsos cada par será afectado por un pulso $\pi + \delta$. El valor δ será el error del pulso que asignaremos aleatoriamente de manera de generar pulsos con errores de hasta el 10%.

Lo que estamos interesados en calcular es el observable magnetización tras aplicar alguna de las secuencias multipulsos. De acuerdo a lo que vimos en el capítulo 2, el observable va a ser la magnetización transversal que calculamos de la siguiente manera:

$$\langle M_+ \rangle = Tr(M_+ \rho(t)). \quad (5.1)$$

Para esto debemos calcular primero la matriz densidad luego de aplicar una secuencia de N pulsos. Si recordamos las secuencias multipulsos que definimos en la figura 3.8 del capítulo 3, vemos que por ejemplo en el caso de la secuencia CPMG1 luego de N pulsos, la matriz densidad se calcula de manera recursiva como sigue:

$$\rho(2N\tau) = U(\tau) (\pi + \delta)_y U(\tau) \rho(2(N-1)\tau) \{c.c.\}. \quad (5.2)$$

Donde U representa el operador de evolución,

$$U = \exp(-i\mathcal{H}\tau); \quad (5.3)$$

y el pulso de π con error δ se calcula de la siguiente manera:

$$(\pi + \delta)_y = \exp(-i(\pi + \delta)I_y). \quad (5.4)$$

Tomamos como condición inicial:

$$\rho(0) = \left(\frac{\pi}{2}\right)_x I_z \{c.c.\}. \quad (5.5)$$

Como en el modelo se plantea usar pares de espines interactuantes y luego calcular el promedio sobre muchos de éstos, sólo tenemos que ser capaces de escribir el Hamiltoniano de dos espines $\frac{1}{2}$ (que es bien sencillo).

Bajo la aproximación secular en la que trabajamos, escribimos

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_d^0 = \delta\omega (I_1^z + I_2^z) + D (3I_1^z I_2^z - \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2) \quad (5.6)$$

donde se tomó $\delta\omega_1 = \delta\omega_2 = \delta\omega$.

Usando las definiciones que dimos en el capítulo 2 podemos escribir la representación matricial 4×4 para dos espines $\frac{1}{2}$:

$$\hat{\mathcal{H}} = \begin{pmatrix} \delta\omega + \frac{1}{2}D & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}D & -\frac{1}{2}D & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}D & -\frac{1}{2}D & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\delta\omega + \frac{1}{2}D \end{pmatrix}. \quad (5.7)$$

Como mencionamos en capítulos anteriores las matrices asociadas a los pulsos son matrices de rotación. Por lo tanto el cálculo para sistemas de dos espines $\frac{1}{2}$ es un cálculo relativamente sencillo que sólo involucra productos de matrices 4×4 .

Ya mencionamos que el valor $\delta\omega$ para cada par lo asignamos de manera aleatoria dentro del ancho inhomogéneo medido de la línea de C_{60} . Para hacer algo similar con las constantes dipolares, construimos una distribución de constantes dipolares para C_{60} teniendo en cuenta los parámetros de la red FCC y asignando en ella sitios magnéticos, respetando las probabilidades (3.4) de encontrar uno o dos ^{13}C por molécula calculadas en el capítulo 3.

Cálculo de Segundo momento

La expresión que se obtiene para el segundo momento dipolar en el caso de espines idénticos es [29, 45]:

$$\langle \Delta\omega^2 \rangle = \frac{3}{4} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_k \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta_{jk})^2}{r_{jk}^6}, \quad (5.8)$$

Buscamos simular una muestra policristalina de C_{60} y por lo tanto los cristales se orientan aleatoriamente, con lo que podemos promediar $(1 - 3 \cos^2 \theta_{jk})^2$ sobre todas las direcciones.

Luego de realizar el promedio angular obtenemos:

$$\langle \Delta\omega^2 \rangle = \frac{3}{5} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_{jk} \frac{1}{r_{jk}^6}. \quad (5.9)$$

Sorteamos sobre una red FCC los sitios magnéticos, considerando la probabilidad de tener 34,5% de sitios con un espín y 11,4% de sitios con dos espines.

La molécula de C_{60} en la red FCC a temperatura ambiente realiza movimientos rotacionales isotrópicos con tiempos de relajación de unos pocos picosegundos. Esto nos da la ventaja de que podemos pensar que, en el promedio temporal, los espines se ubican en el centro de la esfera y la interacción entre espines en una misma molécula es cancelada.

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

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

A continuación utilizando la expresión (5.9) calculamos el segundo momento del sistema.

Utilizando la ecuación (2.49) y la ecuación (5.8) se puede llegar a la siguiente expresión:

$$\langle \Delta\omega^2 \rangle = 3I(I+1) \frac{1}{N} \sum_{jk} d_{jk}^2. \quad (5.10)$$

Luego, de la distribución calculada $\langle \Delta\omega^2 \rangle$ usando la siguiente asignación

$$D^2 = \frac{1}{N} \sum_{jk} d_{jk}^2 \quad (5.11)$$

calculamos la distribución de la tabla 5.1 de constantes dipolares D para el sistema.

Cuadro 5.1: Distribución de acoples dipolares para C_{60}

D [Hz]	%
88	19.9
78	17.8
98	16.4
106	11.1
66	9.9
114	6.0
51	3.6
122	4.1

Respetando esta distribución asignamos a cada par de espines una constante de acople dipolar.

Resumiendo, el modelo propuesto se basa en trabajar con pares de espines interactuantes. La constante de corrimiento químico de cada par $\delta\omega$ la asignamos aleatoriamente a partir de la línea lorentziana de ancho 870 Hz. El acople dipolar lo asignamos a partir de los resultados mostrados en la tabla 5.1. Cada par de espines va a ser afectado por pulsos de $\pi + \delta$ y el error $\delta < 10\%$ es uniformemente aleatorio.

5.2. Resultados

En la sección que sigue mostraremos los resultados numéricos obtenidos de hacer evolucionar al sistema, modelado tal cual acabamos de explicar, con las secuencias Eco de Hahn y multipulsos utilizadas en el capítulo 3.

Para verificar que los parámetros utilizados en el cálculo sean los correctos calculamos primero el decaimiento de la magnetización tras un único pulso $\frac{\pi}{2}$ (la FID).

La señal obtenida cae a un tercio de su valor inicial en tiempo aproximado de 2.7 ms, del mismo orden que el tiempo $T_2^* = 2$ ms que medimos en el laboratorio. Sin embargo presenta una oscilación a valores negativos antes de decaer, que la curva experimental no tiene. La frecuencia de esta oscilación está dentro del rango de las frecuencias dipolares dominantes que proponemos en nuestro modelo. Una vez que vimos que si bien la FID simulada no reproduce el experimento pero decae en el tiempo esperado usamos los valores de acoplamiento efectivo y energías de sitio para simular las secuencias más complejas.

5.2.1. Eco de Hahn

En la figura 5.1 comparamos el resultado experimental del eco de Hahn con los resultados de las simulaciones para distintos rangos de variación de la constante dipolar efectiva.

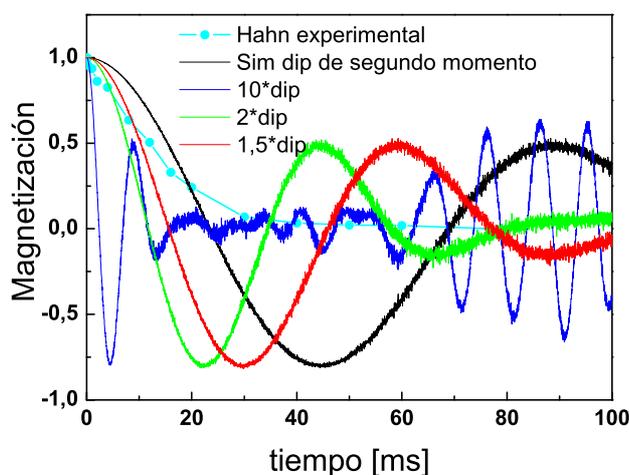


Figura 5.1: Cálculo de la magnetización tras la secuencia del eco de Hahn.

Como era de esperar, podemos ver que con el modelo de pares de espines interactuantes no se genera la relajación del sistema. Observamos comportamientos oscilatorios que podemos asegurar que son los propios de sistemas de dos espines interactuando bajo dinámica dipolar pues la frecuencia de las oscilaciones varía con los rangos de constantes dipolares. Las oscilaciones se van atenuando por la promediación sobre el ensamble.

En la figura 5.1 mostramos la dependencia de las oscilaciones del decaimiento de la magnetización con la dinámica dipolar. La curva negra de la figura es la que obtuvimos asignando las constantes dipolares usando la tabla 5.1, podemos ver que si bien la magnetización no decae, el tiempo antes de cruzar a valores negativos es cercano al observado experimentalmente (curva celeste en la figura). Para el cálculo de las otras curvas a cada constante dipolar la multiplicamos por el factor indicado en la figura, de esta forma se puede apreciar claramente la dependencia de la frecuencia de oscilación con este parámetro.

5.2.2. CPMG1 y CP2: colas en la magnetización

Medimos la magnetización transversal al aplicar las secuencias multipulsos. Con el modelo numérico observamos las mismas tendencias que mostramos con los experimentos en el capítulo 3. La magnetización se comporta de manera muy diferente a como lo hace con el eco de Hahn al aplicar las secuencias CPMG1 y CP2, y de manera similar con las secuencias CP1 y CPMG2.

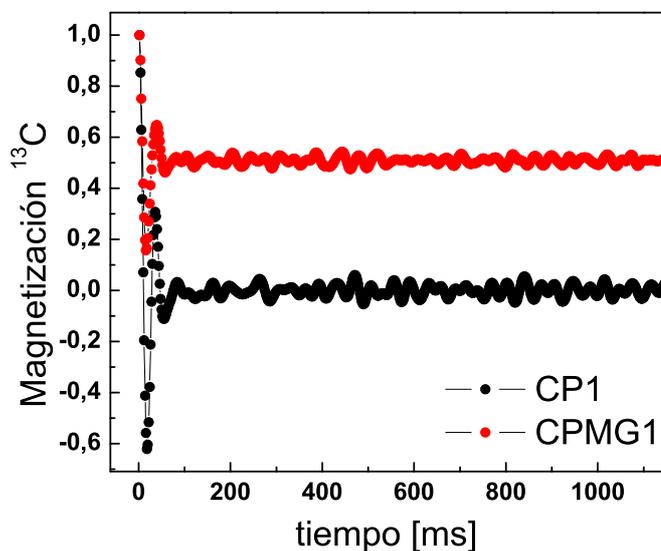


Figura 5.2: Comparación de la evolución de la magnetización transversal al aplicar las secuencias CP1 y CPMG1. En el cálculo se tomo $\tau = 1\text{ms}$.

En la figura 5.2 mostramos el resultado de aplicar la secuencia CP1 comparado con el resultado luego de aplicar la secuencia CPMG1, en estos cálculos tomamos la separación entre pulsos $\tau = 1\text{ms}$. Lo que se observa es que, al aplicar las secuencias CPMG1 y CP2 que son las secuencias para las cuales ya vimos que los ecos normales y estimulados interfieren,

la magnetización se adquiere un valor asintótico M_0 . En cambio, cuando aplicamos las secuencias CP1 y CPMG2 la magnetización presenta un corto comportamiento oscilatorio y luego decae a cero.

Verificamos que es necesario incluir en el modelo los errores en los pulsos y el valor del corrimiento químico tomado de la línea de resonancia para que se comporten diferente las secuencias.

En el capítulo 3 mostramos un estudio exhaustivo (fig. 3.14) de cómo varían las colas de magnetización en función de la separación entre los pulsos. Lo que hicimos en esa oportunidad fue utilizar el parámetro A_l para cuantificar la proporción de la magnetización asociada con las colas en función de la ventana temporal τ . Con los cálculos numéricos hicimos un estudio similar, utilizamos el valor asintótico M_0 que adquiere la magnetización tras aplicar la secuencia CPMG1 como cuantificador de las colas. En la figura 5.3 mostramos el estudio realizado numéricamente en función de τ para distintos rangos de errores δ en los pulsos.

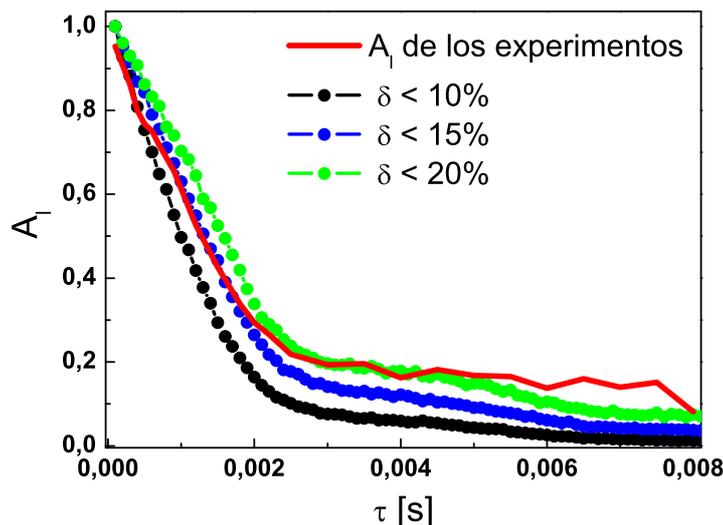


Figura 5.3: Simulación para distintos valores de error δ , comparamos con el gráfico experimental A_l obtenidos ajustando el decaimiento de la magnetización en la secuencia CPMG1 con la ecuación (3.27).

Además, en el gráfico 5.3 mostramos el resultado experimental A_l vs τ para poder comparar con los resultados numéricos. Vemos que tenemos un excelente acuerdo entre los resultados experimentales y calculados, para desviaciones de los pulsos aproximadamente del 15 %.

5.2.3. CP1: Decaimientos rápidos

A continuación, mostramos el estudio numérico del decaimiento transversal para distintos valores de separación entre pulsos para el caso en que se aplica la secuencia CP1.

Mostramos en la figura 5.2 que en este caso no se observa el comportamiento tipo cola en la magnetización sino un decaimiento a cero.

Lo curioso es que, tal como ocurre en el caso experimental (Figura 3.20), la magnetización decae a cero muy rápidamente y de manera distinta en función de τ . Estudiamos este comportamiento numéricamente y los resultados los mostramos en el panel superior de la figura 5.4.

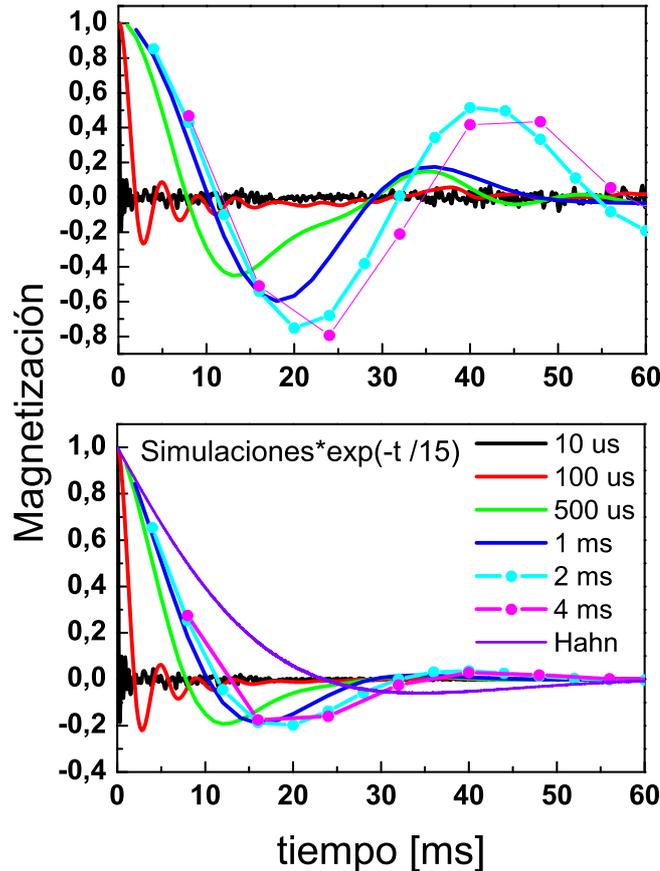


Figura 5.4: Todos los resultados mostrados en la figura surgen del cálculo numérico. En el panel inferior mostramos los datos numéricos obligados a decaer en el tiempo característico T_{2HE} .

Hemos mencionado que el modelo tal cómo se está planteando no tiene mecanismos de relajación, ya que sólo hay interacciones de a pares y no se incluye ningún elemento que actúe de ambiente. Por lo tanto los resultados numéricos no pueden compararse directamente con los experimentales. Simplemente para poder comparar, lo que hicimos fue forzar externamente el decaimiento de la magnetización. Para esto a los datos numéricos recolectados los multiplicamos por la función $\exp(-t/T_{2HE})$.

En el panel inferior de la figura 5.4 mostramos los resultados obtenidos. La idea es comparar la figura 5.4 calculada numéricamente con la figura 3.20 obtenida experimentalmente, para tener en las dos figuras los mismos elementos agregamos en la figura calculada

los datos obtenidos numéricamente para el eco de Hahn, también forzados externamente a decaer. Los resultados obtenidos de la simulación muestran un excelente acuerdo con los obtenidos experimentalmente, (ver fig.3.20).

5.2.4. CPMG2: Oscilaciones

La última secuencia que queda estudiar numéricamente es la secuencia CPMG2. Tal como vimos en los experimentos, al aplicar esta secuencia la magnetización decae a cero mostrando oscilaciones y en tiempos caracterizados por T_{2HE} . En el panel izquierdo de la figura 5.5 mostramos el decaimiento de la magnetización para distintos valores de τ calculados con nuestro modelo.

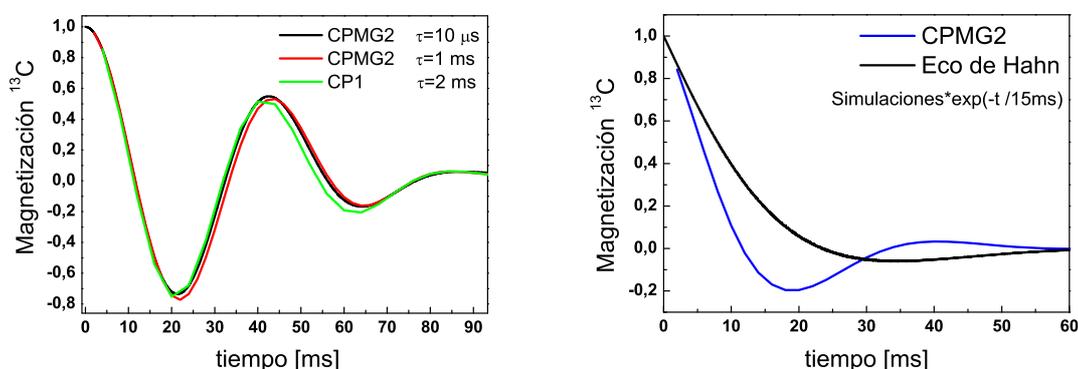


Figura 5.5: Resultados numéricos. Panel izquierdo, comportamiento de la magnetización con CPMG2 para distintos valores τ . Panel derecho, comparación resultados numéricos CPMG2 y Hahn forzados externamente a decaer.

Como puede observarse en la figura 5.5 con el cálculo numérico no se reproduce la dependencia de las frecuencias de las oscilaciones con la ventana temporal que observamos en el caso experimental (fig. 3.17).

En el panel derecho de la figura 5.5 comparamos el decaimiento obligado tras aplicar la secuencia del Eco de Hahn y la secuencia CPMG2. Observamos que la secuencia CPMG2 oscila adquiriendo valores negativos antes de decaer completamente a cero, situación similar a la observada experimentalmente para valores de $\tau > 200 \mu\text{s}$ en la figura 3.16.

5.3. Comentarios Finales del Capítulo

Mostramos en este capítulo que una vez descifrados los procesos que llevan a las manifestaciones anómalas en las secuencias multipulsos, fuimos capaces de construir un modelo numérico sencillo que confirma nuestra hipótesis acerca del origen de las colas largas.

Verificamos con el modelo que si no se agregan ingredientes tales como distribución de corrimientos químicos y errores en los pulsos la magnetización transversal resultante de aplicar cualquiera de las secuencias de pulsos es la misma. Esto coincide con lo mencionado

cuando explicamos en detalle las secuencias multipulsos: en sistemas sólidos se espera obtener con cualquiera de las secuencias el mismo resultado.

Luego, al construir un modelo con los ingredientes que consideramos relevantes de la observación experimental observamos que el cálculo reprodujo las tendencias experimentales.

En los resultados numéricos se observa que la magnetización decae a cero al aplicar las secuencias CPMG2 y CP1 en contraste valores asintóticos no nulos al aplicar las secuencias CPMG1 y CP2. Esto está en perfecto acuerdo con los decaimientos rápidos observados con CP1 y CPMG2 y las colas en la magnetización observadas experimentalmente con CPMG1 y CP2.

Para el caso de las secuencias CPMG1 y CP2 vimos que los valores asintóticos M_0 dependen de la separación entre los pulsos τ , y la forma de la dependencia está en acuerdo con la observada experimentalmente. Similarmente, para la secuencia CP2 observamos que los decaimientos rápidos a cero dependen de τ cualitativamente de la misma manera que los resultados experimentales. Para el caso de la secuencia CPMG2 observamos que si bien la magnetización se comporta de manera similar a como lo hace tras la secuencia eco de Hahn, presenta un comportamiento oscilatorio más pronunciado. Con el modelo no pudimos reproducir la dependencia con τ de las frecuencias de las oscilaciones.

En todos los casos como el modelo no tiene elementos que produzcan la relajación del sistema no se observan decaimientos que se puedan comparar con los experimentales. Para lograr esto, multiplicamos todos los resultados numéricos por la función de decaimiento $\exp(-t/T_{2HE})$ forzando de esta manera a que los resultados decaigan. Los resultados obtenidos tanto para la secuencia del eco de Hahn y las secuencias multipulsos coinciden cualitativamente con lo observado experimentalmente.

El modelo numérico, si bien es muy sencillo, confirma que los elementos que incluimos en la hipótesis para la explicación de los resultados anómalos son acertados.

Capítulo 6

Dinámica dipolar en C_{60}

En este capítulo mostraremos dos tipos de experimentos de RMN que realizamos en C_{60} para poder interpretar bien no sólo nuestros resultados, sino otros que llamaron nuestra atención [8, 39]. Estos experimentos son clave por ejemplo para interpretar el rol de la dinámica de flip flop en el sistema C_{60} y su responsabilidad en la formación de los ecos estimulados.

Daremos una pequeña introducción a dos técnicas muy utilizadas y estudiadas de la resonancia magnética: los experimentos de coherencias cuánticas múltiples [46] y la teoría de Hamiltonianos Promedios [47].

6.1. Coherencias cuánticas.

La técnica de coherencias cuánticas múltiples es una técnica muy utilizada e interesante y está desarrollada en profundidad en la literatura [48, 49, 50, 15, 46].

Para interpretar los espectros de RMN de redes de espines acoplados es necesario establecer las conexiones entre ellos. La transferencia de coherencia provee una herramienta muy útil y atractiva para investigar esto.

Puede utilizarse en varias aplicaciones, como por ejemplo:

- a. Correlación de corrimientos químicos de espines acoplados directamente via interacciones dipolares o escalares.
- b. Identificación de la topología de redes de espines acoplados y de número de espines acoplados (*spin counting*).
- c. Determinación de magnitudes y signos relativos de acoplamientos dipolares y escalares.

Obviamente, deben existir acoplamientos no nulos por lo menos entre pares de espines para que la coherencia se transfiera. De hecho para que sea posible transferir un orden de coherencia N son necesarios por lo menos N espines acoplados. De aquí que esta técnica sea utilizada para las aplicaciones que acabamos de mencionar.

La idea en común detrás de los experimentos de mediciones de coherencias cuánticas múltiples es aplicar una secuencia de pulsos que consta de una parte de **preparación**,

en la que se construyen los órdenes de coherencia que se deseen observar, manipulando pulsos y evoluciones. Una parte de **evolución** (que en nuestro experimento tomaremos muy pequeña) bajo el Hamiltoniano del sistema. Una parte de **mezcla**, este período usualmente consta de uno o dos pulsos con evoluciones y está especialmente diseñado para convertir las coherencias múltiples o de orden cero en observables. Finalmente, una parte de **detección** en la que medimos la magnetización transversal en función del tiempo.

El experimento que estamos interesados en hacer en C_{60} es el que se presenta en el trabajo de Voda et al. [51]. En este trabajo se utiliza la secuencia de pulsos que se muestra en la figura 6.1. Esta secuencia se puede usar para excitar coherencias de orden par (elegiendo la primera fase indicada en la figura) o para excitar coherencias impares con la otra elección de fases. Al aplicar esta secuencia se va aumentando el tiempo de excitación τ y con el máximo de la señal adquirida para cada τ se construye la curva de formación de las coherencias (build up). Lo interesante es que en el trabajo mencionado desarrollan un modelo a partir del cual se relaciona la curva de formación de las coherencias de orden dos con el segundo momento de la línea. Nos pareció importante realizar en C_{60} este tipo de experimentos pues proporcionan otra manera de determinar cuál es el verdadero tiempo de decoherencia asociado a las interacciones dipolares del sistema.

Antes de pasar a los experimentos en C_{60} , repasemos brevemente el formalismo presentado en [51].

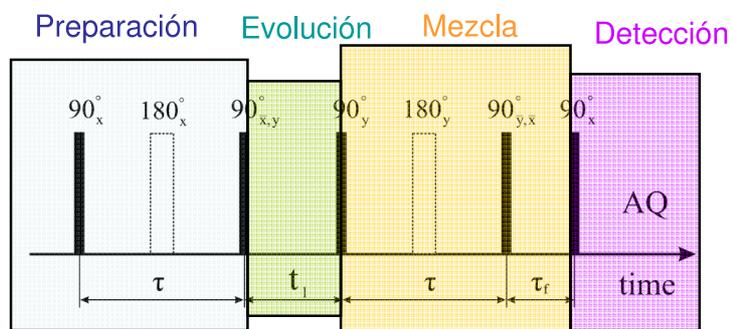


Figura 6.1: Secuencias para la generación de coherencias: de orden par si el segundo pulso se desfasa 180° respecto del primero ó de orden impar si el segundo pulso se desfasa 90° respecto del primero. En los experimentos se fijó $t_1 = 10\mu s$.

En la figura 6.1 destacamos las partes de preparación, evolución, mezcla y detección que contribuyen a la formación de coherencias cuánticas múltiples. Los pulsos de π que se aplican tanto en la parte de preparación como en la parte de mezcla son para refocalizar la evolución con la parte Zeeman del Hamiltoniano durante esos períodos (se utiliza la misma idea que en el eco de Hahn).

Luego de aplicar la secuencia el operador densidad evolucionará a la siguiente expresión:

$$\rho(2\tau) = \left(\frac{\pi}{2}\right)_{\bar{y}} U(\tau) \left(\frac{\pi}{2}\right)_y \left(\frac{\pi}{2}\right)_{\bar{x}} U(\tau) \left(\frac{\pi}{2}\right)_x \rho(0) \{c.c.\}, \quad (6.1)$$

en la que se desprecia la parte de la evolución ya que en los experimentos se toma $t_1 \rightarrow 0$.

Respetando la notación $\left(\frac{\pi}{2}\right)_x$; $\left(\frac{\pi}{2}\right)_{\bar{x}}$; $\left(\frac{\pi}{2}\right)_y$ y $\left(\frac{\pi}{2}\right)_{\bar{y}}$ representan los pulsos. El operador $U(\tau) = \exp(-i\mathcal{H}_d^0\tau)$ no tiene en cuenta la evolución bajo la parte Zeeman del Hamiltoniano, pues como mencionamos los pulsos de π refocalizan esta interacción en cada intervalo. El Hamiltoniano dipolar truncado, \mathcal{H}_d^0 , es el que presentamos en la ecuación (2.48).

Es sencillo mostrar que el propagador efectivo de la preparación será:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\pi}{2}\right)_{\bar{x}} U(\tau) \left(\frac{\pi}{2}\right)_x &= \exp\left\{-i\left(\frac{\pi}{2}\right)_{\bar{x}} \mathcal{H}_d^0 \left(\frac{\pi}{2}\right)_x\right\} \\ &= \exp\left\{-i\left(-\frac{1}{2}\mathcal{H}_d^0 - \mathcal{H}_{DQ}\right)\tau\right\} \end{aligned} \quad (6.2)$$

y el propagador efectivo de la mezcla será:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\pi}{2}\right)_{\bar{y}} U(\tau) \left(\frac{\pi}{2}\right)_y &= \exp\left\{-i\left(\frac{\pi}{2}\right)_{\bar{y}} \mathcal{H}_d^0 \left(\frac{\pi}{2}\right)_y\right\} \\ &= \exp\left\{-i\left(-\frac{1}{2}\mathcal{H}_d^0 + \mathcal{H}_{DQ}\right)\tau\right\} \end{aligned} \quad (6.3)$$

donde,

$$\mathcal{H}_{DQ} = \frac{3}{4} \sum_{i \neq j} d_{ij} (I_i^+ I_j^+ + I_i^- I_j^-) \quad (6.4)$$

representa el Hamiltoniano de coherencias dobles.

En el límite de excitaciones cortas $\|\mathcal{H}_d^0\| \tau \ll 1$ se puede describir el operador densidad correspondiente al período de preparación de la siguiente forma:

$$\rho_{prep}(\tau) \approx \left\{ \mathcal{I} - i \left[-\frac{1}{2}\mathcal{H}_d^0 - \mathcal{H}_{DQ} \right] \tau - \frac{1}{2} \left[-\frac{1}{2}\mathcal{H}_d^0 - \mathcal{H}_{DQ} \right]^2 \tau^2 + \dots \right\} \rho(0) \{c.c.\}. \quad (6.5)$$

Definiendo los operadores que involucran relaciones de conmutación de la siguiente manera: $\hat{\mathcal{O}}\rho = [\mathcal{O}, \rho]$, la ecuación anterior la podemos reescribir de la siguiente manera:

$$\rho_{prep}(\tau) \approx \left\{ \mathcal{I} - i \left[-\frac{1}{2}\hat{\mathcal{H}}_d^0 - \hat{\mathcal{H}}_{DQ} \right] \tau - \frac{1}{2} \left[-\frac{1}{2}\hat{\mathcal{H}}_d^0 - \hat{\mathcal{H}}_{DQ} \right]^2 \tau^2 + \dots \right\} \rho(0). \quad (6.6)$$

La coherencia cuántica doble (DQ) presente durante el período de preparación se obtiene a partir del operador densidad (6.6). Teniendo en cuenta que la condición inicial es la del estado de equilibrio $\rho(0) = I^z$ y que $[\hat{\mathcal{H}}_d^0, I^z] = 0$ escribimos:

$$\rho_{DQ}(\tau) \propto \left\{ i\hat{\mathcal{H}}_{DQ}\tau - \frac{1}{2} \left[\hat{\mathcal{H}}_{DQ}^2 + \frac{1}{2}\hat{\mathcal{H}}_d^0\hat{\mathcal{H}}_{DQ} \right] \tau^2 + \dots \right\} I^z. \quad (6.7)$$

El mismo procedimiento se realiza durante el período de mezcla de manera que al final de la secuencia, el operador densidad codificado por las coherencias dobles se escribe:

$$\begin{aligned} \rho_{DQ}(2\tau) &\propto \left\{ \mathcal{I} - i \left[-\frac{1}{2} \hat{\mathcal{H}}_d^0 + \hat{\mathcal{H}}_{DQ} \right] \tau - \frac{1}{2} \left[-\frac{1}{2} \hat{\mathcal{H}}_d^0 + \hat{\mathcal{H}}_{DQ} \right]^2 \tau^2 + \dots \right\} \\ &\times \left\{ i \hat{\mathcal{H}}_{DQ} \tau - \frac{1}{2} \left[\hat{\mathcal{H}}_{DQ}^2 + \frac{1}{2} \hat{\mathcal{H}}_d^0 \hat{\mathcal{H}}_{DQ} \right] \tau^2 + \dots \right\} I^z. \end{aligned} \quad (6.8)$$

En el trabajo de Voda et al [51] a partir de la ecuación (6.8), teniendo en cuenta que $[\hat{\mathcal{H}}_d^0, I^z] = 0$ y bajo la aproximación de tiempos cortos de excitación, obtienen que una vez aplicada la secuencia completa la señal filtrada DQ viene dada por la expresión:

$$S_{DQ} \approx -\frac{1}{2} \frac{\text{Tr} \{ [\hat{\mathcal{H}}_{DQ}, I^z]^2 \}}{\text{Tr} \{ (I^z)^2 \}} \tau^2 - \dots \quad (6.9)$$

Para el caso general de sistemas multiespines con interacción dipolar, la curva de formación de las coherencias DQ puede ser aproximada para valores pequeños de τ por un término proporcional a τ^2 .

$$S_{DQ} \approx \frac{1}{2} M_2^{DQ} \tau^2 - \dots \quad (6.10)$$

Donde el segundo momento DQ de la curva va a estar dado por la expresión:

$$M_2^{DQ} = -\frac{\text{Tr} \left\{ \left[\hat{\mathcal{H}}_{DQ}, I^z \right]^2 \right\}}{\text{Tr} \{ (I^z)^2 \}}. \quad (6.11)$$

Otro hecho relevante que se demuestra en el mencionado trabajo, es que debido a la naturaleza de pares de espines del Hamiltoniano de acople dipolar y a la edición de pares con el filtro DQ se cumple que $M_2^{DQ} = M_2$, siendo M_2 el segundo momento de Van Vleck [41].

Vale recordar que todas las aproximaciones realizadas se basan en que se utilizan tiempos cortos de excitación. A medida que transcurre más tiempo comienzan a formarse correlaciones de más de dos espines y se crean coherencias múltiples de órdenes mayores.

No es posible escribir una expresión analítica exacta para las curvas de formación de las coherencias dobles, Voda et al. proponen un modelo heurístico que es el que usaremos en los experimentos en C_{60} :

$$S_{DQ} \propto \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{M_2}{2} \tau^2 \right] \right\} \exp \left[\frac{-2\tau}{T_2} \right]. \quad (6.12)$$

6.1.1. Experimentos en C_{60}

Utilizamos la secuencia de la figura 6.1 para medir la formación de las coherencias de orden dos en C_{60} . En la figura 6.2 mostramos el resultado ajustado con una función que tiene en cuenta el modelo de la ecuación (6.12),

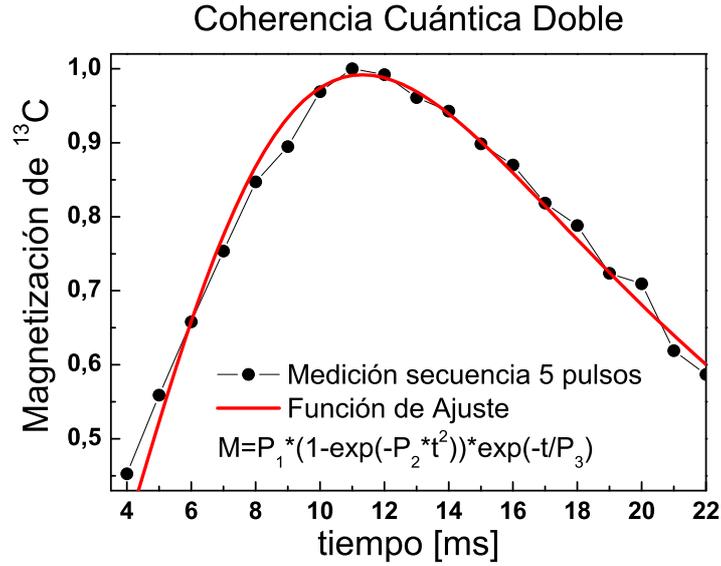


Figura 6.2: Medición de la coherencia de orden dos, ajustamos con el modelo propuesto en la ecuación (6.12). Ver parámetros en el texto.

$$M = P_1 \{1 - \exp[-P_2 \tau^2]\} \exp\left[\frac{-2\tau}{P_3}\right]. \quad (6.13)$$

Tal como puede verse en la figura el ajuste resultó muy bueno y se obtuvieron los siguientes valores para los parámetros de ajuste : $P_1 = 2,5 \pm 0,3$; $P_2 = (0,014 \pm 0,002) \text{ ms}^{-2}$; $P_3 = (15 \pm 1) \text{ ms}$. De acuerdo al modelo 6.12 el parámetro $P_3 = T_2$ y el valor obtenido coincide con T_{2HE} , por lo tanto este experimento es otra confirmación de que el tiempo $T_{2HE} = 15 \text{ ms}$ es el tiempo de decoherencia asociado a la dinámica dipolar para este sistema ($M_2 = 2P_2$, y reemplazando se obtiene $\sqrt{M_2} \approx 170 \text{ Hz}$). Del parámetro de ajuste P_2 se obtiene el segundo momento del sistema, que también concuerda con lo esperado para las interacciones dipolares típicas entre los átomos de ^{13}C .

Otros resultados útiles que surgieron de estos experimentos de coherencias cuánticas múltiples fueron los que obtuvimos al estudiar la formación de la coherencia de orden tres y la de orden cuatro. La misma secuencia de la figura 6.1 se puede utilizar para filtrar sólo las coherencias de orden tres o la coherencia de orden cuatro, haciendo el correcto ciclado de fases [15, 46]. Obtuvimos que ninguna de estos órdenes aparecen en C_{60} . Como hemos mencionado para observar una coherencia de orden N es necesario que haya por lo menos N espines interactuando. Por lo que, el no observar la formación de las coherencias de orden tres o cuatro en los tiempos de los experimentos da la pauta de que la aproximación del modelo numérico del capítulo 5, que supone pares de espines interactuantes, no está tan lejos de la realidad.

6.2. Secuencias para desacople dipolar

Una propuesta muy interesante es la presentada por Ladd et al. en su trabajo [8] en la cual reportan decaimientos muy largos medidos en silicio al aplicar los trenes de pulsos tipo CPMG, aplicando a la vez secuencias de desacople dipolar durante las evoluciones.

En dicho trabajo se utiliza la secuencia CPMG-MREV16 que se muestra en la figura 6.3. La secuencia MREV16 es una secuencia muy utilizada de desacople dipolar diseñada en 1973 por Rhim et al [52]. Consiste de 16 pulsos de $\frac{\pi}{2}$, con fases y separaciones bien establecidas como se muestra en la parte b) de la figura 6.3. El ciclo total de la MREV16 tiene duración $t_c = 24\tau$, donde τ y 2τ son las únicas posibles separaciones entre los pulsos. La MREV16 es una variante que concatena dos helicidades de la MREV8 [53].

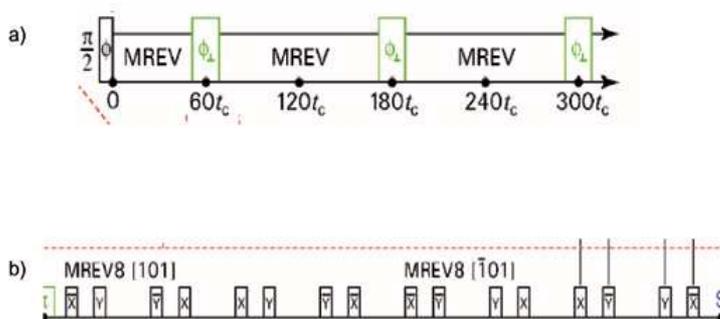


Figura 6.3: a) Secuencia CPMG-MREV. b) Detalle de la secuencia MREV16 que se forma con dos MREV8 rotada una respecto de la otra.

Además, en el trabajo mencionan que probaron otras secuencias de desacople dipolar muy usadas en RMN tales como WAHUA [54]; BR24 [55] y CORY48 [56]. Sin embargo, muestran sólo los resultados al aplicar MREV16 y explican que fue la más eficiente, en el sentido de que fue con la cual observaron los tiempos más largos de decaimiento.

Nos pareció muy constructivo realizar este estudio experimental usando la secuencia CPMG-MREV16 en C_{60} , para buscar nuevos aportes en el camino de interpretar el rol de la dinámica dipolar en las colas largas observadas.

Primero, utilizando teoría de Hamiltonianos Promedio, estudiamos las mencionadas secuencias de desacople dipolar buscando el motivo por el cual con la secuencia MREV16 se obtuvieron tiempos más largos de decaimiento. Para esto en la próxima sección explicaremos brevemente la teoría.

6.2.1. Breve introducción a la Teoría de Hamiltonianos Promedio

La teoría de Hamiltonianos Promedio es una teoría muy usada en la construcción de secuencias en RMN. Utilizándola se pueden construir Hamiltonianos efectivos particulares, manipulando los pulsos y los tiempos de evoluciones.

Si bien no usaremos mucho más en la tesis los conceptos que aquí presentamos para el cálculo, es una idea que tenemos siempre en mente para la interpretación de los resultados por lo que nos pareció importante presentarla.

La noción de Hamiltonianos promedio, los cuales representan la dinámica “promedio” del sistema de espines, provee una descripción elegante de los efectos de una perturbación dependiente del tiempo aplicada al sistema.

La pregunta que se formula es la siguiente: dado un Hamiltoniano dependiente del tiempo $\mathcal{H}(t)$ asociado con un propagador $U(t) = \exp\left(-i \int_0^t \mathcal{H}(t') dt'\right)$ ¿es posible encontrar en un período de tiempo t_c un Hamiltoniano promedio $\bar{\mathcal{H}}$ que no dependa de t a partir del cual se construya el propagador $U(t) = \exp(-i\bar{\mathcal{H}}t)$?

Podremos obtener un Hamiltoniano promedio $\bar{\mathcal{H}}$ independiente del tiempo para observaciones repetidas si se cumplen las siguientes propiedades:

- a. El Hamiltoniano debe ser periódico $\mathcal{H}(t + t_c) = \mathcal{H}(t)$.
- b. La observación debe ser realizada en forma estroboscópica con el período t_c .

Bajo estas condiciones es posible encontrar $\bar{\mathcal{H}}$ en forma exacta, mediante la diagonalización del operador evolución o utilizando la expansión de Baker-Campbell-Hausdorff, o expansión de Magnus.

Cálculo exacto

Supongamos que el Hamiltoniano $\mathcal{H}(t)$ es constante a trozos en intervalos sucesivos de tiempo:

$$\mathcal{H}(t) = \mathcal{H}_k \quad \text{para } \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + \dots + \tau_{k-1} < t < \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + \dots + \tau_k \quad (6.14)$$

Sabemos que la evolución de la matriz densidad, ρ , viene dada por la ecuación de Liouville:

$$\frac{d\rho}{dt} = -i [\mathcal{H}(t), \rho] \quad (6.15)$$

la cual puede ser integrada de la siguiente manera:

$$\rho(t_c) = U(t_c) \rho_0 U^{-1}(t_c) \quad (6.16)$$

con

$$U(t_c) = \exp(-i\mathcal{H}_n\tau_n) \exp(-i\mathcal{H}_{n-1}\tau_{n-1}) \dots \exp(-i\mathcal{H}_1\tau_1) \quad (6.17)$$

y

$$t_c = \sum_{k=1}^n \tau_k. \quad (6.18)$$

Ahora, como el producto de operadores unitarios es unitario es posible escribir el propagador (6.17) de la siguiente manera:

$$U(t_c) = \exp(-i\bar{\mathcal{H}}(t_c)t_c). \quad (6.19)$$

$\bar{\mathcal{H}}(t_c)$ puede ser calculado exactamente diagonalizando la matriz de la ecuación (6.17) y tomando el logaritmo de los autovalores resultantes. Luego, utilizando la periodicidad del Hamiltoniano, tendremos que:

$$U(nt_c) = U^n(t_c) = \exp(-i\bar{\mathcal{H}}(t_c)nt_c). \quad (6.20)$$

Expansión en cumulantes del propagador

Dada la expansión de Baker-Campbell-Hausdorff:

$$e^{B}e^{A} = \exp\left(A + B + \frac{1}{2}[B, A] + \frac{1}{12}([B, [B, A]] + [[B, A], A] + \dots)\right), \quad (6.21)$$

si suponemos Hamiltonianos constantes a trozos \mathcal{H}_1 y \mathcal{H}_2 en τ_1 y τ_2 con $t_c = \tau_1 + \tau_2$ podemos escribir el Hamiltoniano promedio de la siguiente manera:

$$\bar{\mathcal{H}}(t_c) = \frac{i}{t_c} \left\{ -i(\mathcal{H}_1\tau_1 + \mathcal{H}_2\tau_2) - \frac{1}{2}[\mathcal{H}_2\tau_2, \mathcal{H}_1\tau_1] \right\} + \quad (6.22)$$

$$+ \frac{i}{t_c} \left\{ \frac{1}{12} (i[\mathcal{H}_2\tau_2, [\mathcal{H}_2\tau_2, \mathcal{H}_1\tau_1]] + i[[\mathcal{H}_2\tau_2, \mathcal{H}_1\tau_1], \mathcal{H}_1\tau_1]) + \dots \right\}. \quad (6.23)$$

Luego, si los Hamiltonianos conmutan, $[\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2] = 0$, se obtiene el resultado exacto:

$$\bar{\mathcal{H}}(t_c) = \frac{1}{t_c} (\mathcal{H}_1\tau_1 + \mathcal{H}_2\tau_2). \quad (6.24)$$

Para el caso en que se tiene un Hamiltoniano constante a trozos que cambia $n-1$ veces en el intervalo $t_c = \sum_{k=1}^n \tau_k$, $\mathcal{H} = \{\mathcal{H}_1, \tau_1; \mathcal{H}_2, \tau_2; \mathcal{H}_3, \tau_3; \dots\}$, se obtiene un Hamiltoniano promedio que puede ser planteado como contribuciones de distintos órdenes:

$$\bar{\mathcal{H}}(t_c) = \bar{\mathcal{H}}^{(0)} + \bar{\mathcal{H}}^{(1)} + \bar{\mathcal{H}}^{(2)} + \bar{\mathcal{H}}^{(3)} + \dots \quad (6.25)$$

con

$$\begin{aligned} \bar{\mathcal{H}}^{(0)} &= \frac{1}{t_c} \{\mathcal{H}_1\tau_1 + \mathcal{H}_2\tau_2 + \dots + \mathcal{H}_n\tau_n\}, \\ \bar{\mathcal{H}}^{(1)} &= -\frac{i}{2t_c} \{[\mathcal{H}_2\tau_2, \mathcal{H}_1\tau_1] + [\mathcal{H}_3\tau_3, \mathcal{H}_1\tau_1] + [\mathcal{H}_3\tau_3, \mathcal{H}_2\tau_2] + \dots\}, \\ \bar{\mathcal{H}}^{(2)} &= -\frac{1}{6t_c} \{[\mathcal{H}_3\tau_3, [\mathcal{H}_2\tau_2, \mathcal{H}_1\tau_1]] + [[\mathcal{H}_3\tau_3, \mathcal{H}_2\tau_2], \mathcal{H}_1\tau_1]\} + \\ &\quad -\frac{1}{6t_c} \left\{ \frac{1}{2} [\mathcal{H}_2\tau_2, [\mathcal{H}_2\tau_2, \mathcal{H}_1\tau_1]] + \frac{1}{2} [[\mathcal{H}_2\tau_2, \mathcal{H}_1\tau_1], \mathcal{H}_1\tau_1] + \dots \right\}. \end{aligned} \quad (6.26)$$

Para realizar cálculos formales deberíamos escribir el propagador $U(t_c)$ de la forma:

$$\begin{aligned}
U(t_c) &= \exp \{-i\mathcal{H}_n\tau_n\} \dots \exp \{-i\mathcal{H}_1\tau_1\} \\
&= T \exp \left\{ -i \sum_{k=1}^n \mathcal{H}_k\tau_k \right\} \\
&= \exp \{-i\bar{\mathcal{H}}(t_c)t_c\}
\end{aligned} \tag{6.27}$$

donde T es el operador de ordenamiento de Dyson:

$$T \{\mathcal{H}(t_1)\mathcal{H}(t_2)\} = \begin{cases} \mathcal{H}(t_1)\mathcal{H}(t_2) & \text{para } t_1 > t_2 \\ \mathcal{H}(t_2)\mathcal{H}(t_1) & \text{para } t_1 < t_2 \end{cases} \tag{6.28}$$

La ecuación (6.27) es fácilmente generalizada para el caso de Hamiltonianos que cambien en forma continua, obteniéndose el siguiente propagador:

$$\begin{aligned}
U(t_c) &= T \exp \left\{ -i \int_0^{t_c} d\tau \mathcal{H}(\tau) \right\} \\
&= \exp \{-i\bar{\mathcal{H}}t_c\}.
\end{aligned} \tag{6.29}$$

$$\begin{aligned}
\bar{\mathcal{H}}^{(0)} &= \frac{1}{t_c} \int_0^{t_c} dt_1 \mathcal{H}(t_1), \\
\bar{\mathcal{H}}^{(1)} &= \frac{-i}{2t_c} \int_0^{t_c} dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 [\mathcal{H}(t_2), \mathcal{H}(t_1)], \\
\bar{\mathcal{H}}^{(2)} &= \frac{-1}{6t_c} \int_0^{t_c} dt_3 \int_0^{t_3} dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 [\mathcal{H}(t_3), [\mathcal{H}(t_2), \mathcal{H}(t_1)]] + \\
&\quad \frac{-1}{6t_c} \int_0^{t_c} dt_3 \int_0^{t_3} dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 [[\mathcal{H}(t_3), \mathcal{H}(t_2)], \mathcal{H}(t_1)].
\end{aligned} \tag{6.30}$$

Esta expansión es conocida como expansión de Magnus y es la base de la teoría de Hamiltonianos promedio.

Veamos como se aplica la teoría de Hamiltonianos promedio en experimentos de Resonancia Magnética. Siempre trabajando en la terna rotante, se plantea un Hamiltoniano de la forma $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1(t)$ con lo cual el propagador será de la forma

$$U(t_c) = T \exp \left\{ -i \int_0^{t_c} d\tau (\mathcal{H}_0(\tau) + \mathcal{H}_1(\tau)) \right\}. \tag{6.31}$$

Usualmente se asigna la parte del Hamiltoniano asociada con los pulsos de rf a $\mathcal{H}_1(t)$ y el Hamiltoniano \mathcal{H}_0 representa el Hamiltoniano de interacciones en la terna rotante, $\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_{CS} + \mathcal{H}_d$.

Es conveniente separar los efectos de \mathcal{H}_0 y $\mathcal{H}_1(\tau)$, para lo cual se escribe el propagador como producto de dos propagadores:

$$U(t) = U_1(t)U_2(t). \tag{6.32}$$

Con

$$U_1(t) = T \exp \left\{ -i \int_0^{t_c} d\tau \mathcal{H}_1(\tau) \right\}, \quad (6.33)$$

y

$$U_0(t) = T \exp \left\{ -i \int_0^{t_c} d\tau \tilde{\mathcal{H}}_0(\tau) \right\}. \quad (6.34)$$

$U_1(t)$ sólo depende de la perturbación $\mathcal{H}_1(t)$. $\tilde{\mathcal{H}}_0(t)$ es el Hamiltoniano en la representación interacción respecto de $\mathcal{H}_1(t)$, usualmente decimos que $\tilde{\mathcal{H}}_0(t)$ esta representado en la *toggling frame* ,

$$\tilde{\mathcal{H}}_0(t) = U_1^{-1}(t) \mathcal{H}_0 U_1(t). \quad (6.35)$$

El caso de interés en RMN es aquel en el cual la perturbación $\mathcal{H}_1(t)$ cumple las siguientes condiciones:

- a. $\mathcal{H}_1(t)$ periódico $\implies \mathcal{H}_1(t + nt_c) = \mathcal{H}_1(t)$.
- b. $\mathcal{H}_1(t)$ cíclico $\implies \int_0^{t_c} \mathcal{H}_1(t_1) dt_1 = 0$.

Bajo estas condiciones se cumple que:

$$\begin{aligned} U(t_c) &= U_0(t_c), \\ U(nt_c) &= (U_0(t_c))^n. \end{aligned} \quad (6.36)$$

Por lo tanto al realizar una observación estroboscópica en el período t_c la evolución vendría dada por $\tilde{\mathcal{H}}_0$ y en el momento de realizarse la medición la *toggling frame* y la terna rotante coincidirán.

Por último, se expresa el propagador $U_0(t_c)$ mediante un Hamiltoniano promedio $\bar{\mathcal{H}}_0$

$$U_0(t_c) = \exp(-i\bar{\mathcal{H}}t_c). \quad (6.37)$$

Con

$$\begin{aligned} \bar{\mathcal{H}}^{(0)} &= \frac{1}{t_c} \int_0^{t_c} dt_1 \tilde{\mathcal{H}}_0(t_1), \\ \bar{\mathcal{H}}^{(1)} &= \frac{-i}{2t_c} \int_0^{t_c} dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 \left[\tilde{\mathcal{H}}_0(t_2), \tilde{\mathcal{H}}_0(t_1) \right]. \end{aligned} \quad (6.38)$$

Resultados de aplicar la teoría a las secuencias de desacople

Como dijimos estamos interesados en calcular cuál es el Hamiltoniano promedio que actúa sobre un sistema al aplicar las secuencias de desacople dipolar CORY48; MREV8; MREV16; BR24 y WAHUA que son las que mencionan en el trabajo [8]. La secuencia WAHUA consta de cuatro pulsos y el número indicado en el nombre de las otras secuencias indica el número de pulsos que las componen.

Los resultados obtenidos para todas las secuencias se muestran en la tabla 6.1, donde \mathcal{H}_{CS} es el Hamiltoniano de corrimiento químico (o chemical shift); I_{ijk} indica la dirección

del momento angular ($I_{001} = I^z$); el super índice indica el orden de promedio al que nos referimos.

Para todas las secuencias estudiadas se obtiene $\bar{\mathcal{H}}_d^{(0)} = 0$; $\bar{\mathcal{H}}_d^{(1)} = 0$. Esta es la razón por la cual estas secuencias son usadas para el desacople dipolar, pues durante su aplicación el Hamiltoniano efectivo dipolar sobre el sistema es nulo, por lo menos a primer orden.

Cuadro 6.1: Contribuciones no nulas a los Hamiltonianos Promedios de las Secuencias Multipulsos.

Secuencia	$\bar{\mathcal{H}}_{CS}^{(0)}$	$\bar{\mathcal{H}}_{CS}^{(1)}$	$\bar{\mathcal{H}}_d^{(2)}$
WAHUA	$\frac{1}{\sqrt{3}}\hbar\Delta\omega I_{111}$	0	$-\frac{\tau^2}{9} [\bar{\mathcal{H}}_{zz} - \bar{\mathcal{H}}_{xx}, [\bar{\mathcal{H}}_{zz}, \bar{\mathcal{H}}_{yy}]]$
MREV8	$\frac{\sqrt{2}}{3}\hbar\Delta\omega I_{101}$	$\frac{\sqrt{2}}{3}\hbar\tau\Delta\omega^2 I_{-101}$	$-\frac{2\tau^2}{9} [\bar{\mathcal{H}}_{zz} - \bar{\mathcal{H}}_{xx}, [\bar{\mathcal{H}}_{zz}, \bar{\mathcal{H}}_{yy}]]$
MREV16	$\frac{1}{3}\hbar\Delta\omega I_{001}$	$\frac{1}{3}\hbar\tau\Delta\omega^2 (I^x - 2I^y)$	$-\frac{4\tau^2}{9} [\bar{\mathcal{H}}_{zz} - \bar{\mathcal{H}}_{xx}, [\bar{\mathcal{H}}_{zz}, \bar{\mathcal{H}}_{yy}]]$
BR24	$\frac{4\sqrt{3}}{9}\hbar\Delta\omega I_{111}$	$\frac{1}{9}\hbar\tau\Delta\omega^2 (5I^x + I^y + 4I^z)$	0
CORY48	0	0	0

De los resultados mostrados en la tabla anterior se deduce que la única secuencia que conserva a orden cero la contribución del Hamiltoniano Zeeman en el eje paralelo al campo es la MREV16. Las otras secuencias o logran cancelar a orden cero el Hamiltoniano Zeeman, o rotan la dirección del eje principal.

Esta es la razón por la cual las otras secuencias no dan tiempos tan largos de decaimiento frente a la MREV16. Hemos visto que es necesario que durante los períodos de evolución entre los pulsos de la secuencia CPMG1 los espines se vean expuestos a un Hamiltoniano tipo Zeeman en la dirección del campo para que se produzca la distribución de pulsos distintos de π y en consecuencia los ecos estimulados.

6.2.2. Secuencia MREV en C_{60}

Retomemos los experimentos, estamos interesados en aplicar la secuencia CPMG-MREV16 en C_{60} . Como se muestra en la parte a) de la figura 6.3 la secuencia consta de aplicar varias veces la secuencia MREV16 entre los pulsos de π de la secuencia CPMG1. La idea es suprimir la dinámica dipolar en los períodos de evolución entre los pulsos de π .

En su trabajo Ladd et al. aplican 120 veces la secuencia de MREV entre pulsos de π . En los experimentos en C_{60} aplicamos trenes de 1024 pulsos de π y no podemos aplicar además este número de ciclos MREV entre pulsos (recordar que cada uno de estos ciclos está a su vez, compuesto de 16 pulsos). Hay dos parámetros a partir de los cuales se podrá variar la separación τ entre pulsos de π :

- c_2 : con este valor denotamos el número de ciclos MREV que aplicamos desde un pulso de π hasta adquirir la señal, en total cada $2c_2$ ciclos.
- τ_1 : representa el tiempo que transcurre entre los pulsos de la secuencia MREV (en algunos casos transcurren $2\tau_1$ entre pulsos) en total el tiempo de duración t_c de un ciclo de MREV16 está compuesto por $t_c = 24\tau_1$.

En los trenes de pulsos que aplicamos en los experimentos que estamos contando en esta sección fijamos $c_2 = 4$ y variamos τ_1 . Aplicamos trenes de pulsos CPMG-MREV16 y observamos colas largas en la magnetización que alcanzan los segundos de duración. Observamos que tal como ocurría con la secuencia CPMG1 (fig 3.12), los tiempos largos asociados con las colas largas dependen de la separación entre los pulsos de π de la parte CPMG1 de las secuencias.

Para hacer un análisis similar al que hicimos para la secuencia CPMG1, fig. 3.12, lo primero que debemos hacer es medir el tiempo de relajación obtenido con una secuencia tipo eco de Hahn pero aplicando la secuencia MREV16 en los periodos de evolución.

Por lo tanto, antes de mostrar los resultados de aplicar la secuencia CPMG-MREV16 veremos los resultados obtenidos cuando hicimos el experimento Hahn con MREV.

Hahn con MREV

En la figura 6.4 mostramos el diseño de la secuencia y el resultado del experimento. Podemos observar que al aplicar esta secuencia se obtiene $T_{2MREV} \approx 300$ ms. Este tiempo comparado con $T_{2HE} \approx 15$ ms manifiesta que se logra suprimir la dinámica de flip flop y mejorar en un factor 20 el tiempo de relajación espín-espín.

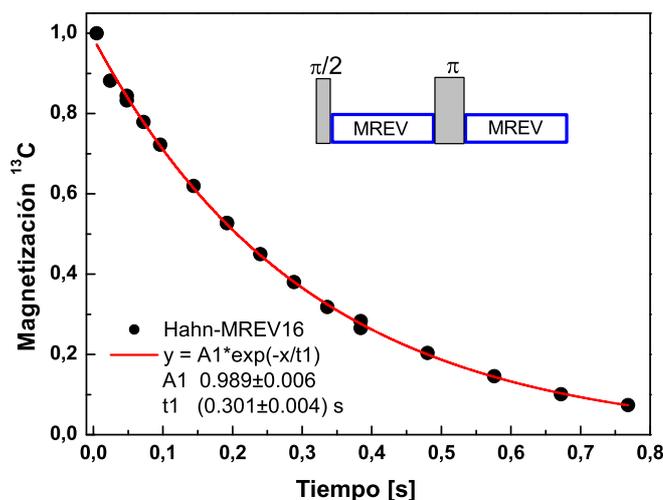


Figura 6.4: Secuencia Hahn con MREV16, obtuvimos $T_{2MREV} \approx 300$ ms

Según lo reportado en la literatura al aplicar la secuencia MREV tomando todos los recaudos para que el experimento tenga los menores errores posibles, lo mejor que se logra es prolongar el tiempo de decaimiento T_2 aproximadamente en un factor 50. Por lo tanto lo observado al aplicar la secuencia MREV en C_{60} está dentro de lo esperado y de nuevo, los tiempos largos de decoherencia del orden de los segundos obtenidos al aplicar CPMG-MREV16 no son solamente el resultado de una buena promediación de la interacción dipolar, y hay que ser cuidadosos al llamarlos tiempos muy largos de decoherencia.

Para este experimento fijamos el valor $\tau_1 = 100\mu s$ y variamos c_2 entre 1 y 80 repeticiones de la MREV entre los pulsos de la secuencia del eco de Hahn.

CPMG-MREV

Al aplicar esta secuencia obtuvimos tiempos largos, del orden de los segundos, de decaimiento de la magnetización (mostramos un experimento en el inset de la figura 6.5). Ya mencionamos que la idea es analizar estos experimentos de manera análoga a como lo hicimos con la secuencia CPMG1.

Graficamos magnetización vs. separación ($\tau = c_2 t_c$) entre pulsos de π , luego los resultados obtenidos para cada separación entre pulsos de π los ajustamos con un decaimiento doble exponencial, que tiene en cuenta T_{2MREV} , de la forma:

$$M(t) = A_s \exp\left(-\frac{t}{t_{sMREV}}\right) + A_l \exp\left(-\frac{t}{t_{lMREV}}\right) \quad (6.39)$$

fijando $t_{sMREV} = T_{2MREV} = 0,3\text{ s}$ Este ajuste resultó muy bueno para todos los valores de τ medidos. Los decaimientos presentan un decaimiento corto caracterizado por el eco normal (todos los casos ajustan perfectamente con T_{2MREV}), y un decaimiento largo que depende del valor de τ y que asociamos con la presencia de ecos estimulados.

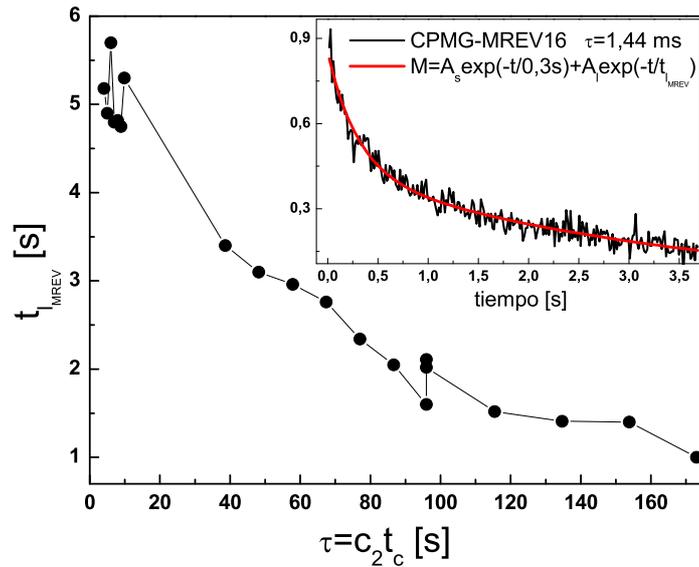


Figura 6.5: t_{lMREV} en función de τ obtenido del ajuste con la ecuación (6.39), fijando $t_s = T_{2MREV}$.

En la figura 6.5 se muestra el comportamiento de los tiempos largos en función de la separación entre pulsos, τ . Este experimento quedó incompleto, hay una región de valores de τ para la cual nos faltó tomar datos, pues lamentablemente tuvimos con este experimento un problema técnico que no pudimos solucionar.

Un detalle importante a tener en cuenta al fijar los parámetros de los experimentos es que la separación entre los pulsos de la secuencia MREV τ_1 deben ser cortos comparados con T_2^* para que la señal no se borre completamente durante la evolución y la teoría de Hamiltonianos promedio funcione.

El comportamiento de la magnetización frente a la secuencia CPMG-MREV16 es muy similar a lo que vimos al aplicar la secuencia CPMG1. Las colas de la magnetización dependen de la separación entre pulsos de π y sus tiempos característicos t_{LMREV} disminuyen a medida que permitimos tiempos más largos de evolución. Obviamente, como la aplicación de la MREV16 hace que la dipolar sea aún menos eficaz, la separación entre los pulsos de π para la cual aún tenemos buena relación señal ruido es mayor que para el caso sin la secuencia MREV. De hecho, para el caso sin la MREV el valor máximo que pudimos tomar para hacer un buen análisis fue $\tau = 8$ ms y en este caso el valor es 20 veces mayor $\tau = 160$ ms. Esto pone de manifiesto que las colas de la magnetización están fuertemente relacionadas con la interacción dipolar. Cuando dejamos pasar suficiente tiempo para que los espines evolucionen y la interacción logre ser operativa el aporte de los ecos estimulados pierde importancia.

Todavía queda hacer un experimento más para confirmar que el origen de las colas en la magnetización en ambos casos es el mismo, la presencia del eco estimulado. Repetimos el experimento de medición del eco estimulado pero esta vez aplicando durante las evoluciones la secuencia MREV.

Decaimiento del eco estimulado con MREV

Análogamente al experimento que mostramos en la figura 4.5, medimos el decaimiento del eco estimulado aplicando la secuencia MREV en los períodos de evolución. En la figura 6.6 mostramos el decaimiento del eco estimulado obtenido en dos mediciones independientes, una aplicando la secuencia MREV16, y la otra en la que no la aplicamos. El resultado apunta a que el eco estimulado no es causado por la dinámica dipolar sino por la ausencia de ella. Como puede observarse en la figura el decaimiento del eco estimulado es independiente de la dinámica dipolar, como también lo es del ángulo de volteo que se utilice en la secuencia. La amplitud del eco estimulado recuperado sí depende del ángulo del volteo y de la dinámica.

Estos experimentos son bastante concluyentes, los tiempos largos de decaimiento obtenidos con la secuencia CPMG1 ó CPMG-MREV16 tienen esencialmente el mismo origen, los ecos estimulados. Mientras la dinámica de flip flop es poco operativa los experimentos se comportan esencialmente de la misma manera. Los resultados aquí presentados muestran que las colas largas no son causadas por la dinámica de flip flop (ni durante la evolución ni durante los pulsos [38]) sino por su ausencia.

6.3. Detalles experimentales del capítulo

- Los experimentos de coherencias cuánticas los realizamos en el imán de 7T en nuestro laboratorio, en el cabezal de triple resonancia y bajo las mismas condiciones de pulsos y muestra que en los experimentos presentados en el capítulo 3.
- Los experimentos CPMG-MREV los realizamos también en el imán de 7T pero en el cabezal de doble sintonía y los pulsos fueron fijados en $t_{\frac{\pi}{2}} = 6 \mu s$ y el de $t_{\pi} = 12,4 \mu s$.
- Los experimentos Hahn con MREV y decaimiento del eco estimulado con MREV los hicimos en ambos cabezales y obtuvimos los mismos resultados, lo que confirma que las observaciones son intrínsecas del sistema.

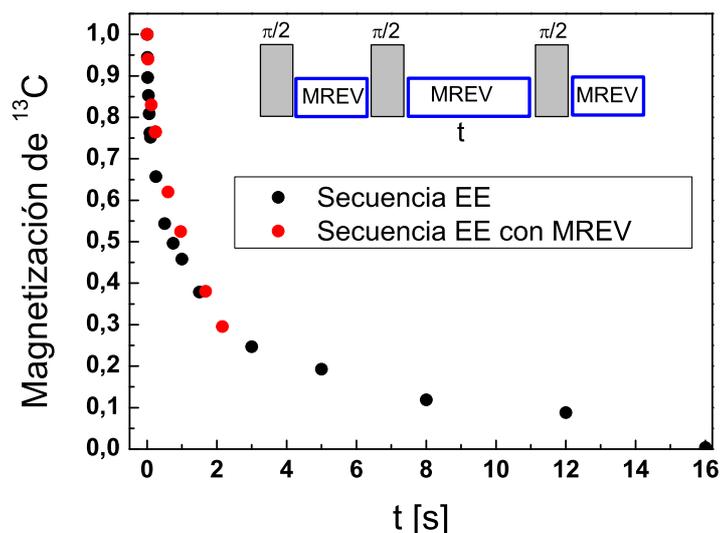


Figura 6.6: Comparación del decaimiento del eco estimulado medido aplicando la secuencia *MREV* en los períodos de evolución libre y sin aplicarla.

6.4. Comentarios Finales

Los experimentos mostrados en esta sección apoyan las hipótesis hechas en los capítulos anteriores en lo que respecta a los efectos anómalos observados en C_{60} . Por un lado los experimentos de coherencias cuánticas dobles confirman desde otra óptica que el verdadero tiempo de coherencia asociado al sistema C_{60} es el obtenido con el eco de Hahn.

Además de la búsqueda de coherencias de órdenes más altos pudimos ver que el modelo que considera que las interacciones son sólo entre pares de espines no es desacertada.

Por el otro lado los experimentos que usan la secuencia MREV confirman que las colas en la magnetización no son un efecto de la dinámica dipolar [19, 39], sino que por el contrario se deben a la ausencia de ésta frente al Hamiltoniano Zeeman. Las colas largas no desaparecen al cancelar la dinámica dipolar y los tiempos largos asociados a las mismas presentan una fuerte dependencia con el tiempo de evolución entre los pulsos de CPMG, más aún al cancelar la dinámica dipolar los tiempos de decaimientos largos se incrementan.

El decaimiento del eco estimulado es independiente de que apliquemos o no la secuencia MREV16 pues estando la magnetización en z el Hamiltoniano dipolar no puede hacerla evolucionar. Estos experimentos que reportamos en esta sección son muy importantes pues revelan que los tiempos largos reportados en silicio[8] al aplicar la secuencia CPMG-MREV16 se deben también a polarización almacenada en el eje z .

Queda claro también que la secuencia con la que se obtienen tiempos más largos en la magnetización en Si sea CPMG-MREV16 y no por ejemplo CPMG-CORY48 pues la secuencia CORY48 cancela la parte Zeeman del Hamiltoniano.

En el trabajo de Ladd et al. se menciona además que al aplicar la secuencia CPMG2-MREV16 no observaron tiempos largos en la magnetización sino oscilaciones, estas observaciones también coinciden con los efectos de los ecos estimulados que presentamos en

el capítulo 3.

Capítulo 7

Almacenamiento de coherencias utilizando gradientes de campo

Los resultados que mostraremos en este capítulo además de afianzar la explicación de los resultados anómalos que desarrollamos en los capítulos anteriores, abren nuevos caminos ya que evidencian el nexo entre los experimentos en los que se ha estado trabajando en muestras inhomogéneas, con experimentos bien conocidos y estudiados en el área de MRI (imágenes por Resonancia Magnética).

Los experimentos que presentaremos en este capítulo han sido cuidadosamente diseñados para tener control sobre los parámetros relevantes para la creación anómala de ecos estimulados. Con riesgo de ser redundantes, repasaremos los ingredientes que hemos visto son necesarios para la formación de ecos estimulados y las consecuencias que éstos acarrearán.

- a. Inhomogeneidad del campo de rf o una línea de resonancia lo suficientemente inhomogénea. Cualquiera de estas dos condiciones producirá una distribución de desviaciones en los pulsos a lo largo de la muestra.
- b. Dinámica de flip-flop poco efectiva en el sistema. De esta manera no es posible la cancelación de las desviaciones en los pulsos.

Los experimentos de quemado de agujeros han confirmado que la línea de C_{60} es inhomogénea. Es posible calcular que la contribución a la línea de RMN de la parte dipolar del Hamiltoniano es:

$$\nu_{dip} = \frac{1}{\pi T_{2HE}} \approx 21\text{Hz}. \quad (7.1)$$

De donde se infiere que para la muestra de C_{60} , la contribución de la parte Zeeman del Hamiltoniano (ec. 3.22) es poco más que seis veces más grande que la contribución de la parte dipolar del Hamiltoniano. Relaciones semejantes se repiten en las otras muestras para las que se han reportado tiempos largos de decaimiento, como Silicio o Y_2O_3 [19, 39].

Sin embargo, puede ocurrir que las razones por las que los espectros son inhomogéneos para cada muestra no tengan los mismos fundamentos. Por ejemplo, en los casos como Silicio o el fullereno, que hemos mencionado son muestras magnéticamente diluídas estimamos que el corrimiento químico varía de sitio a sitio de manera aleatoria. En cambio, en el caso de Y_2O_3 dado que el isótopo magnético es 100% abundante, la variación del corrimiento químico puede producirse de manera suave de sitio a sitio.

Una duda que se nos planteaba era la siguiente: si el corrimiento químico varía suavemente entonces espines cercanos en el espacio van a estar suficientemente cerca en energía como para que la dinámica de flip flop sea efectiva. Bajo estas condiciones, ¿estamos en lo correcto al decir que se satisfacen las hipótesis planteadas para la formación de los ecos estimulados?

Para responder esas preguntas diseñamos los experimentos con gradientes de campo magnético estático. Tal como explicaremos a continuación al encender un gradiente en la dirección del campo magnético externo la línea de la muestra elegida, que será originalmente angosta, se irá ensanchando inhomogéneamente. De esta manera, la aplicación de gradientes de campo nos brinda la posibilidad de controlar el ancho inhomogéneo de los espectros introduciendo variaciones del término Zeeman, suaves de sitio a sitio.

La idea de los experimentos es buscar un sistema cuya línea de resonancia sea inicialmente angosta con importante contribución de la parte dipolar del Hamiltoniano (línea homogéneamente ensanchada). Luego, aplicando gradientes de campo en la dirección del campo magnético buscaremos reproducir las condiciones observadas en C_{60} ($\nu_{inh} \approx 7\nu_{dip}$). Compararemos el comportamiento de la muestra al aplicar las secuencias multipulsos en condiciones de línea homogénea e inhomogénea.

En primer lugar, veamos el efecto producido al encender un gradiente de campo en la dirección del campo magnético estático \mathbf{z} .

7.1. Evolución en presencia de Gradiente de Campo

En el último tiempo han habido importantes avances en experimentos en los que se aplican gradientes de campo. Por ejemplo, se aplican en muestras homogéneas para determinar la distribución espacial de una especie dada a lo largo de la misma.

Veamos brevemente como se logra ésto. Tal como vimos en el capítulo 2, núcleos idénticos precesan a distintas velocidades si se encuentran localizados en regiones donde el campo magnético es diferente.

La distribución espacial de los espines puede ser determinada a partir de la línea de RMN cuando una variación espacial bien conocida es superpuesta al campo estático homogéneo. Para imponer una dependencia espacial, el campo estático uniforme puede ser aumentado por un pequeño campo magnético linealmente variable de manera que la frecuencia de Larmor de un espín varíe de manera también lineal con su posición \mathbf{z} . Usualmente el cambio máximo que agrega el gradiente al campo estático es mucho menor en magnitud que el campo estático [37].

Al encender el gradiente de campo en presencia del campo estático $B_0 \mathbf{z}$, la componente \mathbf{z} del campo total se escribirá de la siguiente manera:

$$B_z = B_0 + zG(t). \quad (7.2)$$

A su vez, el término G viene dado por la siguiente expresión:

$$G_z = \frac{\partial B_z}{\partial z}. \quad (7.3)$$

Lo cual define la frecuencia de los espines de la siguiente manera:

$$\omega(z, t) = \omega_0 + \omega_G(z, t) \quad (7.4)$$

con $\omega_G = \gamma \frac{\partial B(t)_z}{\partial z} z$.

La dependencia temporal viene dada por los posibles cambios en la magnitud y dirección del gradiente a lo largo del experimento.

La contribución al Hamiltoniano que aporta la presencia del gradiente de campo la podemos escribir de la siguiente manera:

$$H_{\nabla} = \gamma \hbar \frac{\partial B_z}{\partial z} \sum I_i^z z_i. \quad (7.5)$$

La fase que acumulará un espín en presencia de G durante t la podemos describir de la siguiente manera

$$\phi_G(z, t) = -\gamma z \int_0^t G(t') dt' \quad (7.6)$$

Con lo cual, luego de aplicar un pulso de $\frac{\pi}{2}$ la señal observada queda descrita por la expresión:

$$s(t) = \int dz \rho(z) e^{i\phi_G(z, t)}. \quad (7.7)$$

En la expresión anterior se plantea el problema en términos de la densidad efectiva de espín 1d (en la dirección \mathbf{z}) para lo que debemos definir lo siguiente,

$$\rho(z) = \int \int dx dy \rho(\vec{r}). \quad (7.8)$$

Vemos en la ecuación (7.7) que en condición de resonancia la fase de la señal queda determinada por el gradiente de campo. La ecuación (7.7), que es aplicable para cualquier medición con gradientes en \mathbf{z} arbitrarios, es usualmente llamada ecuación de imágenes 1d.

Estamos dando aquí una introducción muy breve y modesta a la técnica MRI (Magnetic Resonance Imaging) que es la técnica de Resonancia Magnética que se basa en la utilización de gradientes de campo para codificar espacialmente la distribución de núcleos.

A continuación, presentaremos algunos conceptos muy importantes y muy utilizados en la técnica.

Debido a la dependencia con la posición en \mathbf{z} explícita en la fase $\phi_G(z, t)$, podemos escribir:

$$s(k) = \int dz \rho(z) e^{-2i\pi k z} \quad (7.9)$$

donde la dependencia temporal se incluye en la frecuencia espacial,

$$k = k(t) = \gamma \int_0^t dt' G(t'). \quad (7.10)$$

Esta expresión muestra que cuando se aplican gradientes lineales, la señal $s(k)$ es la transformada de Fourier de la densidad de espín de la muestra y se dice que la densidad de espín está codificada a lo largo de la dirección \mathbf{z} por la presencia del gradiente.

Para dejar una idea más clara de cómo evolucionan los sistemas de espines frente a una distribución de gradiente, explicaremos un ejemplo simple con dos espines. Los conceptos que estamos presentando que son básicos de la técnica de MRI son muy importantes y los volveremos a utilizar más adelante ya que son claves para la interpretación de los experimentos en C_{60} . Para una descripción más detallada de la técnica ver [57, 37].

7.1.1. Dos espines en presencia de gradiente

Consideremos un par de espines ubicados sobre el eje z en posiciones z_0 y $-z_0$. Supongamos que ambos espines se encuentran en equilibrio con el campo magnético estático $B_0\hat{z}$, tal como se muestra en la fig. 7.1.

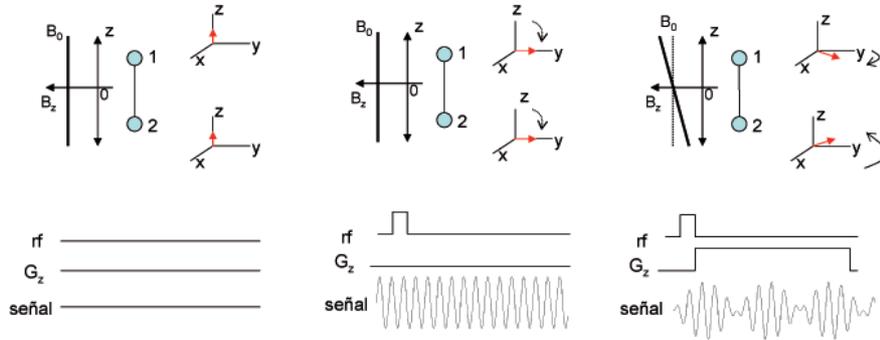


Figura 7.1: Ejemplo, dos espines en presencia de gradiente de campo lineal en el eje del campo estático \mathbf{B}_0 . Se plantean tres posibles situaciones experimentales diferentes. 1) Ningún pulso aplicado, la magnetización se mantiene en el eje \hat{z} , no hay señal observada. 2) Se voltea al plano la magnetización, fuera de resonancia la señal oscila. 3) Se enciende el gradiente de campo, la oscilación se ve modulada por la oscilación debida a la presencia del mismo.

Si aplicamos un pulso de manera tal de voltear los espines al plano xy , en ausencia de gradiente, los espines precesarán con una única frecuencia. Si repetimos el experimento en presencia de gradiente luego del pulso los espines comenzarán a evolucionar con frecuencias un poco diferentes a la frecuencia de Larmor. Por ejemplo visto desde la terna rotante, el espín en z_0 va a precesar en sentido horario, mientras que el espín en $-z_0$ lo hará en sentido antihorario. Es decir, al aplicar un gradiente constante G durante un tiempo t , el espín en la posición z_0 rotará un ángulo $\phi(z_0, t) = -\gamma G z_0 t$, mientras que el espín en la posición $-z_0$ rotará $\phi(z_0, t) = \gamma G z_0 t$.

En este caso la señal puede ser calculada a partir de la ecuación (7.7) y la integral se reduce a una suma sobre los dos espines:

$$\begin{aligned} s(t) &= s_0 e^{-i\gamma G z_0 t} + s_0 e^{i\gamma G z_0 t} \\ &= 2s_0 \cos(\gamma G z_0 t). \end{aligned} \quad (7.11)$$

En la ecuación anterior s_0 representa la magnitud de la señal asociada a cada espín. Equivalentemente, si tomamos $k = \gamma G t$, podemos escribir:

$$s(k) = 2s_0 \cos(2\pi k z_0). \quad (7.12)$$

La ecuación (7.11) muestra la oscilación esperada para dos fuentes idénticas a distintas frecuencias. Si tenemos la señal y el gradiente que aplicamos es conocido obtendremos la distribución espacial, en este caso se evidencia que las dos fuentes se encuentran separadas entre sí una distancia $2z_0$. Este resultado es el que mostramos en la fig. 7.1.

Este ejemplo puede resultar muy sencillo pero muestra claramente cómo es posible extraer información de la distribución espacial de los espines en la muestra, utilizando gradientes de campo.

7.2. Características de la Muestra

Ya revisamos los conceptos básicos acerca de cómo tratar la evolución de espines en presencia de gradientes de campo. Vimos que el encender un gradiente de campo en la dirección del campo estático, introduce una contribución al Hamiltoniano, ec. (7.5), proporcional a los operadores de espín I_i^z .

La presencia del gradiente contribuye al término Zeeman de manera análoga a la contribución de la distribución de corrimientos químicos en la muestra de C_{60} , ec. (2.4).

Lo que buscamos para el diseño de los nuevos experimentos es un sistema en el cual la interacción dipolar sea comparable, o por lo menos no despreciable, frente a la interacción Zeeman. Ésto es, que el ancho de la línea tenga contribuciones similares tanto de interacciones dipolares como de entornos químicos y por lo tanto verifique que $T_2^* \approx T_{2HE}$ (para C_{60} medimos $T_{2HE} \approx 7,5T_2^*$).

Partiendo de un sistema con estas condiciones la idea es medir el tiempo de relajación espín-espín con las distintas secuencias (eco de Hahn y multipulsos) y comparar los resultados que, de acuerdo a nuestras hipótesis, deberían coincidir. Luego encenderemos un gradiente de campo en la dirección del campo estático, esto hará que la muestra se ensanche poniendo de manifiesto la distribución espacial de los espines nucleares en la muestra.

Cuanto mayor sea la amplitud del gradiente aplicado más ancha será la línea observada porque, tal como vimos en el ejemplo de dos espines, va a haber una mayor distribución de frecuencias de acuerdo a las posiciones espaciales. Queremos estudiar las diferencias que se observan entre los distintos experimentos en presencia de inhomogeneidades del espectro que podemos controlar.

Las interacciones en la muestra deben ser tales que sea posible con los gradientes generar Hamiltonianos Zeeman varias veces mayores que los Hamiltonianos dipolares para poder reproducir las condiciones de C_{60} . La línea del sistema debe, además, ser lo suficientemente angosta como para que al ensancharla al valor requerido los pulsos sigan excitándola completamente.

La muestra con la que decidimos trabajar que cumple las condiciones que estamos enumerando es una red polimérica conocida como PDMS (polidimetilsiloxano). De acuerdo a experimentos realizados en nuestro laboratorio [58], esta muestra tiene una interacción dipolar típica (de cálculos de segundo momento) de 180Hz y el ancho de línea observado es de 495 Hz en un cabezal de microimágenes. Cabe aclarar que podría lograrse una señal un poco más angosta en otro cabezal con mejores posibilidades de shimming, pero no en este caso en el que se utiliza una bobina de grandes dimensiones (ID=1 cm) (en la sección 7.6 se detalla el sistema experimental). Con esta muestra, el punto de partida es $\nu_{inh} \approx 2\nu_{dip}$ lo cual nos deja bastante bien para comenzar el estudio que hemos detallado.

A continuación, presentaremos brevemente al polímero que utilizaremos en los próximos experimentos.

7.2.1. PDMS

Un polímero es una cadena molecular compuesta por un gran número de unidades básicas llamadas monómeros, las cuales están unidas químicamente por enlaces covalentes. Existen polímeros naturales y sintéticos y forman una amplia gama de materiales [58, 59].

El polidimetilsiloxano (PDMS) que es el polímero que utilizaremos, forma parte del grupo de los polisiloxanos. Son macromoléculas que poseen átomos alternantes de silicio y oxígeno como parte central de la cadena polimérica, y en el caso particular de PDMS los sustituyentes unidos al átomo de silicio son grupos metilos (CH_3), fig. 7.2.

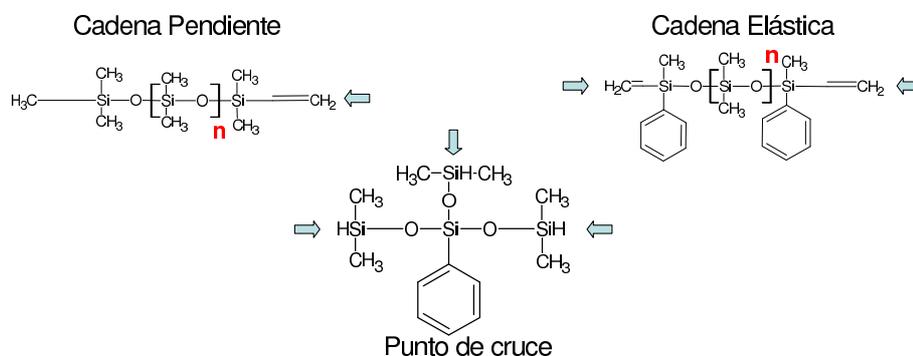


Figura 7.2: Cadenas pendientes; cadenas elásticas y puntos de cruce de la red polimérica. Las unidades se repiten $n \approx 40000$ veces.

El PDMS es el polímero orgánico basado en silicio más comúnmente utilizado, sus aplicaciones van desde lentes de contacto a elastómeros en shampoo, aceites lubricantes y losas resistentes al calor.

Las redes poliméricas contienen una estructura compleja caracterizada por la presencia de cadenas elásticas activas, que están químicamente conectadas por ambos extremos a la estructura del gel. Pero además se debe considerar la presencia de defectos, éstos son cadenas libres atrapadas en la red y cadenas pendientes conectadas al gel por un sólo extremo. En la figura 7.3 mostramos el esquema de los polímeros que estamos describiendo.

La estructura y la concentración de los mencionados defectos afectan a la dinámica y a las propiedades de la red. A temperaturas como las que usaremos en los experimentos, más elevadas que las de la transición vítrea, las escalas de tiempo de los movimientos moleculares son similares a los observados en líquidos. Los movimientos de las cadenas pendientes son diferentes a las cadenas elásticas y los experimentos de resonancia magnética detectando ^1H son sensibles a estos dos tipos de comportamientos diferentes.

Debido a estar fijas en un único extremo, las cadenas pendientes tienen un movimiento mayormente isotrópico. Por otro lado, las cadenas elásticas al encontrarse fijas por ambos extremos a la red manifiestan una anisotropía de los movimientos rápidos de los segmentos de la cadena. Esta anisotropía es detectada como un comportamiento tipo sólido en el decaimiento de la magnetización de ^1H [58].

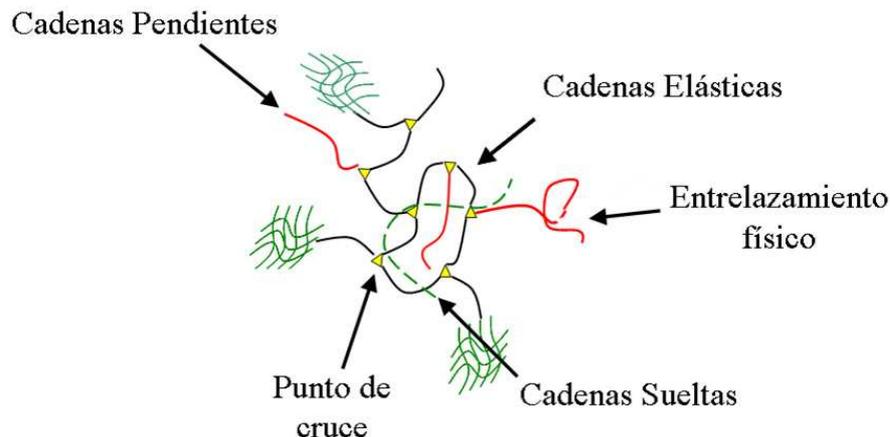


Figura 7.3: Representación esquemática de la estructura supra-molecular de una red polimérica.

En resumen, las cadenas poliméricas que utilizaremos presentan dos tipos de comportamientos distintos y diferenciables. Uno tipo líquido por las cadenas pendientes, y uno tipo sólido debido a las cadenas elásticas.

En la medición del tiempo de relajación espín-espín con un experimento de eco de Hahn se observan claramente estos dos tipos de comportamiento, tal como mostramos en la fig 7.4.

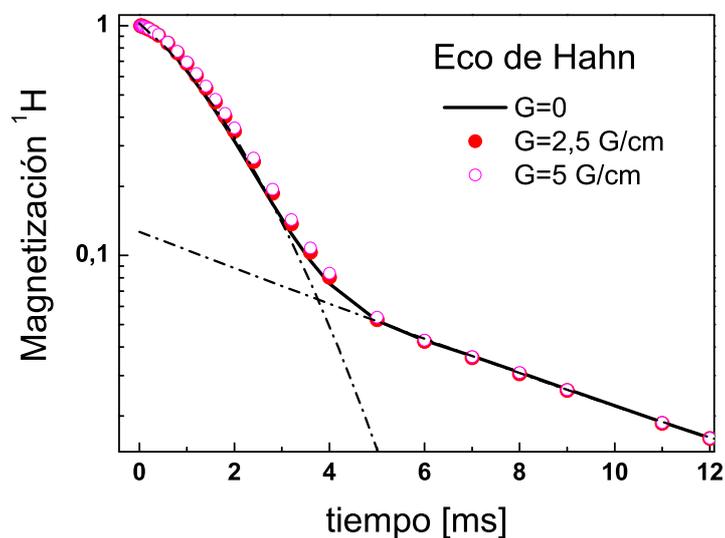


Figura 7.4: PDMS. Tiempo de relajación T_2 medido con Eco de Hahn. En escala logarítmica para que se evidencien los dos tipos de comportamientos.

En el trabajo de Vega et al [58], presentan un modelo para el decaimiento de la magnetización transversal que obedece la siguiente ley:

$$M(t) = W_E \exp \left[-\frac{t}{T_2} - qM_2\tau_s^2 \left(\exp \left(-\frac{t}{\tau_s} \right) + \frac{t}{\tau_s} - 1 \right) \right] + W_P \exp \left[-\frac{t}{T_2} \right]. \quad (7.13)$$

Donde, $q \approx 10^{-4}$ representa una fracción del segundo momento M_2 de una red rígida que sobrevive para las cadenas elásticas, o sea el valor medio residual qM_2 produce el comportamiento tipo sólido del decaimiento de las cadenas elásticas. Aparece también la cantidad $\tau_s \approx 10^{-3}$ s que representa el tiempo de correlación que caracteriza los movimientos lentos que involucran movimientos colectivos de los segmentos más grandes de la cadena. Para este polímero, las amplitudes $W_E = 89\%$ y $W_P = 11\%$ representan las cantidades de cadenas elásticas y pendientes, respectivamente. El tiempo de relajación T_2 corresponde al ensanchamiento homogéneo de la línea.

Podemos ver del modelo propuesto en la ecuación (7.13) que el decaimiento tiene un comportamiento tipo sólido que se aproxima bien por una función gaussiana, que se debe a las cadenas elásticas con amplitud W_E . Se puede observar también un comportamiento tipo líquido, que se refleja en el decaimiento exponencial, de amplitud W_P asociada a las cadenas pendientes.

El modelo ajusta muy bien los datos experimentales [58]. En la figura 7.4 mostramos el decaimiento de la magnetización medido con el Eco de Hahn, en escala logarítmica para poder apreciar los dos comportamientos: a tiempos cortos un decaimiento cuadrático, asociado con el comportamiento tipo sólido, que luego empalma con una recta que caracteriza el decaimiento tipo líquido debido a las cadenas pendientes.

7.2.2. Filtro de Coherencia Doble

Tal como acabamos de presentar, estas muestras se caracterizan por tener dos tipos de cadenas que a su vez generan dos tipos de comportamientos diferentes en un experimento de medición de la relajación espín-espín con un eco de Hahn y seguramente lo mismo ocurre con una secuencia multipulsos. Esto complicaría los experimentos planeados.

La idea es ir haciendo la línea cada vez más ancha al aplicar los gradientes en \mathbf{z} y estudiar por ejemplo como se van afectando las colas de la magnetización al aplicar la secuencia CPMG1. Para estudiar las colas de la magnetización vamos a querer proceder de manera similar a como lo hicimos en C_{60} e ir separando en los decaimientos la parte que se debe al decaimiento normal (utilizando lo que conocemos del Eco de Hahn) y la parte que se va generando por los ecos estimulados. Es por esto, que no es bueno que a su vez el eco de Hahn tenga dos comportamientos diferentes de por sí, porque esto requeriría una deconvolución más compleja de las señales.

Lo que vamos a hacer es aplicar antes de todos los experimentos lo que se conoce en la literatura como un filtro de coherencias dobles [60, 15]. Con esto, logramos quedarnos sólo con las contribuciones de las cadenas elásticas es decir con el decaimiento tipo sólido de la magnetización.

Los filtros de coherencias cuánticas múltiples de orden p eliminan las respuestas de todos los sistemas con $N < p$ núcleos acoplados, y puede ser considerado un filtro de pasa altos en lo que se refiere al número de espines acoplados. Hay casos aún más favorables en los que es posible incluso restringir el filtro a sistemas con $N = p$, si no tendremos $N > p$.

Estos procesos usualmente constan de tres pasos,

- Conversión en una forma de coherencia cuántica múltiple usando un único pulso o una única secuencia de pulsos.
- Selección de un orden particular de coherencias mediante el apropiado ciclado de fases.
- Reconversión en la forma de coherencia deseada (usualmente una coherencia simple) de nuevo aplicando un único pulso o una única secuencia de pulsos.

Con un filtro cuántico de orden p es posible suprimir resonancias de sistemas de espines con menos de p espines acoplados. En particular, las resonancias que vienen de solventes debido a la interacción característica entre espines no pueden dar lugar a coherencias cuánticas de orden p .

Esta idea es la que proponen en los trabajos [60, 61] para desarrollar un esquema experimental a partir del cual puedan remover las contribuciones inelásticas del polímero. Una preselección de coherencias cuánticas dobles (las llamamos, DQ). El objetivo de los trabajos citados es medir como se va construyendo la coherencia de orden dos en los sistemas poliméricos, pero necesitan conocer como ocurre esto sólo para la parte elástica de los polímeros. Para resolver esto el aporte novedoso que hacen es aplicar primero una secuencia con la cual hacer un filtro de coherencias cuánticas dobles con el tiempo de la secuencia fijo. Seguidamente, se deja un intervalo τ_z de evolución libre que funciona como un filtro en z . Finalmente, aplican nuevamente la secuencia de coherencias dobles con tiempo variable τ_{DQ} que es el experimento que les interesa realizar.

¿Cómo funciona el filtro? Lo que se logra es, primero preseleccionar solamente las componentes acopladas dipolarmente y en consecuencia se remueven las contribuciones tipo líquido de las cadenas pendientes. Luego, la evolución durante el tiempo τ_z es esencial por dos razones: La primera es que los filtros de coherencia de orden dos son filtros pasa altos con lo cual podrían estar generándose también coherencias de órdenes mayores que se desfazarán durante este tiempo. La segunda razón es la de dar lugar a que ocurra la difusión de espines en el sistema, ésto servirá para equilibrar la magnetización de las contribuciones de todas las posibles orientaciones moleculares del acople dipolar.

Como ya dijimos, las componentes tipo líquido estarán desacopladas y no volverán a adquirir magnetización, con lo cual empezando el experimento en el que estemos interesados desde esta condición inicial logramos filtrar la señal de las cadenas pendientes.

En nuestro laboratorio se están confeccionando nuevos experimentos utilizando éstas ideas [62]. Lo que hacemos es medir, por ejemplo, el tiempo de decaimiento espín-espín sólo de la parte elástica de los polímeros. Aplicando un filtro de coherencia doble (filtro DQ) seguido de la evolución libre durante τ_z y luego la secuencia del eco de Hahn, se obtiene el tiempo de decaimiento espín-espín de la parte elástica de los polímeros, fig. 7.5.

Esta forma de trabajar con los polímeros filtrando sólo las componentes elásticas es la que utilizaremos en los próximos experimentos.

Daremos, a continuación, algunos detalles técnicos de la secuencia de filtrado de las coherencias dobles que luego utilizaremos para generar la condición inicial en los experimentos.

La secuencia del filtro DQ

La secuencia que usamos para el filtrado de las coherencias fue la de ocho pulsos que mostramos en la figura 7.6. Esta secuencia funciona de manera análoga a la de dos pulsos

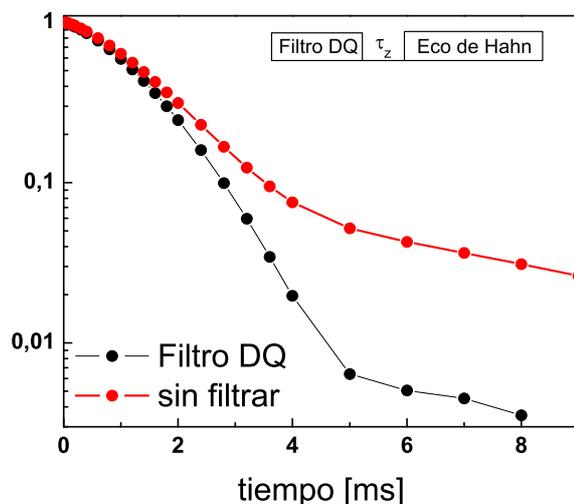


Figura 7.5: PDMS. Se observa que al aplicar el filtro de coherencias dobles, nos deshacemos de la contribución tipo exponencial al decaimiento T_2 .

(fig. 6.1) que presentamos en el capítulo 6, pero preferimos en este caso utilizar la misma que se había usado ya en polímeros en trabajos anteriores [61, 59].

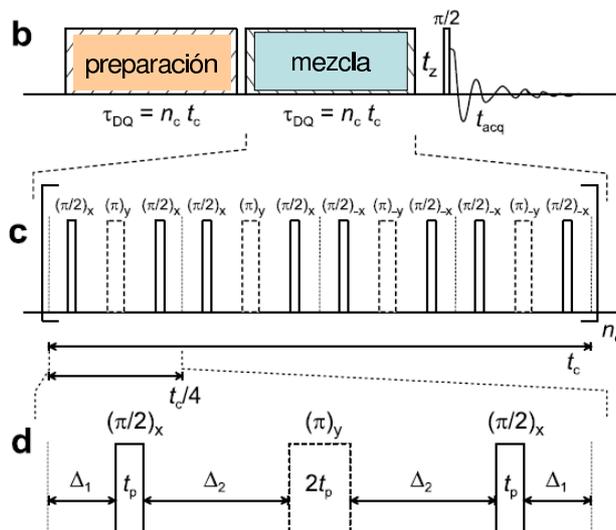


Figura 7.6: Secuencia de ocho pulsos para el filtrado de coherencias dobles. En la parte a) se muestra la estructura total de la secuencia. En la parte b) un ciclo de ocho pulsos completo.

Para ajustar los parámetros del filtro de DQ aplicamos la secuencia de ocho pulsos a

PDMS, de manera de construir la curva de formación de las coherencias dobles. Como se muestra en la figura 7.6 esta secuencia tiene, como todas las secuencias para crear coherencias cuánticas múltiples, la parte de preparación y de mezcla.

Hay dos parámetros de control en la secuencia y se muestran también en la figura. El primero es el tiempo de duración del ciclo t_c , que en realidad se controla variando el parámetro τ que es la separación entre los pulsos. El segundo es el número de ciclos n_c que repetimos dentro de los períodos de preparación y de mezcla. Fuimos variando ambos parámetros hasta establecer los óptimos, estos son los que nos dieran máxima la medición de la formación de la coherencia de orden dos. Fijamos $\tau = 20\mu\text{s}$ y el número de ciclos en $n_c = 5$. Estas condiciones usaremos en los experimentos que detallamos a continuación.

7.3. Anomalías como función del ancho de línea

En la primera sección de este capítulo describimos los elementos que utilizaremos en los siguientes experimentos. Describimos el sistema elegido, PDMS, y dimos una breve introducción a la técnica MRI que es la que utiliza gradientes de campo. A continuación, mostraremos los resultados obtenidos en los experimentos.

Tal como hemos adelantado, utilizaremos un gradiente en la dirección del campo estático para controlar la parte Zeeman del Hamiltoniano y de esta manera tener control sobre el ancho de la línea.

En la figura 7.7 mostramos la comparación entre el espectro de resonancia de PDMS obtenido sin encender el gradiente de campo y aplicando gradientes de distintas amplitudes. Se observa que la línea se va ensanchando, y que el ancho a altura mitad (FWHM) crece de manera lineal con la magnitud de gradiente aplicada.

Al aplicar un gradiente de magnitud $G = 3,75\text{G/cm}$ ya se logra ensanchar la línea de resonancia de manera tal que la contribución de la parte Zeeman sea aproximadamente siete veces mayor que la contribución dipolar, es decir logramos una condición como la que observamos en C_{60} (línea roja en la fig. 7.7).

Medimos el eco de Hahn con gradiente de campo para cuatro amplitudes de campo diferentes. Se verifica que el decaimiento observado es independiente del gradiente aplicado, fig. 7.4. Esto es así porque tal como hemos visto en el capítulo 3 el pulso de π revierte las interacciones lineales en operadores de espín y este es el caso de la interacción con los gradientes de campo.

Los experimentos multipulsos constarán de dos bloques. El primero, de preparación, corresponde al filtro DQ y va seguido de la evolución τ_z . El segundo es el correspondiente a la secuencia que deseamos observar (CPMG1, CP2, etc.). Durante el segundo bloque se enciende un gradiente de campo cuya amplitud es variada de experimento a experimento.

Mostramos un esquema de estos experimentos en la figura 7.8. Al primer bloque, de preparación de la condición inicial, no lo nombraremos en cada experimento sólo nos referiremos a la secuencia multipulso utilizada y a la amplitud de gradiente aplicado.

Otro detalle que vale la pena mencionar es que los experimentos fueron realizados en un cabezal de microimágenes. El cabezal tiene la desventaja de que no se puede hacer un shimming tan bueno como en otros cabezales del equipo, lo que incide en que empecemos con una señal un poco ancha. A la señal sin gradiente le corresponde un ancho de línea a altura mitad, $\text{FWHM} \approx 500\text{Hz}$ esto implica $T_2^* \cong 600\mu\text{s}$. De la medición del Eco de Hahn con el filtro DQ, podemos ver que la señal decae a $1/3$ para $T_{2HE} \cong 1,8\text{ms}$. Por lo tanto

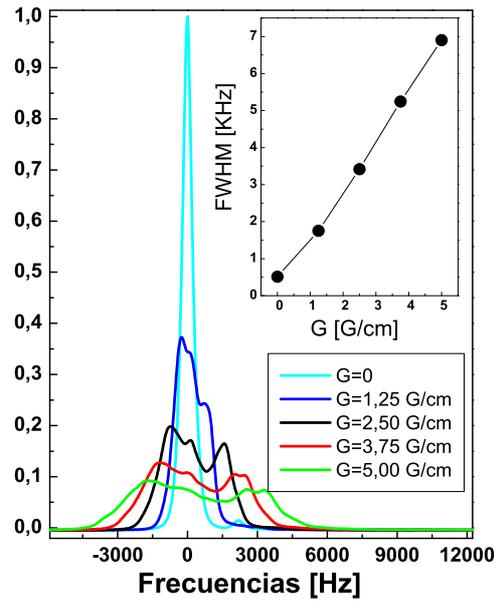


Figura 7.7: Líneas de Resonancia de PDMS en presencia de distintos gradientes de campo. En el inset se muestra como el ancho de línea crece de manera lineal con el gradiente aplicado.

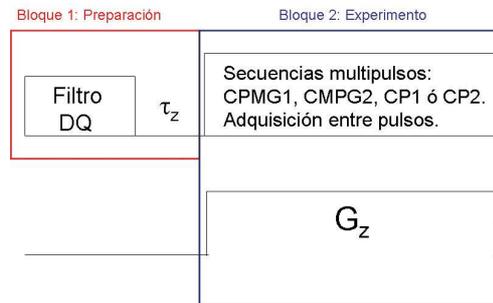


Figura 7.8: Esquema de las secuencias multipulsos con gradiente de campo. El primer bloque es independiente de la secuencia para medir relajación, lo usamos para filtrar sólo las componentes elásticas del polímero.

comenzamos el experimento con la condición inicial $T_{2HE} = 3T_2^*$, que si bien no es la condición óptima es suficiente para ver los efectos esperados.

Otra desventaja del cabezal es que los pulsos, aún con la máxima potencia, son largos (el pulso de π es de $25,5\mu s$) con lo cual debemos tener especial cuidado en no hacer interpretaciones equivocadas sobre todo para la secuencia CPMG1. Con la secuencia CPMG1, si los valores de τ son del mismo orden de magnitud que la duración del pulso corremos riesgo, y de hecho ocurre, de causar un spin lock de la magnetización.

7.3.1. Experimentos CP2 y CPMG1

A continuación, mostramos los experimentos realizados utilizando gradientes de campos en las secuencias multipulsos que manifestaban colas en la magnetización en C_{60} . Las secuencias CP2 y CPMG1.

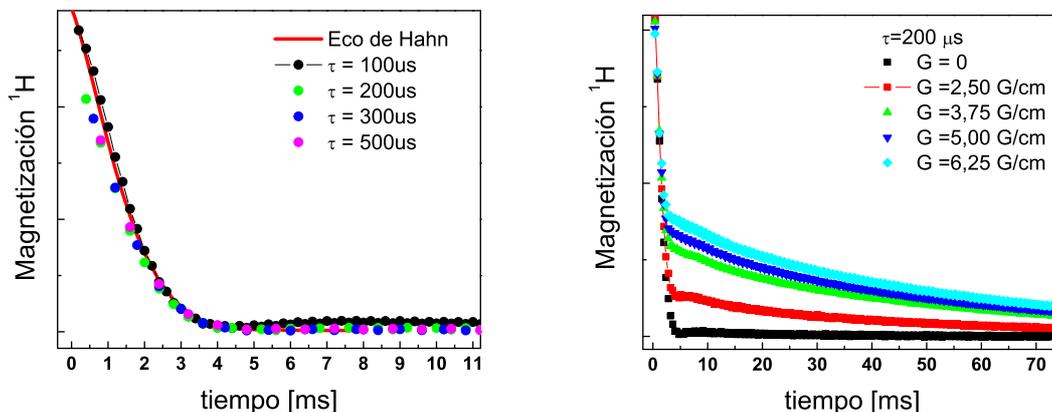


Figura 7.9: Secuencia CP2 en PDMS. Panel izquierdo, el gradiente está apagado y variamos la separación entre pulsos. Panel derecho, fijamos $\tau = 200 \mu\text{s}$ y repetimos el experimento con distintas amplitudes de gradiente.

En la figura 7.9 mostramos datos experimentales obtenidos utilizando la secuencia CP2. Mientras el gradiente permanece apagado no se observan diferencias respecto de la medición con el eco de Hahn, independientemente del valor de τ (panel izquierdo de la figura). Nótese que este resultado ya contrasta con lo que observamos para C_{60} . Para los resultados mostrados en el panel derecho de la figura se fijó el valor de $\tau = 200 \mu\text{s}$ y se varió la amplitud del gradiente aplicado.

Se desprende que en la condición inicial la inhomogeneidad no es suficiente como para crear una distribución de pulsos a lo largo de la muestra que causen eco estimulado y consecuentemente colas en la magnetización al aplicar la secuencia CP2. Por otro lado, al aumentar la amplitud del gradiente aplicado, y como consecuencia la contribución Zeeman al Hamiltoniano, el efecto aparece. Al aplicar la secuencia CPMG1 observamos las mismas tendencias.

Realizamos un estudio exhaustivo en el que aplicamos las secuencias CP2 y CPMG1 para cuatro amplitudes de gradiente diferentes y sin gradiente. Esto lo hicimos además, incrementando la separación τ entre los pulsos. Realizamos un estudio detallado de las colas de magnetización vs. τ tal como el que hicimos para C_{60} (fig. 3.12).

Para este análisis trabajamos de la misma manera que hicimos en C_{60} . Del experimento del eco Hahn con el filtro DQ, obtuvimos los parámetros que caracterizarán al eco normal. La magnetización decae de acuerdo a la siguiente expresión $M(2\tau) = \exp(-\frac{(2\tau)^2}{2,35\text{ms}} - \frac{2\tau}{6,99\text{ms}})$. Utilizando estos datos ajustamos los decaimientos de los experimentos multipulsos con la función :

$$M(2\tau) = A_s \exp\left(-\frac{(2\tau)^2}{2,35\text{ms}} - \frac{2\tau}{6,99\text{ms}}\right) + A_l \exp\left(-\frac{2\tau}{t_l}\right). \quad (7.14)$$

Esta función resultó un muy buen modelo de ajuste. Realizando el ajuste para todos los experimentos obtuvimos para cada caso el tiempo característico de las colas de la magnetización, t_l . En la figura 7.10 mostramos para distintas amplitudes de campo, la variación de t_l en función de τ para las secuencias CPMG1 y CP2.

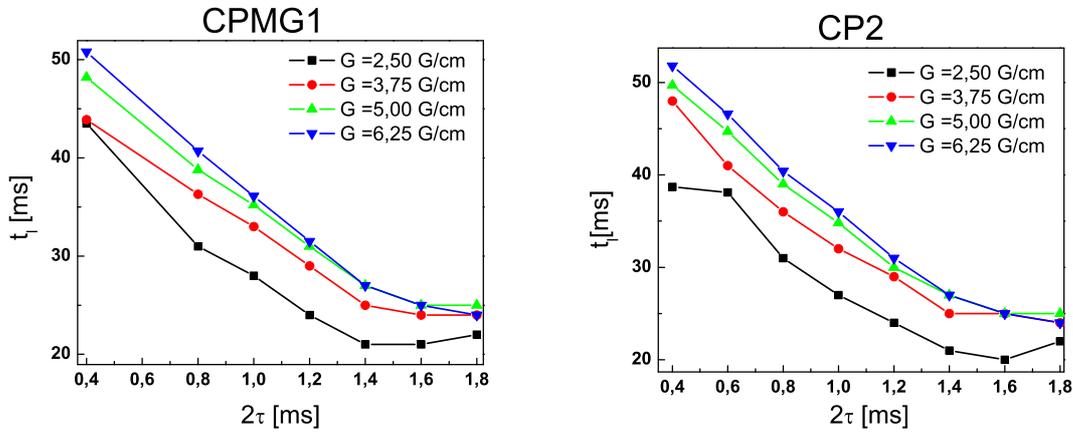


Figura 7.10: Parámetro t_l obtenido luego de ajustar el decaimiento de la magnetización para cada τ de acuerdo a la ec. (7.14) en las secuencias CPMG1 y CP2.

Daremos algunas consideraciones del sistema PDMS que es conveniente destacar para poder interpretar correctamente estos resultados y compararlos con los de C_{60} : Para PDMS observamos $T_{2HE} \cong 1,8ms$ y debido a las características del cabezal utilizado $\tau = 50\mu s$ fue el valor más corto que pudimos elegir, esto implica que la separación más corta entre pulsos (2τ) fue 18 veces menor que T_{2HE} . Si observamos la fig. 7.10 los valores más largos t_l que se registraron en PDMS son del orden de los 50 ms, esto es 25 veces mayor que T_{2HE} . Esto no parece una buena comparación cuantitativa con C_{60} ya que en ese caso $T_{2HE} \cong 15ms$ y los valores más largo de t_l alcanzaban valores dos órdenes de magnitud mayores que dicho valor (fig. 3.12). Lo que hay que tener en cuenta aquí es que el valor más corto utilizado en el sistema C_{60} fue también $\tau = 50\mu s$, y este valor es 300 veces menor que T_{2HE} . Los resultados que se observan luego de aplicar las secuencias CPMG1 y CP2 se comportan de manera muy similar.

Cuando $G = 6,25G/cm$ ambas secuencias arrojan el mismo resultado y la forma en que decae $\frac{1}{t_l}$ es la que se espera en experimentos en los que se aplica gradientes de campo y hay difusión de espines, ver fig.7.11. Este tipo de comportamiento lo observamos también para la muestra de C_{60} , ver figura 3.13.

Por último, para esta tanda de experimentos, mostramos en la figura 7.12 como varía el cociente entre la amplitud asociada al decaimiento tipo Hahn (A_s) y la amplitud asociada a los tiempos largos de decaimientos (A_l). Podemos ver, tal como ocurría en C_{60} , que a medida que incrementamos τ la componente tipo eco de Hahn se va haciendo cada vez más importante. El crecimiento de A_s es más lento cuanto más grande sea el gradiente aplicado. Esperamos que para valores suficientemente largos de τ (que es suficientemente grande depende de la interacción dipolar y también del gradiente aplicado) la contribución debida a los ecos estimulados sea despreciable frente a la del eco normal ($A_s \gg A_l$). La forma en la que la componente A_s va tomando más importancia es cualitativamente la misma aunque las amplitudes son menores para gradientes mayores. Esto se debe a que la

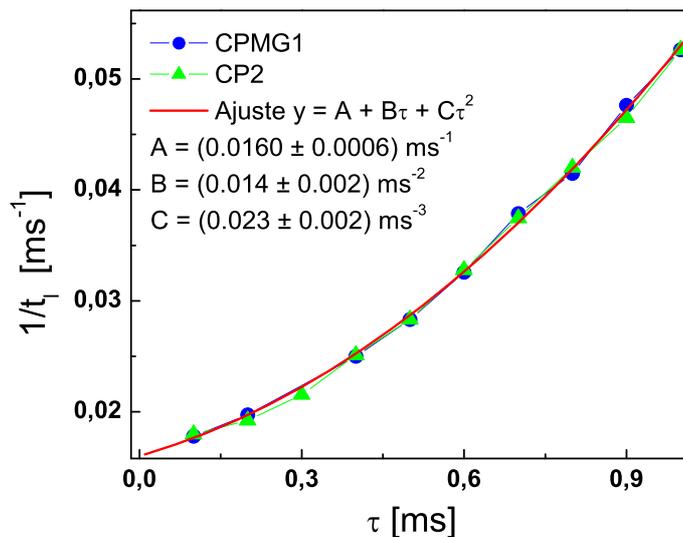


Figura 7.11: $\frac{1}{t_i}$ vs. τ para $G = 6,25 \text{ G/cm}$. $\frac{1}{t_i}$ obedece una ley tipo τ^2

recuperación se basa en la dinámica de flip flop, que es la misma en todos los experimentos porque depende del sistema, mientras que la magnitud recuperada si depende del término Zeeman. En la figura 3.14 mostramos un comportamiento muy similar observado en C_{60} .

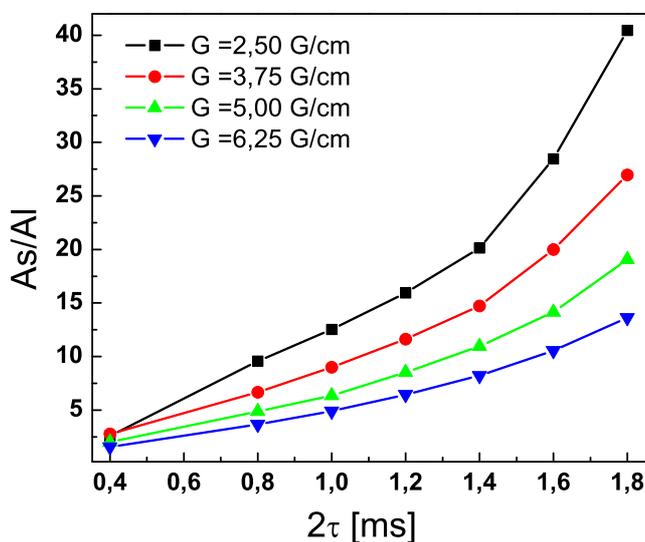


Figura 7.12: Incremento de la relación $\frac{A_s}{A_i}$ a medida que aumenta la separación entre pulsos en la secuencia CPMG1. Para pulsos suficientemente largos, la contribución de los ecos estimulados es despreciable frente a la contribución del eco de Hahn.

7.3.2. Experimentos CPMG2

A continuación, mostraremos los resultados obtenidos al aplicar la secuencia CPMG2. Tal como los experimentos anteriores, éstos los hicimos para distintos valores de τ y para distintas amplitudes de gradientes. En la figura 3.16 mostramos que para C_{60} la magnetización presenta oscilaciones amortiguadas y que el decaimiento de la señal no se extendía más allá del eco de Hahn.

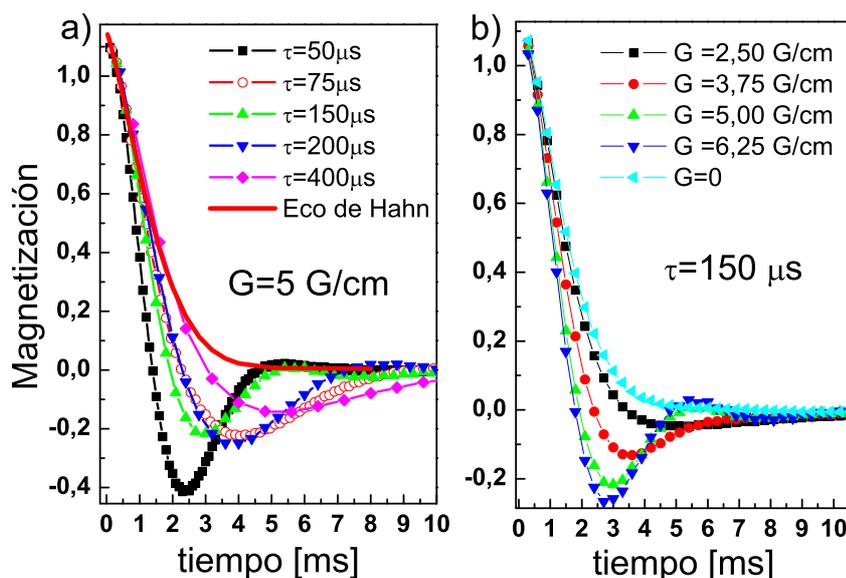


Figura 7.13: a) Oscilaciones observadas para distintos valores τ encendiendo un gradiente $G = 0,2 \text{ T/m}$. b) Fijamos $\tau = 150 \mu\text{s}$ y mostramos cómo la oscilación se va haciendo más profunda y alejando del comportamiento tipo eco de Hahn a medida que agrandamos el gradiente aplicado.

Los resultados aquí reportados confirman que las oscilaciones observadas con CPMG2 en C_{60} , son también una manifestación de la alta inhomogeneidad de la línea frente a una dinámica de flip flop poco eficiente.

En la parte a) de la figura 7.13 mostramos para una amplitud de gradiente fija en $G = 5 \text{ G/cm}$ que las oscilaciones al aplicar CPMG2 dependen del valor de τ . Nuevamente, en esta parte debemos recordar que la separación más corta elegida entre los pulsos, $\tau = 50 \mu\text{s}$, no es tan corta en este caso y por eso no somos capaces de observar en PDMS varios períodos de oscilación como los que mostramos en la fig. 3.16 para C_{60} . En la parte b) de la figura dejamos fija la separación entre los pulsos en $\tau = 150 \mu\text{s}$ y variamos el gradiente aplicado. Vemos que la oscilación se hace cada vez más profunda y por lo tanto se aleja más del comportamiento esperado, tipo eco de Hahn, a medida que agrandamos la amplitud de gradiente aplicado.

7.3.3. Experimentos CPMG4

Otro experimento que realizamos fue el de aplicar la secuencia CPMG4. La llamamos así para ser consistentes con la notación que usamos a lo largo de la tesis para las secuencias multipulsos.

La secuencia tiene la siguiente estructura:

$$\text{CPMG4} : \left(\frac{\pi}{2}\right)_x - (\tau - \pi_y - \tau - \text{adq} - \tau - \pi_y - \tau - \text{adq} - \tau - \pi_{\bar{y}} - \tau - \text{adq} - \tau - \pi_{\bar{y}} - \tau - \text{adq})_n \quad (7.15)$$

En la figura 7.14 mostramos la medición de T_2 con el eco de Hahn, comparada con los datos obtenidos al aplicar la secuencia CPMG4 sin gradiente y encendiendo un gradiente de campo $G=5$ G/cm.

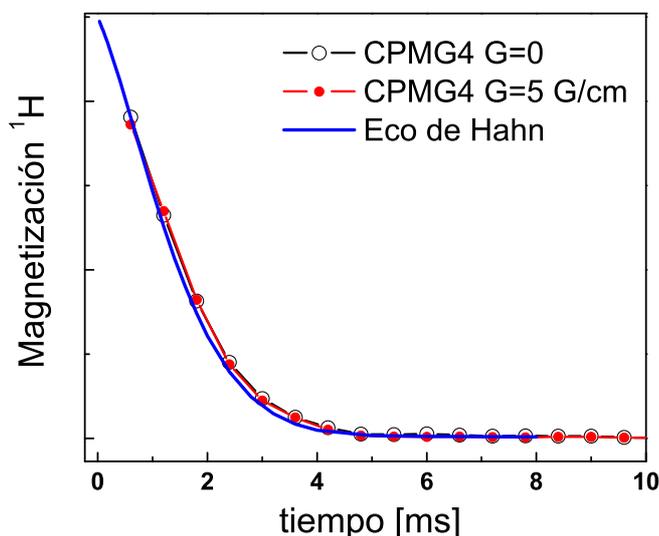


Figura 7.14: Comparamos los resultados obtenidos de la medición de T_2 con la secuencia del eco de Hahn y con CPMG4 con y sin gradiente de campo. Las mediciones con las secuencias CPMG4 se realizaron con $\tau = 300 \mu\text{s}$

Estudiamos esta secuencia porque en el área de trabajos con polímeros es la secuencia comúnmente utilizada. Se ha demostrado empíricamente que es la secuencia multipulsos que mejor se comporta ante posibles errores en los pulsos cuando no se puede alcanzar la condición de resonancia [63]. Efectivamente, verificamos con los experimentos que mostramos aquí que la secuencia no acumula ecos estimulados ya que incluso al encender el gradiente de campo obtenemos el mismo resultado que con el eco de Hahn.

Podemos interpretar la secuencia CPMG4 dentro del análisis que presentamos en la tesis. Si observamos las fases involucradas en la misma, los primeros dos pulsos de π tienen fases en el eje \mathbf{y} , generando un eco estimulado con fase positiva. El siguiente pulso de π tiene fase en $-\mathbf{y}$, y por lo tanto la fase del eco estimulado que se forma como consecuencia de

aplicar el segundo y el tercer pulso va a ser con fase negativa e interferirá destructivamente con el eco normal para ese tiempo. De esta manera, con la elección de fases propuesta, los ecos estimulados se irán anulando y no se observará su influencia al aplicar esta secuencia.

7.4. Trabajos relacionados utilizando gradiente

Si comparamos los resultados utilizando gradientes de campo con los resultados en C_{60} se evidencia una similitud entre experimentos en muestras homogéneas en campos inhomogéneos, con experimentos en muestras inhomogéneas en campos homogéneos. Esta relación abre una nueva línea de investigación ya que desde hace muchos años que se estudian los efectos de las secuencias multipulsos y los ecos estimulados en campos inhomogéneos en el área de la resonancia magnética de imágenes (MRI).

Mencionaremos a continuación algunos trabajos muy interesantes en los que se estudian resultados relacionados con las secuencias multipulsos tipo CPMG en campos inhomogéneos, algunos de los cuales coinciden con las observaciones en C_{60} .

Lukzen et al. [64, 65] reportan una serie de trabajos en la cual realizan cálculos analíticos para estudiar secuencias multipulsos con ángulos arbitrarios. En particular, encuentran una expresión cerrada para el decaimiento de la magnetización en función del tiempo y muestran para una secuencia tipo CPMG1 con ángulos de volteo $\frac{\pi}{4}$ como la magnetización alcanza un valor asintótico no nulo. Reportan resultados similares cuando los pulsos son de $\frac{\pi}{2}$.

Por otro lado hay una serie de trabajos en los que estudian los caminos de las coherencias cuánticas para la secuencia CPMG1 [66, 67]. En particular, en el trabajo presentado por Song [67] se muestra que para pulsos ideales de π solamente contribuirá a la señal el camino asociado con el eco normal y el decaimiento va a estar dado por el eco de Hahn. En cambio, cuando los pulsos no son perfectos y hay efectos por estar fuera de resonancia, las secuencias tienen sus mayores contribuciones tanto del eco normal como del eco estimulado.

Estudios anteriores de la secuencia CPMG1 en campos inhomogéneos han mostrado que el tiempo de decaimiento en estos casos depende de T_2 y de T_1 [68].

Otro trabajo en el que se estudia la dinámica de espines al aplicar CPMG1 en presencia de campos inhomogéneos muestra resultados similares a los que reportamos en C_{60} [69]. En el mismo se realizó un cálculo analítico a partir del cual en condiciones de campo inhomogéneo, puede verse tras una medición con CPMG1 que la magnetización quedará bloqueada en un valor asintótico. Mientras que si se aplica la secuencia CP1 la señal asintótica se desvanece. Reportan también un cálculo del tiempo de decaimiento observado con CPMG1 que muestra la dependencia no sólo con T_2 sino también con T_1 . En este trabajo reportan una serie de experimentos realizados en agua en presencia de gradiente de campo. Las observaciones para este sistema al aplicar CPMG1 presentan decaimientos que dependen notoriamente de la separación entre los pulsos utilizada (en la fig. 7.15 reproducimos la fig.11 del trabajo [69]), manifestando colas en el decaimiento para separaciones cortas. En el trabajo afirman que esta dependencia es una clara indicación de los efectos de difusión en la inhomogeneidad de campo. Encuentran que la parte relacionada con la difusión de los decaimientos reportados escala como $\tau^2 t$ (para las secuencias CPMG1 $t = 2n\tau$). Esta dependencia también coincide con la que reportamos en C_{60} . Resumiendo, la idea planteada en el trabajo al que estamos haciendo referencia es

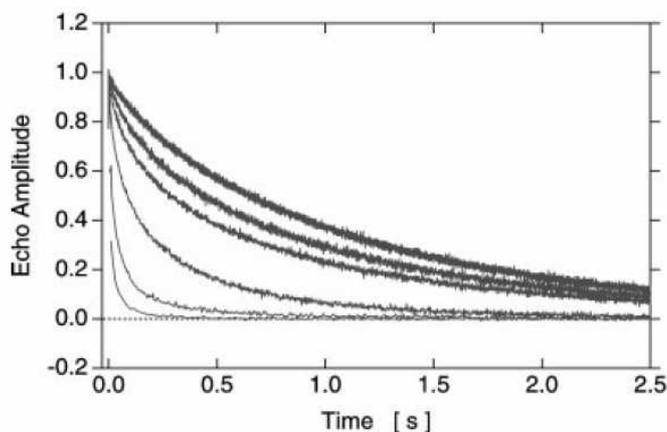


Figura 7.15: Figura reproducida de [69] ©2000 by Academic Press. Mediciones CPMG1 en agua en presencia de gradiente de campo, para $\tau = 0,32; 0,65; 1; 2; 5$ y 10 ms aumentando respectivamente desde la curva de arriba a la de abajo.

que, en presencia de gradiente de campo, el decaimiento de la magnetización medido con CPMG1 es asintótico y se puede calcular a partir de una expresión que es combinación lineal de las inversas de T_1 y T_2 . Además los procesos de difusión molecular evidenciados por la presencia de gradientes de campo, provocan la atenuación del decaimiento. La dependencia que encuentran para la mencionada atenuación es un comportamiento tipo τ^3 .

Otro trabajo interesante de nombrar es el de Pfitsch et. al. [70], aquí estudian cuales son las condiciones para obtener decaimientos con dependencia cúbica. Es sabido que el proceso de difusión de espines en un gradiente de campo constante es de la forma $\exp(-bt^3)$ la observación que destacan en dicho trabajo es que esta característica será así para todo sistema en el cual las frecuencias estén continuamente cambiando. Explican que el ingrediente clave es que **la frecuencia de espín sea la que difunda**, independientemente de cual sea el mecanismo por el cual lo haga.

7.5. ¿A qué velocidad difunden las frecuencias?

Los trabajos que acabamos de describir se relacionan directamente con las observaciones que realizamos tanto en los experimentos de este capítulo en los que se aplican gradientes de campo, como en los experimentos de los capítulos anteriores realizados en C_{60} . Esto da la pauta de que en los sistemas que observamos ocurren procesos de difusión de frecuencias que provocan que los ecos estimulados decaigan y, como consecuencia, comiencen a desvanecerse las colas en la magnetización.

La idea que planteamos es la siguiente: los ecos estimulados se forman porque debido a la inhomogeneidad del campo hay una distribución de desviaciones en los pulsos. La dinámica de flip-flop provocará que los espines difundan a través de la muestra provocando que las desviaciones se promedien lo que generará a su vez que las colas se desvanezcan. Hemos visto que los tiempos largos de decaimiento de las colas están directamente rela-

cionadas con el tiempo de decaimiento del eco estimulado. Vimos también que el eco estimulado en C_{60} decae en $T_{EE} \approx 5$ s y que $T_1 = 37$ s, con lo cual como la inversa del decaimiento del eco estimulado es proporcional a la inversa de T_1 sumada a otro mecanismo de decaimiento [41], la contribución de T_1 es despreciable y el eco estimulado decae principalmente por otro mecanismo (cuyo tiempo característico es del orden de los 5 s). Este mecanismo es el que se relaciona con la dinámica dipolar que provoca la difusión de espín en la muestra.

La pregunta que nos hacemos: ¿A qué velocidad difunden las frecuencias?, se refiere a que un tiempo de 5 s es suficiente para que la dinámica cancele los efectos de las desviaciones de los pulsos, sin embargo la dinámica dipolar está caracterizada por $T_{2HE} = 15$ ms.

Trabajos anteriores en el que se calcula la velocidad de propagación de una excitación local en sistemas lineales, entre a lo sumo decenas de espines, bajo excitaciones caracterizadas por Hamiltonianos \mathbf{XY} [71, 72] coinciden en que la velocidad crece de manera lineal con el número de espines involucrados y que, debido a efectos cuánticos, se acelera un factor 2 respecto a la velocidad que se estima de la interacción dipolar.

Trabajos en los que se mide la constante de difusión de espines directamente usando altos gradientes de campo en sólidos en redes de espines tridimensionales obtienen $D \approx 30 \times 10^{-12} \frac{cm^2}{s}$ [73, 74]. Esto está de acuerdo, al menos en el orden de magnitud, con los resultados en pocos espines [71, 72].

Usando este orden de magnitud para la constante de difusión D obtenemos que la distancia media recorrida en los tiempos característicos de las colas largas (5 s) es aproximadamente 3000 Å. Otra estimación gruesa para la distancia media recorrida en C_{60} puede obtenerse de un modelo de salto clásico de sitio a sitio (con 15 ms por salto dados por el acople dipolar). Esto es $\frac{5s}{15ms} \approx 330$ saltos luego, como los sitios están por lo menos a una distancia de 10 Å se obtiene una distancia media recorrida de 3300 Å. Estos cálculos dejan en claro que **no** es necesario que las desviaciones en las frecuencia difundan los aproximadamente 18 mm de muestra.

De los experimentos también resulta claro que es necesario dejar difundir los espines durante más tiempo, i.e. mayores distancias a medida que se incrementa el gradiente (fig. 7.10) y consecuentemente los anchos de línea.

7.6. Detalles Experimentales

Los experimentos de este capítulo los realizamos en nuestro laboratorio en el imán de 7T. El cabezal usado fue un cabezal de microimágenes marca Bruker, con el cual se puede aplicar un gradiente de campo de hasta 1,5 T/m. Usamos una bobina de 10 mm y un rotor de 7mm. El PDMS es una goma que se distribuye muy inhomogeneamente a lo largo del envase, dejando entre medio espacios vacíos, la muestra fue centrada en el envase. Los pulsos los calibramos en la potencia más alta que permite el cabezal, se fijaron en $t_{\frac{\pi}{2}} = 11,5\mu s$ y $t_{\pi} = 25,5\mu s$.

7.7. Comentarios Finales del Capítulo

En este capítulo mostramos una serie de experimentos en los cuales fuimos capaces de encontrar un sistema al cual, mediante la aplicación de gradientes de campo, le variamos la contribución Zeeman del Hamiltoniano. Esto nos permitió estudiar las secuencias multipulsos en función del ancho de la línea.

Vimos como al llevar al sistema PDMS a condiciones similares a las de C_{60} (en lo que se refiere a la relación entre las contribuciones Zeeman y dipolar al Hamiltoniano) los resultados observados con las secuencias multipulsos tienen las mismas tendencias observadas en C_{60} .

Con estos resultados verificamos que los efectos anómalos observados en C_{60} se deben a la inhomogeneidad de la muestra. Demostrando además, que es suficiente que el sistema presente una inhomogeneidad que varíe linealmente en el espacio para que se produzca la distribución de pulsos y en consecuencia la formación de ecos estimulados.

En los experimentos mostrados creamos las condiciones, utilizando gradientes de campo en muestras homogéneas, a partir de las cuales la secuencia CPMG1 puede utilizarse para almacenar coherencias como polarización en \mathbf{z} . Esta posibilidad de construir memorias brinda nuevas posibilidades que pueden aprovecharse en el área del procesamiento de la información cuántica [75].

Verificamos que al aplicar la secuencia CPMG4 se observa que el decaimiento coincide con el observado con el eco de Hahn independientemente del ancho de la línea. Este aporte es muy importante pues de estas observaciones se deduce que la secuencia multipulsos apropiada para medir el tiempo espín-espín sin tener efectos extra causados por la inhomogeneidad de la muestra o del campo es la presentada en el capítulo como CPMG4.

Otra cosa muy importante que se desprende de estos experimentos es que verificamos que la muestra C_{60} en un campo estático B_0 se comporta de manera análoga a como lo hace una muestra homogénea en un campo externo inhomogéneo. Existen numerosos trabajos realizados en el ámbito de la resonancia magnética que usa gradientes de campos ó campos estáticos inhomogéneos en los que se estudia la diferencia, por ejemplo, entre aplicar la secuencia CPMG1 y CPMG2 y se estudia la importancia de los ecos estimulados en estas secuencias. Ahora, estos resultados pueden ser explotados en otras áreas de investigación.

Capítulo 8

Conclusiones

El trabajo presentado en esta tesis resulta un aporte relevante para áreas en constante desarrollo como la de procesamiento de la información cuántica y la nanociencia. Con este aporte no sólo nos referimos a los avances logrados en lo que se refiere a la interpretación de los tiempos largos de decaimiento en muestras inhomogéneas que no eran comprendidos en la literatura previa, sino también a la conexión que logramos hacer entre las observaciones en estas muestras con observaciones anteriormente reportadas en trabajos con gradientes de campo y/o con campos inhomogéneos. Este mapeo que podemos hacer entre experimentos en campos inhomogéneos y experimentos en campos homogéneos pero con muestras inhomogéneas, nos abre un nuevo campo en el cual podrán utilizarse resultados conocidos del área de la MRI (Resonancia Magnética de Imágenes) y sacarles provecho en áreas como computación cuántica.

En primer lugar, mostramos que el sistema C_{60} presenta el mismo tipo de comportamientos anómalos [17] que habían sido reportados en silicio policristalino [6] y que luego fueron reportados también en Y_2O_3 [39]. Llamamos T_{2HE} al tiempo de decaimiento espín-espín observado tras un experimento de Eco de Hahn. Los comportamientos anómalos a los que nos referimos son: colas largas en el decaimiento medido con secuencias CPMG1 y CP2 (tiempos característicos mucho más largos que T_{2HE}); oscilaciones amortiguadas con T_{2HE} al aplicar la secuencia CPMG2 y decaimientos aún más rápidos que T_{2HE} cuando se aplica la secuencia CP1; medición del eco estimulado aún para secuencias del tipo EE : $\frac{\pi}{2} - \pi - \pi$.

A continuación, haremos un resumen de los resultados experimentales observados en C_{60} :

- CPMG1 y CP2

Cuando aplicamos estas secuencias multipulsos se observan tiempos largos (del orden de los segundos) de decaimiento de la magnetización. Estos tiempos largos en silicio habían sido reportados como tiempos de decoherencia, aún cuando los ecos de Hahn decaen en milisegundos.

Caracterizamos los decaimientos largos con un tiempo largo t_l y vimos que este tiempo tiene una fuerte dependencia con el parámetro τ de separación entre pulsos. En sistemas sólidos, que no presentan difusión molecular, se espera que el decaimiento al aplicar una secuencia multipulso sea de la forma:

$$M(2n\tau) = A_0 \exp\left(-\frac{2n\tau}{T_2}\right).$$

Sin embargo, el modelo de ajuste que utilizamos fue de la forma:

$$M(2n\tau) = A_s \exp\left(-\frac{2n\tau}{T_2}\right) + A_l \exp\left(-\frac{2n\tau}{t_l}\right).$$

Mostramos que este modelo es un muy buen ajuste y que el parámetro t_l decae al incrementar τ , este decaimiento indica que las observaciones anómalas tienden a ser canceladas a medida que se permite más tiempo de evolución dipolar y por lo tanto dedujimos que los sistemas manifiestan los comportamientos anómalos porque la dinámica de flip-flop no está siendo operativa.

Se observa además que la inversa del parámetro ($1/t_l$) varía con τ^2 , fig. 3.13. Este tipo de dependencia es la esperada en sistemas líquidos con difusión molecular [29, 37] pero es inusual para sistemas sólidos. Estas dos observaciones dan la idea de que hay un proceso similar al de difusión molecular en líquidos actuando en estos sistemas sólidos. Hablamos entonces de un proceso de difusión de espín actuando en los sistemas estudiados.

En la figura 3.14 mostramos como varía la relación entre la amplitud que cuantifica al eco normal (A_s) y la amplitud que cuantifica la contribución anómala (A_l). Con este estudio pudimos ver de otra manera la importancia de la dinámica dipolar en la cancelación de los comportamientos anómalos. A medida que permitimos valores más grandes de τ la componente relacionada con el eco normal se va haciendo más grande y comienza a dominar los decaimientos.

Otra observación importante que hicimos con estas secuencias de pulsos fue que los tiempos largos t_l son independientes de la duración del pulso, en los rangos de duraciones de pulsos usuales para los experimentos (fig. 3.15). Estos resultados contradicen los resultados reportados en el 2007 [19, 39] en los que se adjudican los tiempos largos observados con CPMG1 a la evolución dipolar **durante** la aplicación de los pulsos. En estos trabajos se reportan una serie de cálculos analíticos, utilizando teoría de Hamiltonianos promedio, en los que se obtiene una dependencia lineal entre las observaciones con las secuencias CPMG1 y la duración de los pulsos t_p . Sin embargo, esta relación no se observa en los experimentos. Más aún, el argumento que en los trabajos mencionados se utiliza para explicar las observaciones anómalas es “ortogonal” a las observaciones que realizamos en C_{60} y a la explicación que en este trabajo proponemos. Tal como mencionamos, el argumento que allí se presenta se basa en la importancia de la interacción dipolar que no puede despreciarse ni siquiera durante la aplicación de los pulsos. Nuestras observaciones, en cambio, muestran que los efectos se van cancelando a medida que la dinámica de flip-flop es más efectiva y por lo tanto uno de los ingredientes que planteamos en el modelo, es la dinámica de flip flop poco operativa.

- CPMG2

Al aplicar esta secuencia observamos otro tipo diferente de comportamiento. En la figura 3.16 mostramos que al aplicar la secuencia CPMG2 la magnetización decae en el tiempo caracterizado por T_{2HE} pero manifiesta oscilaciones anómalas. Pensamos que el origen de las oscilaciones es el mismo que el de las colas de la magnetización en el caso CPMG1.

Verificamos que estas oscilaciones no están causadas por el equipo experimental si no que son características de las muestras. Reprodujimos las oscilaciones en distintos equipos y con distintos campos magnéticos estáticos. Además, las oscilaciones pueden verse también en silicio [39].

Observamos en la figura 3.17 que la frecuencia de la oscilación en función de τ tiende a la frecuencia que caracteriza la interacción dipolar en C_{60} a medida que la separación entre los pulsos aumenta, nuevamente, requiere que la dinámica de flip-flop sea más efectiva para que las oscilaciones se cancelen.

Para separaciones cortas entre pulsos, para las cuales debemos aplicar más pulsos para obtener el decaimiento completo, mostramos en la figura 3.18 que las oscilaciones dependen del número de pulsos aplicados. Esta afirmación surge del estudio de la magnetización *vs.* el número de pulsos, sin embargo el decaimiento de la magnetización no es el mismo cuando la separación entre los pulsos es mayor que $200\mu s$.

- CP1

Al aplicar esta secuencia observamos que la magnetización decae más rápido que la observada con el eco de Hahn, fig. 3.20. Este decaimiento lo estudiamos también en función del número de pulsos y observamos que los resultados coinciden para todos los valores τ , fig. 3.21.

Cuando introducimos las secuencias multipulsos dedicamos una sección a detallar que la secuencia CP1 es la única de las cuatro secuencias multipulsos que no compensa posibles errores globales en los pulsos de rf, si no que los acumula. El resultado mostrado en la figura 3.21 manifiesta que en este caso las mediciones se ven directamente afectada por errores en los pulsos que se acumulan y por esta razón la magnetización decae más rápido que en el caso de aplicar el Eco de Hahn.

- Ecos Estimulados

En el trabajo del eco de espín [16], Hahn reporta que si se aplican tres pulsos de $\frac{\pi}{2}$ se observan cuatro ecos más luego de los tres pulsos, uno de los cuales conocido como eco estimulado, es muy importante en RMN sobre todo en técnicas con gradientes de campos [57, 37].

Estudiamos analíticamente lo que ocurre con el eco estimulado en condiciones ideales al aplicar una secuencia de la forma $\frac{\pi}{2} - \pi - \pi$, y obtuvimos que en esos casos no hay formación del eco estimulado, su amplitud es nula. De hecho, el eco estimulado tiene amplitud no nula siempre que el segundo y el tercer pulso sean distintos de π . Lo curioso fue que aplicamos la secuencia con pulsos de π y el eco estimulado se refocaliza en el instante de tiempo esperado con amplitud no nula, fig. 4.3.

Del cálculo analítico surge también un resultado muy importante para la interpretación de los resultados anómalos que hemos descrito. El eco estimulado es sensible a las fases con la que se apliquen los pulsos. En el caso en el que se apliquen los pulsos con fases como las que se elige en las secuencias CPMG1 o CP2 el eco estimulado y el eco normal tienen la misma fase. En cambio, cuando las fases se eligen como en las secuencias CP1 o CPMG2 los ecos estimulado y normal se forman con fases opuestas. Este resultado se observó en los experimentos mostrados en la fig. 4.3. Cuando se fijan las separaciones entre los pulsos de igual manera que en las

secuencias multipulsos, el eco estimulado y el eco normal refocalizan en el mismo instante. De esta manera, se produce una interferencia constructiva entre los ecos cuando éstos se forman con la misma fase e interfieren destructivamente en el caso opuesto. Las secuencias multipulsos para las que se produce la interferencia positiva son las que resultan en las colas largas de la magnetización, mientras que las que generan interferencias destructivas resultan en oscilaciones y decaimientos rápidos.

Realizamos un experimento a partir del cual medimos el decaimiento del eco estimulado en C_{60} (fig. 4.5) y obtuvimos que el tiempo de decaimiento coincide con los tiempos largos medidos con las secuencias CPMG1 y CP2.

De estos experimentos, claves, dedujimos que los comportamientos anómalos observados en C_{60} ; silicio y Y_2O_3 se deben a la formación de ecos estimulados en condiciones en las que no se espera que se formen.

- Inhomogeneidad del espectro RMN

La siguiente pregunta a responder era por qué se forman los ecos estimulados. Evidentemente, la muestra no está siendo afectada en su totalidad por pulsos de π ya que si así fuera no observaríamos el eco estimulado. La idea que planteamos es que a lo largo de la muestra se produce una distribución de desviaciones de pulso que no podemos controlar, la razón por la que se produce esta distribución es la inhomogeneidad de la muestra. Debido a que sitios distintos en la muestra están en presencia de distintos valores de corrimiento químico, sus campos locales difieren y como consecuencia los pulsos por los que se ven afectados también. Esto además de la propia inhomogeneidad del campo de rf B_1 , aunque esta última puede ser controlada.

Los experimentos de quemado de agujeros mostraron que efectivamente la línea de RMN de C_{60} es una línea inhomogénea ya que la dinámica de flip-flop no es suficiente como para comunicar una excitación local a través de toda la línea, resultando una excitación selectiva en un agujero en el espectro de RMN (fig. 4.6).

El tiempo de recuperación del agujero coincide con el tiempo T_{2HE} siendo éste un indicio de que el tiempo de decaimiento medido con el eco de Hahn es el verdadero tiempo de interacción espín-espín que lleva a la decoherencia de los espines aislados, fig. 4.7.

- CPMG1-MREV16

Cuando aplicamos la secuencia CPMG1-MREV16 observamos también decaimientos del orden de los segundos, y el estudio del parámetro t_l en función de τ se comporta de manera similar a lo que observamos para CPMG1, fig. 6.5. Obviamente, como al aplicar la secuencia MREV16 entre los pulsos de π se revierte a primer orden la dinámica dipolar, la separación entre los pulsos de π puede hacerse tan larga como $T_{2MREV} \approx 300\text{ms}$ manteniendo una buena relación señal ruido.

Medimos el decaimiento del eco estimulado aplicando la secuencia MREV16 entre los pulsos y obtuvimos el mismo decaimiento que cuando no la aplicamos. Esto apoya la hipótesis que estamos construyendo, el eco estimulado se forma justamente porque la dinámica dipolar en C_{60} es poco efectiva (no es necesaria la reversión para que los ecos estimulados se formen).

Estas observaciones manifestaron claramente que los tiempos observados con esta secuencia no son verdaderos tiempos de decoherencia. Al aplicar la secuencia Hahn-MREV16 obtuvimos $T_{2MREV} \approx 300$ ms, éste es el tiempo que podemos interpretar como tiempo de decoherencia al aplicar la secuencia de desacople dipolar. Los tiempos del orden de segundos se observan, nuevamente, como manifestación de la formación de los ecos estimulados. De esta forma deben interpretarse los resultados similares presentados en silicio [8].

- Formación de coherencias cuánticas múltiples

Realizamos en C_{60} la medición de la formación de las coherencias cuánticas dobles y obtuvimos dos nuevos aportes para la construcción de la explicación de las observaciones anómalas.

El tiempo de la formación de las coherencias cuánticas dobles, que se relaciona directamente con el tiempo de decoherencia vuelve a afirmar que T_{2HE} es el verdadero tiempo de coherencia para un espín.

Aplicamos las secuencias de pulsos de manera tal de excitar coherencias de orden tres y cuatro y no observamos que se formaran. Esto nos habla de que la dinámica dipolar no es suficientemente operativa como para acoplar más de dos espines, o dicho de otra manera que la decoherencia es demasiado rápida y aparentemente las coherencias de mayor orden decaen más rápido que las de órdenes bajos [76, 77, 78]. Aquí es claro que no se trata de un sistema de espines unidimensionales donde las coherencias de órdenes mayores a dos no son excitadas con el Hamiltoniano de coherencias dobles de la ecuación 6.4 [79].

Con los resultados recién expuestos, construimos la hipótesis que explica los resultados anómalos en los sistemas mencionados. Los ingredientes necesarios para las observaciones anómalas son:

- a. Línea de resonancia inhomogénea, esto es que el ancho de la línea tiene su contribución más importante en corrimientos químicos ($T_2^* < T_2$). Esta condición produce una distribución de corrimientos químicos y en consecuencia campos locales diferentes a lo largo de la muestra que producen a su vez desviaciones en los pulsos sitio a sitio. Las desviaciones en los pulsos en algunas muestras son esencialmente provocadas por la inhomogeneidad del campo de rf.
- b. Dinámica de flip-flop poco efectiva. La dinámica de flip-flop es la encargada de alguna manera de transportar el espín a lo largo de la muestra. Cuando la dinámica es rápida las posibles desviaciones de pulsos que pueden darse sitio a sitio se cancelan. La idea es la siguiente, pensemos que es posible marcar un espín nuclear y seguirlo. Este espín se encontrará inicialmente en un sitio y será afectado por un pulso $\pi + \delta$, luego de la evolución el espín se encontrará en otro sitio donde será afectado por un pulso $\pi - \delta$. Si la dinámica es lo suficientemente efectiva esto ocurrirá en el tiempo necesario para que los efectos de las desviaciones en los pulsos se cancelen.

Cuando las condiciones a) y b) se satisfacen, debido a la distribución de desviaciones en los pulsos a lo largo de la muestra se forman los ecos estimulados que luego interfieren de manera constructiva o destructiva con los ecos normales dando lugar a las observaciones

anómalas. Estas ideas las incluimos en el modelo sencillo que presentamos en el capítulo 5 y obtuvimos a partir del cálculo numérico resultados que reproducen cualitativamente los experimentos.

Una vez comprendida la importancia de la inhomogeneidad de la línea en la formación de los ecos estimulados buscamos la manera de diseñar un experimento que permita tener control sobre los parámetros relevantes para la formación de los ecos estimulados. Una excelente manera de controlar el ancho del espectro de RMN de una muestra es la aplicación de gradientes de campo en el eje z . A partir de esto diseñamos los experimentos mostrados en el capítulo 7. Los resultados allí mostrados confirman las hipótesis que trabajamos, dando un sustento importante a las afirmaciones que hemos presentado [17, 18].

Pudimos ver cómo a medida que la línea de resonancia se va haciendo más ancha los efectos anómalos, como las oscilaciones y las colas largas van apareciendo. El estudio de las colas de la magnetización mostró un acuerdo cualitativo en la manera en que el parámetro t_l y el cociente entre las amplitudes A_s/A_l dependen de τ tanto en los experimentos con gradiente como en C_{60} .

Los experimentos con gradientes evidenciaron lo que comentábamos al principio de las conclusiones, hay una similitud muy fuerte entre los experimentos CPMG1 en muestras cuyas líneas son inhomogéneas con el mismo tipo de experimentos realizados en líneas homogéneas pero en presencia de gradiente de campo o campo estático altamente inhomogéneo. Esto abre un nuevo campo de investigación, ya que desde hace muchos años que se estudian los efectos de secuencias multipulsos en presencia de gradientes de campo o de campos inhomogéneos. En esta área es bien sabido que no es lo mismo aplicar la secuencia multipulsos tipo CPMG1 que por ejemplo CPMG2. Además, es bien conocida y explotada la secuencia del eco estimulado.

Todos los trabajos mencionados en la sección 7.4 sirven para concluir la explicación de los comportamientos anómalos. La secuencia más estudiada tanto en los trabajos reportados como en esta misma tesis, es la secuencia CPMG1. Los resultados presentados con esta secuencia han sido los más atractivos pues si son mal interpretados como tiempos de decoherencia, resultan ser los tiempos de decoherencia más largos observados en materiales sólidos. Sin embargo, hemos demostrado que los tiempos largos observados al aplicar la secuencia CPMG1 son causados por la interferencia constructiva entre el eco normal y el eco estimulado. El eco estimulado almacena polarización en el eje z , por esta razón su tiempo de decaimiento puede ser tan largo como T_1 .

En C_{60} se observó $T_1 = 37$ s y el tiempo de decaimiento del eco estimulado $T_{EE} \approx 5$ s, siendo éste último el que domina el decaimiento de las colas largas, en acuerdo con [67]. Una cuestión por ver aún es la razón por la cual el eco estimulado decae más rápido que el tiempo de relajación espín-red.

La propuesta que hacemos en esta tesis surge de los resultados antes mencionados en los que se reportan decaimientos con dependencia tipo τ^3 en sistemas líquidos en los que hay difusión molecular que se manifiesta en presencia de gradientes de campo. El sistema C_{60} si bien es un sólido manifiesta la dependencia con τ^3 en los decaimientos tipo CPMG1.

Hemos mencionado que la manera en la que se cancelan los efectos de la inhomogeneidad de la línea es via la dinámica de flip-flop, ésta es la encargada de trasladar un espín desde una región de la muestra en lo que entendemos como un proceso de difusión de espín. Debido a este traslado, el espín que inicialmente se encontraba en presencia de un campo magnético se ve luego afectado por otro campo magnético. De esta manera

se produce una difusión en las frecuencias de espín [70], que causa el decaimiento tipo cúbico.

El concepto que queremos recalcar como conclusión que surge una vez que hemos interpretado las colas largas en la magnetización es el de **almacenamiento de coherencias** como polarización en \mathbf{z} . Hemos mencionado que los tiempos largos reportados en silicio, C_{60} y Y_2O_3 que surgen de la medición con CPMG1 no son verdaderos tiempos de decoherencia si no que se generan por la formación de ecos estimulados, que no son otra cosa que magnetización almacenada en el eje \mathbf{z} durante ciertos períodos de la secuencia, luego volteada al plano y detectada como coherencia de orden uno.

En particular si nos detenemos brevemente en interpretar la secuencia del eco estimulado esquematizada en la figura 4.4, podemos ver que ésta consta de tres períodos de evolución entre los pulsos. Cuando se aplica el primer pulso de $\frac{\pi}{2}$ la magnetización es volteada al plano \mathbf{xy} donde comienza a precesar durante el tiempo τ , período durante el cual se establece una relación de fases entre los espines y se genera un estado coherente (siempre que $\tau < T_{2HE}$). El siguiente pulso de $\frac{\pi}{2}$ almacena este estado coherente, con sus relaciones de fase, en el eje \mathbf{z} como una polarización neta de no equilibrio. Este período de evolución podría ser, a priori, tan largo como T_1 . El tercer pulso vuelve a voltear la polarización al plano \mathbf{xy} pero con las fases marcadas de acuerdo a lo que había ocurrido en la primera evolución, de manera tal que luego de que vuelven a evolucionar con el Hamiltoniano de interacciones el mismo tiempo se refocalizan.

La secuencia del eco estimulado puede ser utilizada para almacenar estados de coherencia “congelados” durante tiempos comparables con la relajación espín red. Esto mismo es lo que ocurre al aplicar las secuencias CPMG1 si bien los tiempos largos no son tiempos de coherencia, lo que queremos enfatizar es que en estos sistemas inhomogéneos, usando la secuencia CPMG1 podemos mantener un estado coherente guardado como **memoria** durante tiempos verdaderamente largos. Si hay interés en hacer computación cuántica por ejemplo, el tiempo t_i medido con la secuencia CPMG1 no puede pensarse en un tiempo durante el cual pueden hacerse operaciones cuánticas manteniendo el objeto como un objeto cuántico (este tiempo está dado por T_{2HE}). Sin embargo, puede ocurrir que se desee generar un estado coherente entre algunos espines y mantenerlos en ese estado mientras se trabaja por ejemplo con otros espines, y finalmente recuperar el estado marcado. Esta forma de utilizar la secuencia CPMG1 como memoria de estados cuánticos es novedosa y esperamos que tenga grandes aplicaciones, en especial basándose en el control con gradientes externos.

8.1. Perspectivas futuras

- Una pregunta que nos surgió recientemente y querríamos responder es: cómo es la transición cola-no cola en función del gradiente, ¿abrupta o suave?
- Mediciones realizadas con la técnica de EPR en $^{15}N@C_{60}$ y en ^{31}P en Si arrojaron resultados similares a los observados con NMR en muestras inhomogéneas: colas largas con CPMG1 comparadas con el decaimiento observado con el eco de Hahn [80]. Actualmente se están realizando mediciones que hemos sugerido con las distintas alternaciones de fases para verificar que la causa de las observaciones sea similar, buscaremos con los resultados obtenidos en este trabajo explicar también esos resultados.

- Diseño de experimentos donde se “almacena” la coherencia como polarización mientras se ejecutan operaciones con otros espines, por ejemplo trabajando con el cabezal de triple sintonía.

Apéndice A

El formalismo de superoperadores

A.1. El Espacio de Hilbert

Podemos pensar que el espacio de Hilbert es un espacio vectorial expandido por una base de autoestados ortonormales, que representamos $|j\rangle$.

Luego, un estado en la base de Hilbert queda representado por alguno de estos autoestados, o por combinaciones de ellos.

Dentro del espacio de Hilbert definimos la clase de los operadores, que actúan sobre los autoestados cambiándolos o multiplicándolos por un factor.

Ejemplos de operadores son los operadores de espín, I^+ ; I^- ; I^z ; I^y ; etc. Ya sabemos de la mecánica cuántica como actúan estos operadores sobre un estado del espacio de Hilbert.

El espacio de Hilbert es en el que naturalmente trabajamos y definimos operaciones como producto escalar de autofunciones, $\langle m|j\rangle$; trazas de operadores, $\text{Tr}[I^z] = \sum_m \langle mI_z m\rangle$; definimos conmutadores, $[I^k, I^l] = I^k I^l - I^l I^k$; y anticonmutadores; etc.

Definimos también en este espacio el operador densidad; la ecuación de Liouville; los operadores de evolución y vimos como representar los pulsos de rf. Si trabajamos con un sistema de N espines I, la dimensión del espacio de Hilbert viene dada por $(2I + 1)^N$.

Si ahora avanzamos un paso en la jerarquía de los espacios lineales en mecánica cuántica, llegamos al espacio de Liouville.[15, 41]

A.2. El Espacio de Liouville

Es un superespacio del espacio de Hilbert y es expandido por una base de $(2I + 1)^N \times (2I + 1)^N$ estados. A estos estados base del espacio de Liouville y sus adjuntos los denotamos $|\widehat{Q}_j\rangle$ y $\langle\widehat{Q}_j|$.

En analogía con los estados del espacio de Hilbert, definimos el producto de los estados del espacio de Liouville como:

$$\left(\widehat{Q}_j|\widehat{Q}_k\right) = \text{Tr}\left[\widehat{Q}_j^\dagger\widehat{Q}_k\right] \quad (\text{A.1})$$

\widehat{Q}_j denota un operador de espín en el espacio de Hilbert (en el texto omitimos el *sombbrero* en la notación, pero en esta sección resulta aclaratorio) y $|\widehat{Q}_j\rangle$ un estado en el espacio de Liouville.

A.2.1. Superoperadores de Espín

El rol de los operadores \widehat{Q} en el espacio de Hilbert queda reemplazado por los superoperadores $\widehat{\widehat{Q}}$ en el espacio de Liouville. Quedando los superoperadores definidos con la siguiente expresión:

$$\begin{aligned}\widehat{\widehat{Q}}|\widehat{Q}_j\rangle &= \left| [\widehat{Q}, \widehat{Q}_j] \right\rangle \\ &= \left| \widehat{Q}\widehat{Q}_j - \widehat{Q}_j\widehat{Q} \right\rangle\end{aligned}\quad (\text{A.2})$$

Es decir un operador del espacio de Hilbert es cambiado a un nuevo operador cuando le aplicamos un superoperador. La acción de un superoperador es realizar una operación de conmutación sobre el espacio de Hilbert.

De acuerdo a esta regla, los elementos de matriz de un superoperador son función del superoperador, y en su forma normalizada pueden expresarse como:

$$\begin{aligned}M_{jk}(\widehat{\widehat{Q}}) &= \frac{(\widehat{Q}_j|\widehat{\widehat{Q}}|\widehat{Q}_j)}{(\widehat{Q}_j|\widehat{Q}_j)} \\ &= \frac{(\widehat{Q}_j|[[\widehat{Q}, \widehat{Q}_j]])}{(\widehat{Q}_j|\widehat{Q}_j)} \\ &= \frac{([\widehat{Q}^\dagger, \widehat{Q}_j]|\widehat{Q}_k)}{(\widehat{Q}_j|\widehat{Q}_j)}\end{aligned}\quad (\text{A.3})$$

A.2.2. Superoperadores de Proyección

En el espacio de Hilbert un operador de proyección \widehat{P}_j que proyecta sobre un estado arbitrario $|\psi\rangle = \sum_i c_i |i\rangle$ en la autofunción $|j\rangle$ quedaba representado por

$$\widehat{P}_j = \frac{|j\rangle\langle j|}{\langle j|j\rangle}$$

y obteníamos la proyección:

$$\begin{aligned}\widehat{P}_j|\psi\rangle &= \sum_i c_i |j\rangle \frac{\langle j|i\rangle}{\langle j|j\rangle} \\ &= c_j |j\rangle\end{aligned}\quad (\text{A.4})$$

que representa la cantidad de $|j\rangle$ contenida en $|\psi\rangle$.

Los operadores de proyección pueden ser utilizados para la resolución espectral de un operador \widehat{A} . El espectro de un operador queda bien definido como el conjunto completo de autovalores $\{a_j, j = 1, \dots, n\}$. Si $|j\rangle$ es la correspondiente autofunción y \widehat{P}_j el proyector asociado, es posible representar a \widehat{A} como $\widehat{A} = \sum_i a_i \widehat{P}_i$.

Este conjunto particular de proyectores es llamado el conjunto espectral del operador \widehat{A} y tiene la propiedad de que

$$\sum_j \widehat{P}_j = \mathbb{I} \quad (\text{A.5})$$

En analogía con estos operadores \widehat{P}_j podemos definir los superoperadores de proyección en el espacio de Liouville, los cuales proyectan un operador arbitrario \widehat{A} en otro operador \widehat{B} .

$$\widehat{P}_B = \frac{|\widehat{B}\rangle\langle\widehat{B}|}{(\widehat{B}|\widehat{B})} \quad (\text{A.6})$$

A.2.3. Los Superpropagadores

Nuevamente, en analogía con los propagadores que definimos en el espacio de Hilbert, definimos los superpropagadores como superoperadores que determinan la evolución de un estado de Liouville. Con la siguiente expresión quedan definidos los superpropagadores:

$$\begin{aligned} \widehat{U}(\phi) |\widehat{Q}_j\rangle &= \exp(-i\phi\widehat{Q}) |\widehat{Q}_j\rangle \\ &= \left| \exp(-i\phi\widehat{Q}) \widehat{Q}_j \exp(i\phi\widehat{Q}) \right\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Luego, de la misma forma que lo hicimos en el espacio de Hilbert, definimos los superoperadores de evolución

$$\widehat{L}(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}t\right) \quad (\text{A.8})$$

La ventaja de trabajar en el espacio de Liouville resulta obvia si procesos disipativos, como por ejemplo relajación, son incluidos desde un tratamiento mecano cuántico.

Estos procesos los podemos introducir en el formalismo de Liouville si introducimos una matriz real en la expresión para el superpropagador:

$$\begin{aligned} \widehat{L}(t) &= \exp(-i\widehat{\mathcal{L}}t) \\ &= \exp\left[-it\left(\frac{\widehat{\mathcal{H}}}{\hbar} - i\widehat{\Gamma}\right)\right] \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

$\widehat{\mathcal{L}}$ es el superoperador del sistema, el término $\widehat{\mathcal{H}}$ representa el Liouvilliano y el término $\widehat{\Gamma}$ denota el superoperador de relajación.

A.2.4. Superpropagadores para representar pulsos de rf

Análogamente a como definimos los operadores que representan un pulso en el espacio de Hilbert, definimos los superoperadores que representan pulsos de rf en el espacio de Liouville.

En forma general

$$\widehat{\widehat{P}}(\phi, \beta) = \exp\left(-i\phi\widehat{\widehat{I}}_z\right) \exp\left(-i\beta\widehat{\widehat{I}}_y\right) \exp\left(i\phi\widehat{\widehat{I}}_z\right) \quad (\text{A.10})$$

Donde ϕ es el ángulo entre el eje \mathbf{y} en la terna rotante y el eje de rotación también en esa terna. β es el ángulo de rotación del pulso. Y vamos a estar interesados en los casos particulares:

$$\widehat{\widehat{P}}_x(\beta) = \exp\left(-i\beta\widehat{\widehat{I}}_x\right) \quad (\text{A.11})$$

$$\widehat{\widehat{P}}_y(\beta) = \exp\left(-i\beta\widehat{\widehat{I}}_y\right) \quad (\text{A.12})$$

Si queremos ver, por ejemplo el efecto de un pulso $\widehat{\widehat{P}}_y(\beta)$ sobre el estado de Liouville $|\widehat{\widehat{I}}_z\rangle$

$$\begin{aligned} \widehat{\widehat{P}}_y(\beta) |\widehat{\widehat{I}}_z\rangle &= \exp\left(-i\beta\widehat{\widehat{I}}_y\right) |\widehat{\widehat{I}}_z\rangle \\ &= |\widehat{\widehat{I}}_z\rangle \cos\beta + |\widehat{\widehat{I}}_x\rangle \sin\beta \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

A.2.5. Operadores para representar secuencias de pulsos

Vamos a estar interesados muchas veces en aplicar secuencias de pulsos al sistema de forma tal de lograr algún tipo de evolución.

Veamos como trabajar con este tipo de secuencias desde el formalismo del espacio de Liouville.

Supongamos una secuencia

$$P_a - L_a - P_b - L_b - P_c - L_c$$

P_j representa las dinámicas de espines durante los pulsos y L_j la dinámica entre pulsos.

Luego la correspondiente evolución temporal de la matriz densidad puede ser formalmente representada por como:

$$\begin{aligned} |\widehat{\widehat{\rho}}(t)\rangle &= \widehat{\widehat{\mathcal{L}}} |\widehat{\widehat{\rho}}_0\rangle \\ &= \dots \widehat{\widehat{L}}_b \widehat{\widehat{P}}_b \widehat{\widehat{L}}_a \widehat{\widehat{P}}_a |\widehat{\widehat{\rho}}_0\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

El superpropagador $\widehat{\widehat{\mathcal{L}}}$ y su correspondiente propagador $\widehat{\widehat{\mathcal{L}}}$ representan la secuencia completa de pulsos, incluyendo los períodos de precesión libre. Los llamaremos respectivamente superpropagador y propagador de secuencias de pulsos.

A.2.6. Función Respuesta:

Una descripción general de la evolución temporal de un sistema de espines nos la brinda la función respuesta. Veremos una forma de llegar a una expresión para la función respuesta, también desde el formalismo de superoperadores.

Los espectrómetros estándar de resonancia magnética producen una señal proporcional al valor de expectación de los operadores de magnetización I_a , $a = x, y, z$

$$\begin{aligned}\langle I_a \rangle &= \text{Tr} [\widehat{I}_a \widehat{\rho}] \\ &= \left(\widehat{I}_a^\dagger \middle| \widehat{\rho} \right)\end{aligned}\quad (\text{A.15})$$

Una señal es generada al aplicar una secuencia de pulsos de rf, resultando una respuesta transiente, la cual se puede describir con la siguiente función de respuesta lineal:

$$G_a(t) = \frac{\langle \widehat{I}_a \rangle}{\text{Tr} [\widehat{I}_a^2]} = \frac{\text{Tr} [\widehat{I}_a \widehat{\rho}(t)]}{\text{Tr} [\widehat{I}_a^2]} = \frac{\left(\widehat{I}_a^\dagger \middle| \widehat{\rho}(t) \right)}{\left(\widehat{I}_a \middle| \widehat{I}_a \right)} \quad (\text{A.16})$$

Luego, las funciones respuesta $G_x(t)$ y $G_y(t)$ pueden ser combinadas mediante la relación

$$\widehat{I}_\pm = \widehat{I}_x \pm i\widehat{I}_y$$

Con lo cual obtenemos la función respuesta compleja

$$G(t) = \frac{\langle \widehat{I}_\pm \rangle}{\text{Tr} [\widehat{I}_z^2]} = \frac{\text{Tr} [\widehat{I}_\pm \rho(t)]}{\text{Tr} [\widehat{I}_z^2]} = \frac{\left(\widehat{I}_\mp \middle| \widehat{\rho}(t) \right)}{\left(\widehat{I}_z \middle| \widehat{I}_z \right)} \quad (\text{A.17})$$

Si estamos interesados en describir la función respuesta en el caso de resonancia magnética pulsada, utilizando la relación (A.14), obtenemos:

$$G_a(t) = \frac{\left(\widehat{I}_a \middle| \widehat{\mathcal{L}} \middle| \widehat{\rho}_0 \right)}{\left(\widehat{I}_z \middle| \widehat{I}_z \right)} = \frac{\text{Tr} [\widehat{I}_a^\dagger \widehat{\mathcal{L}} \widehat{\rho}_0]}{\text{Tr} [\widehat{I}_z^2]} \quad (\text{A.18})$$

$$G(t) = \frac{\left(\widehat{I}_a \middle| \widehat{\mathcal{L}} \middle| \widehat{\rho}_0 \right)}{\left(\widehat{I}_z \middle| \widehat{I}_z \right)} = \frac{\text{Tr} [\widehat{I}_\pm \widehat{\mathcal{L}} \widehat{\rho}_0]}{\text{Tr} [\widehat{I}_z^2]} \quad (\text{A.19})$$

Apéndice B

Publicaciones durante el período de tesis

Manifestations of the absence of spin diffusion in multipulse NMR experiments on diluted dipolar solids

María Belén Franzoni y Patricia R. Levstein

Facultad de Matemática, Astronomía y Física, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, 5000, Córdoba, Argentina

*Puzzling anomalies previously observed in multipulse NMR experiments in natural abundance ^{29}Si [A.E. Dementyev, D. Li, K. MacLean, and S.E. Barrett, Phys. Rev. B **68**, 153302 (2003)] such as long-lived spin echoes and even-odd asymmetries, are also found in polycrystalline C_{60} . Further experiments controlling the phases and tilting angles of the pulse trains, as well as analytical and numerical calculations allowed us to explain the origin of these anomalies. We prove that the observation of long magnetization tails requires two conditions: i) an rf field inhomogeneity or a highly inhomogeneous line able to produce different tilting angles in different sites of the sample and ii) the absence of spin diffusion (non-effective flip-flop interactions). The last requirement is easily satisfied in diluted dipolar solids, where the frequency differences between sites, caused by disorder or other sources, are usually at least one order of magnitude larger than the dipolar couplings. Both conditions lead to the generation of stimulated echoes in Carr-Purcell (CP) and Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) pulse trains. We show, both experimentally and theoretically, that the stimulated echoes interfere constructively or destructively with the normal (Hahn) echoes depending on the alternation or not of the π pulse phases in the CP and the CPMG sequences. Constructive interferences occur for the CP and CPMG sequences with and without phase alternation respectively, which are the cases where long magnetization tails are observed. Sequences with two, three and four π pulses after the $\pi/2$ pulse allow us to disentangle the contributions of the different echoes and show how the stimulated echoes originate the even-odd asymmetry observed in both ^{29}Si and C_{60} polycrystalline samples.*

Referencia: Physical Review B **72**, 235410 (2005)

Hole burning in polycrystalline C_{60} : An answer to the long pseudocoherent tails

M. B. Franzoni, P. R. Levstein, J. Raya y J. Hirschinger

Facultad de Matemática, Astronomía y Física, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, 5000, Córdoba, Argentina

NMR experiments in C_{60} reveal the origin of the “pseudocoherence” that leads to long tails in some Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) sequences in contrast with the decay of a standard Hahn echo. We showed in [M.B Franzoni and P.R. Levstein, Phys. Rev. B 72, 235410 (2005)] that under certain conditions these CPMG sequences become spoiled by stimulated echoes. The presence of these echoes evidences that the long tails arise on the storage of magnetization in the direction of the external magnetic field (z -polarization), involving spin-lattice relaxation times of several seconds. Hole burning experiments confirm the presence of a highly inhomogeneous line and show that the flip-flop processes are able to homogenize the line in times agreeing with those obtained through a Hahn echo sequence. As expected, the decay of the stimulated echoes is not sensitive to the quenching of the dipolar interaction through an MREV16 sequence, while the Hahn echo decay increases by a factor of 20. CPMG sequences with hard pulses and different temporal windows clearly show the relevance of the dipolar interaction in between the pulses for the generation of the long tails. In particular, the more time the flip-flop is effective (longer interpulse separation), the amplitudes of the long tails decrease and their characteristic times become shorter.

Referencia: Physical Review B **78**, 115407 (2008)

Lysophosphatidylcholine arbutin complexes form bilayer like structures

M.A. Frías^a, B. Winik^b, M.B. Franzoni^c, P.R. Levstein^c, A. Nicastro^{d,e}, A.M. Gennaro^{d,e}, S.B. Diaz^a y E.A. Disalvo^f

^aInstituto de Química Física, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, Universidad Nacional de Tucumán, San Lorenzo 456 (4000) Tucumán, Argentina

^bLaboratorio de Microscopía Electrónica, Universidad Nacional de Tucumán, LAMENOA Argentina

^cLANAIS de RMN, Facultad de Matemática, Astronomía y Física, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina

^dDepartamento de Física, Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral (UNL), Paraje El Pozo S/N (3000) Santa Fe, Argentina

^eINTEC (CONICET-UNL), Güemes 3450 (3000) Santa Fe, Argentina

^f Universidad Nacional de Buenos Aires

Arbutin is known to suppress melanin production in murine B16 melanoma cells and inhibit phospholipase action. This encourages the possibility to stabilize it in lipid aggregates for its administration in medical applications. Thus, it was of interest to demonstrate that monomyristoylphosphatidylcholine (14:0 lysoPC) and arbutin may form association complexes. This was studied by Electron Microscopy (EM), ³¹P Nuclear Magnetic Resonance (³¹P NMR), Electronic Paramagnetic Resonance (EPR) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). EM images show the formation of particles of c.a. 6 nm in diameter. For a 1:1 lysoPC arbutin molar ratio ³¹P NMR shows a spectrum with a shoulder that resembles the axially symmetric spectrum characteristic of vesicles. The addition of La³⁺ ions to the arbutin lysoPC complex allows one to distinguish two phosphorous populations. These results suggest that arbutin lysoPC forms vesicles with bilayers stabilized in an interdigitated array. FTIR spectroscopy shows that arbutin interacts with the hydrated population of the carbonyl groups and with the phosphates through the formation of hydrogen bonds. It is interpreted that hydrophobic interactions among the phenol group of arbutin and the acyl chain of lysoPC are responsible for the decrease in acyl chain mobility observed at the 5th C level by EPR. A model proposing the formation of interdigitated bilayers of arbutin-lysoPC could explain the experimental results.

Referencia: Biochimica et Biophysica CTA **1778**, 1259 (2008)

Storage of quantum coherences as phase labelled polarization using magnetic field gradient in NMR

María Belén Franzoni, Rodolfo H. Acosta y Patricia R. Levstein

Facultad de Matemática, Astronomía y Física, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, 5000, Córdoba, Argentina

Manuscripto en preparación que contendrá los resultados mostrados en el capítulo 7 de esta tesis.

Bibliografía

- [1] David P. DiVincenzo. Quantum computation. *Science*, 270:255–261, 1995.
- [2] D. G. Cory, A. F. Fahmy, and T. F. Havel. Ensemble quantum computing by nmr spectroscopy. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 94:1634, 1997.
- [3] B.E. Kane. A silicon-based nuclear spin quantum computer. *Nature*, 393:133, 1998.
- [4] S. C. Benjamin, A. Ardavan, G. A. D Briggs, D. A Britz, D. Gunlycke, J. Jefferson, M. A. G. Jones, D. F. Leigh, B. W. Lovett, A. N. Khlobystov, S. A. Lyon, J.J. L. Morton, K. Porfyarakis, M. R. Sambrook, and Alexei M Tyryshkin. Towards a fullerene-based quantum computer. *J. Phys. Cond. Matt.*, 18:S867–S883, 2006.
- [5] Wenxian Zhang, N. Konstantinidis, K. A. Al-Hassanieh, and V. V. Dobrovitski. Modelling decoherence in quantum spin systems. *J. Phys. Cond. Matt.*, 19:083202, 2007.
- [6] A. E. Dementyev, D. Li, K. MacLean, and S. E. Barrett. Anomalies in the nmr of silicon: unexpected spin echoes in a dilute dipolar solid. *Phys. Rev. B*, 68:153302, 2003.
- [7] S. Watanabe and S. Sasaki. ²⁹si nuclear-spin decoherence process directly observed by multiple spin-echoes for pure and carrier-less silicon. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 42:L1350, 2003.
- [8] T. D. Ladd, D. Maryenko, Y. Yamamoto, E. Abe, and K. M. Itoh. Coherence time of decoupled nuclear spins in silicon. *Phys. Rev. B*, 71:014401, 2005.
- [9] J. J. L. Morton, A. M. Tyryshkin, R. M. Brown, S. Shankar, B. W. Lovett, A. Ardavan, T. Schenkel, E. E. Haller, J. W. Ager, and S. A. Lyon. Solid-state quantum memory using the ³¹P nuclear spin. *Nature*, 455:1085–1088, 2008.
- [10] E. Abe, K. M. Itoh, J. Isoya, and S. Yamasaki. Electron-spin phase relaxation of phosphorus donors in nuclear-spin-enriched silicon. *Phys. Rev. B*, 70:033204, 2004.
- [11] R. de Sousa, N. Shenvi, and K. B. Whaley. Qubit coherence control in a nuclear spin bath. *Phys. Rev. B*, 72:045330, 2005.
- [12] W. H. Zurek. Pointer basis of quantum apparatus: Into what mixture does the wave packet collapse? *Phys. Rev. D*, 24:1516, 1981.
- [13] Wojciech Hubert Zurek. Decoherence, einselection, and the quantum origins of the classical. *Reviews of Modern Physics*, 75:715, 2003. Copyright (C) 2010 The American Physical Society; Please report any problems to prola@aps.org.

- [14] Wojciech Hubert Zurek. Quantum darwinism. *Nat. Phys.*, 5:181–188, 2009.
- [15] R. R. Ernst, G. Bodenhausen, and A. Wokaun. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*. Oxford Science Publications, 1988.
- [16] E. L. Hahn. Spin echoes. *Phys. Rev.*, 80:580, 1950.
- [17] M. B. Franzoni and P. R. Levstein. Manifestations of the absence of spin diffusion in multipulse NMR experiments on diluted dipolar solids. *Phys. Rev. B*, 72:235410, 2005.
- [18] M. B. Franzoni, P. R. Levstein, J. Raya, and J. Hirschinger. Hole burning in polycrystalline c60: An answer to the long pseudocoherent tails. *Phys. Rev. B*, 78:115407, 2008.
- [19] D. Li, A.E. Dementyev, Yanqun Dong, R. G. Ramos, and S. E. Barrett. Generating unexpected spin echoes in dipolar with pi pulses. *Phys. Rev. Lett.*, 98:190401, 2007.
- [20] Malcolm Levitt. *Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance*. John Wiley & Sons, 2001.
- [21] <http://www.mhl.soton.ac.uk/public/Main/index.html>.
- [22] W. K. Rhim, A. Pines, and J. S. Waugh. *Phys. Rev. Lett.*, 25:218, 1970.
- [23] Won-Kyu Rhim and Horst Kessemeier. Transverse-Magnetization recovery in the rotating frame. *Phys. Rev. B*, 3:3655, 1971.
- [24] W-K. Rhim, A. Pines, and J. S. Waugh. Time-Reversal experiments in Dipolar-Coupled spin systems. *Phys. Rev. B*, 3:684, 1971.
- [25] S. Zhang, B. H. Meier, and R. R. Ernst. *Phys. Rev. Lett.*, 69:2149, 1992.
- [26] P. R. Levstein, G. Usaj, and H. M. Pastawski. Attenuation of polarization echoes in nuclear magnetic resonance: A study of the emergence of dynamical irreversibility in many-body quantum systems. *J. Chem. Phys.*, 108:2718, 1998.
- [27] G. Usaj, H. M. Pastawski, and P. R. Levstein. Gaussian to exponential crossover in the attenuation of polarization echoes in nmr. *Mol. Phys.*, 95:1229, 1998.
- [28] H. M. Pastawski, P. R. Levstein, and G. Usaj. Quantum dynamical echoes in the spin diffusion in mesoscopic systems. *Phys. Rev. Lett.*, 75:4310, 1995.
- [29] C.P. Slichter. *Principles of magnetic resonance*. Springer-Verlag, 3rd ed edition, 1990.
- [30] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley. C60: Buckminsterfullerene. *Lett. to Nature*, 318, 1985.
- [31] W. Krätschmer, Lowell D. Lamb, K. Fostiropoulos, and Donald R. Huffman. Solid c60: a new form of carbon. *Nature*, 347:354–358, 1990.

- [32] W. Harneit. Fullerene-based electron-spin quantum computer. *Phys. Rev. A*, 65, 2002.
- [33] M. Mehring, W. Scherer, and A. Weidinger. Pseudoentanglement of spin states in the multilevel N15@C60 system. *Phys. Rev. Lett.*, 93, 2004.
- [34] E. Fukushima and S.B.W Roeder. *Experimental pulse NMR, A nuts and bolts approach*. Addison Wesley, 1981.
- [35] H. Y. Carr and E. M. Purcell. Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments. *Phys. Rev.*, 94:630, 1954.
- [36] S. Meiboom and D. Gill. Modified Spin-Echo method for measuring nuclear relaxation times. *Rev. Sci. Instrum.*, 29:688–691, 1958.
- [37] E. Mark Haacke, Robert W. Brown, Michael R. Thompson, and Ramesh Venkatesan. *Magnetic Resonance Imaging: Physical Principles and Sequence Design*. Wiley-Liss, 1st edition, 1999.
- [38] Yanqun Dong, R. G. Ramos, D. Li, and S. E. Barrett. Controlling coherence using the internal structure of hard pi pulses. *Phys. Rev. Lett.*, 100:247601, 2008.
- [39] D. Li, Yanqun Dong, R. G. Ramos, J. D. Murray, K. MacLean, A. E. Dementyev, and S. E. Barrett. Generating unexpected spin echoes in dipolar with pi pulses. *Phys. Rev. B*, 77:214306, 2008.
- [40] M. B. Franzoni. *Trabajo Especial de Licenciatura: Manifestación del Fenómeno de Localización en Experimentos de RMN en Sistemas de Espines Nucleares Diluídos*. FaMAF, 2005.
- [41] M. Mehring and V. A. Weberruß. *Object-Oriented Magnetic Resonance*. Academic Press, 2001.
- [42] P. L. Kuhns and M. S. Conradi. NMR hole-burning: A study of slow molecular rotations in glassy glycerol. *J. Chem. Phys.*, 77:1771–1778, 1982.
- [43] E. E. Sigmund and W.P. Halperin. Hole-burning diffusion measurements in high magnetic field gradients. *J. Mag. Res.*, 163:99–104, 2003.
- [44] M Todica and B Blumich. Hole-burning NMR in strongly inhomogeneous fields. *Sol. State NMR*, 32:66–70, 2007.
- [45] A. Abragam. *Principles of Nuclear Magnetism*. Oxford University Press, USA, 1983.
- [46] M. Munowitz. *Coherence and NMR*. John Wiley and Sons, 1988.
- [47] U. Haeberlen. *High Resolution Nmr in Solids*. Academic Pr, 1976.
- [48] Yu-Sze Yen and A. Pines. Multiple-quantum NMR in solids. *J. Chem. Phys.*, 78:3579–3582, 1983.
- [49] J. Baum, M. Munowitz, A. N. Garroway, and A. Pines. Multiple-quantum dynamics in solid state NMR. *J. Chem. Phys.*, 83:2015–2025, 1985.

- [50] J. Baum and A. Pines. NMR studies of clustering in solids. *J. Am. Chem. Soc.*, 108:7447–7454, 1986.
- [51] M.A. Voda, D.E. Demco, J. Perlo, R.A. Orza, and B. Blümich. Multispin moments edited by multiple-quantum NMR: application to elastomers. *J. Mag. Res.*, 172:98–109, 2005.
- [52] W-K. Rhim, D. D. Elleman, and R. W. Vaughan. Analysis of multiple pulse NMR in solids. *J. Chem. Phys.*, 59:3740–3749, 1973.
- [53] P. Mansfield, M. J. Orchard, D. C. Stalker, and K. H. B. Richards. Symmetrized multipulse Nuclear-Magnetic-Resonance experiments in solids: Measurement of the Chemical-Shift shielding tensor in some compounds. *Phys. Rev. B*, 7:90, 1973. Copyright (C) 2010 The American Physical Society; Please report any problems to pro-la@aps.org.
- [54] J. S. Waugh, L. M. Huber, and U. Haeberlen. Approach to High-Resolution nmr in solids. *Phys. Rev. Lett.*, 20:180, 1968.
- [55] D. P. Burum and W. K. Rhim. Analysis of multiple pulse nmr in solids. *J. Chem. Phys.*, 71:2, 1979.
- [56] D. G. Cory, J. B. Miller, and A. N. Garroway. Time suspension multiple-pulse sequences; applications to solid-state imaging. *J. Magn. Res.*, 90:205–213, 1990.
- [57] P. Callaghan. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*. Oxford University Press, USA, 1 edition, 1994.
- [58] D. A. Vega, M. A. Villar, E. M. Valles, C. A. Steren, and G. A. Monti. Comparison of Mean-Field theory and ^1H NMR transversal relaxation of poly(dimethylsiloxane) networks. *Macrom.*, 34:283–288, 2001.
- [59] R. H. Acosta, G. A. Monti, M. A. Villar, E. M. Vallés, and D. A. Vega. Transiently trapped entanglements in model polymer networks. *Macrom.*, 42:4674–4680, 2009.
- [60] K. Saalwachter, P. Ziegler, O. Spyckerelle, B. Haidar, A. Vidal, and Jens-Uwe Sommer. ^1H multiple-quantum nuclear magnetic resonance investigations of molecular order distributions in poly(dimethylsiloxane) networks. *J. Chem. Phys.*, 119:3468–3482, 2003.
- [61] E. Ribeiro deAzevedo, K. Saalwachter, O. Pascui, A. A. de Souza, T. J. Bonagamba, and D. Reichert. Intermediate motions as studied by solid-state separated local field NMR experiments. *J. Chem. Phys.*, 128:104505–12, 2008.
- [62] R. H. Acosta and G. A. Monti. *Comunicación privada*.
- [63] K. Saalwächter, B. Herrero, and M. A. López-Manchado. Chemical Shift-Related artifacts in NMR determinations of proton residual dipolar couplings in elastomers. *Macrom.*, 38:4040–4042, 2005.
- [64] N Lukzen and A Savelov. Analytical derivation of multiple spin echo amplitudes with arbitrary refocusing angle. *J. Magn. Reson.*, 185:71–76, 2007.

- [65] N Lukzen, M Petrova, I Koptuyug, A Savelov, and R Sagdeev. The generating functions formalism for the analysis of spin response to the periodic trains of RF pulses. echo sequences with arbitrary refocusing angles and resonance offsets. *J. Magn. Reson.*, 196:164–169, 2009.
- [66] M Hurlimann. Diffusion and relaxation effects in general stray field NMR experiments. *J. Magn. Reson.*, 148:367–378, 2001.
- [67] Y.-Q Song. Categories of coherence pathways for the CPMG sequence. *J. Magn. Reson.*, 157:82–91, 2002.
- [68] G. Goelman and M.G. Prammer. The CPMG pulse sequence in strong magnetic field gradients with applications to Oil-Well logging. *J. Magn. Reson., Series A*, 113:11–18, 1995.
- [69] M. D. Hurlimann and D. D. Griffin. Spin dynamics of Carr Purcell Meiboom Gill like sequences in grossly inhomogeneous B0 and B1 fields and application to NMR well logging. *J. Magn. Reson.*, 143:120–135, 2000.
- [70] D. W. Pfitsch, A. F. McDowell, and Mark S. Conradi. What are the conditions for exponential Time-Cubed echo decays? *J. Magn. Reson.*, 139:364–370, 1999.
- [71] H.M. Pastawski, G.U., and P.R. Levstein. Quantum interference phenomena in the local polarization dynamics of mesoscopic systems: an NMR observation. *Chem. Phys. Lett.*, 261, 1996.
- [72] Z Madi. Time-resolved observation of spin waves in a linear chain of nuclear spins. *Chem. Phys. Lett.*, 268:300–305, 1997.
- [73] Zhang and Cory. First direct measurement of the spin diffusion in a homogeneous solid. *Phys. Rev. Lett.*, 80:2718, 1998.
- [74] Wurong Zhang and D. G. Cory. Pulsed gradient NMR probes for solid state studies. *J. of Magn. Reson.*, 132:144–149, 1998.
- [75] M. B. Franzoni, R. H. Acosta, and P. R. Levstein. Storage of quantum coherences as phase labelled polarization using magnetic field gradient in NMR. *Manuscripto en preparación*.
- [76] H. G. Krojanski and D. Suter. Reduced decoherence in large quantum registers. *Phys. Rev. Lett.*, 97:150503, 2006.
- [77] H. G. Krojanski and D. Suter. Scaling of decoherence in wide NMR quantum registers. *Phys. Rev. Lett.*, 93:090501, 2004.
- [78] C. M. Sánchez, P. R. Levstein, R. H. Acosta, and A. K. Chattah. NMR loschmidt echoes as quantifiers of decoherence in interacting spin systems. *Phys. Rev. A*, 80:012328, 2009.
- [79] E. Rufeil-Fiori, C. M. Sánchez, F. Y. Oliva, H. M. Pastawski, and P. R. Levstein. Effective one-body dynamics in multiple-quantum NMR experiments. *Phys. Rev. A*, 79:032324, 2009.

- [80] R. M. Brown, A. Ardavan, and J.J.L. Morton. *Comunicación privada*.