

**Ecos mesoscópicos y ecos de polarización en RMN: un estudio
sobre la dinámica de excitaciones de espín en sistemas
interactuantes.**

por

Gonzalo Usaj

Presentado ante la Facultad de Matemática, Astronomía y Física como parte de los
requerimientos para acceder al Grado de

Doctor en Física

Universidad Nacional de Córdoba

Agosto de 1999

Lic. Gonzalo Usaj

Autor

Dr. Horacio M. Pastawski

Director

A Lucila y Santiago

Resumen

En esta tesis se estudia la dinámica de una excitación *local* de la polarización en sistemas de espines con interacción dipolar en el régimen de alta temperatura. Para ello se utiliza la técnica de la Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

Aunque la dinámica dipolar es usualmente considerada como difusiva, ésta puede ser revertida cuando, por medios externos, se cambia el signo del Hamiltoniano efectivo del sistema. Esto pone de mani esto la naturaleza *cuántica* de la misma. Esta inversión del signo del Hamiltoniano dipolar origina un eco en la polarización local al que se lo denomina *eco de polarización* (EP). La amplitud del EP (M_{EP}) se atenúa en función del tiempo t_R transcurrido hasta que la dinámica es invertida. Esto brinda la posibilidad *única* de estudiar como surge la irreversibilidad en la dinámica cuántica de sistemas de muchos cuerpos.

En la primera parte de la tesis se estudia la dinámica hacia ‘adelante’ (sin inversión) de la polarización local en diferentes cristales moleculares. Se muestra, teórica y experimentalmente, que en determinados sistemas es posible observar efectos de interferencia. Estos efectos son una manifestación más de la naturaleza cuántica de la dinámica y del carácter mesoscópico del sistema de espines estudiado.

Posteriormente se analiza la atenuación de los EP en función de t_R ($M_{EP}(t_R)$). Se estudian diferentes cristales moleculares y se encuentran formas funcionales distintas para el decaimiento de los EP: exponencial o Gaussiana. En este último caso, la atenuación puede ser progresivamente disminuida cambiando la escala de tiempo de la dinámica dipolar. Esto se realiza mediante una secuencia de pulsos diseñada con ese propósito. Este cambio de la atenuación pone de mani esto que la irreversibilidad de la dinámica esta *controlada* por la propia dinámica dipolar. Se atribuye este comportamiento a la inestabilidad de la dinámica de muchos cuerpos ante la presencia de pequeñas perturbaciones.

Finalmente, se establece la conexión entre la atenuación de los ecos de polarización y la teoría del caos cuántico en sistemas interactuantes: $M_{EP}(t_R)$ es una medida de la sensibilidad de la dinámica ante pequeñas perturbaciones. Por otra parte se argumenta que $S_L = -j \ln M_{EP}(t_R)$ es una medida del crecimiento de entropía del sistema. Se discuten las implicaciones de las diferentes leyes de decaimiento de $M_{EP}(t_R)$ que se observan.

Agradecimientos

Esta tesis marca el final de un ciclo muy importante de mi vida. Es el fruto de varios años de trabajo y de esfuerzos, los cuales hubieran resultado infranqueables sin el constante apoyo y comprensión de mi esposa Lucila. Por eso, mi primer agradecimiento es para ella, quién no sólo me dio las fuerzas necesarias para seguir adelante, sino también la razón más poderosa para hacerlo y que se llama Santiago.

Durante estos años muchas personas contribuyeron a la realización de esta tesis y a las cuales hoy quisiera agradecer

- ² a mi director Dr. Horacio. M. Pastawski, con quien fue un gusto trabajar y compartir todos estos años, por transmitirme sus experiencias y su entusiasmo por la física, por brindarse a pleno para transmitirme todo su conocimiento y por contribuir a mi formación como físico.
- ² a mi co-directora Dra. Patricia R. Levstein, con quien siempre es grato trabajar, por su siempre buena predisposición y por transmitirme sus conocimientos
- ² a la gente del Lanais, Dres. A. Bussandri, H. Azurmendi, M. Zuriaga, G Monti, C. Steren, M. Ramia, C. Martin y C. Arnulphi, a los Lic. M. Pincelli, N. Veglio y F. Cucchietti y al Ing. F. Zuriaga, por generar una ambiente grato de trabajo y estar siempre dispuestos a dar una mano.
- ² a mis padres y hermanos por su constante apoyo.

Contenidos

1	Introducción	5
1.1	Antecedentes	5
1.2	Dinámica de excitaciones en sistemas mesoscópicos	7
1.3	Inversión de dinámica: el <i>demonio</i> de Loschmidt	8
1.4	Organización de la tesis	10
2	La RMN y la dinámica de espines.	13
2.1	Principios básicos de la RMN	13
2.1.1	Espines en presencia de un campo magnético externo	14
2.1.2	Efecto de los campos de rf.	15
	Ecuación de movimiento	15
	La transformación al sistema rotante	15
	Los <i>pulsos</i> de rf.	16
2.1.3	Detección de la señal de RMN	16
2.2	Conceptos avanzados	17
2.2.1	La matriz densidad.	17
	Otra vez el sistema rotante...	18
	... y el pulso de rf.	18
2.2.2	El eco de Hahn (o de espín)	19
2.2.3	El Hamiltoniano dipolar	20
2.2.4	Eco Mágico: invirtiendo el signo de la interacción dipolar	22
2.3	La dinámica de la polarización <i>local</i>	25
2.3.1	Transferencia de polarización (CP): la condición de Hartmann-Hahn	26
2.3.2	¿Cómo se mide la dinámica una excitación <i>local</i> de la polarización?	29
2.3.3	El eco de polarización (EP)	31
2.4	Comentarios	33
3	Ecos dinámicos cuánticos: un fenómeno mesoscópico	35
3.1	¿Porqué estudiar la dinámica de espines?	35
3.2	Soluciones numéricas en sistemas modelo	36
3.2.1	¿Qué es lo que debemos calcular?	37
3.2.2	La dinámica XY ($\otimes = 0$)	38
	El eco mesoscópico	39
3.2.3	La dinámica dipolar ($\otimes = 1$)	42

Eco mesoscópico	42
No ergodicidad	43
El efecto del ^{13}C	46
3.3 Resultados experimentales	47
3.3.1 Los sistemas físicos: el ferroceno, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$, y el cimantreno, $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$	47
3.3.2 Determinación de los parámetros de la secuencia de ZME	49
Determinación del tiempo t_d	50
Determinación de la frecuencia de irradiación en ^1H	54
3.3.3 La dinámica de la polarización local	55
3.4 Comentarios	57
3.5 Resultados originales	59
4 Un experimento de doble rendija temporal	61
4.1 Antecedentes	61
4.2 Interferencia entre las amplitudes de probabilidad de los caminos de la polarización	63
4.2.1 Las OAF: un experimento de ‘doble rendija’ temporal	63
Ilustrando la física: un modelo simple	63
Completando la descripción de las OAF	67
4.2.2 ¿Cómo cancelar las OAF?	71
4.3 Resultados experimentales y numéricos	71
4.3.1 Resultados experimentales	71
4.3.2 Resultados numéricos	76
4.4 Interferencias debidas al acoplamiento ^{13}C - ^1H	77
4.5 Comentarios	79
4.6 Resultados originales	80
5 La atenuación de los ecos de polarización	81
5.1 El eco de polarización (EP)	81
5.1.1 ¿Porqué estudiar la atenuación de los ecos de polarización?	82
5.1.2 Un primer acercamiento	83
5.2 Dos decaimientos diferentes: exponencial y Gaussiano	84
5.2.1 Resultados experimentales	84
5.2.2 Soluciones numéricas	87
5.3 Una primera aproximación al problema	89
5.3.1 Los ingredientes físicos en un modelo clásico	90
Definición del modelo	90
Sistemas controlados por la dinámica	91

Sistemas con decaimiento exponencial	94
5.4 Comentarios	95
5.5 Resultados originales	95
6 Del decaimiento Gaussiano al exponencial: el rol de la dinámica dipolar	97
6.1 Hipótesis sobre la atenuación de los EP	97
6.2 La secuencia REPE	101
6.3 Paso de la atenuación Gaussiana a la exponencial	104
6.3.1 Resultados experimentales	104
Ferroceno	104
Cobaltoceno	108
6.3.2 Nuevamente las soluciones numéricas	111
Errores en los pulsos de rf.	116
6.4 Dependencia de la atenuación con la amplitud del campo de rf.	118
6.4.1 Resultados experimentales	118
6.4.2 Discusión	121
6.5 Comentarios	122
6.6 Resultados originales	123
7 Caos cuántico y decoherencia	125
7.1 Caos Cuántico	125
7.1.1 Introducción	125
7.1.2 Una definición dinámica	126
7.1.3 Conexión entre los EP y el caos cuántico en sistemas interactuantes	127
7.2 Decoherencia	128
7.2.1 Introducción	128
7.2.2 ¿Cómo afecta la decoherencia al EP?	129
7.2.3 La ineficiencia del <i>demonio</i> de Loschmidt, $S_L = -\sum_j \ln M_{EP}$	130
7.3 Comentarios	132
7.4 Resultados originales	132
8 Conclusiones	133
A Programas de cálculo	137
A.1 Cálculo del Hamiltoniano	137
A.1.1 Hamiltoniano.for	137
A.2 Diagonalización	141

A.2.1	Diagonaliza.for	142
A.3	Cálculo de la dinámica	143
A.3.1	Dinamica.for	143
A.4	Cálculo de la dinámica durante la secuencia de ZME.	145
A.4.1	EvolucionZME.for	145
A.5	Cálculo de $M_{EP}(t_R)$	149
A.5.1	Atenuacion.for	149
B	Programas de pulsos	153
B.1	Nomenclatura	153
B.2	La secuencia de ZME	153
B.2.1	Hamrever.pc	153
B.3	La secuencia REPE	154
B.3.1	Hamseq.pc	154
B.3.2	Hamseq3.pc	156
B.3.3	Hamseq1.pc	157
	Bibliografía	159

Capítulo 1

Introducción

Con esta tesis se pretende contribuir al entendimiento de la dinámica de excitaciones en sistemas cuánticos de muchos cuerpos *interactuantes*¹ en el régimen de alta temperatura. Aunque esta dinámica suele aproximarse por un comportamiento ‘difusivo’ *irreversible*, su origen cuántico deja abierta la posibilidad para que la misma manifieste distintos efectos de interferencia así como su naturaleza *reversible*.

Si bien muchos de los conceptos que desarrollaré a lo largo de la tesis se aplican a sistemas de muchos cuerpos genéricos, el trabajo se encuentra focalizado en el estudio de la evolución temporal de excitaciones *locales* en sistemas de espines nucleares. Esto permite aprovechar la gran versatilidad de la Resonancia Magnética Nuclear (RMN) para detectar y *controlar* la dinámica de espines. La disponibilidad de esta herramienta experimental me permitió mantener un enfoque teórico-experimental a lo largo de toda la tesis.

El trabajo puede dividirse en dos etapas. En primer lugar se estudia la dinámica de espines debida a la interacción dipolar y se analiza la presencia de distintos fenómenos de interferencia *temporal* directamente ligados a la naturaleza ondulatoria de las leyes que describen el movimiento. En segundo lugar se estudia la reversibilidad de dicha dinámica cuando se cambia de signo del Hamiltoniano efectivo del sistema. Este último punto fue transformándose gradualmente en la motivación central del trabajo, por lo que comenzaré introduciendo los motivos por los cuales el estudio del surgimiento de la irreversibilidad constituye un tópico central en la Física moderna.

1. Antecedentes

La irreversibilidad manifiesta de los procesos que ocurren en la naturaleza ha intrigado a la humanidad desde hace mucho tiempo. La Física en particular no ha sido ajena a ello, y a lo largo de la historia se han ido gestando diferentes ideas y conceptos con el fin de entender como surge dicho comportamiento. A principios del siglo pasado, y en base a resultados esencialmente empíricos, se desarrolló la Termodinámica con el fin de describir el comportamiento macroscópico de la materia. La idea de irreversibilidad fue entonces plasmada en el Segundo Principio de la Termodinámica. Este principio establece que todos los sistemas físicos evolucionan hacia un estado de máxima entropía. Esto constituyó un gran paso en el intento por racionalizar la existencia de una ‘*flecha del tiempo*’ en la naturaleza. La Termodinámica ha tenido desde entonces un gran éxito y se ha convertido en uno de los pilares de la Física. Por supuesto, por tratarse de un principio, no se pretendía justificarlo en términos microscópicos (¡en esa época ni siquiera estaba demostrada la existencia del átomo!). Sin embargo, la búsqueda de ideas más simples que explicaran este fenómeno llevó a que, a fines del siglo pasado, surgieran los conceptos estadísticos que permitieron construir la Termodinámica a partir de una descripción microscópica de la materia.

¹De ahora en más simplemente sistemas de muchos cuerpos.

El primer gran paso fue dado por Ludwig Boltzmann, quien introdujo por primera vez el concepto de probabilidad en las leyes de la física², junto con la hipótesis de caos molecular. Su gran mérito fue dar los argumentos necesarios para entender cómo surge la irreversibilidad a partir de las leyes *reversibles*, y en ese entonces clásicas, de la física molecular. Boltzmann dio forma a estas ideas de una manera precisa y elegante a través de su famosa ecuación cinética y del Teorema *H* [Bol96]. El punto clave de sus trabajos fue la hipótesis de caos molecular o “Stosszahlansatz”, donde se asume que las partículas pierden su memoria (correlación) luego de cada colisión. De esta manera el concepto de *caos* hizo su primera aparición como una herramienta para describir el comportamiento de sistemas complejos. Una discusión interesante de estas ideas es presentada por J. L. Lebowitz en [Leb93, HPMZ94]. Sin embargo, y a pesar de la originalidad de las ideas de Boltzmann (¡o quizás debido a ella!), han surgido a lo largo de la historia grandes controversias expresadas muchas veces en forma de paradojas. Quizás las dos más famosas corresponden a las objeciones hechas por sus contemporáneos Loschmidt [Los76] y Zermelo [Zer96]. Una de ellas, la paradoja de la reversibilidad de Loschmidt, será un tema central en esta tesis.

Desde entonces han pasado más de 100 años y la Física ha experimentado un gran avance, principalmente debido al desarrollo de nuevas y revolucionarias teorías tales como la Mecánica Cuántica y la Teoría de la Relatividad. Estas teorías incorporan conceptos que han cambiado nuestra visión de la naturaleza en forma radical y que, en muchos casos, desafían nuestra propia intuición. Este avance ha permitido que la Física moderna sea capaz de describir y predecir distintos fenómenos físicos con una gran precisión. Sin embargo, el origen de la irreversibilidad continúa siendo tema de arduo debate en la comunidad científica [HPMZ94]. En gran medida esto se debe, precisamente, a que es la Mecánica Cuántica y no la Física Clásica la teoría correcta para describir el comportamiento microscópico de la materia.

Si bien en el marco de la Física Clásica persisten las discusiones acerca de la irreversibilidad, es generalmente aceptado que la misma puede explicarse en base a las nociones de caos (*mixing*) y *coarse graining* (precisión neta). Como su nombre lo indica, el significado intuitivo de la irreversibilidad es que existen dinámicas que no pueden ser revertidas³. Esto significa que ciertas evoluciones dinámicas pueden ser *preparadas* fácilmente mientras que es extremadamente difícil preparar la evolución en sentido contrario. Así, por ejemplo, es sencillo preparar agua entintada colocando un gota de tinta en un vaso con agua, pero es ‘imposible’ preparar un vaso con agua entintada de manera que al cabo de cierto tiempo se forme una gota de tinta en su seno. La dificultad radica en el hecho que el estado que debemos preparar para dar lugar a la formación de la gota de tinta contiene correlaciones tan detalladas que no pueden ser reconstruidas con suficiente precisión (*coarse graining*). Esta es una manifestación del concepto clásico de caos. Desde este punto de vista, la irreversibilidad surge por la imposibilidad de controlar con infinita precisión el estado del sistema. La falta de precisión en la reconstrucción de las correlaciones no es sólo un problema relacionado con la precisión neta de los instrumentos sino también con la incerteza natural que origina el ambiente (grados de libertad no controlados). Este último juega un rol importante puesto que en la práctica es *imposible* aislar perfectamente un sistema de su entorno.

En el ámbito de la Mecánica Cuántica, por el contrario, la descripción de los procesos irreversibles aparece como una tarea más compleja. En particular, la manera de visualizar el problema que hemos presentado, la cual involucra la sensibilidad de la dinámica a las condiciones iniciales, no puede utilizarse en el contexto de esta teoría. Esto se debe a que la evolución cuántica, por ser unitaria, preserva la ‘distancia’ entre dos estados

²En este sentido Boltzmann fue un adelantado a su época ya que la interpretación probabilística de la Mecánica Cuántica no tuvo lugar sino 50 años después.

³Este es el significado que tendrá la palabra irreversibilidad a lo largo de toda la tesis

iniciales cualesquiera. Sin embargo, esta no es la única forma de entender el problema. El énfasis que se ha puesto en la dificultad para preparar ciertos estados del sistema, se debe a que usualmente no es posible *controlar* la dinámica misma del sistema. Pero ¿qué sucedería si este no fuera el caso? Consideremos por el momento que fuéramos capaces de revertir la dinámica del sistema mediante el control de ciertos parámetros dinámicos. En ese caso, podríamos preparar al sistema en un estado inicial de no-equilibrio, permitir que el sistema evolucione durante un tiempo t_R y luego revertir la dinámica para que el sistema evolucione nuevamente hacia el estado de no-equilibrio inicial. La irreversibilidad debería entonces manifestarse a través de la imposibilidad de recuperar el estado inicial. En tal caso, deberíamos atribuir ese comportamiento a la imposibilidad de *controlar* los parámetros dinámicos del sistema con su suficiente precisión. Veremos más adelante que tal inversión de la dinámica puede realizarse en sistemas de espines nucleares con interacción dipolar. Estos sistemas responden a las ecuaciones de la Mecánica Cuántica, por lo que brindan una oportunidad única para estudiar cómo surge la irreversibilidad en dicha teoría.

Si lo que se desea es estudiar la reversibilidad de una dinámica, el primer paso es caracterizarla en su evolución hacia ‘adelante’. En este sentido, una de las características más sobresalientes de la dinámica cuántica es la presencia de fenómenos de interferencia (espaciales o temporales). Estas interferencias dan lugar a novedosas propiedades que no pueden ser explicadas en un contexto clásico. Esto ha cobrado especial vigencia en las últimas décadas gracias a que el gran desarrollo tecnológico ha permitido la realización de experimentos que eran inconcebibles hace tan sólo 30 años. En particular, el desarrollo de la física de los nano-dispositivos, los cuales tienen grandes aplicaciones tecnológicas, ha hecho que el estudio de la coherencia cuántica sea vuelva un problema crucial. Uno de los aspectos más relevantes de estos dispositivos es que no sólo permiten estudiar la existencia de fenómenos coherentes, sino también la pérdida de los mismos. En este sentido, un concepto que ha ganado gran relevancia en los últimos años es el de *decoherencia* [Zur81, Zur82, JZ85, Zur91]. Ésta es el proceso de pérdida de coherencia (de fase) del sistema causada por su interacción con los grados de libertad, externos o internos, que no pueden ser controlados por el observador (i.e. la interacción con el ambiente). Lo interesante de este enfoque es que enfatiza el rol del ambiente⁴.

En el contexto de las ideas semiclassicals, decoherencia no significa irreversibilidad. Ésta simplemente permite recuperar las leyes clásicas [Zur91] que posteriormente pueden utilizarse para describir un comportamiento irreversible. En este sentido, ha sido reconocida recientemente [ZP94, ZP95, PB97] la importancia de la decoherencia en el *caos cuántico* [CCSG87, Izr90, Haa92], un tema de gran interés ya que, como hemos mencionado, el concepto de caos es muy útil para entender el origen de la irreversibilidad. Sin embargo, cuando lo que se estudia es la posibilidad de que la inversión de una dinámica cuántica permita recuperar un estado microscópico, decoherencia es sinónimo de irreversibilidad. Esto se debe a que la pérdida de coherencia hace que las interferencias constructivas y destructivas que se generaron durante la dinámica hacia adelante, no puedan ser reconstruidas. Por lo tanto, el estudio de la reversibilidad de la dinámica cuántica *es* también el estudio de la decoherencia.

2. Dinámica de excitaciones en sistemas mesoscópicos

Como ya mencionamos, una de las principales características de la Mecánica Cuántica es que es una teoría ondulatoria y, por lo tanto, la dinámica de los sistemas cuánticos es susceptible de presentar efectos de interferencias. La presencia de este fenómeno a tenido notables consecuencias en casi todas las ramas de la Física

⁴En Mecánica Cuántica, el rol del ambiente aparece como más inevitable debido a que la propia evolución unitaria establece rápidamente correlaciones (*entanglement*) entre las variables del sistema y las del ambiente.

siendo quizás la Física del estado sólido una de las más relevantes debido a su gran impacto tecnológico. Esto a tenido un gran impacto en el área del transporte electrónico, particularmente en los llamados *sistemas mesoscópicos*. En estos sistemas, la longitud de coherencia, ie. la longitud en la cual la función de onda del electrón mantiene la memoria de su fase, es la mayor escala del sistema. Esto da lugar a que dichos sistemas presenten variados fenómenos cuánticos como, por ejemplo, el efecto Aharonov-Bohm [AAS81], el fenómeno de localización débil, etc. Algunos de estos fenómenos no responden linealmente a la aplicación de perturbaciones externas o a cambios en el tamaño del sistema, generando un gran impacto en el desarrollo de dispositivos electrónicos. Claramente, la ecuación de Boltzmann ya no es más la adecuada para su descripción y ésta debe realizarse por medio de la ecuación de Schrödinger expresada en el formalismo adecuado.

Hasta ahora, los fenómenos de interferencia habían estado siempre asociados a variables espaciales, los cuales se manifiestan en las propiedades de transporte estacionarias [WW92]. Sin embargo, en los últimos años ha nacido el interés por el estudio de los fenómenos de *interferencia temporal*. Dicho estudio presenta una mayor complejidad tanto para su descripción teórica como para su verificación experimental. Desde el punto de vista teórico, el problema comenzó a tener interés muy recientemente a partir de la predicción de oscilaciones temporales en la corriente de una caja cuántica realizada por Wingreen *et al* [WJM93] y de la existencia de ecos en la difusión de carga realizada por Prigodin *et al.* [PAEI94]. Estas predicciones son difíciles de verificar experimentalmente ya que involucran tiempos característicos muy cortos (picosegundos). En vista de ello, existe un obvio interés en el desarrollo de experimentos alternativos que permitan profundizar nuestro entendimiento de la dinámica en sistemas de muchos cuerpos.

Una nueva posibilidad surgió en 1992 cuando S. Zhang, B. Meier y R.R Ernst (ZME) [ZME92, ZME93] mostraron que era posible crear una excitación *local* de la magnetización en un sistema de espines nucleares y posteriormente detectar su evolución temporal. Es decir, fueron capaces de crear y detectar un estado de *polarización local* (PL). Para ello, se valieron de los poderosos métodos de la RMN. La técnica desarrollada por ellos fue muy novedosa ya que permitió medir, por primera vez, el proceso de “difusión” de espines en forma directa. La idea esencial de la misma es la de utilizar un núcleo de baja abundancia como “espín espía” o *sonda local* para excitar y luego detectar la magnetización del sistema de interés. Eligiendo convenientemente el sistema, esta técnica permite obtener información relevante para la física de los sistemas mesoscópicos. Así, por ejemplo, si consideramos un cristal molecular, cuyas moléculas se encuentran relativamente aisladas dentro de la escala de tiempo del experimento, entonces es posible considerar que el conjunto de espines que conforman la molécula constituye un sistema mesoscópico mientras que al resto del cristal se lo considera como un baño térmico. La gran ventaja de esta técnica frente a las usualmente utilizadas en el estudio de los sistemas mesoscópicos electrónicos, reside no solo en que los tiempos característicos pasan a ser del orden de los microsegundos sino que la misma es extremadamente versátil, aplicable a temperatura ambiente y no requiere de técnicas especiales para la preparación de la muestra. Por estas y otras características la RMN han tenido recientemente un gran impacto en el área de la computación cuántica [DiV95, CFH97, GC97].

La primera parte de la tesis está enfocada precisamente en la dinámica de la polarización local y en la presencia o ausencia de fenómenos de interferencia temporal.

3. Inversión de dinámica: el *demonio* de Loschmidt

En 1872, Boltzmann pronunció una conferencia en la que afirmó que la entropía de los sistemas aislados aumenta irreversiblemente a medida que transcurre el tiempo. Al escuchar esta afirmación, Loschmidt [Los76]

expresó su desacuerdo, argumentando que las leyes que gobiernan el movimiento de todas las partículas son simétricas respecto del tiempo. En consecuencia, todo sistema que haya evolucionado del orden (baja entropía) al caos (alta entropía) podría recuperar de nuevo su orden original invirtiendo, simplemente, el momento de cada partícula. En respuesta a este argumento, Boltzmann señaló a Loschmidt y dijo: “*es usted el que invierte los momentos*”. En esa simple frase Boltzmann resume muy bien su concepción de la irreversibilidad: la dinámica de los sistemas macroscópicos es tan compleja que la existencia de correlaciones entre las partículas no se manifiesta de forma ‘natural’ y para todo lo práctico pueden ser despreciadas. Esto resulta, por ejemplo, en que la posibilidad de observar que dos gases que acaban de mezclarse se separen espontáneamente sea *nula* (en el sentido que la probabilidad de que dicho proceso ocurra es inimaginablemente chica). Sólo cuando el observador invierte la dirección de las velocidades de *todas* las partículas al *mismo* tiempo, dichas correlaciones pueden ser ‘desenredadas’ y puestas en evidencia. Sin embargo, aún en ese caso, tal inversión debe ser extremadamente precisa, puesto que el más mínimo error conduciría al fracaso de la refocalización (en este punto el carácter caótico del sistema juega un papel fundamental) [Leb93]. Esta discusión académica de fines del siglo pasado permaneció en el dominio de los experimentos pensados por más de un siglo debido a la tremenda complejidad que involucra la inversión de las velocidades de cada una de las partículas. No obstante, existe hoy en día la posibilidad de realizar dicho experimento, no con las partículas de un gas pero sí con los espines nucleares de un sólido cristalino.

Es útil para la discusión que sigue, introducir el concepto del *demonio de Loschmidt*, el cual es capaz de invertir la dinámica del sistema y, por lo tanto, deshacer una evolución que aparecía como irreversible. Para realizar esta inversión el demonio de Loschmidt no necesita conocer las variables dinámicas del sistema (como la posición y la velocidad de cada una de las partículas) sino que es capaz de cambiar el signo del Hamiltoniano del sistema. Dado que el estado del sistema evoluciona de acuerdo con la ecuación de Schrödinger, tal inversión de signo es equivalente a una inversión temporal

$$j^a(t) i_{i_H} = e^{iHt} j^a i = j^a(i-t) i_{i_H} \quad (1.1)$$

De este modo, cuando se invierte el signo de H , el sistema evoluciona *hacia atrás* en el tiempo recuperando el estado inicial.

Para poder realizar un experimento de estas características debemos buscar sistemas en los que sea posible controlar el signo del Hamiltoniano. El primer gran paso en este sentido fue debido a E. Hahn [Hah50], quien encontró que el decaimiento libre de la magnetización transversal (FID) en sistemas de espines *no interactuantes* podía ser invertido mediante la aplicación de un campo de rf adecuado. Su efecto puede ser considerado como un cambio de signo del Hamiltoniano de interacción del espín con el campo magnético externo. Al eco que se observa se lo denominó *eco de espín*. Esto demostró que comportamientos aparentemente irreversibles como el decaimiento de la FID, poseen un orden oculto que puede ser puesto en evidencia cuando se realiza el experimento adecuado. No obstante, debido a la presencia de interacciones dipolares entre los espines, estos ecos se atenúan. Esto nos dice que hemos cometido errores en la inversión del Hamiltoniano (no invertimos la interacción entre los espines) que hacen que la refocalización no sea perfecta. El siguiente paso fue dado por Rhim *et. al* [RK71, RPW70, RPW71], quienes lograron la inversión de la interacción dipolar. Los ecos que se observan en este caso en la evolución de la polarización *total* se denominan *ecos mágicos*. Éstos se observan aún para tiempos en los que se consideraba válida la hipótesis de temperatura de espín (un concepto termodinámico aplicable a una dinámica disipativa). Es importante señalar la diferencia conceptual entre ambos ecos: en el primero, se invierte la dinámica de un conjunto de espines *no interactuantes* donde las eventuales interacciones entre espines limitan la posibilidad de recobrar el estado inicial en el segundo, se

invierte una dinámica de espines *interactuantes*. Esto ilustra lo elusivo del concepto de irreversibilidad: lo que *a priori* aparecía como algo irreversible en el eco de Hahn, eran simplemente interacciones que no sabíamos cómo controlar y que el eco mágico puede revertir.

Finalmente, el avance más reciente se debe a ZME, quienes aplicaron estas mismas ideas en su experimento, de manera de invertir la evolución de la polarización *local*. Así, la excitación local inicial evoluciona ('difunde') durante un tiempo t_R con un Hamiltoniano H y luego continúa con otro, $H^0 = \frac{1}{2}[2]H$: Al tiempo $t = t_R + \frac{1}{2}t_R$ se observa un máximo de polarización que se denomina *eco de polarización* (EP). Si bien este eco es conceptualmente muy parecido al eco mágico, el carácter local de la dinámica que se está observando hace posible analizar la reversibilidad a un nivel microscópico, puesto que la polarización debe regresar al mismo *núcleo*. En este experimento también existen interacciones residuales (no controladas) que impiden que la refocalización sea completa. De este modo, los ecos de polarización se atenúan en función del tiempo t_R . ¿Qué podemos aprender de esta atenuación? Es interesante notar que debido a que lo que estamos queriendo recobrar es el estado cuántico inicial, esta irreversibilidad de la dinámica nos permite estudiar la decoherencia de la misma.

La segunda parte de la tesis está dedicada a este tema.

4. Organización de la tesis

La presentación de estos temas está organizada de la siguiente manera:

Capítulo 1: Este capítulo, donde presentamos los antecedentes epistemológicos.

Capítulo 2: En la primera parte se presenta una breve introducción a los conceptos básicos de la RMN para aquellos lectores ajenos a esta técnica. Posteriormente se introducen algunas herramientas más avanzadas de la RMN necesarias para el entendimiento de las secuencias de pulsos utilizadas. La presentación de los temas está ordenada de forma que muestra la evolución histórica de las ideas hasta llegar a la secuencia desarrollada por ZME, la cual se describe en detalle. En este capítulo se introducen por primera vez conceptos muy importantes como el eco de Hahn, el eco mágico y el eco de polarización.

Capítulo 3: Este capítulo consta esencialmente de 3 partes. En la primera se discute la existencia de efectos de tamaño *nito* en la dinámica de espines nucleares en moléculas. Se analizan distintos tipos de interacciones y se presentan los resultados numéricos que llevaron a la predicción de un eco en la polarización local como resultado de la reflexión de la excitación en el 'contorno' del sistema. En la segunda parte se presentan los sistemas físicos estudiados y se discuten diversos aspectos sobre la determinación de los parámetros de la secuencia de ZME. Finalmente, se presentan los resultados experimentales que muestran la presencia del eco mesoscópico en cristales moleculares.

Capítulo 4: En este capítulo se explica el origen de las oscilaciones de alta frecuencia (OAF) que se observan experimentalmente sobre los EP. Éste se encuentra en la no-idealidad de la sonda local (núcleo de ^{13}C) utilizada para realizar la excitación local. Este efecto de interferencia es análogo al efecto Bohm-Aharonov o el experimento de doble rendija sólo que aquí la interferencia se produce en la escala temporal. Se presentan resultados experimentales, numéricos y analíticos. Finalmente se explica la existencia de otro tipo de oscilaciones.

Capítulo 5: Como hemos anticipado, los EP se atenúan en función del tiempo t_R . En este capítulo se presenta el comportamiento de dicha atenuación para tres muestras policristalinas. En cada una de ellas se encuentra un comportamiento diferente. Se discuten estos resultados en función de resultados numéricos. Se formula una

hipótesis sobre el origen de la atenuación y se propone un modelo sencillo para ilustrar la física.

Capítulo 6: Se estudia el rol de la dinámica dipolar en la determinación del tipo de decaimiento. Se propone que el origen de la atenuación es la inestabilidad intrínseca de la dinámica de muchos cuerpos frente a la presencia de pequeñas perturbaciones en los parámetros de la dinámica. Se presentan resultados experimentales obtenidos mediante una secuencia de pulsos que fue desarrollada con el fin de disminuir la escala de tiempo de la interacción dipolar. Se muestra que en ciertos sistemas la escala de tiempo de la atenuación está controlada por la dinámica dipolar. Se estudia la dependencia del tiempo característico de la atenuación de los ecos en función de la magnitud de las interacciones no invertidas.

Capítulo 7: Se discuten las posibles consecuencias de los resultados obtenidos en la teoría del caos cuántico y de la decoherencia en sistemas de muchos cuerpos. Se establece la conexión entre la atenuación de los EP y el crecimiento de la entropía.

Capítulo 8: Conclusiones.

Apéndice A: Programas de cálculo utilizados.

Apéndice B: Programas de pulsos.

Apéndice C: Se desarrollan algunas ecuaciones utilizadas en el capítulo 3.

El desarrollo de los temas sigue un orden cronológico, lo permite apreciar mejor el desarrollo de las ideas.

Capítulo 2

La RMN y la dinámica de espines.

Este capítulo tiene un doble objetivo. El primero es el de introducir las herramientas de la Resonancia Magnética Nuclear (RMN) requeridas para comprender el resto de la tesis. En este sentido, las primeras dos secciones (especialmente la primera) están dedicadas a aquellos lectores no expertos en el área de la RMN. Se ha hecho un especial esfuerzo en presentar una visión autoconsistente de la RMN de manera de brindar los elementos necesarios y suficientes para comprender *cómo* y *qué* se está midiendo.

El segundo objetivo es el de introducir la secuencia de pulsos que permite *crear y detectar* una excitación *local* de espín [ZME92, ZME93], así como el concepto de *eco de polarización*. Para una mejor comprensión de esta secuencia, se explican previamente el eco de *Hahn*⁵ [Hah50], el eco mágico [RPW70, RPW70, RK71] y la transferencia de polarización (CP) [HH62, MKBE74]. En particular, las ideas utilizadas en la descripción de dichos ecos ayudan a comprender al eco de polarización con mayor claridad. Por otro lado, la presentación de estos conceptos en su orden cronológico permitirá apreciar la evolución de los mismos y los enriquecerá. Se discute el profundo significado físico de cada uno de los ecos.

1. Principios básicos de la RMN

La RMN [Sli92, EBW87] es un fenómeno que se encuentra en aquellos sistemas, simples o compuestos, que poseen átomos cuyos núcleos tienen un momento angular de espín (y un momento magnético asociados a él). Como su nombre lo indica, la RMN esta basada en la existencia de una frecuencia *natural* en el sistema que puede ser sintonizada. Como veremos más adelante, 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 a los espines nucleares en sí mismos, sino utilizarlos como sonda local para analizar distintas propiedades de la materia que los rodea. Los sistemas de espines nucleares poseen propiedades únicas que hacen de esta técnica una gran herramienta [Ern92] para el estudio de la materia condensada:

- ² Los núcleos atómicos que sirven como sensores están extremadamente bien localizados y permiten obtener información sobre procesos físicos que ocurren en su entorno próximo. De esta manera es posible estudiar distintas moléculas con un gran detalle
- ² Es una técnica no invasiva, en el sentido que permite estudiar el comportamiento de un sistema físico sin

⁵Usualmente denominado eco de espín.

perturbarlo. Esto se debe a la pequeñez de las interacciones de los espines nucleares.

- ² Se puede obtener información de la estructura de las moléculas a partir de las interacciones entre núcleos: la interacción dipolar provee información acerca de la distancia entre núcleos, mientras que el acoplamiento escalar permite determinar los ángulos diedros.

1.1 Espines en presencia de un campo magnético externo

Para entender el origen del fenómeno de la RMN consideremos inicialmente un sistema de N espines idénticos no interactuantes⁶. Dado que los espines son independientes, es suficiente con analizar el comportamiento de uno.

En presencia de un campo magnético externo B_0 , un núcleo adquiere una energía de interacción caracterizada por el Hamiltoniano

$$H_Z = \gamma \hbar I_z B_0 ; \quad (2.1)$$

donde γ es el operador momento magnético del núcleo en cuestión. Esta energía de interacción se la denomina energía Zeeman y al Hamiltoniano (2.1), Hamiltoniano Zeeman. El momento magnético γ es proporcional al momento angular de espín, $\gamma = \frac{e\hbar}{2m_p} g$. A la constante g se la denomina factor giromagnético y es una característica particular de cada núcleo. De la Mecánica Cuántica elemental, sabemos que el operador de espín I está caracterizado por los autovalores de I^2 , que son de la forma $I(I+1)$ donde I es un entero o semi-entero y los de cualquiera de sus componente, por ejemplo I_z , que son iguales a m donde $m = I, I-1, \dots, -I$. De esta forma, el Hamiltoniano (2.1), que puede escribirse como⁷

$$H_Z = \gamma \hbar B_0 I_z ; \quad (2.2)$$

tiene los siguientes autovalores

$$E_m = \gamma \hbar B_0 m \quad m = I, I-1, \dots, -I ; \quad (2.3)$$

Siempre que se obtiene un espectro de energías discreto uno espera ser capaz de detectar su presencia mediante alguna forma de absorción espectral. Lo que se requiere es tener una interacción capaz de producir transiciones entre dichos niveles. Para satisfacer la conservación de la energía dicha interacción debe ser dependiente del tiempo con una frecuencia angular ω tal que $\hbar\omega = \Delta E$, donde ΔE es la diferencia de energía entre los niveles que transicionan. Para producir esta transición, en RMN se utilizan campos magnéticos alternos aplicados perpendicularmente⁸ al campo externo B_0 . Si consideramos un campo magnético alterno de frecuencia angular ω y amplitud B_1 aplicado en la dirección \mathbf{b} , debemos incluir en el Hamiltoniano total un termino de la forma

$$H_{rf} = \gamma \hbar B_1 I_x \cos \omega t ; \quad (2.4)$$

Esta interacción produce transiciones entre estados cuyo número cuántico m difiere en uno. Es decir que podemos esperar inducir una transición siempre y cuando

$$\hbar\omega = \Delta E = \gamma \hbar B_0 = \hbar\omega_0 ; \quad (2.5)$$

La frecuencia $\omega_0 = \gamma B_0$ se denomina frecuencia de Larmor. Para campos magnéticos de algunos Teslas, esta

⁶Abusando quizás del lenguaje, usaré en general el término espín para referirme tanto al núcleo como a su momento angular.

⁷En todo el trabajo, salvo aclaración explícita, el eje \mathbf{b} se referirá a la dirección del campo externo B_0

⁸Una componente paralela al campo B_0 no produce transiciones debido a que la interacción en ese caso sería proporcional a I^2 .

frecuencia se encuentra en el rango de los MHz (radio frecuencia).

Consideremos nuevamente al conjunto de 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 posea una magnetización neta⁹ en la dirección del campo magnético externo. La aplicación de campos de rf. durante un cierto lapso de tiempo produce transiciones que modifican la población de equilibrio. La forma en la que el sistema recupera el estado de equilibrio termodinámico es precisamente lo que brinda información del sistema.

1.2 Efecto de los campos de rf.

1.2.1 Ecuación de movimiento

Hasta ahora hemos mencionado que la aplicación de un campo de rf. permite sacar al sistema de espines del equilibrio si éste es excitado con la frecuencia adecuada y que esto posibilita la detección de una respuesta del sistema. Para poder visualizar el efecto de los campos de rf., así como la manera en que se detecta la señal de RMN, es conveniente analizar la ecuación de movimiento de un momento magnético clásico $\mathbf{1}_c$ bajo la acción de un campo magnético externo dependiente o no del tiempo. Desde el punto de vista cuántico, esta 'visualización' del problema da la respuesta correcta para el caso espín $I = \frac{1}{2}$. Esto se debe a que el valor de expectación del operador momento magnético, $\hbar \mathbf{1}_i$, satisface la ecuación de movimiento clásica¹⁰.

Consideremos que junto con el campo estático $\mathbf{B}_0 = B_0 \mathbf{k}$ aplicamos un campo alterno de frecuencia ω en la dirección \mathbf{b} . Este campo alterno puede pensarse como compuesto de dos campos rotantes en direcciones opuestas. Por razones que serán evidentes más adelante, basta con considerar solo una de las componentes. La ecuación de movimiento para $\mathbf{1}_c$ en el *sistema de laboratorio* está dada por

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{1}_c}{dt} &= \omega \mathbf{1}_c \times \mathbf{B}(t) \\ &= \omega \mathbf{1}_c \times [B_1 \cos \omega t \mathbf{i} + B_1 \sin \omega t \mathbf{j} + B_0 \mathbf{k}] : \end{aligned} \quad (2.6)$$

1.2.2 La transformación al sistema rotante

La dependencia temporal del campo magnético rotante puede ser eliminada haciendo un cambio de sistema de coordenadas. Si escribimos (2.6) en un sistema de coordenadas al que denominaremos *sistema o terna rotante*¹¹ que rota alrededor del eje \mathbf{b} y en el que \mathbf{B}_1 permanece estático, tenemos

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{1}_c}{dt} &= \omega \mathbf{1}_c \times [(\omega B_0 \mathbf{j} + \omega) \mathbf{k} + B_1 \mathbf{i}] \\ &= \omega \mathbf{1}_c \times \mathbf{B}_{ef} : \end{aligned} \quad (2.7)$$

donde \mathbf{B}_{ef} es el campo magnético *efectivo* que experimenta $\mathbf{1}_c$ en dicho sistema.

Para comprender el significado de la ecuación (2.7) consideremos en primer lugar el caso en el que $B_1 = 0$ y $\omega = \omega_0$. En este caso tenemos $\frac{d\mathbf{1}_c}{dt} = 0$ y el momento magnético permanece constante en el sistema rotante. Esto implica que en el sistema laboratorio $\mathbf{1}_c$ *precesa*, describiendo un cono, alrededor del campo

⁹Esta magnetización es muy pequeña (aun para temperaturas bajas) debido a la pequeñez de las interacciones, $\sim 10^{-1} \text{ J} \approx 5 \text{ mK}$

¹⁰Esto sale de utilizar las relaciones de conmutación $[I_x, I_y] = i\hbar I_z$ junto con la ecuación $\frac{d}{dt} \hbar \mathbf{1}_i = \mathbf{j} \frac{1}{\hbar} \hbar [H, \mathbf{1}_i]$ (Teorema de Ehrenfest)

¹¹La diferencia entre el sistema de laboratorio y el sistema rotante será de gran importancia para el entendimiento de los experimentos que siguen

estático B_0 con una frecuencia $\omega_0 = \gamma B_0$, que es la frecuencia *natural* del sistema mencionada anteriormente. En el caso en que $B_1 \neq 0$ es sencillo ver que, en el sistema rotante, \mathbf{M} precesará en torno de B_{ef} con una frecuencia $\omega_{\text{ef}} = \sqrt{(\omega_0 - \omega)^2 + (\gamma B_1)^2}$.

1.2.3 Los pulsos de rf.

En la condición de resonancia, $\omega = \omega_0$, el campo efectivo es simplemente B_1 . Por lo tanto, si inicialmente \mathbf{M} se encontraba paralelo al campo estático, éste comenzará a precesar en el plano yz . Si el campo de rf. se aplica durante un tiempo t_p , entonces \mathbf{M} habrá descrito en ese lapso de tiempo un ángulo $\mu_p = \gamma B_1 t_p = \omega_1 t_p$ con respecto al eje \mathbf{b} . Se dice entonces que se ha aplicado un *pulso* de rf. (o simplemente un pulso) de μ_p radianes. Notemos que una vez finalizada la aplicación del pulso de rf., \mathbf{M} precesará en torno del eje \mathbf{b} manteniendo el ángulo μ_p constante. La forma usual para denotar un pulso es (μ_p) , donde μ se refiere a dirección en la que se aplica campo de rf. y se la denomina fase del pulso (0^\pm , 90^\pm , 180^\pm y 270^\pm para X , Y , $-X$ y $-Y$ respectivamente)

El análisis que hemos realizado para un único espín, se aplica de igual manera a la magnetización total del sistema (en el caso de espines no interactuantes) si ponemos $\mathbf{M} = \sum_k \mathbf{M}_k$ donde \mathbf{M}_k es el momento magnético del k -ésimo espín. De esta manera, eligiendo la intensidad, fase y duración de los pulsos se puede poner a la magnetización total del sistema en una dirección arbitraria. Sin embargo, es importante recordar que lo que se esta ‘manipulando’ es a cada uno de los espines.

La aplicación de una serie de pulsos de rf. con valores determinados de B_1 , μ_p y del tiempo de separación entre ellos, es lo que se denomina secuencia de pulsos.

1.3 Detección de la señal de RMN

En el caso particular en que aplicamos un pulso de $\frac{\pi}{2}$, la magnetización, inicialmente en equilibrio $M_{\text{eq}} = M_0 \mathbf{k}$, es ‘volteada’ al plano xy donde precesa en torno del eje \mathbf{b} (se crea así una magnetización transversal, $M_{\perp} = M_0 (\mathbf{i} \sin \mu + \mathbf{j} \cos \mu)$). Esta precesión produce un flujo magnético alterno en la bobina que rodea a la muestra, generando una fem que puede ser detectada. Esta señal, a la que se la denomina señal inducida por decaimiento libre (FID), decae con el tiempo por ser un estado de no-equilibrio. Al hacer una Transformada de Fourier (FT) de la misma, observamos un espectro de frecuencia centrado en ω_0 cuyo ancho está relacionado con el tiempo de relajación de la FID. Si en la muestra que está siendo analizada hubieran núcleos iguales con distintos entornos, ya sea porque forman parte de enlaces químicos diferentes u ocupan posiciones no equivalentes de una molécula o porque pertenecen a moléculas diferentes, etc., esto se manifestaría en una diferencia en el valor del campo estático local y consecuentemente en una diferencia en las frecuencias de precesión. Esto da lugar a que el espectro muestre varias *líneas* de resonancia, una para cada núcleo distinto.

La relajación de la magnetización al estado de equilibrio involucra esencialmente dos tipos de procesos físicos diferentes. El primero, denominado proceso de relajación espín-espín, o en forma más general relajación transversal, está caracterizado por un tiempo de relajación T_2 y corresponde al decaimiento de la magnetización transversal M_{\perp} (FID). Este decaimiento es causado principalmente por la interacción dipolar (la cual discutiremos en detalle más adelante) y por eventuales inhomogeneidades del campo estático. El segundo tipo se denomina proceso de relajación espín-red y está caracterizado por un tiempo de relajación T_1 (en sólidos $T_1 \ll T_2$). Éste corresponde al restablecimiento de la magnetización longitudinal de equilibrio M_{eq} y se produce por el intercambio de energía entre el sistema de espines y los grados de libertad de la red (movimientos

térmicos en general: traslacionales, rotacionales y vibracionales). El estudio de estos tiempos ha sido la manera tradicional de extraer información del sistema y caracterizar los distintos mecanismos microscópicos que originan la relajación. No obstante, el desarrollo de secuencias de pulsos más elaboradas junto con el gran desarrollo tecnológico ha hecho de la RMN pulsada una herramienta aún más poderosa, permitiendo el análisis detallado del rol de las distintas interacciones entre espines.

En términos generales, el Hamiltoniano de espín puede escribirse como

$$H = H_Z + H_{rf} + H_{CS} + H_Q + H_d + H_J ; \quad (2.8)$$

donde

H_Z es el acoplamiento Zeeman con B_0 .

H_{rf} es el acoplamiento con el campo de rf.

H_{CS} describe el apantallamiento electrónico de los núcleos (corrimiento químico).

H_Q da cuenta del acoplamiento entre los espines nucleares con momentos cuadrupolares ($I > \frac{1}{2}$) y los gradientes de campo eléctrico.

H_d es la interacción dipolar entre espines.

H_J describe la interacción indirecta entre núcleos a través de los enlaces electrónicos.

Es importante resaltar que los cuatro primeros términos representan interacciones de un espín (*un cuerpo*) mientras que los dos últimos son interacciones entre espines (*muchos cuerpos*).

Si bien una descripción completa de la RMN requiere un tratamiento cuántico riguroso (como se verá en la sección siguiente) la ‘visión’ semiclassical presentada permite ganar cierta ‘intuición’ que es muy útil para visualizar secuencias de pulsos más complicadas.

2. Conceptos avanzados

2.1 La matriz densidad

Si bien algunos argumentos semiclassical permiten racionalizar ciertos aspectos de la RMN, una descripción rigurosa de la misma requiere del formalismo de la Mecánica Cuántica. Una formulación particularmente útil y adecuada para la descripción de secuencias de pulsos, es el de la matriz densidad. Un tratamiento detallado puede encontrarse en [Blu81].

Si un dado sistema físico está caracterizado por la función de onda $|\tilde{A}(t)\rangle$, se define la matriz densidad del sistema como $\rho = |\tilde{A}(t)\rangle\langle\tilde{A}(t)|$. A partir de la ecuación de Schrödinger es inmediato obtener la siguiente ecuación para la matriz densidad

$$\frac{d\rho}{dt} = -i [\rho, H] ; \quad (2.9)$$

la cual se denomina ecuación de von Neumann. En el caso en que H no depende explícitamente del tiempo, la solución de (2.9) es $\rho(t) = \exp(-iHt)\rho(0)\exp(iHt)$.

Una vez que se conoce $\rho(t)$, es posible calcular la evolución de cualquier propiedad del sistema. El valor de expectación de un observable arbitrario está dado por $\langle A \rangle(t) = \text{Tr}(A\rho(t))$, donde $\text{Tr}(\rho)$ denota la traza o

suma diagonal. La matriz densidad cobra un mayor significado cuando es necesario trabajar con *ensambles*. En ese sentido, el caso anterior representa un ensamble puro en el que todos los miembros del ensamble se encuentran en el mismo estado. La situación es diferente para un ensamble en un estado mezcla o estadístico. Aquí sólo podemos indicar la probabilidad p_k de que un elemento del ensamble se encuentre inicialmente en uno de los varios posibles estados $|j\tilde{A}_k\rangle$, con lo cual $\rho(t) = \sum_k p_k |j\tilde{A}_k\rangle\langle j\tilde{A}_k|$. Es un ejercicio elemental de Mecánica Cuántica verificar que la ecuación (2.9) se aplica también en este caso y que $\rho(t) = \sum_k p_k |j\tilde{A}_k(t)\rangle\langle j\tilde{A}_k(t)|$. En ciertas situaciones la matriz densidad puede ser especificada de una manera sencilla en términos de algún operador conocido. Cuando esto es así, podemos trabajar directamente en términos de operadores sin hacer referencia a las funciones de onda. Por ejemplo, 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. Esto puede expresarse escribiendo

$$\rho_{eq} = \frac{1}{Z} e^{-H/k_B T} \tag{2.10}$$

En el caso de espines en presencia de un campo magnético estático, podemos calcular la magnetización de equilibrio de la siguiente manera $\langle M_z \rangle = \text{Tr}(\rho_{eq} M_z) = \frac{\hbar \gamma^2 \hbar^2}{4k_B T} (I + 1) B_0$, donde se ha utilizado la aproximación de alta temperatura $\rho_{eq} \approx (1 - \hbar \omega_0 / k_B T) \rho(1)$, $\hbar \omega_0 \ll k_B T$ ¹².

2.1.1 Otra vez el sistema rotante...

Consideremos nuevamente la transformación al sistema rotante pero ahora en términos de la matriz densidad. Tomemos en cuenta la presencia de un campo de rf. aplicado en la dirección \mathbf{b} e incluyamos además la interacción dipolar entre espines. En el sistema laboratorio, el Hamiltoniano del sistema de espines es

$$H = \hbar \omega_0 [B_0 I^z + B_1 (I^x \cos(\omega_1 t) + I^y \sin(\omega_1 t))] + H_d \tag{2.11}$$

$$= \hbar \omega_0 [B_0 I^z + B_1 R^y I^x R] + H_d ;$$

donde $R = \exp(i\omega_1 t I^z)$ y $I^{\alpha \otimes} = \sum_k I_k^{\alpha \otimes}$, $\alpha = x, y, z$ (la suma es sobre todos los espines). El operador R representa una rotación en torno del eje \mathbf{b} en un ángulo $\hat{A} = \omega_1 t$. Si definimos $\rho_R = R \rho R^\dagger$, la cual representa a la matriz densidad en el sistema rotante, entonces tenemos que

$$\frac{d\rho_R}{dt} = i [\omega_1 I^z, \rho_R] - i R [H; \rho] R^\dagger$$

$$= i [(\omega_1 - \omega_0) I^z + \omega_1 B_1 I^x, \rho_R] - i \frac{\hbar}{2} R H_d R^\dagger ; \rho_R$$

$$= i \frac{\hbar}{2} [H_{eff}, \rho_R] ; \tag{2.12}$$

Es decir que en el sistema rotante la matriz densidad evoluciona con el Hamiltoniano efectivo $H_{eff} = (\omega_1 - \omega_0) I^z + \omega_1 B_1 I^x + R H_d R^\dagger$. Por razones que se discutirán más adelante, es posible ignorar los términos de H_d que no son invariantes ante rotaciones en torno del eje \mathbf{b} . Por lo tanto, $H_{eff} = (\omega_1 - \omega_0) I^z + \omega_1 B_1 I^x + H_d^0$, donde el supraíndice indica la ausencia de tales términos. De esta forma, con una transformación de coordenadas, hemos eliminado la dependencia temporal del Hamiltoniano proveniente del campo de rf.

2.1.2 ... y el pulso de rf.

En resonancia, $\omega_1 = \omega_0$, y para valores de B_1 suficientemente altos, $\omega_1 B_1 \hat{A} \approx H_d^0$ donde \hat{A} es el valor

¹²Esta aproximación es excelente para todos los casos prácticos cuando se trabaja con espines nucleares

típico de un elemento no nulo de H_d^0 , podemos considerar $H_{\text{eff}} = \gamma \hbar B_1 I^x$ durante el corto tiempo, t_p , de aplicación del campo de rf.¹³ La solución de (2.12) es trivial en este caso y la matriz densidad en el instante posterior a la aplicación del pulso esta dada por

$$\rho_R(t_p) = \exp(i \mu_p I^x) \rho(0) \exp(-i \mu_p I^x) ; \quad (2.13)$$

donde $\mu_p = \gamma \hbar B_1 t_p = \beta \hbar \mu_p$ y hemos usado que $\rho_R(0) = \rho(0)$. Es evidente, que el efecto de un pulso de rf. es el de *rotar* a la matriz densidad un ángulo μ_p en torno de la dirección del campo de rf. Para el caso en el que el sistema se encontrara inicialmente en equilibrio térmico (2.10) y en la aprox. de alta temperatura,

$$\begin{aligned} \rho_R(t_p) &= \exp(i \frac{\mu_p}{2} I^x) \rho_{\text{eq}} \exp(-i \frac{\mu_p}{2} I^x) \\ &= \exp(i \frac{\mu_p}{2} I^x) \frac{1}{\text{Tr}(\rho)} \left(1 + \frac{\beta \hbar \mu_0}{k_B T} I^z \right) \exp(-i \frac{\mu_p}{2} I^x) \\ &= \frac{1}{\text{Tr}(\rho)} \left(1 + \frac{\beta \hbar \mu_0}{k_B T} I^y \right) ; \end{aligned} \quad (2.14)$$

El primer término, correspondiente a la matriz identidad, no puede ser modificado por ninguna dinámica y por lo tanto nunca producirá señal. En razón de ello, de ahora en más omitiremos dicho término y escribiremos $\rho_R(t_p) = \exp(i \frac{\mu_p}{2} I^x)$ (el prefactor $1/\text{Tr}(\rho) = 1/(1 + \beta \hbar \mu_0/k_B T)$ siempre puede agregarse al final). De esta forma, el efecto de un pulso de $\frac{\mu_p}{2} I^x$ se 'lee' directamente,

$$\rho_R(0) = \exp(i \frac{\mu_p}{2} I^x) \rho_R(t_p) \exp(-i \frac{\mu_p}{2} I^x) ; \quad (2.15)$$

Así, la aplicación del pulso tiene una clara interpretación como una transformación vectorial que coincide con la visión semiclásica del momento μ_p .

2.2 El eco de Hahn (o de espín)

Uno de los descubrimientos de mayor impacto en el área de la RMN fueron los ecos de espín por parte de E. Hahn en 1950 [Hah50, BH84]. Este concepto tuvo una gran importancia para los trabajos posteriores. Será de gran utilidad el analizarlo en detalle en los términos de la matriz densidad. Consideremos para ello un sistema de espines en presencia de un campo magnético estático que, a diferencia de la situación ideal considerada hasta ahora, es inhomogéneo a lo largo de la muestra. Esto implica que la frecuencia de resonancia será distinta a lo largo muestra. En ese caso el Hamiltoniano, en el sistema rotante, estará dado por

$$H = H_{\text{inh}} + H_d^0 ; \quad (2.16)$$

donde $H_{\text{inh}} = \sum_j \hbar \omega_j I_j^z$ y $\omega_j = \gamma \hbar B_0 + \omega_j$ es el corrimiento local de la frecuencia de resonancia. Este desfase provoca un decaimiento de la FID que, en muchos casos, enmascara el decaimiento causado por H_d^0 que es el de verdadero interés. La secuencia del eco de espín, que involucra un pulso de $(\pi/2)$, seguido de uno de (π) , $+\pi$ [CP54, MG58], puede escribirse como

$$\rho_R(t_1; t_2) = U(t_2) Y_{\pi/4} U(t_1) X_{\pi/2} \rho_{\text{eq}} X_{\pi/2} Y_{\pi/4} U^y(t_1) Y_{\pi/4} U^y(t_2) ; \quad (2.17)$$

¹³A lo largo de este trabajo, siempre consideraremos al campo de rf. suficientemente grande como para ignorar cualquier otra interacción durante la aplicación de dicho pulso.

donde hemos tomado $\phi = 0^\circ$,

$$X_{\frac{1}{2}} = \exp\left(-i\frac{1}{2}I_x\right); Y_{\frac{1}{2}} = \exp\left(-i\frac{1}{2}I_y\right) \quad (2.18)$$

representan los pulsos y

$$U(t) = \exp\left(-i\frac{1}{2}Ht\right) \quad (2.19)$$

la evolución libre. Aquí, t_1 es la separación entre pulsos y t_2 el tiempo de adquisición de la FID. Si tenemos en cuenta que

$$\begin{aligned} Y_{\frac{1}{2}}U(t_1)Y_{\frac{1}{2}}^y &= \exp\left(-i\frac{1}{2}Y_{\frac{1}{2}}HY_{\frac{1}{2}}^y t_1\right) \\ &= \exp\left(-i\frac{1}{2}(H_{inh} + H_d^0) t_1\right) = \mathcal{G}(t_1) \end{aligned} \quad (2.20)$$

y que

$$Y_{\frac{1}{2}}X_{\frac{1}{2}}\frac{1}{2}e_q X_{\frac{1}{2}}^y Y_{\frac{1}{2}}^y = X_{\frac{1}{2}}\frac{1}{2}e_q X_{\frac{1}{2}}^y; \quad (2.21)$$

podemos reescribir (2.17) como

$$\frac{1}{2}R(t_1; t_2) = U(t_2) \mathcal{G}(t_1) X_{\frac{1}{2}}\frac{1}{2}e_q X_{\frac{1}{2}}^y \mathcal{G}^y(t_1) U^y(t_2); \quad (2.22)$$

De esta forma, hemos logrado poner en evidencia el efecto del segundo pulso: *cambiar el signo* de la parte del Hamiltoniano correspondiente a la inhomogeneidad del campo, $H_{inh} \rightarrow -H_{inh}$. Esto da lugar a que en $t_2 = t_1$ se forme eco en la FID. La presencia de H_d^0 causa la atenuación de los ecos y es lo que precisamente se desea medir.

En líquidos, donde $H_d^0 = 0$ debido al rápido movimiento de las moléculas, los ecos de espín se atenúan por la existencia de difusión molecular. En este caso, debido al movimiento de los núcleos, el corrimiento en frecuencia que experimenta cada espín no es constante y el desfase de los espines no se cancela exactamente. Justamente por ello, esta secuencia permite medir coeficientes de difusión [CP54, MG58]¹⁴.

Este experimento constituye un gran paso para el entendimiento de la irreversibilidad. Éste muestra que lo que aparentemente era irreversible, el decaimiento de la FID debido a la inhomogeneidad del campo estático, era causado por una dinámica *reversible*. Es decir que existía un orden oculto (en este caso las fases de los espines) que no éramos capaces de advertir en una escala macroscópica. Sin embargo, una vez que conocemos el origen microscópico de dicho decaimiento podemos, en principio, revertirlo. Es importante destacar que desde el punto de vista de los ecos de espín la interacción dipolar es *irreversible*: La pregunta que debemos hacernos es: ¿existirá alguna forma de revertirla?, ¿es posible controlar una interacción de muchos cuerpos?

2.3 El Hamiltoniano dipolar

La interacción dipolar juega un papel central en la RMN de sólidos ya que es la interacción más relevante en la mayoría de los casos. Desde nuestro punto de vista, es necesario introducirla en detalle para entender la dinámica de espines causada por ella e intentar responder la pregunta que hemos planteado en la sección anterior.

El Hamiltoniano de interacción dipolar entre dos espines, cuyos momentos angulares son I_1 e I_2 respectiva-

¹⁴En realidad se utiliza una variante de esta secuencia debida a Carr y Purcell y a Meirboon y Gil.

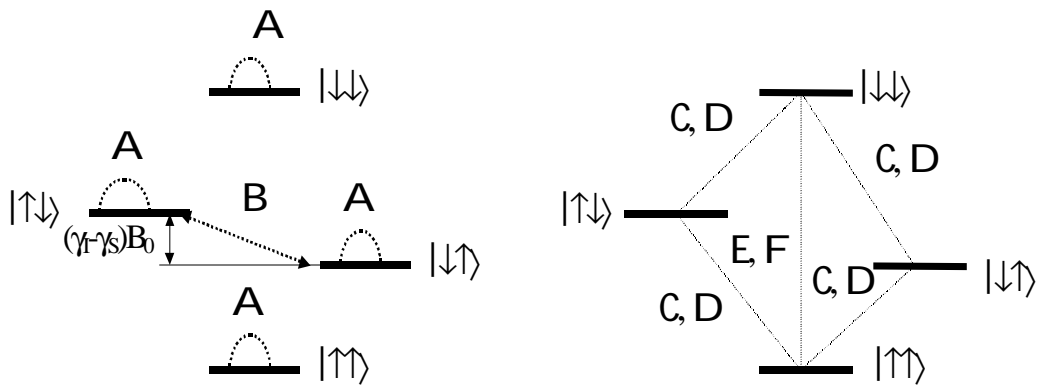


Figura 2.1: Esquema de las transiciones entre los niveles Zeeman originadas por el Hamiltoniano dipolar (2.24).

mente, es¹⁵

$$H_{II} = \frac{1}{4} \mu_0 \mu_S^{-2} \frac{\mu}{r_{12}^3} \left[\frac{3(I_1 \cdot r_{12})(I_2 \cdot r_{12})}{r_{12}^5} \right] \quad (2.23)$$

donde r_{12} es el vector posición que une a los dos núcleos. Si escribimos este Hamiltoniano en componentes y expresamos las componentes x e y en términos de los operadores de ascenso y descenso, I^+ e I^- , tenemos que

$$H_{II} = \frac{1}{4} \mu_0 \mu_S^{-2} \frac{\mu}{r_{12}^3} (A + B + C + D + E + F) \quad (2.24)$$

donde

$$\begin{aligned} A &= I_1^z I_2^z (1 + 3 \cos^2 \mu) & B &= i \frac{1}{4} (I_1^+ I_2^- + I_1^- I_2^+) (1 + 3 \cos^2 \mu) \\ C &= i \frac{3}{2} (I_1^+ I_2^z + I_1^z I_2^+) \sin \mu \cos \mu e^{iA} & D &= i \frac{3}{2} (I_1^- I_2^z + I_1^z I_2^-) \sin \mu \cos \mu e^{iA} \\ E &= i \frac{3}{4} I_1^+ I_2^+ \sin^2 \mu e^{i2A} & F &= i \frac{3}{4} I_1^- I_2^- \sin^2 \mu e^{i2A} \end{aligned} \quad (2.25)$$

y r , μ , A son las coordenadas esféricas del vector r_{12} (tomando a uno de los núcleos como centro): Para distancias interatómicas típicas del orden de 2 \AA , el campo local producido por un dipolo sobre su vecino ($\mu_0 \mu_S^{-2} r^{-3}$) es del orden de 1 Gauss mientras que el Hamiltoniano Zeeman, $H_Z = \mu_0 \mu_S^{-1} B_0 I_1^z + \mu_0 \mu_S^{-2} B_0 I_2^z$ corresponde a una interacción con un campo del orden de los 10^4 Gauss. Por lo tanto, debemos considerar a H_d como una perturbación respecto de la interacción Zeeman. Si analizamos los distintos términos (2.25) que conforman el Hamiltoniano dipolar, vemos que B, C, D, E y F son no diagonales y por lo tanto, producen transiciones entre los autoestados de H_Z . En la figura 2.1 se muestran dichas transiciones. La corrección debida a los términos C, D, E y F (denominados *no-seculares*) puede despreciarse ya que

$$\frac{h \nu_{kj} V_{jn}}{E_{0n} - E_{0k}} \ll \frac{B_{loc}}{B_0} \ll 10^{-4} \quad (2.26)$$

donde V representa a cualquiera de los términos mencionados y E_{0n} (E_{0k}) al autovalor n-ésimo (k-ésimo) de H_Z . Un cuidado especial debe tenerse con el término B ya que si los espines son iguales ($\mu_1 = \mu_2$), los niveles

¹⁵El factor $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ corresponde al sistema de unidades SI y debe ser omitido si se utilizan las unidades CGS.

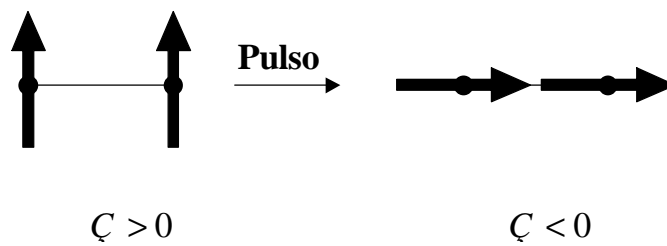


Figura 2.2: Esquema sencillo para entender el origen del cambio de signo del Hamiltoniano dipolar.

mezclados por que dicho término se vuelven degenerados. En ese 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 *ip-op* pues produce el intercambio del estado de polarización de los dos espines acoplados ($|j\uparrow i\downarrow\rangle, |j\downarrow i\uparrow\rangle$).

Con estas consideraciones, obtenemos el siguiente Hamiltoniano dipolar truncado respecto del campo Zeeman $B_0 = B_0 k$,

$$H_{II}^0 = \sum_{j>k} d_{jk} \left(2I_j^z I_k^z + \frac{1}{2} (I_j^+ I_k^- + I_j^- I_k^+) \right) \quad (2.27)$$

$$d_{jk} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_j \gamma_k \hbar^2}{r_{jk}^3} \frac{1}{2} \left(3 \cos^2 \mu_{jk} - 1 \right) \quad (2.28)$$

para el caso de N espines idénticos (interacción homonuclear), donde μ_{jk} es el ángulo entre el campo Zeeman y el vector que une a los espines, r_{jk} . Para el caso de 2 espines distintos (interacción heteronuclear)

$$H_{IS}^0 = 2b_{IS} I^z S^z \quad (2.29)$$

$$b_{IS} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar^2}{r_{IS}^3} \frac{1}{2} \left(3 \cos^2 \mu_{IS} - 1 \right) \quad (2.30)$$

Este último caso se aplica a cualquier par de núcleos diferentes, ya que la diferencia entre μ_{0I} y μ_{0S} siempre es mucho mayor que el término de acople (B). Otra manera utilizada para referirse a este truncamiento es decir que se retienen todos los términos que conmutan con H_Z (ya que $[H_Z; H_{II}^0] = [H_Z; H_{IS}^0] = 0$). Evidentemente, H_{II}^0 e H_{IS}^0 son invariantes ante rotaciones en torno al eje \mathbf{b} , como habíamos mencionado. En general nos referiremos a H_{II}^0 (H_{IS}^0) simplemente como el Hamiltoniano dipolar homonuclear (heteronuclear) y lo denotaremos H_{II} (H_{IS})¹⁶ ya que este truncamiento es una excelente aproximación para todos los casos de este trabajo. También es usual referirse a estos términos como la parte secular del Hamiltoniano dipolar.

2.4 Eco Mágico: invirtiendo el signo de la interacción dipolar

Hasta ahora, hemos visto que una forma de entender cómo se forma el eco de espín es ver al segundo pulso como un cambio súbito del signo del Hamiltoniano. De esta forma, la posterior evolución del sistema refocaliza la magnetización a su valor justo después del primer pulso. También hemos mencionado que la presencia de la interacción dipolar hace que dichos ecos se atenúen en un tiempo característico T_2 . Debido a la complejidad de un sistema de muchos dipolos acoplados, era usual considerar que el sistema de espines alcanzaba un estado de equilibrio interno luego de un tiempo T_2 . Este estado de cuasi-equilibrio se describe por medio

¹⁶En algunos casos, cuando sea necesario distinguir el eje \mathbf{b} respecto del cual se hace el truncamiento, usaremos la notación $H_{II}^{(b)}$ ($H_{IS}^{(b)}$).

de una temperatura de espín T_S ¹⁷. Sin embargo, Rhim *et al.* [RPW70, RPW70, RK71] mostraron que se puede refocalizar el desfase producido por el acoplamiento dipolar aun después de que la FID ha decaído completamente y así recuperar la magnetización inicial. Este experimento puso de mani esto que el concepto de temperatura de espín no describe la evolución precisa del sistema. La refocalización de la magnetización da lugar a una eco en la señal de RMN que se denomina *eco mágico*. Para poder refocalizar los espines que son desfasados por la interacción dipolar, es necesario invertir el signo del Hamiltoniano dipolar. A diferencia del eco de espín, aquí el Hamiltoniano corresponde a una interacción de muchos cuerpos con lo cual la tarea no es, *a priori*, tan sencilla.

Supongamos que aplicamos un campo de rf. en la dirección \mathbf{k} a la frecuencia de resonancia y lo mantenemos encendido durante cierto intervalo de tiempo. En ese caso, el Hamiltoniano del sistema escrito en el sistema rotante, estará dado por

$$H = i \hbar \omega_1 I^x + \sum_{j>k} \sum_k \frac{\mu}{2} d_{jk} \left[2I_j^z I_k^z + \frac{1}{2} (I_j^+ I_k^- + I_j^- I_k^+) \right] \quad (2.31)$$

Si $\omega_1 = \sum_j d_{jk}$, entonces podemos considerar a la interacción con el campo de rf. como dominante y realizar el mismo procedimiento de truncamiento que hemos realizado anteriormente. Es decir, podemos *despreciar* todos aquellos términos de H_{ij}^{zz} que no conmutan con I^x (términos no-seculares). Esto corresponde a tomar como eje de cuantización al eje \mathbf{k} y despreciar los términos que producen transiciones entre los niveles ‘Zeeman’ asociados al campo B_1 . Al realizar este procedimiento, el Hamiltoniano efectivo pasa a ser

$$\begin{aligned} H &= i \hbar \omega_1 I^x + \sum_{j>k} \sum_k \frac{1}{2} d_{jk} \left[2I_j^x I_k^x + \frac{1}{2} (I_j^+ I_k^- + I_j^- I_k^+) \right] \\ &= i \hbar \omega_1 I^x + \sum_{j>k} \frac{1}{2} H_{ij}^{xx} \end{aligned} \quad (2.32)$$

donde los operadores de ascenso y descenso están referidos al eje de cuantización \mathbf{k} . Vemos así, que el término dipolar está precedido de un factor negativo. Físicamente se puede entender el origen de este factor negativo signo si se considera que dos dipolos paralelos (figura 2.2) se repelen ($H > 0$), mientras que, luego de una rotación apropiada (cambio del eje de cuantización), los mismos dipolos se atraen ($H < 0$).

¿Cómo podemos utilizar la presencia de este factor para refocalizar el desfase dipolar? Consideremos un experimento en el cual producimos una magnetización transversal (por ejemplo con un pulso de $\frac{\pi}{2}$). Permitamos que evolucione libremente durante un tiempo t_2 (decaimiento de la FID), luego aplicamos un campo de rf durante un tiempo $2t_1$ para producir el truncamiento mencionado y finalmente dejamos que evolucione libremente (adquisición) un tiempo t . Producirá esto un eco? La matriz densidad al tiempo t será

$$\rho_R(t) = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} H_{ij}^{zz} t \right] \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \omega_1 I^x 2t_1 \right] \exp \left[-\frac{i}{\hbar} H_{ij}^{zz} t_2 \right] \mathcal{Y}_{\frac{\pi}{2}} I^z \text{ finvg} \quad (2.33)$$

donde finvg es la inversa de los operadores a la izquierda de I^z . La evolución intermedia tiene el signo opuesto a las otras dos pero no es igual, por lo que no se cancelan entre sí. Además el término correspondiente al campo de *spin-lock* introduce una precesión adicional. Este último problema es fácilmente eliminado si se invierte la

¹⁷Esta temperatura se iguala a la temperatura de la red en un tiempo T_1

fase del campo B_1 , de forma que los espines precesen en el sentido opuesto,

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \rho_R(t) &= \exp \left[-i \frac{1}{2} H_{11}^{ZZ} t \right] \exp \left[-i \frac{\mu}{\hbar} B_1 I_x \right] \exp \left[-i \frac{1}{2} H_{11}^{XX} t_1 \right] \exp \left[-i \frac{\mu}{\hbar} B_1 I_x \right] \exp \left[-i \frac{1}{2} H_{11}^{XX} t_1 \right] \\ &\quad \exp \left[-i \frac{1}{2} H_{11}^{ZZ} t_2 \right] Y_{\frac{1}{2}} I^Z \text{ fivg} \\ &= \exp \left[-i \frac{1}{2} H_{11}^{ZZ} t \right] \exp \left[-i \frac{\mu}{\hbar} B_1 I_x \right] \exp \left[-i \frac{1}{2} H_{11}^{XX} 2t_1 \right] \exp \left[-i \frac{1}{2} H_{11}^{ZZ} t_2 \right] Y_{\frac{1}{2}} I^Z \text{ fivg} : \end{aligned} \quad (2.34)$$

La diferencia entre los Hamiltonianos dipolares puede eliminarse si se tiene en cuenta que

$$H_{11}^{ZZ} = Y_{\frac{1}{2}} H_{11}^{XX} Y_{\frac{1}{2}} ; \quad (2.35)$$

y se introducen los pulsos adecuados a la secuencia

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \rho_R(t) &= \exp \left[-i \frac{1}{2} H_{11}^{ZZ} t \right] Y_{\frac{1}{2}} \exp \left[-i \frac{\mu}{\hbar} B_1 I_x \right] \exp \left[-i \frac{1}{2} H_{11}^{XX} 2t_1 \right] Y_{\frac{1}{2}} \exp \left[-i \frac{1}{2} H_{11}^{ZZ} t_2 \right] Y_{\frac{1}{2}} I^Z \text{ fivg} \\ &= \exp \left[-i \frac{1}{2} H_{11}^{ZZ} (t + t_2 - t_1) \right] Y_{\frac{1}{2}} I^Z \text{ fivg} : \end{aligned} \quad (2.36)$$

Claramente cuando $t = t_1 + t_2$ la acción del Hamiltoniano dipolar ha sido cancelada y aparecerá un eco en la FID. La secuencia puede ser descripta como (léase de izquierda a derecha): $Y_{\frac{1}{2}} :: t_2 :: Y_{\frac{1}{2}} :: t_1 (B_1) :: t_1 (B_1) :: Y_{\frac{1}{2}} :: t$. Esta secuencia es especialmente susceptible a inhomogeneidades de B_1 y por lo tanto en lugar de la secuencia de pulsos simple que acabamos de describir debe utilizarse una mucho más complicada [RPW71]. Este es un claro ejemplo de la capacidad de la RMN para manipular la interacción efectiva de un grupo de espines.

Las consecuencias físicas de este experimento son muy importantes. En primer lugar, muestra la falla de la hipótesis de temperatura de espín. Esta hipótesis establece que luego de un tiempo del orden de algunos pocos T_2 la matriz densidad del sistema esta descripta por

$$\frac{1}{2} \rho_R(t) = e^{-i(t)H} ; \quad (2.37)$$

Sin embargo, un análisis sencillo [RPW70, RPW71] demuestra que en tal caso no sería posible observar un eco. En segundo lugar, este experimento demuestra que la técnica de la RMN permite invertir la evolución de una dinámica de espines interactuantes. Este es un hecho altamente no trivial y constituye el *único* sistema físico donde se ha podido lograr tal control. Dado que lo que se realiza en este experimento es justamente lo que Loschmidt sugería para el caso de un gas de partículas, nos referiremos a la inversión del signo del Hamiltoniano como una realización del demonio de Loschmidt. Es muy importante remarcar que esto no está en desacuerdo con la segunda ley de la termodinámica. Si mirásemos la distribución de probabilidad en una aproximación grosera (*coarse graining*) veríamos que la misma ocupa toda la superficie de energía constante. Sin embargo, una visión detallada de la estructura de dicha distribución mostrará la existencia de correlaciones que impiden una distribución uniforme. Esta estructura es tan complicada que, si observáramos la evolución hacia adelante en el tiempo, no sería posible ver ningún apartamiento de una evolución irreversible. Sólo cuando logramos invertir el Hamiltoniano, podemos dar cuenta de la estructura interna existente. Es importante destacar que a diferencia del demonio de Maxwell, el demonio de Loschmidt ejerce un control sobre la dinámica del sistema y no sobre los componentes del mismo. De esta forma no es necesario conocer la estructura detallada de las correlaciones sino que el mismo Hamiltoniano del sistema se encarga de ello. Dada la importancia de este punto volveremos a discutirlo en los capítulos siguientes.

Este método para revertir la dinámica de un sistema de espines interactuantes, es una de las partes centrales de la secuencia de pulso desarrollada por Zhang, Meier y Ernst (ZME) [ZME92] para estudiar la evolución de la polarización local y que discutiremos en la próxima sección.

3. La dinámica de la polarización local

En las mediciones standard de RMN lo que se observa es la evolución de la polarización total del sistema, la cual es la suma de la polarización individual de cada uno de los espines nucleares. ¿Qué pasaría si quisiéramos estudiar la evolución de la polarización individual de los espines? Es sabido, que cuando se perturba localmente al sistema de espines, ie. que se altera la polarización local (PL), ésta evoluciona hacia un estado de equilibrio en un tiempo corto comparado con el tiempo de relajación T_1 (tiempo en el que la polarización total del sistema recupera el estado de equilibrio termodinámico). Usualmente este proceso es denominado *difusión de espines* (término utilizado originalmente por N. Bloembergen en el estudio de la relajación en presencia de centros paramagnéticos) y la imagen clásica de este proceso es equivalente a la de la difusión de una gota de tinta en el seno de un líquido. El origen microscópico de esta difusión es el intercambio de polarización entre espines vecinos que se conoce como dinámica de *ip-op*. A pesar de su naturaleza intrínsecamente cuántica, una descripción en términos de un proceso difusivo irreversible es adecuada para describir la evolución del sistema cuando se utilizan secuencias de pulsos simples en sistemas complejos (la complejidad de los sistemas es importante para que no se observen efectos de interferencia¹⁸). En estos casos es común también que se incluyan términos de relajación en las ecuaciones de movimiento para dar una descripción acabada de los resultados experimentales.

Sin embargo, cuando se utilizan secuencias de pulsos más elaboradas surgen efectos que re ejan la naturaleza determinista de la dinámica. Un ejemplo claro de ello es el eco mágico descrito en la sección anterior. En principio, es concebible aplicar las mismas ideas a la evolución de la PL. Éste es precisamente el objetivo de la secuencia de ZME y el eco al que da origen se denomina *eco de polarización*. Es importante destacar que los experimentos de ZME [ZME92] constituyen la primera evidencia experimental de la refocalización de la dinámica de la PL. Como mencionamos, la diferencia crucial con el caso de los ecos mágicos, es que el proceso de difusión de espines se re ere a un intercambio local de polarización entre espines idénticos¹⁹. Por este motivo, la polarización total del sistema permanece constante bajo la acción de los términos de *ip-op* y así la medición de la misma no brinda ninguna información. De este modo, para poder observar la dinámica de la PL, los espines entre los que se desea estudiar la difusión deben ser distinguibles por alguna característica propia como por ejemplo sus corrimientos químicos, sus tiempos de relajación, etc. La posibilidad de distinguir a los espines es particularmente restrictivo para el caso de los protones debido a que el rango de corrimientos químicos y de tiempos de relajación es pequeño. Por lo tanto es deseable disponer de métodos alternativos. En este aspecto la secuencia de ZME es muy innovadora.

Básicamente, la secuencia de ZME está construida en base a la combinación de dos técnicas: la inversión del signo del Hamiltoniano dipolar efectivo y la transferencia de polarización entre dos especies de espines. De estas dos técnicas solo nos resta introducir la última y es precisamente lo que haremos a continuación.

¹⁸El capítulo siguiente estará dedicado precisamente a la existencia de fenómenos de interferencia en la dinámica

¹⁹En este sentido, los ecos mágicos se re eren a una propiedad más macroscópica ya que el decaimiento de la magnetización transversal no tiene información de la distribución espacial de la polarización.

3.1 Transferencia de polarización (CP): la condición de Hartmann-Hahn

La transferencia de polarización (CP) en el sistema rotante es una de las técnicas más utilizadas hoy en día para polarizar núcleos con factor giromagnético pequeño o poco abundantes como, por ejemplo, el ^{13}C y el ^{15}N . El objetivo de la CP es aprovechar que ciertas especies, como los ^1H , pueden polarizarse fácilmente para transferir dicha polarización a las especies que poseen una baja sensibilidad. Existen diferentes técnicas para realizar una CP pero sin duda la más simple es la de aplicar campos de rf. (denominados campos de *spin-lock*) simultáneamente a las dos especies. Esta idea fue concebida originalmente por Hartmann y Hahn [HH62].

Para entender porqué la irradiación simultánea de las dos especies da origen a la transferencia de polarización entre ambas, analicemos el Hamiltoniano (2.29) en presencia de sendos campos de *spin-lock*. En ese caso podemos escribir en el sistema rotante²⁰

$$H_{CP} = \hbar \omega_I I^y + \hbar \omega_S S^y + H_{IS} + H_{II} + H_{SS} \quad (2.38)$$

donde los campos de *spin-lock* se aplican en la dirección \mathbf{b} . La interacción entre espines S puede despreciarse si los mismos se encuentran muy diluidos. Ese es precisamente el caso de interés para la secuencia de ZME donde el espín S es el espín del ^{13}C cuya abundancia natural es muy baja (1%). Debido a la presencia del campo de *spin-lock*, y en el caso $\omega_I \approx \omega_S$ donde $\omega_L = \omega$ es el campo local producido por la interacción dipolar, podemos tomar la dirección \mathbf{b} como eje de cuantificación. Esto significa que podemos pensar en un esquema de niveles Zeeman (ver figura 2.3) en esa dirección y despreciar aquellas interacciones que produzcan transiciones entre estados no degenerados²¹. Si elegimos las magnitudes de los campos de rf. de forma que

$$\omega_I = \omega_S = \omega \quad (2.39)$$

entonces los estados $|j\rangle$ y $|j'\rangle$ correspondientes a un par I-S son degenerados. La condición (2.39) es frecuentemente referida como *condición de Hartmann-Hahn*.

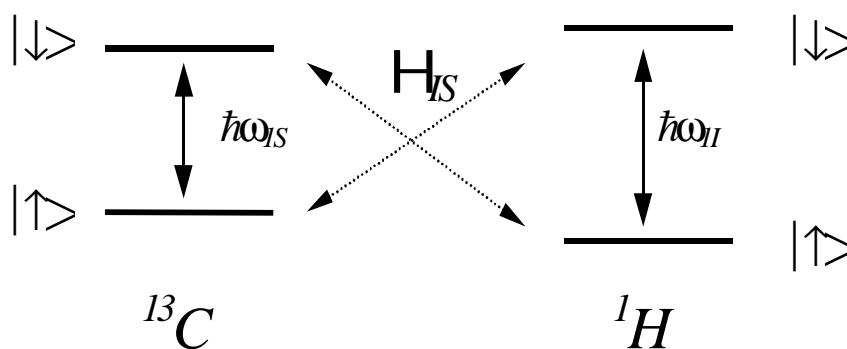


Figura 2.3: Esquema de los niveles de energía 'Zeeman' debido al campo de spin-lock. El término de acoplamiento H_{IS} permite la transferencia de polarización entre el ^{13}C y el ^1H . Esta transferencia es máxima cuando los niveles se encuentran en la condición de resonancia, $\omega_I = \omega_S = \omega$ (condición de Hartmann-Hahn)

Bajo estas condiciones y despreciando los términos que no conmutan con $I^y + S^y$, podemos reescribir el

²⁰Debe tenerse en cuenta que es necesario realizar una transformación a un sistema doble rotante, uno para cada especie.

²¹Esto es totalmente análogo a lo que hemos hecho anteriormente para el caso del truncamiento de la interacción dipolar respecto del campo magnético externo \mathbf{B}_0 .

Hamiltoniano H_{IS} como

$$H_{IS} = \sum_k b_k \frac{1}{2} (I_k^+ S^i + I_k^i S^+) \quad (2.40)$$

donde los operadores I_k^+ , S^i , I_k^i , S^+ corresponden al eje de cuantificación \hat{b} . Las constantes b_k están dadas por la expresión (2.30). Vemos entonces que este Hamiltoniano produce el intercambio de polarización entre el sistema de espines I y el de espines S. Es importante tener en cuenta que este acoplamiento será efectivo *mientras* ambos sistemas sean irradiados. La secuencia de pulsos que se utiliza en un experimento de CP se encuentra esquematizada en la figura 2.4. Inicialmente se aplica un pulso de $\pi/2$ para polarizar los espines abundantes y posteriormente se aplican sendos campos de *spin-lock* durante un tiempo t_C para producir la transferencia de polarización deseada. Finalmente, se adquiere la FID en ^{13}C mientras se mantiene irradiado a los ^1H (esto evita que el acoplamiento sea efectivo durante la adquisición). A esto último se lo denomina condición de alta resolución.

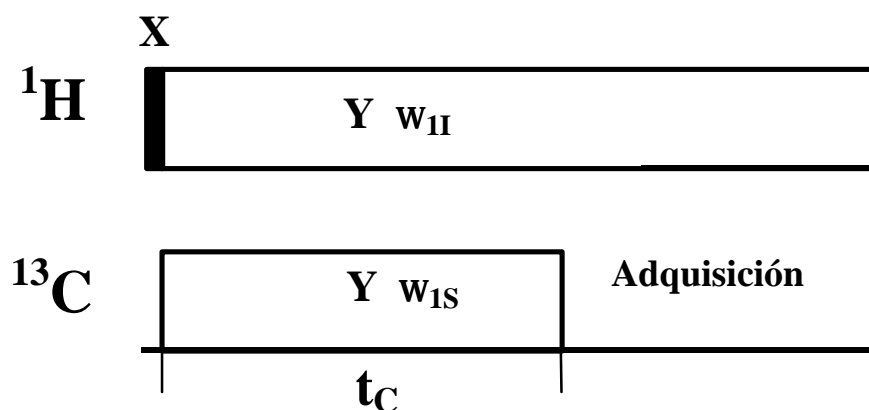


Figura 2.4: Secuencia de pulsos para realizar una transferencia de polarización (CP) entre el sistema de ^1H y el ^{13}C . Un pulso inicial de $\pi/2$ en ^1H crea la polarización transversal que luego se transfiere mediante la aplicación de campos de *spin-lock* a ambas especies. La máxima transferencia se logra cuando se satisface la condición de Hartmann-Hahn, $\omega_{1H} = \omega_{13C}$.

Hasta aquí hemos descrito la manera de acoplar de manera efectiva a dos especies de espines diferentes. El siguiente paso es describir la dinámica de la CP durante t_C . Esto es, describir la evolución temporal de la polarización de S (^{13}C). En muchos casos, esta dinámica se describe como un proceso de *termalización* entre los reservorios asociados a cada uno de los sistemas de espín, entendiéndose que la condición de Hartmann-Hahn permite el intercambio de cuantos de energía entre ambos reservorios. Esta no es la descripción más adecuada puesto que no da cuenta del origen dinámico de la transferencia [LSE86]. Esto se hace evidente en sistemas en los cuales el acoplamiento entre el ^{13}C y el ^1H directamente ligado a él (I_1) es mucho mayor que el acoplamiento homonuclear. En este caso la evolución de la polarización del ^{13}C presenta [MKBE74] unas oscilaciones muy marcadas cuyo período es $2\pi/\omega_{1S}$. En base a lo discutido previamente, es claro que estas oscilaciones corresponden al intercambio de polarización entre S e $I_1(j''\#i) \rightarrow j\#i$). Este es un efecto netamente cuántico y por lo tanto no puede obtenerse en base a consideraciones termodinámicas. La explicación de este fenómeno requiere entonces de un modelo dinámico. Sin embargo, para poder describir los experimentos correctamente no basta con considerar sólo el par S- I_1 . Es necesario incluir al resto de los espines I. Esto puede hacerse [MKBE74] en forma sencilla bajo las siguientes hipótesis: a) la interacción

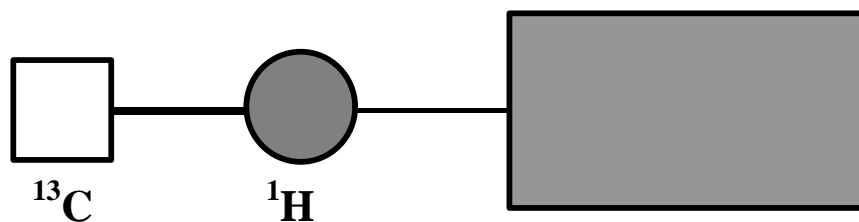


Figura 2.5: Representación esquemática del modelo utilizado para la descripción de un experimento de CP. El ^{13}C y el ^1H directamente ligado a él son descriptos en forma exacta mientras que el resto de los ^1H son representados mediante un reservorio de polarización.

dipolar entre S y los espines I es despreciada a excepción de la interacción con I_1 b) la interacción de I_1 con el resto de los espines I es considerada de manera fenomenológica mediante un proceso de difusión isotrópico irreversible caracterizado por una constante de tiempo R_i^{-1} c) la relajación espín red es ignorada d) la concentración de S es suficientemente baja como para considerar que el sistema de espines I constituye un reservorio de energía infinito. La representación esquemática de este modelo es mostrada en la figura 2.5.

Bajo estas hipótesis, la matriz densidad en el sistema rotante²² tiene la siguiente ecuación de evolución

$$\frac{d\rho_R}{dt} = i \left[H; \rho_R \right] + \mathcal{R} \left(\rho_R - \rho_R^1 \right); \quad (2.41)$$

donde

$$H = \omega_1 (I_1^y + S^y) + \frac{b_{IS}}{2} (I_1^+ S^- + I_1^- S^+) \quad (2.42)$$

y

$$\mathcal{R} \left(\rho \right) = R \sum_{\alpha=x,y,z} \left[I_1^\alpha \left[I_1^\alpha; \rho \right] \right] \quad (2.43)$$

es el denominado superoperador relajación [EBW87].

Si consideramos que la matriz densidad inicial (luego del pulso de $\pi/2$) es

$$\rho_R(0) = I^y \quad (2.44)$$

y asumimos que $|b_{IS}| \ll R$, entonces la polarización del ^{13}C estará dada por

$$M_S^y(t_C) = \text{Tr}(S^y \rho_R(t_C)) = M_0 \left[1 - \frac{1}{2} e^{-R t_C} + e^{-3R t_C/2} \cos(b_{IS} t_C) \right] \quad (2.45)$$

Aquí M_0 es la magnetización asintótica ($M_S^y(t_C \rightarrow \infty) = M_0$). En la figura 2.6 se muestra el comportamiento de M_S^y en función de t_C . El rasgo más importante de esta dinámica es que para $t_C = t^* = \pi/4 = \pi/b_{IS}$ (primer máximo) el ^{13}C se encuentra polarizado casi por completo. Esto corresponde al intercambio de polarización con I_1 ($j \leftrightarrow i$). La existencia de este máximo es una parte vital de la secuencia de ZME. Si consideramos la situación inversa en la cual el espín S se encuentra polarizado y el reservorio de ^1H tiene polarización nula, entonces una CP aplicada durante un tiempo t^* transferiría la polarización del espín S al I_1 únicamente. Es decir que se generaría un estado de polarización local. Finalmente, es interesante mencionar que en combinación con técnicas bidimensionales, estas oscilaciones han sido utilizadas para medir el

²²Debe tenerse en cuenta que aquí se ha aplicado una doble transformación, correspondiente a los sistemas rotantes de cada núcleo

acoplamiento heteronuclear en sólidos orgánicos [BRR⁺].

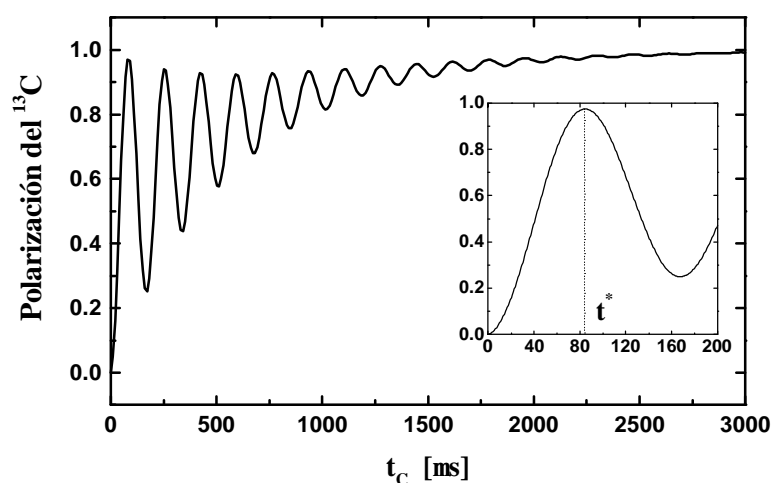


Figura 2.6: Evolución de la polarización del ^{13}C en función de t_c obtenida a partir de la ecuación (2.45). Aquí hemos utilizado $M_0 = 1$, $R_i^{-1} = 730 \text{ s}$ y $t^* = -\frac{1}{4}b_{1S} = 85 \text{ s}$. Nótese que $M_S^y(t_c = 85 \text{ s}) = 0.97$. Este primer máximo de la polarización corresponde a la transferencia de polarización desde el espín I_1 al ^{13}C ($j^{\#i} \rightarrow j^{\#i}$). Recuadro: Comportamiento para tiempos cortos.

Ahora estamos en condiciones de comprender el funcionamiento de la secuencia de pulsos de ZME.

3.2 ¿Cómo se mide la dinámica una excitación local de la polarización?

La idea de ZME fue la de combinar los resultados de Rhim *et al.* [RPW70, RPW71] sobre la inversión del signo del Hamiltoniano dipolar y los de Muller *et al.* [MKBE74] respecto a las oscilaciones en la CP. El ingrediente esencial de esta secuencia es la utilización de la interacción dipolar heteronuclear con una especie diluida S para perturbar localmente el sistema de espines I (abundante) y así medir indirectamente el estado de polarización de los mismos. Es interesante notar que, a pesar que todos los ingredientes fueron desarrollados en los 70's, la combinación de los mismos en una sola secuencia demora 20 años!

La secuencia de pulsos se muestra en la figura 2.7. Inicialmente los espines I son polarizados en la dirección \hat{p} mediante la aplicación de un pulso de $\frac{\pi}{2}$. Esta polarización es transferida a los espines S mediante una CP durante un tiempo t_c . El tiempo t_c es su cientemente largo como para permitir la mayor transferencia posible. Luego de dicha transferencia, la polarización de S es mantenida con un campo de *spin-lock* por un tiempo su cientemente largo t_s , como para que la coherencia (magnetización) de los espines I decaiga a cero. Esto es importante ya que de esta forma los únicos espines que permanecen polarizados son los S. A partir de aquí comienza la parte relevante de la secuencia:

- A) La magnetización del espín S es transferirá al espín I_1 directamente ligado a él (y en menor medida a sus vecinos). Esto se logra eligiendo t_d como el tiempo (t^*) correspondiente al primer máximo en la curva de la figura 2.6. Así, el espín I_1 queda polarizado en la dirección \hat{p} estableciéndose la deseada excitación local inicial.

B) Los espines I evolucionan durante un tiempo t_1 en presencia de un fuerte²³ campo de *spin-lock*. La aplicación de este campo tiene un doble cometido: por un lado permite desacoplar la interacción con el espín S y por el otro fija al eje y como el eje de cuantificación. Esto último permite realizar un nuevo truncamiento del Hamiltoniano dipolar. Despreciando entonces los términos no-seculares (respecto de la interacción con el campo de *spin-lock*) el Hamiltoniano efectivo resultante

$$H_{ef} = -\frac{1}{2} H_{II}^{yy} = -\frac{1}{2} \sum_{j>k} \sum_k d_{jk} \left[2I_j^y I_k^y - \frac{1}{2} (I_j^+ I_k^- + I_j^- I_k^+) \right]; \quad (2.46)$$

es el que gobierna la dinámica. Los términos de $ip- op I_j^+ I_k^-$ y $I_j^- I_k^+$ originan la ‘difusión’ del estado localizado inicial. Es muy importante notar la aparición de un factor $-\frac{1}{2}$ delante del Hamiltoniano. El origen del mismo es el mismo que en el caso de los ecos mágicos.

- C) Una nueva CP de duración t_d es aplicada para transferir la polarización de nuevo al S. De nuevo, la elección del tiempo t^m permite transferir sólo la polarización del espín I_1 (se dice que es una transferencia *espacialmente selectiva*). De esta forma se utiliza al espín S como sonda local para detectar la polarización local. Esta segunda transferencia se realiza al eje X para evitar la detección de una posible polarización remanente del espín S: Así, la polarización de S es proporcional a la polarización que quedaba en el espín I_1 al tiempo t_1
- D) Finalmente la FID de los espines S es detectada mientras los espines I son irradiados (condición de alta resolución).

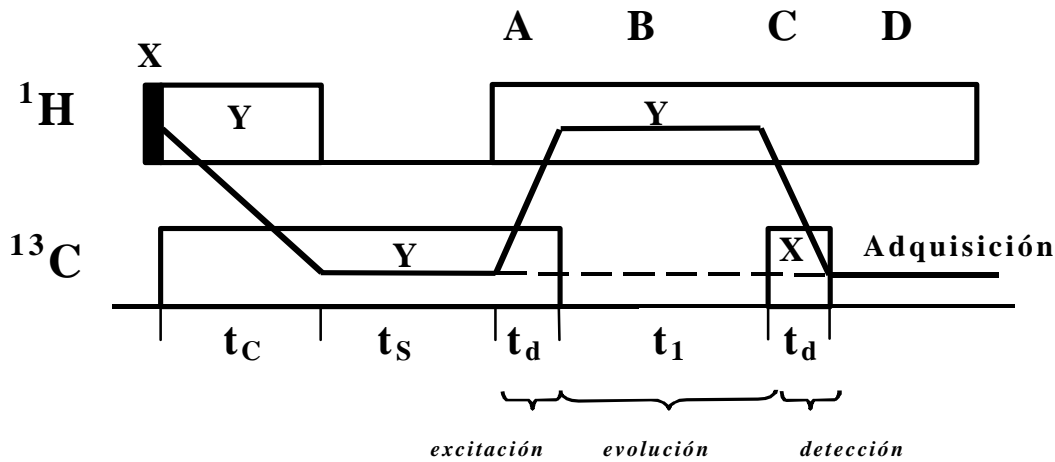


Figura 2.7: La secuencia de ZME. Secuencia de pulsos para la medición de la dinámica de la polarización local en el sistema rotante. Un pulso de $\pi/2$ polariza a los espines de los ^1H . Esta polarización es transferida durante t_c al ^{13}C (espín poco abundante). Luego del decaimiento de la coherencia de los ^1H durante t_s : **A**) la polarización del ^{13}C es inyectada localmente en el sistema de ^1H , polarizando el protón (I_1) directamente ligado a él, **B**) la difusión de espines es permitida durante un tiempo t_1 , **C**) la polarización de I_1 es transferida nuevamente al ^{13}C , **D**) la señal de ^{13}C es adquirida. Las letras en mayúscula indican la fase de los pulsos de rf. La línea sólida muestra el camino principal de la polarización. La línea de trazos indica la existencia de una polarización remanente en S.

La medición de la intensidad de la señal S para distintos tiempos t_1 permite obtener la evolución temporal de la polarización local. En términos de la matriz densidad, la parte relevante de la secuencia puede describirse

²³Comparado con los campos dipolares locales

de la siguiente manera

$$\frac{1}{2}R(t_1) = \exp \left\{ i \frac{1}{2} H_{CP}^x t_d \right\} \exp \left\{ i \frac{\mu}{2} H_{II}^{yy} t_1 \right\} \exp \left\{ i \frac{1}{2} H_{CP}^y t_d \right\} S^y \text{ fivg} \quad (2.47)$$

|-----{z}-----|
|-----{z}-----|
|-----{z}-----|

detección local S \bar{A} I
evolución
excitación local I \bar{A} S

donde H_{CP}^{\otimes} con $\otimes = x; y$ es el Hamiltoniano (2.38) que describe la CP siendo el supraíndice la dirección en la cual se aplica el campo de *spin-lock* a S. Si la CP fuera ideal, entonces tendríamos que

$$I_1^y = \exp \left\{ i \frac{1}{2} H_{CP}^y t_d \right\} S^y \exp \left\{ i \frac{1}{2} H_{CP}^y t_d \right\} \quad (2.48)$$

y con ello que

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}R(t_1) &= \exp \left\{ i \frac{1}{2} H_{CP}^y t_d \right\} \exp \left\{ i \frac{1}{2} H_{II}^{yy} t_1 \right\} I_1^y \exp \left\{ i \frac{1}{2} H_{II}^{yy} t_1 \right\} \exp \left\{ i \frac{1}{2} H_{CP}^y t_d \right\} \\ &= M_I(t_1) S^x + \text{términos ortogonales a } S^x \end{aligned} \quad (2.49)$$

|-----{z}-----|

evolución

donde

$$M_I(t_1) = \frac{4}{\text{Tr}(1)} \text{Tr} \left\{ I_1^y \exp \left\{ i \frac{1}{2} H_{II}^{yy} t_1 \right\} I_1^y \exp \left\{ i \frac{1}{2} H_{II}^{yy} t_1 \right\} \right\} \quad (2.50)$$

es justamente la dinámica que nos interesa medir. En el capítulo 4 veremos que esta CP no es ideal y que eso da origen a efectos de interferencia muy interesantes. Sin embargo, eso no invalida el razonamiento que hemos hecho. La no idealidad de la CP se señala en la figura 2.7 mediante la existencia de dos caminos posibles para la polarización.

Es importante notar que la interacción heteronuclear sólo es efectiva durante los tiempos de transferencia de polarización, manteniéndose desacoplada durante el resto de la secuencia. Esto es extremadamente interesante ya que muestra como una interacción microscópica puede ser controlada externamente: se la *habilita* solo durante ciertos períodos de tiempo. Un aspecto central de esta secuencia es que al utilizar a los ^{13}C para distinguir a los ^1H ligados directamente a ellos, no se requiere de una resolución espectral de los protones. Esto permite un ampliar rango de aplicación. Esta secuencia ha sido aplicada con éxito para diferentes propósitos [ZME93, HH94, PUL96, LUP98]

3.3 El eco de polarización (EP)

Una vez diseñada la manera de medir la dinámica de la PL, basta con aplicar las mismas ideas que dan origen al eco mágico para revertir la dicha dinámica. Hemos visto que durante el período t_1 el Hamiltoniano efectivo del sistema esta dado por (2.46). Por lo tanto, para invertir la dinámica es necesario un período de evolución con el mismo Hamiltoniano efectivo pero con el signo opuesto. Como vimos anteriormente (ec. (2.35)), la clave de ello está en el comportamiento del Hamiltoniano dipolar frente a rotaciones (o, lo que es lo mismo, pulsos de rf.). Por lo tanto para invertir la dinámica debemos modificar la secuencia de la figura 2.7 de la siguiente manera (ver figura 2.8)

- B')** Un pulso de $(\frac{1}{4}=2)_x$ lleva la polarización al sistema de laboratorio (eje **b**) donde los espines I evolucionan con H_{II}^{zz} por un tiempo t_2 mientras la irradiación de S evita nuevamente el acoplamiento I-S: Un pulso de $(\frac{1}{4}=2)_x$ vuelve la polarización al plano rotante xy. Si tenemos en cuenta el efecto de los pulsos de $(\frac{1}{4}=2)_x$,

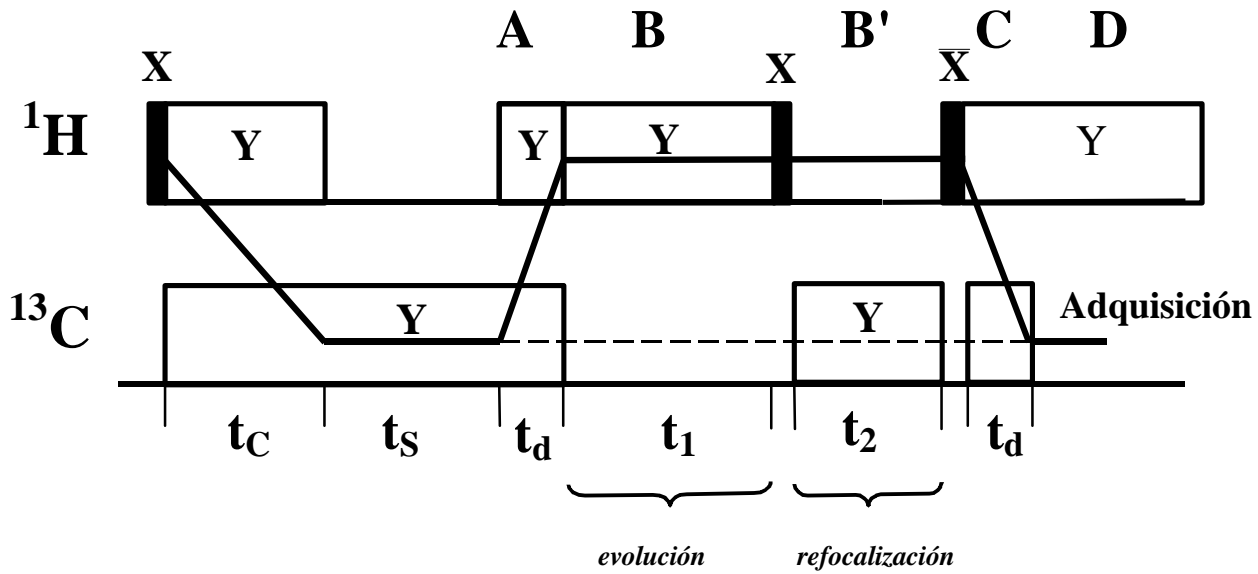


Figura 2.8: Secuencia para la observación del eco de polarización. A diferencia de la secuencia anterior, aquí se incluye un período t_2 donde la dinámica ocurre en el sistema laboratorio con el Hamiltoniano cambiado de signo respecto al que actuó durante t_1 . Variaciones de t_2 para un valor de t_1 jo permiten observar la formación del eco de polarización..

el Hamiltoniano efectivo durante este período es

$$H_{11}^{yy} = X_{\frac{1}{2}} H_{11}^{zz} X_{\frac{1}{2}} \quad (2.51)$$

De este modo , durante t_2 la polarización local evoluciona con el Hamiltoniano invertido de signo.

La matriz densidad que describe las parte **B** y **B'** de esta secuencia esta dada por

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \rho_R(t_1; t_2) &= X_{\frac{1}{2}} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} (-I_1 S^y + H_{11}^{zz}) t_2 \right\} X_{\frac{1}{2}} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} (-I_1 S^y + \frac{1}{2} H_{11}^{yy}) t_1 \right\} \frac{1}{2} \rho_R(0) \text{ finvg} \\ &= \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} H_{11}^{yy} t_2 \right\} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} (-I_1 S^y + H_{11}^{zz}) t_1 \right\} \frac{1}{2} \rho_R(0) \text{ finvg} \end{aligned} \quad (2.52)$$

Por lo tanto, para $t_2 = \frac{1}{2} t_1$, habrá un máximo en la PL que denominaremos *eco de polarización*. Variaciones de t_2 (o t_1) permiten registrar la formación y decaimiento del eco de polarización.

Para poder ampliar el espectro de las posibles aplicaciones de esta secuencia es deseable combinarla con la técnica de rotación al ángulo mágico (MAS). Esta última permite aumentar la resolución de la señal proveniente de núcleos magnéticamente no equivalentes que pertenecen a una misma especie y resolver así el espectro de muestras complejas. El aumento de sensibilidad que produce el MAS se debe a que la rotación al ángulo mágico ($\mu_m = \arccos(1/\sqrt{3})$) promedia a cero la interacción dipolar y por lo tanto produce el angostamiento de las líneas de resonancia. Esta eliminación de la interacción dipolar no es deseable si lo que se pretende es estudiar los ecos polarización. La solución a este dilema fue encontrada recientemente por Tomaselli *et.al.* [THSE96] quienes lograron evitar la promediación del Hamiltoniano dipolar sincronizando la aplicación de los pulsos de rf: (y con ello el cambio de signo de H_{11}) con la rotación de la muestra (que también cambia el signo de H_{11}). De esta manera $\langle H_{11} \rangle \neq 0$. Esta secuencia tiene la desventaja de ser muy demandante

en el aspecto técnico. Otro experimento relacionado directamente con el eco de polarización ha sido realizado recientemente por M. Ernst *et al.*[EMTP98] quienes observaron la refocalización de la dinámica dipolar directamente sobre la curva de CP. Esto es interesante ya que enfatiza que el crecimiento exponencial de la polarización en la ecuación.(2.45) es sólo a aproximación a una dinámica *reversible*.

4. Comentarios nucleares

Es importante enfatizar los puntos que deben quedar claro a partir de lo desarrollado en este capítulo:

- ² La RMN es una herramienta extraordinaria para la manipulación de los espines nucleares.
- ² El efecto de los pulsos de rf. puede ser visualizado de forma semiclásica para el caso de espines $I = 1=2$. Esto ayuda a interpretar ciertas secuencias y a entender fenómenos simples como el eco de Hahn. En este sentido es particularmente útil la transformación al sistema rotante
- ² El eco de Hahn es extraordinariamente simple y conceptualmente muy importante. Nos muestra que aunque algunas dinámicas *parecen* ser irreversibles en realidad no lo son. Cuando se conoce su origen microscópico se puede intentar controlarla y revertirla.
- ² El Hamiltoniano dipolar posee la propiedad de cambiar su signo cuando se lo rota adecuadamente. La rotación se realiza mediante la aplicación de pulsos de rf..En particular cuando se pasa del sistema rotante al sistema de laboratorio, el Hamiltoniano cambia en un factor $j = 1=2$.
- ² El eco mágico es el primer ejemplo de un sistema físico donde se puede revertir la dinámica de muchos cuerpos. Esto es conceptualmente importante ya que muestra que las dinámicas complejas también pueden revertirse. También muestra que algunas aproximaciones termodinámicas como la temperatura de espín no siempre son adecuadas.
- ² La secuencia de ZME permite observar la dinámica de la polarización *local*. Esto es, permite polarizar un único espín dentro de una molécula y detectar su evolución posterior. Para ello hace uso de la existencia de un núcleo de baja abundancia como el ^{13}C .
- ² La secuencia de ZME involucra los siguientes pasos: excitación local (t_d), evolución ($^1\text{H}; t_1$), refocalización ($^j\text{H}; t_2$) y detección local (t_d).
- ² El éxito de la excitación local se basa en que el acoplamiento entre el ^{13}C (sonda local) y el ^1H directamente ligado a él es más grande que el acoplamiento entre ^1H . La consecuencia inmediata de este acoplamiento es la presencia de fuertes oscilaciones en la curva de CP.
- ² El experimento del eco de polarización realizado por ZME es el primero en el que se logra invertir la dinámica de la polarización local. De esta manera se muestra el mismo concepto del eco mágico pero de una manera mucho más clara.
- ² A diferencia del eco mágico, el eco de polarización requiere una refocalización más *na* ya que la detección es espacialmente selectiva (para contribuir a la señal la polarización debe retornar al mismo espín en el que se encontraba inicialmente).

Capítulo 3

Ecós dinámicos cuánticos: un fenómeno mesoscópico

En este capítulo se discute la presencia de ecós en la polarización local originados en el carácter mesoscópico del sistema en estudio. En la primera parte se discuten las razones para la existencia de este fenómeno. Se presentan soluciones numéricas de la ecuación de Schrödinger para sistemas con interacción XY e interacción dipolar. En la segunda parte se muestran los resultados experimentales correspondientes a muestras de ferroceno y cimantreno. Éstos corroboran la existencia del eco. Se discuten distintos aspectos experimentales de la secuencia de ZME.

1. ¿Porqué estudiar la dinámica de espines?

Existen diferentes razones por las cuales el estudio de la dinámica de espines es importante. Desde el punto de vista de las aplicaciones, ésta es una herramienta muy poderosa [EBW87] para analizar la estructura de corto y de largo alcance en sólidos cristalinos y amorfos. Esto se debe a que la constante de *difusión* depende de las interacciones dipolares internucleares y por lo tanto brinda información sobre la proximidad de los núcleos y la dimensionalidad del sistema [PU98, ZC98]. Con esta información es posible caracterizar el orden (o desorden) molecular en gran detalle. En sistemas líquidos existen diferentes técnicas (ej. la secuencia TOCSY [BE83, Ran89]) que, bajo ciertas circunstancias²⁴, permiten estudiar la dinámica de espines dentro de una molécula. En estos casos la interacción que interviene es el acoplamiento isotrópico o interacción Heisenberg. Desde un punto de vista más fundamental, el estudio de la evolución temporal de excitaciones en sistemas de muchos cuerpos es un área de creciente interés que se encuentra prácticamente inexplorada. Dado que para sistemas grandes esta dinámica es extremadamente difícil de resolver ya sea analítica o numéricamente, existe un gran interés en el desarrollo de experimentos que permitan estudiarla y caracterizarla.

Como acabamos de mencionar, los resultados experimentales son usualmente interpretados en base a la suposición de una dinámica difusiva [Abr61]. Sin embargo, como quedará claro más adelante, la descripción de la dinámica en términos difusivos no es siempre adecuada. De hecho, mencionamos en el capítulo anterior y veremos en los próximos capítulos, que esta dinámica puede ser invertida. Ahora bien, ignoremos por el momento que tal inversión es posible y tratemos de estudiar y caracterizar la evolución de la polarización local hacia *adelante* en el tiempo. Esta evolución está gobernada por la ecuación (reversible) de Schrödinger. La

²⁴Los diferentes espines involucrados en la dinámica deben poseer un corrimiento químico diferente de manera que sea posible distinguirlos.

pregunta que naturalmente surge es: ¿muestra esta dinámica alguna evidencia de su carácter cuántico? Es claro que en sistemas donde la red de interacciones dipolares sea muy compleja, la propia dinámica cuántica será muy parecida a una dinámica difusiva. Por este motivo la dinámica de espines en sistemas sólidos, siempre ha sido considerada razonablemente descripta por una ecuación difusiva y no es obvia la necesidad de considerar efectos de interferencias cuántica.

No obstante, éste puede no ser el caso en sólidos moleculares con una estructura simple o bien cuando existe una diferencia importante entre las interacciones intramoleculares y las intermoleculares. Bajo estas circunstancias, cabe esperar una manifestación jerárquica de las interacciones. Esto da un carácter ‘nito’ al sistema y por lo tanto puede esperarse la aparición de efectos cuánticos. En tal caso, podemos considerar que la molécula constituye en sí misma un sistema mesoscópico débilmente acoplado al resto del cristal.

Bajo esta perspectiva, los resultados de ZME [ZME92, ZME93] sobre la evolución temporal de la polarización local (PL) en un cristal de ferroceno, $(C_5H_5)_2Fe$, generan varios interrogantes. Ellos encontraron que durante el período de evolución t_1 (ver figura 2.7) la PL decae rápidamente hasta estabilizarse, dentro de la escala de tiempo experimental, en el valor 0:2. Ésto fue interpretado como una equidistribución de la polarización inicial entre los protones de un mismo anillo, C_5H_5 , atribuido a la preponderancia de la interacción intraanillo comparada con la interanillo e intermolecular. Este decaimiento de la PL durante t_1 fue ajustado empíricamente con una ley *exponencial*: Ahora bien, ¿Porqué la dinámica de la polarización local no mostraba inicialmente un decaimiento cuadrático (característico de toda evolución cuántica)?, ¿Porque no se observaban efectos de interferencia temporal, característicos de los sistemas pequeños?, ¿A qué se debe el factor asintótico observado?, ¿Juega la sonda local (el ^{13}C en este caso) algún papel en la determinación de estos resultados? A lo largo de este capítulo encontraremos una respuesta a estos interrogantes.

Es importante señalar que los conceptos que puedan surgir del estudio de la dinámica de espines no atañe sólo a la RMN. Como veremos más adelante, existe cierto paralelismo entre la dinámica de espines y la dinámica de partículas. Esto permitiría *a priori* que el desarrollo de nuevos conceptos en el área del transporte de espín pueda ser aplicado al de carga y viceversa. En lo que se refiere al estudio de la evolución temporal de las excitaciones, el transporte de espín posee dos grandes ventajas frente a su par electrónico: a) su escala de tiempo es fácilmente accesible con las herramientas de la RMN y b) puede ser controlado externamente (al punto que puede invertirse la dinámica).

Finalmente, el estudio de la dinámica de espines hacia adelante, nos permitirá ganar la experiencia necesaria para emprender luego un objetivo mucho más ambicioso: el entendimiento del origen de la decoherencia o irreversibilidad en la dinámica de espines interactuantes.

2. Soluciones numéricas en sistemas modelo

La dinámica de espines nucleares es un problema de difícil solución debido a que se trata de un problema de muchos cuerpos. Por un lado no se conocen soluciones analíticas para la mayoría de los Hamiltonianos y por el otro, las soluciones numéricas en sistemas grandes son difíciles de obtener. La dificultad numérica proviene del hecho que el espacio de Hilbert crece exponencialmente con el número de espines involucrados. Esto no sería ‘demasiado’ problema si se trabajara en un régimen de baja temperatura donde sólo los primeros estados excitados participan de la dinámica, como es el caso de la dinámica de excitaciones electrónicas²⁵. En contraste, en el caso de los espines nucleares, y debido a la pequeñez de las interacciones ($\gg 10^6$ K), el

²⁵Esto es lo que hace que métodos como el método de Lanczos o el *Density Matrix Renormalization Group* (DMRG) sean efectivos.

régimen de trabajo es el de temperatura *in nita*. Esto da lugar a que todo el espacio de Hilbert se encuentre involucrado en la dinámica y por lo tanto deba ser incluido en el cálculo numérico. Es oportuno mencionar que este régimen de temperatura *in nita* es otra de las razones por las cuales se considera usualmente que la dinámica de espines nucleares no puede mostrar efectos de interferencias de nidos (dinámica tipo difusiva), ya que para obtener la evolución de un dado observable se debe promediar sobre todas las configuraciones posibles.

Esta limitación numérica hace que sólo sea posible estudiar la dinámica en sistemas muy pequeños comparados con el sistema real. Esto no debiera desanimarnos. Lo que debemos preguntarnos es qué efectos de interferencia estamos buscando. Cuando creamos una excitación local en un sistema extendido, es natural esperar que dicha excitación se propague a lo largo del mismo en completa analogía con el caso de un paquete de ondas electromagnéticas²⁶. Si dicho sistema posee un contorno, entonces la excitación local se reflejará en él y volverá al sitio inicial. Así, si lo que estamos observando es la polarización en el sitio inicial, este fenómeno se manifestará como un resurgimiento de la PL al que denominaremos *eco dinámico o eco mesoscópico*. Es evidente que este sería un efecto puramente mesoscópico ya que dependería del tamaño del sistema. Un fenómeno similar fue predicho por Prigodin *et. al* [PAEI94] para la propagación de una excitación electrónica en un pozo cuántico (¡aún en presencia de desorden!). En este último caso, la partícula retorna al punto inicial luego de *rebotar* en las paredes del pozo, pese a que para tiempos intermedios presenta un comportamiento ‘tipo’ difusivo. Puesto que este es el tipo de fenómeno que estamos buscando, vale la pena analizar el comportamiento en sistemas pequeños y verificar si estos fenómenos de interferencia sobreviven o no a la promediación por la alta temperatura.

A continuación discutiremos la evolución de una excitación local bajo la acción de distintos Hamiltonianos. El método utilizado es el de diagonalización numérica del Hamiltoniano. Si bien este método es poco eficiente, no existen métodos²⁷ alternativos que permitan analizar sistemas mayores que los que estudiaremos aquí. De hecho, los programas que hemos desarrollado tienen las mismas limitaciones de tamaño que los programas standard más sofisticados (como por ejemplo el GAMMA [SLME93]). Para la diagonalización se utilizaron rutinas FORTRAN standard. Para el cálculo del Hamiltoniano y de la dinámica se desarrollaron los programas que se muestran en el apéndice A.

2.1 ¿Qué es lo que debemos calcular?

El experimento de ZME permite excitar y luego detectar la polarización del ^1H , I_1 , directamente ligado al ^{13}C . En una situación ideal, esto significa que en el estado inicial sólo el espín I_1 se encuentra polarizado mientras que el resto de los espines tiene una polarización neta igual a 0. Nos interesa entonces calcular la probabilidad de volver a encontrar dicho espín polarizado luego de cierto período de evolución con el Hamiltoniano H : Si denotamos al estado inicial por $|j_i\rangle$, entonces la probabilidad de encontrar al sistema en el estado final $|j_f\rangle$ al tiempo t_1 es $P_{f_i}(t_1) = |\langle j_f | \exp[-iH t_1] | j_i \rangle|^2$: Debido al régimen de alta temperatura, el número de estados iniciales posibles (ie. todos aquellos que tengan el espín I_1 ‘up’) es $N_i = N/2$, donde N es número de espines del sistema. Claramente $N_i = N_f$ y por lo tanto $N_i \sim N_f$. El valor de la polarización local (que

²⁶Aunque no mantendrá necesariamente su forma ya que la ecuación de Schrödinger, a diferencia de las ecuaciones de Maxwell en el vacío, es dispersiva ($\omega(k) \neq ck$). Sin embargo, para ciertos sistemas, la forma del paquete puede mantenerse por cierto tiempo.

²⁷El método de Mori, que es esencialmente análogo al método de Lanczos, puede utilizarse para estudiar la dinámica a temperatura *in nita*. En el caso de sistemas *in nitos* (nitos) el algoritmo involucra la determinación de los coeficientes de una fracción continua *in nita* (nita). Sin embargo, debido al gran requerimiento de memoria sólo se conocen, por ejemplo, los primeros 7 coeficientes del modelo de Heisenberg unidimensional.

es lo que se mide experimentalmente) estará dado por

$$M_I(t_1) = \frac{1}{2^N} \sum_{f, i} P_{fi}(t_1) \quad (3.1)$$

Por supuesto, esto es totalmente equivalente a calcular la polarización por medio de la matriz densidad $M_I(t_1) = 2 \text{Tr}(I_1^y \frac{1}{2}(t_1))$, donde el factor 2 es un factor de normalización (de modo que $M_I(t) \in [1, 1]$) y $\frac{1}{2}(0) = (1 + 2I_1^y) = 2^N$ es el estado inicial correspondiente. Hemos tomado como eje de cuantización al eje b para mantener un paralelismo con la situación experimental. El hecho de utilizar la notación de estados en lugar de la matriz densidad pone en evidencia que estamos trabajando con estados cuánticos bien definidos, a la vez que permite ilustrar la forma en que debemos hacer el cálculo numérico. El Hamiltoniano que consideraremos será

$$H = \sum_{j>k} d_{jk} \sum_{\mu} 2I_j^{\mu} I_k^{\mu} + \frac{1}{2} \sum_k (I_j^+ I_k^- + I_j^- I_k^+) \quad (3.2)$$

donde $\mu = 1$ corresponde a la interacción dipolar, $\mu = \pm 1/2$ a la interacción Heisenberg y $\mu = 0$ a la interacción XY o de $ip- op$ (el nombre XY viene del hecho que usualmente se toma al eje b como eje de cuantización, en ese caso los términos de $ip- op$ corresponden al término $I_j^x I_k^x + I_j^y I_k^y$ del Hamiltoniano dipolar). Este último caso tiene la ventaja de poseer una solución analítica para el caso unidimensional, por lo que comenzaremos por él.

2.2 La dinámica XY ($\mu = 0$)

Consideremos una cadena de N espines $I = \frac{1}{2}$ con interacción a primeros vecinos d y separados una distancia a . En ese caso, el Hamiltoniano puede ser diagonalizado en forma exacta mediante una transformación de Jordan-Wigner [JW28, LSM61, CG81],

$$H_{XY} = \sum_k \epsilon_k \sum_{\mu} I_k^{\mu} I_{k+\mu}^{\mu} \quad \epsilon_k = d \cos ka \quad (3.3)$$

donde

$$\epsilon_k = \sum_j \mu \frac{2}{N+1} \sum_{l=1}^N \sin(kja) c_j \quad k = \frac{\pi n}{a(N+1)}; \quad n = 1; 2; \dots; N \quad (3.4)$$

Los operadores c_j son operadores fermiónicos [FBE98], $c_j = (i/2)^{j-1} I_1^y I_2^y \dots I_{j-1}^y I_j^x$. Nótese que el efecto de c_j sobre un estado de espín dado, $|j^{\uparrow} \dots i^{\uparrow} \dots \rangle$, es el de *destruir* el espín ‘up’ en el sitio j . Los demás operadores no cambian el estado sólo su signo dependiendo de la *ocupación* de cada sitio. Esto es precisamente lo que permite pasar de las relaciones de conmutación de los operadores de espín a la de los operadores fermiónicos. Esta transformación enfatiza el paralelismo existente entre el caso de los espines, $|j^{\uparrow} \dots i^{\uparrow} \dots \rangle$ y el de partículas, $|j^2 \dots i^2 \dots \rangle$. Utilizando (3.3) y la condición inicial $\frac{1}{2}(0) = (1 + 2I_1^y) = 2^N$, es sencillo encontrar la polarización de sitio arbitrario n de la cadena

$$M_{nm}(t) = \frac{4}{(N+1)^2} \sum_k \exp(i\epsilon_k t) \sin(kna) \sin(kma) \quad (3.5)$$

²⁸Esto vale para toda la tesis

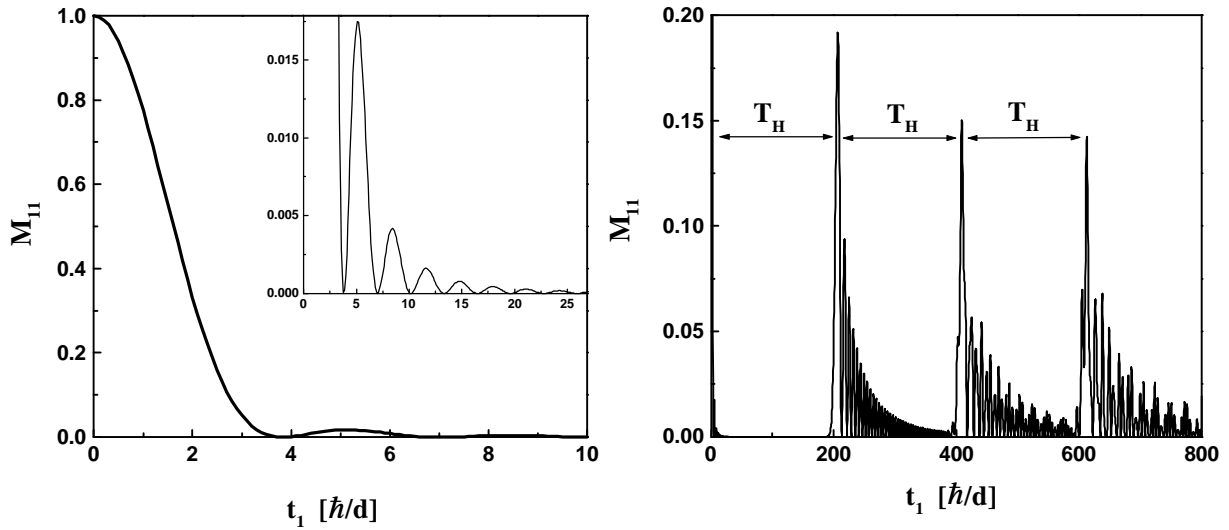


Figura 3.1: Evolución de la polarización local en un modelo con interacción XY a temperatura in nita. La gura muestra el comportamiento de $M_{11}(t)$ para una cadena de $N = 100$ espines. Panel izquierdo: decaimiento a tiempos cortos. Los batidos cuánticos que se observan se deben al carácter discreto del sistema. En el recuadro se muestra una ampliación de estos batidos. La polarización decae como t^{-3} . Panel derecho: a tiempos largos se observa cómo la excitación retorna al sitio inicial a intervalos de $T_H = 2N \sim d$. Denominamos a este resurgimiento de la polarización local *eco mesoscópico*

En esta notación M_{11} es lo que hemos de nido como la polarización local M_1 (ec. (2.50)). Es interesante notar que

$$M_{nm}(t) = \langle j_{\pm} \pm \dots \pm j_{\pm} \exp(i H_{XY} t) j_{\pm} \pm \dots \pm j_{\pm} \rangle^2 \quad (3.6)$$

por lo que el problema se reduce al de la dinámica de *una* partícula en una cadena lineal. Debe tenerse en cuenta que es la *polarización* en el sistema XY a temperatura in nita lo que es igual a la *probabilidad* $P_{nm}(t)$ en el sistema de una partícula, polarización XY (\cdot) probabilidad de *una* partícula. Es importante mencionar que esta correspondencia sólo es cierta para el caso de cadenas de espines o para el caso de anillos de número impar de espines. En los anillos pares aparece una corrección en el Hamiltoniano debida a las propiedades de simetría que debe satisfacer la función de onda del sistema [LSM61]. Esta corrección es un efecto de contorno y por lo tanto se hace despreciable para anillos grandes. No obstante en nuestro caso es importante tener en cuenta esta diferencia ya que estamos interesados en los efectos de interferencia causados por la presencia del contorno del sistema. Para sistema de dimensiones mayores la ecuación (3.6) no es válida.

2.2.1 El eco mesoscópico

La gura 3.1 muestra la evolución de $M_{11}(t)$ para una cadena de $N = 100$ espines. La polarización, inicialmente localizada en el espín l_1 , decae rápidamente a cero mostrando pequeñas oscilaciones características de la naturaleza discreta del sistema. Este comportamiento puede ser descrito, dentro de una excelente aproximación, por el resultado analítico [UP95] correspondiente a una cadena semi-in nita²⁹ $M_{11}(t) = 4J_1^2(x) = x^2$, donde $x = d t \sim$ y $J_1(x)$ es la función de Bessel de 1^{era} especie y orden 1. De esta forma se puede ver que el decaimiento sigue una ley t^{-3} (este fuerte decaimiento se debe a la presencia de la superficie [UP95]). El

²⁹Esto es así aún para sistemas tan pequeños como $N = 5$.

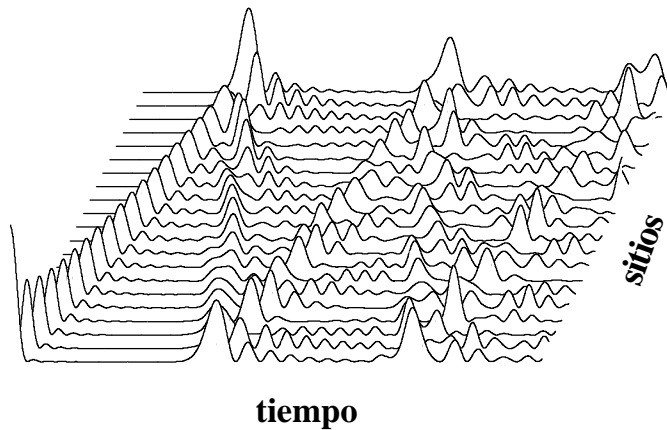


Figura 3.2: Representación de la evolución de la polarización local (ordenadas) en función del tiempo (abcisas) con dinámica XY. Cada curva es un sitio de una *cadena con 21 espines* a temperatura infinita. La polarización creada en una superficie se propaga hacia el interior, se refleja en el extremo opuesto de la cadena y retorna como un *eco mesoscópico*.

carácter finito del sistema se pone de manifiesto en un tiempo $T_H \sim 200 \sim d$ donde la polarización retorna abruptamente al sitio inicial (ver panel derecho en la figura 3.1). Ésta posteriormente decae para retornar nuevamente a intervalos del orden de T_H . La explicación de estos ecos, a los que denominaremos *ecos mesoscópicos*, es sencilla: la excitación de espín se propaga a lo largo de la cadena hasta alcanzar el extremo de la misma donde se refleja para retornar al sitio inicial. Para poder visualizar este comportamiento, en la figura 3.2 se muestra la evolución de la polarización para todos los sitios de una cadena de $N = 21$ espines, ie. $M_{1n}(t)$. La vista en perspectiva permite apreciar claramente el fenómeno.

El tiempo de surgimiento del eco T_H puede estimarse fácilmente si consideramos que la excitación se propaga con una velocidad de grupo efectiva $v_g = \hbar^{-1} \partial \epsilon_k / \partial k = da \sim$. De este modo

$$T_H \sim \frac{2Na}{v_g} \sim 2N \frac{a}{d} \tag{3.7}$$

en perfecto acuerdo con los resultados numéricos. El carácter mesoscópico del efecto se evidencia a través de la dependencia de T_H con N . Esto es una gran diferencia respecto de las oscilaciones que se observa a tiempos cortos, las cuales no dependen del tamaño como es evidente por el hecho que puedan ser descritas por las soluciones de una cadena infinita. Una manera alternativa de visualizar el surgimiento del eco mesoscópico es considerar la discretitud del espectro. Si denotamos por Φ a la separación media entre niveles, entonces $\Delta = \Phi \sim$ representa la mínima frecuencia del sistema y es esperable que ocurran efectos importantes de interferencias constructivas en un tiempo del orden de $2\pi/\Delta = 2\pi/\Phi$. Si consideramos que $\Phi \sim d/N$ obtenemos un buen acuerdo con la expresión (3.7). En este contexto, el tiempo T_H es denominado tiempo de Heisenberg. Es esencialmente este razonamiento lo que llevo a Prigodin *et al.* [PAEI94] a predecir un eco en la difusión de carga en pozos cuánticos.

En sistemas en configuración de anillo se observa el mismo fenómeno. La figura 3.3 muestra la solución para un anillo de 21 espines. La diferencia en el comportamiento a tiempos cortos se debe a que en este caso no existe un efecto superficial. En ese rango de tiempo el sistema se comporta como una cadena infinita cuya solución es $J_0^2(d \cdot t \sim)$: Esto da lugar a un decaimiento con una ley t^{-1} . El eco mesoscópico aparece en $T_H = N \sim d$. La diferencia en el factor 2 respecto del caso anterior refleja el hecho que aquí el eco

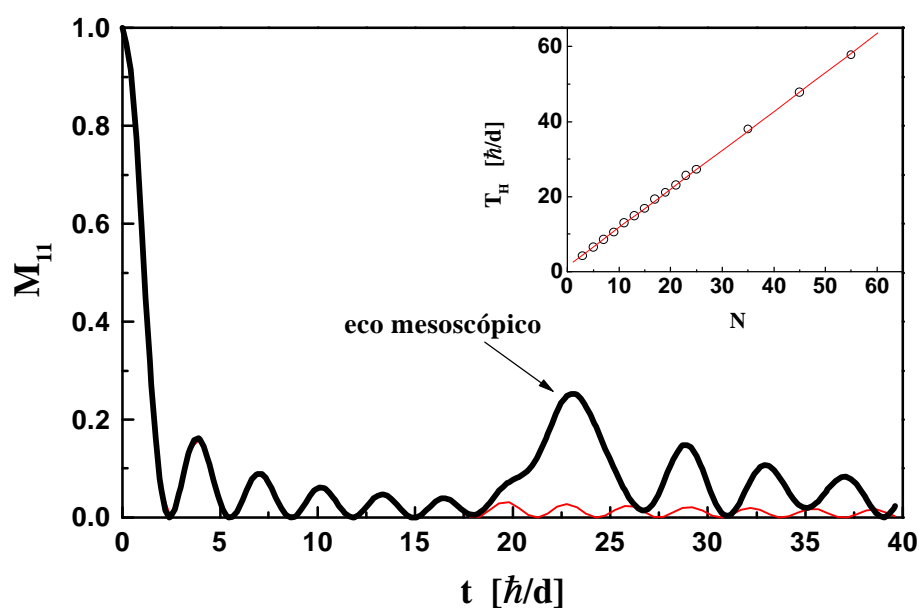


Figura 3.3: Evolución de la polarización local en un anillo de 21 espines con interacción XY. La línea negra representa la solución exacta de la cadena infinita. A tiempos cortos ($t_n \approx \frac{1}{4} Z_n \approx d$; con Z_n los ceros de J_1) aparecen batidos cuánticos. Alrededor de $T_H = 23 \approx d$ la polarización resurge, correspondiendo a una vuelta alrededor del anillo. El gráfico insertado muestra la dependencia de T_H con el tamaño del anillo indicando la naturaleza mesoscópica del fenómeno. El ajuste de los puntos da por resultado $T_H = (1.03 N + 1.44) \approx d$.

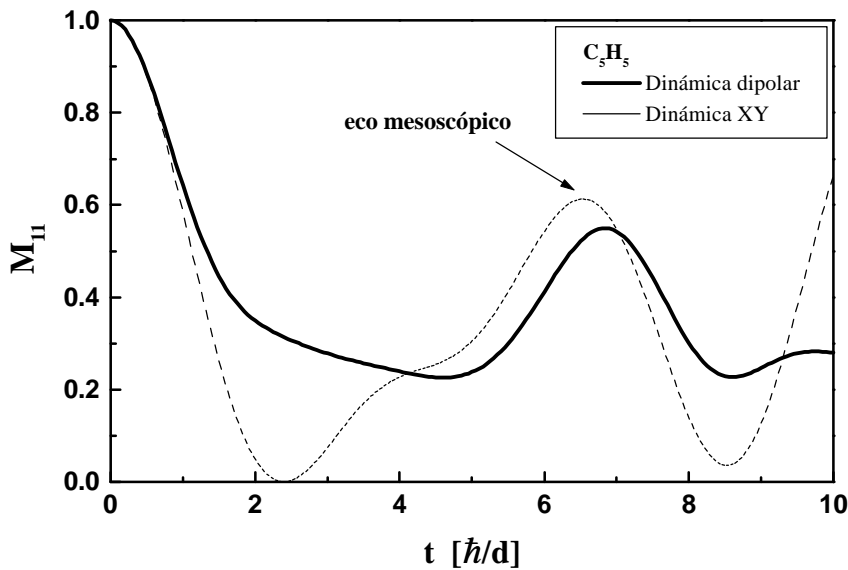


Figura 3.4: Evolución de la polarización local en un anillo con interacción dipolar a primeros vecinos. La línea sólida corresponde a la evolución de la polarización local en un sistema de 5 espines. El claro resurgimiento de la polarización para $t \approx 7 = d$ corresponde al eco mesoscópico. Para su comparación, se incluye la evolución de la polarización local para el caso XY. Nótese cómo, a diferencia del caso XY, la evolución dipolar mantiene polarizado al sitio inicial.

mesoscópico corresponde a la ‘vuelta’ de la excitación alrededor del anillo (en realidad, dada la simetría del problema, el paquete inicial se separa en 2 paquetes que giran en sentido contrario). El recuadro de la figura 3.3 muestra la dependencia de T_H con el tamaño del anillo.

2.3 La dinámica dipolar ($\alpha = 1$)

La dinámica generada por la interacción dipolar (o por la interacción Heisenberg) es de una naturaleza muy diferente a la que da lugar la interacción XY. La razón fundamental para ello es que el término $I_j^y I_k^y$ introduce una interacción entre espines. De esta manera, al estado $|j\rangle = |\uparrow\rangle$ ($|j\rangle = |\downarrow\rangle$) le corresponde una energía diferente que al estado $|j\rangle = |\downarrow\rangle$ ($|j\rangle = |\uparrow\rangle$). Esto lleva a que la dinámica de $ip- op$ se vea alterada. Cuando se realiza una transformación a operadores de partículas, aparecen términos de la forma $c_i^\dagger c_i c_j^\dagger c_j$ que hacen que la dinámica corresponda realmente a un sistema de muchos cuerpos *interactuantes*. En razón de ello, la complejidad³⁰ del problema aumenta enormemente y no se conocen soluciones analíticas ni siquiera en 1-d. Esto nos deja sólo con la posibilidad de estudiar la dinámica mediante la solución numérica de la ecuación de Schrödinger con la consecuente limitación en el tamaño del sistema.

2.3.1 Eco mesoscópico

En la figura 3.4 se muestra la evolución de $M_{11}(t)$ para un anillo C_5H_5 en el que se incluyeron sólo las interacciones a primeros vecinos (d). En la misma figura se muestra la evolución correspondiente a la interacción XY. Claramente el comportamiento es muy diferente. En el caso de la interacción dipolar, la polarización no decae por debajo del valor 0.2. Esto indica que el sitio inicial mantiene siempre una polarización remanente. Además no se observan batidos cuánticos a tiempos cortos. En el caso de la dinámica XY, el batido que se insinúa para

³⁰Se puede ver [FBE98] que la dimensionalidad del subespacio involucrado en la dinámica XY crece como $N(N + 1)/2$ mientras que en el caso dipolar lo hace como 4^{N-1} .

$t' = 4\tau = d$ corresponde al primer batido de la figura 3.3. En un tiempo $T_H = 7\tau = d$ para la dinámica dipolar y $T_H = 6.5\tau = d$ para la XY, se observa un máximo en la polarización local correspondiente al eco mesoscópico [PLU95]. En el caso de la interacción dipolar, la excitación que corresponde al eco mesoscópico se propaga como un exceso de polarización sobre un fondo dado por una dinámica más lenta. Esto hace que la propagación de la excitación alrededor del anillo no sea tan clara como en el caso XY. Es claro entonces, que el efecto del tamaño finito del sistema es muy importante aún en el caso de la interacción dipolar.

Entonces ¿Cuál es el motivo por el cual ZME no observaron tal fenómeno? Evidentemente, antes de responder esta pregunta, es necesario analizar que ocurre cuando se incorporan las interacciones a segundos vecinos. El panel superior de la figura 3.5 muestra la dinámica dipolar para un anillo C_5H_5 en el que se han incluido todos los acoplamientos. Se puede apreciar que el máximo en la PL se ha dividido en dos y que su intensidad ha disminuido. Este comportamiento puede atribuirse a la incorporación de nuevos ‘camino’ para la propagación de la excitación. El análisis de las distintas funciones de correlación $M_{1n}(t)$ (figura 3.5) muestra que el segundo de los máximos puede aún ser interpretado como el eco mesoscópico. Este comportamiento nos enseña que el eco mesoscópico se verá gradualmente disminuido a medida que aumenta la conectividad de la red dipolar. Un efecto similar se observa a medida que se aumenta el número de espines involucrados en la dinámica. Así, por ejemplo, un anillo de 8 espines con interacciones a primeros vecinos no muestra ningún eco mesoscópico (ver figura 3.6). Aquí solo se observa un pequeño máximo en la PL a tiempos cortos. El motivo de ello es que la interacción entre los espines rápidamente provoca la dispersión de la excitación local. Por lo tanto, no debemos esperar que los ecos mesoscópicos se manifiesten en sistemas grandes donde la excitación debe recorrer una gran distancia antes de ‘ver’ el contorno del sistema. Esta disminución de la importancia de los términos de interferencia es lo que hace que en sistemas grandes con redes de interacción muy complejas la dinámica dipolar sea muy similar a una verdadera dinámica difusiva.

¿Debiera esto desanimarnos respecto a la posibilidad de observar estos ecos experimentalmente? Afortunadamente la respuesta es no ya que lo que realmente determina la posibilidad de observar el eco mesoscópico es una combinación adecuada entre la estructura de la red dipolar y el número de espines involucrados. Así por ejemplo, en un sistema donde la interacción intramolecular es importante frente a la intermolecular y a su vez la molécula presente una estructura simple, es posible observar estos efectos de interferencia. Esto fue predicho en [PLU95].

Los resultados numéricos para el caso de una molécula completa de ferroceno³¹, la cual posee dos anillos C_5H_5 débilmente acoplados ($N = 10$), muestran que la dinámica es similar a la correspondiente a un único anillo (figura 3.5 panel superior). Por lo tanto, y a pesar de los resultados de ZME, un estudio detallado de la dinámica en este sistema *debe* mostrar efectos de interferencia. Esto es lo que motivo el desarrollo de nuestros propios experimentos.

2.3.2 No ergodicidad

Es usual interpretar el comportamiento a tiempos largos de los sistemas interactuantes en términos termodinámicos. Así, ZME interpretaron el cuasiequilibrio que mostró la evolución de la PL en sus experimentos, como una equidistribución entre los 5 1H de uno de los anillos de ferroceno. Sin embargo esta interpretación no es correcta por varios motivos. En primer lugar, los datos de ZME no están normalizados correctamente (como discutiremos en la próxima sección) por lo que el valor asintótico de 0.2 no representa un valor físico. En segundo lugar, la dinámica dipolar en un anillo o en la molécula no es ergódica

³¹Estos resultados se presentan más adelante.

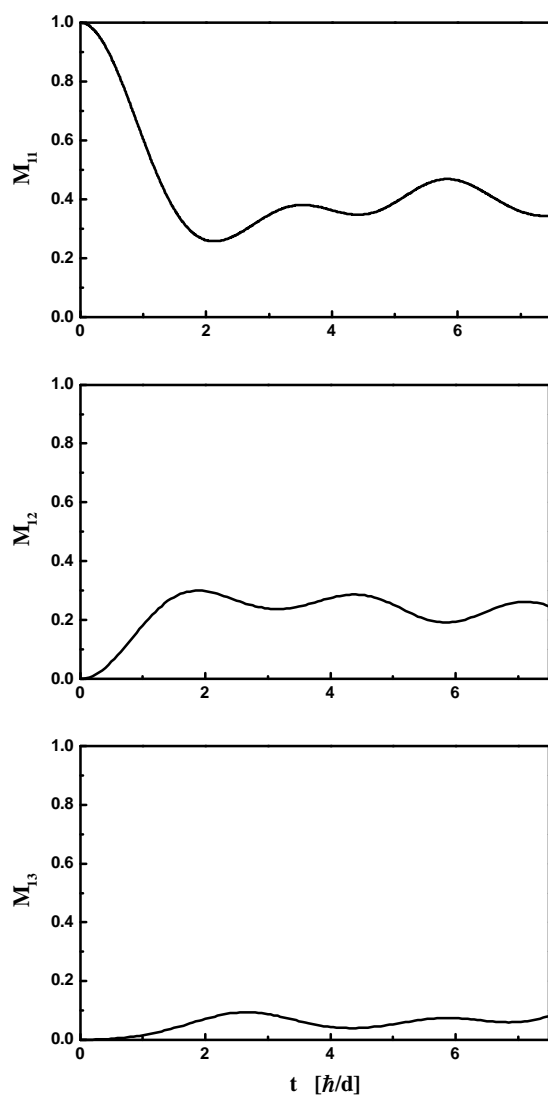


Figura 3.5: Evolución de la polarización local para un anillo C_5H_5 con interacciones a segundos vecinos. El panel superior muestra la función de autocorrelación $M_{11}(t)$, el panel del centro la función $M_{12}(t)$ y el panel inferior la función $M_{13}(t)$. La clara correlación de los máximos nos permite interpretar al segundo máximo de la función $M_{11}(t)$ como el eco mesoscópico. El adelantamiento de este eco respecto del que se observa en la figura 3.4 puede asignarse a la presencia de nuevos caminos para la propagación de la excitación.

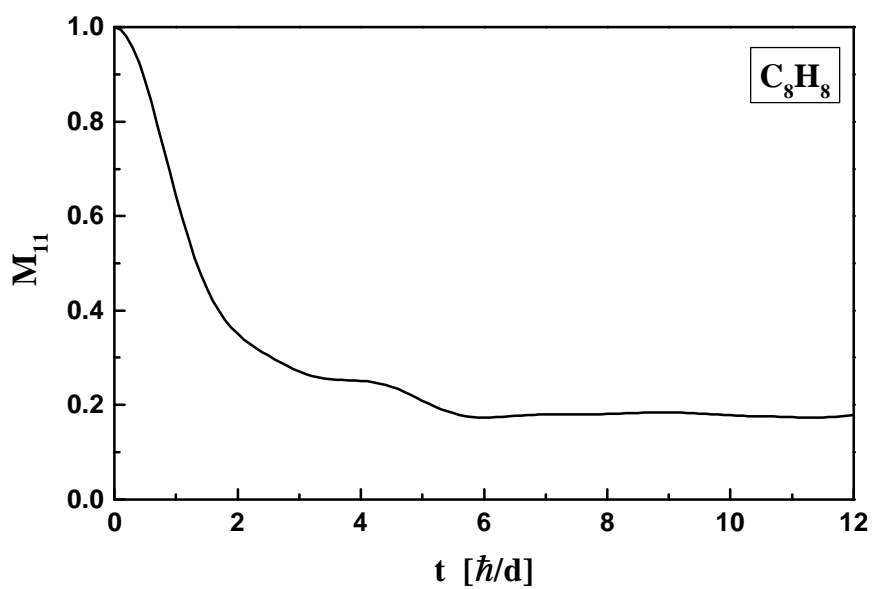


Figura 3.6: Evolución de la polarización local en un anillo de 8 espines con interacción dipolar a primeros vecinos. Nótese la ausencia del eco mesoscópico.

ya que debido a la presencia de distintas simetrías, la polarización local *no* se equidistribuye entre los espines del sistema. Esto es evidente si analizamos el comportamiento de la polarización local para tiempos largos $\overline{M}_{11} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t M_{11}(t') dt$. En todos los casos encontramos que $\overline{M}_{11} \in [1, N]$. Para el caso de la interacción XY, donde ni siquiera se alcanza un cuasiequilibrio, los valores que se obtienen son: $\overline{M}_{11} = 3/[2(N+1)]$ para la cadena y $\overline{M}_{11} = 1/N + (N-1)/N^2$ para el anillo impar. En el primero, la simetría involucrada es la de reflexión respecto del centro de la cadena (de hecho $\overline{M}_{1N} = \overline{M}_{11}$) y en el segundo la degeneración de los cuasimomentos opuestos ($k \leftrightarrow -k$). Para el caso de la interacción dipolar no hay una expresión cerrada, pero los valores numéricos que hemos encontrado son: $\overline{M}_{11} = 0.32$ para el anillo C_5H_5 y $\overline{M}_{11} = 0.21$ para la molécula completa de ferroceno ($N = 10$). Es claro entonces que el valor 0.2 encontrado por ZME, el cual una vez renormalizado resulta menor, está indicando que la dinámica no está restringida sólo a la molécula de ferroceno. Este comportamiento no ergódico está presente en todas las interacciones (\otimes arbitrario). A partir de nuestro trabajo [PLU95], donde enfatizamos este aspecto de la dinámica, se ha despertado un creciente interés por el estudio de la no-ergodicidad en sistemas de espines [BE97, FL98, Wau98]. Para reobtener un comportamiento ergódico es necesaria la presencia de algún mecanismo de decoherencia que rompa las simetrías del Hamiltoniano [BE97].

2.3.3 El efecto del ^{13}C

Todas las simulaciones numéricas que hemos presentado muestran un decaimiento inicial cuadrático. Esto está en acuerdo con lo que se espera para una evolución cuántica. Sin embargo, como mencionamos en la introducción de este capítulo, los experimentos de ZME muestran un decaimiento inicial lineal. Esto sugiere que la evolución de la PL se ha iniciado antes del tiempo experimental $t_1 = 0$. El origen de esta evolución previa es la *no-idealidad* del ^{13}C como sonda local. Esta no-idealidad se debe a que los 1H se encuentran acoplados entre sí³². Por lo tanto, aunque el cociente $b_{1S} = d_{12}$ es grande, lo que permite una transferencia de polarización espacialmente selectiva, éste es finito. De este modo, los 1H tienen cierta evolución *durante* la CP. Así, a medida que la polarización es inyectada en I_1 , ésta difunde hacia los 1H vecinos. Esto tiene consecuencias importantes que discutiremos en detalle en el próximo capítulo. Para lo que nos interesa aquí, lo importante es que el tiempo $t = 0$ de la evolución de la PL no es accesible en los experimentos de ZME. Consecuentemente, lo que se toma como tal ($t_1 = 0$) corresponde a un estado que ya ha evolucionado y por lo tanto no es sorprendente que el decaimiento inicial sea lineal [PLU95]. A su vez, esto nos dice que la normalización a $t_1 = 0$ no tiene un significado físico particular. La normalización con sentido físico corresponde a $t = 0$. Esto hace que el valor asintótico 0.2 no tenga un significado especial. Si tenemos en cuenta que el valor de la polarización a $t_1 = 0$ corresponde en realidad a un valor menor a 1, es claro entonces que el valor asintótico con significado físico es menor que 0.2 (lo que en base a la no-ergodicidad discutida en la sección anterior, refleja el hecho que la dinámica involucra espines de otras moléculas). Como discutiremos en la sección siguiente, una manera de evitar este inconveniente es observar la evolución de la PL en la terna de laboratorio.

Finalmente, es oportuno mencionar que esto pone de manifiesto una característica general de los sistemas mesoscópicos: las sondas utilizadas para medir las propiedades de un dado sistema son parte del mismo y deben ser consideradas a la hora de interpretar los resultados.

³²En un método reciente desarrollado por Tomaselli *et al* [THSE96], la constante de interacción homonuclear es anulada durante las CP por medio de la rotación de la muestra al ángulo mágico (MAS)

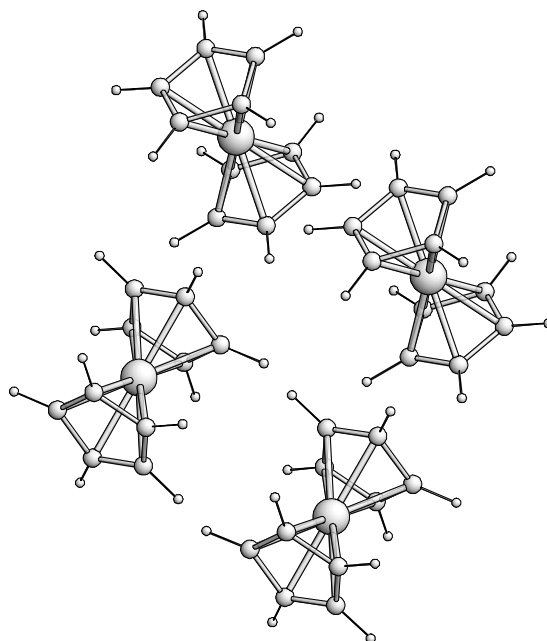


Figura 3.7: Estructura cristalina del ferroceno, $(C_5H_5)_2Fe$ en su fase monoclinica correspondiente a temperatura ambiente. El grupo espacial es $P2_1/a$ [SD79]. Dos celdas unidas son incluidas para su comparación con la figura 3.8.

3. Resultados experimentales

En esta sección se muestran los resultados obtenidos para la evolución de la polarización local en una serie de compuestos moleculares cristalinos. Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente³³. El espectrómetro de RMN utilizado es un Bruker MSL 300 equipado con un cabezal standard de CP-MAS. La frecuencia de trabajo para el ^{13}C es de 75:47 MHz, mientras que para los 1H es de 300:13 MHz:.

3.1 Los sistemas físicos: el ferroceno, $(C_5H_5)_2Fe$, y el cimantreno, $(C_5H_5)Mn(CO)_3$

Los cristales moleculares que se analizaron fueron el ferroceno, $(C_5H_5)_2Fe$ [SD79] y el cimantreno, $(C_5H_5)Mn(CO)_3$ [FPSB81], todos con abundancia isotópica natural de ^{13}C (1%). En el caso del ferroceno se utilizaron muestras policristalinas y monocristalinas³⁴, mientras que en el del cimantreno sólo se trabajó con una muestra policristalina. La estructura cristalina de estos compuestos se muestra en las figuras 3.7 y 3.8. Como puede apreciarse la red de interacción dipolar es menos densa en el caso del cimantreno. En principio, esto debiera permitir una mejor manifestación de los efectos cuánticos originados por la estructura de anillo. A temperatura ambiente estos compuestos cristalizan en una estructura monoclinica con grupo espacial $P2_1/a$. El ferroceno posee dos moléculas no equivalentes por celda unidad mientras que el cimantreno tiene cuatro. A esta temperatura, los anillos ciclopentadienilos, C_5H_5 , realizan una rotación muy rápida ($\tau \sim 10^{-12}$ s para el ferroceno [KIN86, Bra92]) en torno del eje de simetría C_5 de la molécula. En el caso de muestras policristalinas, esto da lugar a que el espectro de ^{13}C presente una simetría axial. Esta rotación produce también la promediación de las constantes dipolares. De este modo, el factor angular de la ecuación (2.28) para el caso de las interacciones

³³ Este es el caso de todas las mediciones realizadas en esta tesis.

³⁴ El monocristal de ferroceno fue crecido en nuestro laboratorio por R. Iglesias.

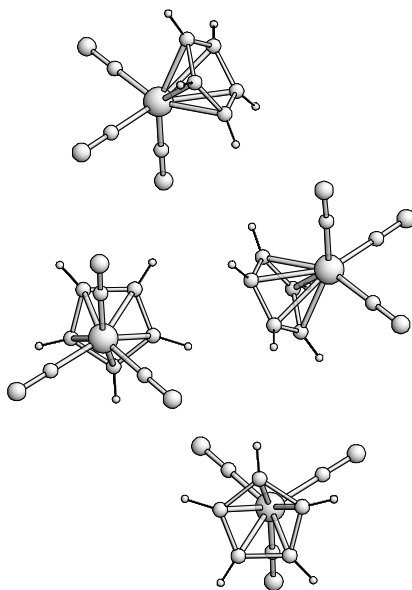


Figura 3.8: Estructura cristalina del cimantreno $(C_5H_5)_2Mn(CO)_3$ de acuerdo con los datos cristalográficos de la Ref. [FPSB81]. El compuesto cristaliza en una estructura monoclinica con grupo espacial $P2_1/a$. Hay cuatro moléculas por celda unidad.

intramoleculares resulta [Sli92]

$$-i_3 \cos^2 \mu_{ij} \frac{1}{2} \frac{1}{i} \frac{1}{j} = i_1 \frac{1}{i} \frac{1}{j} \frac{1}{2} \frac{1}{i} \frac{1}{j} \cos^2 \mu_{ij} \frac{1}{2} \frac{1}{i} \frac{1}{j} \cos^2 \mu_{ij} \frac{1}{2} \frac{1}{i} \frac{1}{j} \quad (3.8)$$

donde μ es el ángulo entre el eje de rotación y el campo magnético externo y θ_{ij} es el ángulo entre el vector internuclear r_{ij} y el eje de rotación. Esto tiene dos efectos importantes. Por un lado, los espines dentro de cada molécula resultan equivalentes entre sí y por el otro, el valor de la constante de la interacción intramolecular contiene un factor que sólo depende de la de orientación del eje de simetría de la molécula respecto del campo externo. Esto hace que la dinámica intramolecular de los protones sea la misma (a menos de un factor de escala) para cualquier orientación. Como lo mismo se aplica a la interacción heteronuclear,

$$\frac{b_{IS}}{d_{12}} = \frac{\mu}{r_{12}} \frac{1}{r_{IS}} \frac{1}{\theta_{IS}} \quad (3.9)$$

independientemente de la orientación del campo. En estos compuestos $r_{12} = 2.67 \text{ \AA}$ y $r_{IS} = 1.09 \text{ \AA}$, con lo cual $b_{IS} \approx 3.7 d_{12}$. Es esta diferencia entre las constantes de acoplamiento lo que permite que el ^{13}C pueda actuar como sonda local para inyectar polarización al sistema de 1H . Es importante enfatizar que debido a la baja abundancia natural del ^{13}C sólo una molécula de cada 10 tendrá *uno* de sus C que corresponde al isótopo magnético.

Teniendo en cuenta el valor de la distancia r_{12} es sencillo calcular d_{12} en función de la orientación,

$$d_{12}(\mu) = \frac{1}{2} \frac{1}{i} \frac{1}{j} \cos^2 \mu_{ij} \frac{1}{2} \frac{1}{i} \frac{1}{j} 1576 \text{ Hz} \approx 2.4 \sim \quad (3.10)$$

En relación a esta distancia podemos expresar la interacción intra-anillo a segundos vecinos, $d_{13} \approx 0.24 d_{12}$ y

la interanillos, $d_{16} \approx 0.27 d_{12}$.

Debido a la anisotropía del corrimiento químico la frecuencia de resonancia del ^{13}C también depende de μ . En una muestra policristalina todos los ángulos posibles están presentes y la suma de las contribuciones da lugar a que el espectro tenga una forma axialmente simétrica. El pico máximo del espectro corresponde a las moléculas cuyo eje de rotación se encuentra en el plano perpendicular al campo magnético. Esta correspondencia entre frecuencia de resonancia y orientación permite estudiar el comportamiento (la dinámica) de las moléculas en una orientación particular simplemente *seleccionando* en el espectro la frecuencia correspondiente. Esto no requiere de una excitación selectiva en frecuencia sino sólo tener en cuenta la intensidad de la señal a la frecuencia de interés. Con este método es posible observar esencialmente la misma dinámica que se observaría en un monocristal. La diferencia más importante entre ambos casos es que la señal de la muestra policristalina contiene contribuciones de orientaciones con diferentes interacciones intermoleculares ya que estas no pueden distinguirse. Este método de selección amplía enormemente el rango de sistemas a los cuales puede aplicarse la secuencia de ZME.

3.2 Determinación de los parámetros de la secuencia de ZME

La mejor condición [PLU95] para observar la dinámica de la polarización local es en el sistema de laboratorio. En ese caso la secuencia utilizada corresponde a la de la figura 2.8 con $t_1 = 0$ y t_2 variable. Esto tiene tres ventajas importantes respecto de la observación en el sistema rotante:

- ² La escala de tiempo de la interacción dipolar es un factor 2 más chica. Esto permite minimizar el efecto de cualquier otra interacción y por lo tanto mejora la posibilidad de observar los efectos de interferencia que hemos descrito en las secciones precedentes.
- ² Debido a que la dinámica está gobernada por el Hamiltoniano efectivo H_{11}^{yy} , el cual tiene el signo contrario al que es efectivo durante las CP, H_{11}^{yy} , la primera etapa de la evolución permite refocalizar la evolución que haya ocurrido durante las mismas. Esto hace que se observe un máximo en polarización local para $t_2 = \frac{1}{2} t_m$, donde t_m es el tiempo efectivo de dinámica durante las CP. Este máximo en la polarización local (eco de polarización) indica que el estado del sistema corresponde al mejor estado localizado que se puede formar experimentalmente y constituye el tiempo ‘cero’ de la dinámica. Por otra parte, esto brinda la posibilidad de disponer de un punto experimental para la correcta normalización de los datos³⁵ y eventual valoración del comportamiento asintótico.
- ² La presencia de términos no seculares en el Hamiltoniano puede ser despreciada dentro de una excelente aproximación.

El éxito de la secuencia depende de que los parámetros experimentales sean determinados cuidadosamente. Los puntos claves son :

- ² Determinación de la condición de Hartmann-Hahn. Esta condición es importante ya que la secuencia involucra 3 períodos de CP y por lo tanto el deterioro de la polarización en cada transferencia lleva a una pérdida considerable de la señal.
- ² Determinación del tiempo de contacto t_d . Una mala elección de este tiempo tiene las mismas consecuencias que una mala condición de Hartmann-Hahn. También determina la amplitud de los efectos de interferencia que discutiremos en el capítulo siguiente.

³⁵Volveremos a este punto en el capítulo 5.

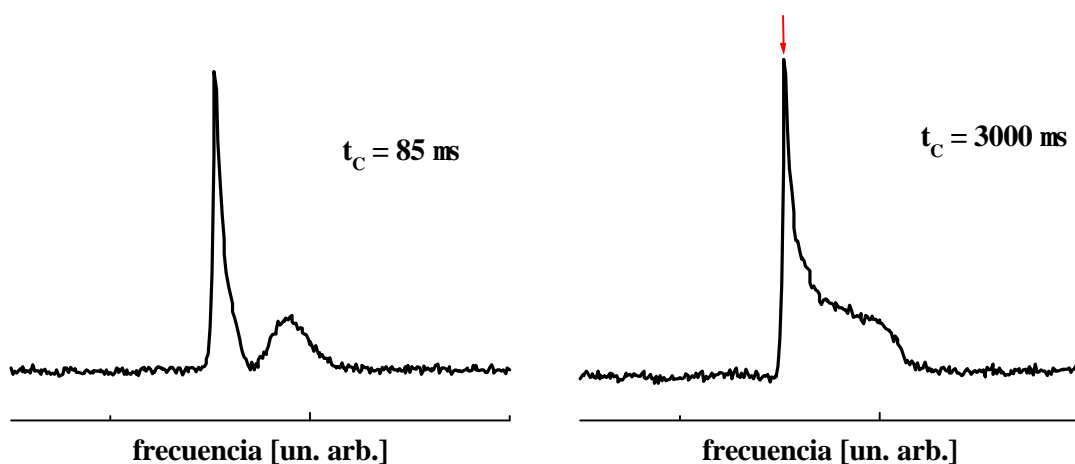


Figura 3.9: Espectro de ^{13}C para una muestra policristalina de ferroceno obtenido mediante un experimento de CP (ver secuencia en la figura 2.4) con tiempos de contacto de 85 μs y 3000 μs : La flecha indica la frecuencia de irradiación. Notar que en ambos espectros el pico correspondiente a $\mu = 90^\circ$ tiene esencialmente la misma amplitud. El ‘hueco’ en el espectro de 85 μs corresponde a las moléculas orientadas en el ángulo mágico $\mu_m = 54.7^\circ$ (en ese caso $b_{1S} = 0$)

Un ingrediente adicional de los sistemas estudiados es que intensidad de la señal de ^{13}C depende sensiblemente de la frecuencia de irradiación en ^1H . Por este motivo es necesario determinarla en forma precisa. A continuación discutiremos en detalle la determinación del tiempo de contacto t_d y de la frecuencia ν de irradiación de los ^1H . Si bien este último punto es uno de los primeros pasos del experimento, para mantener la continuidad de la discusión analizaremos primero la determinación de t_d .

3.2.1 Determinación del tiempo t_d

La determinación de t_d es un punto clave de la secuencia de ZME ya que de ello depende la creación de la excitación local en el sistema de ^1H . Debe recordarse que este tiempo se elige como $t_d = t^\pi$, donde $t^\pi = \pi/2b_{1S}$ es el tiempo más corto de máxima transferencia. Para poder determinarlo es necesario realizar un experimento de CP. En la figura 3.9 se muestran dos espectros de ^{13}C para una muestra policristalina de ferroceno obtenidos con dos tiempos de contacto distintos. El pico máximo corresponde a las moléculas con $\mu = 90^\circ$ mientras que el extremo opuesto corresponde a $\mu = 0^\circ$. La relación de intensidades refleja el número de moléculas para cada valor de μ . El análisis de la intensidad del pico en función del tiempo de contacto t_c permite seguir la evolución de la polarización de los ^{13}C en las moléculas con $\mu = 90^\circ$ ³⁶ y así determinar t^π . La frecuencia de irradiación es sintonizada para corresponder a dicho pico de manera de evitar efectos por corrimiento químico.

En la figura 3.10 se muestra la evolución de la polarización de ^{13}C en función del tiempo de contacto t_c para una muestra policristalina de ferroceno. La curva correspondiente al cimantreno se muestra en la figura 3.11.

A partir de estos datos es sencillo encontrar el valor de t^π . Es importante mencionar que a partir del conocimiento de t^π es posible determinar de manera inmediata la orientación de la molécula. Esto es así puesto que t^π depende directamente de la constante de acoplamiento b_{1S} . A partir de la ecuación (3.10) es sencillo ver que en estos compuesto $t^\pi(\mu = 0^\circ) = 42.5 \mu\text{s}$ y $t^\pi(\mu = 90^\circ) = 85 \mu\text{s}$. Esto es particularmente útil en el caso de la muestra monocristalina, donde no dispone de puntos de referencia (como es el pico en el espectro con simetría

³⁶Cuando en lugar de la secuencia de CP se aplica la de ZME, el mismo método permite estudiar la dinámica de la polarización local en dichas moléculas:

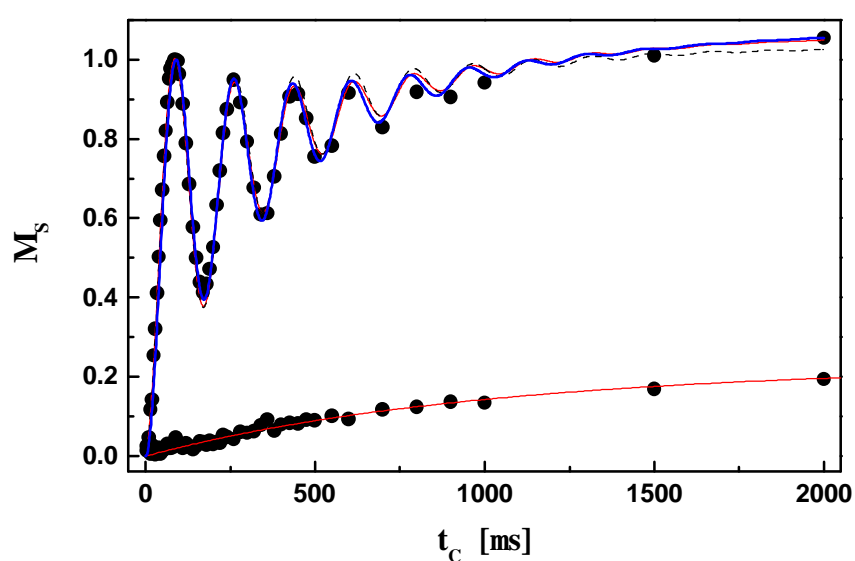


Figura 3.10: Magnetización del ^{13}C en función del tiempo de contacto en un experimento de CP en una muestra policristalina de ferroceno. Los datos de la parte superior del gráfico corresponden a las moléculas cuyo eje de rotación es perpendicular al campo magnético externo (intensidad del pico de la figura 3.9). Los de la parte inferior a las moléculas orientadas en el ángulo mágico $\mu_m = 54.7^\circ$. El experimento se realizó con $\nu_1 = 2\pi \times 58 \text{ kHz}$. La línea de trazos representa un ajuste con la ecuación (2.45), mientras que las líneas sólidas azules corresponden al ajuste con la ecuación (3.11). La línea sólida gruesa muestra un ajuste donde la dinámica dipolar dentro del anillo ha sido considerada en forma exacta.

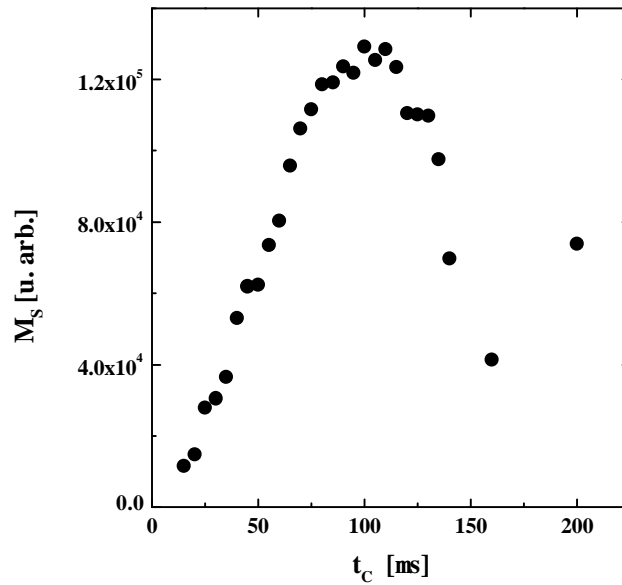


Figura 3.11: Magnetización del ¹³C en función del tiempo de contacto en un experimento de CP para una muestra policristalina de cimantreno. La orientación de las moléculas corresponde a $\mu = 80^\circ$. En este caso $t^* = 95 \mu\text{s}$:

axial).

Si bien en lo que se refiere a la secuencia de ZME este tiempo es lo único que interesa, el análisis de la curva completa de CP permite obtener información relevante del sistema. En el capítulo 2 encontramos, en base un modelo sencillo, que la evolución de la polarización del ¹³C durante un experimento de CP estaba dado por la expresión (2.45). En dicho modelo se describe la dinámica dipolar mediante un campo actuante local *isotrópico* (ecuación (2.43)) que actúa sobre el espín I₁. Esto puede mejorarse si se tiene en cuenta que el origen de este campo local no es una interacción isotrópica sino la interacción dipolar. De este modo, la constante R utilizada para describir el campo debe reflejar dicha asimetría. La ecuación (2.43) debe ser reemplazada entonces por una en la que $R_y = 2R_{x,z} = 2R$ con el significado obvio de los subíndices. Esto lleva a que la ecuación (2.45) sea sustituida por

$$M_S^y(t_C) = M_0 \left[\frac{1}{2} e^{i R t_C} + e^{i 2R t_C} \cos(b_{1S} t_C) \right] e^{-\frac{\mu}{T} t_C} \quad (3.11)$$

donde ha cambiado un factor en el exponente de la exponencial que acompaña al coseno³⁷. Podemos entonces ajustar los datos con esta expresión para determinar con mayor precisión el parámetro b_{1S} ³⁸ (ie. t^*) y para obtener información de la dinámica dipolar a través del parámetro R.

La figura 3.10 muestra los datos experimentales junto con el ajuste correspondiente para moléculas con $\mu = 90^\circ$ y con $\mu = \mu_m = \arccos(1/\sqrt{3})$ (ángulo mágico). El ajuste obtenido en ambos casos es muy bueno. En el caso $\mu = 90^\circ$, la mayor discrepancia ocurre para el primer valle. Esto puede mejorarse, aunque a un costo computacional muy alto³⁹, incorporando a la descripción la dinámica exacta del anillo (línea sólida). En ese

³⁷El hecho que sólo cambia la exponencial que amortigua al coseno es simple de entender: el término $I_1^y I_k^y$ de la interacción dipolar no contribuye a la transferencia de polarización pero sí a la *decoherencia* de la dinámica ¹³C-¹H.

³⁸En realidad, el mejor método para determinar el parámetro b_{1S} consiste en realizar una FFT de la curva de CP [BRR⁺]. Esto permite encontrar la frecuencia de las oscilaciones *sin* necesidad de un modelo particular para la dinámica.

³⁹Se deben utilizar rutinas numéricas para solucionar la ecuación (2.41)

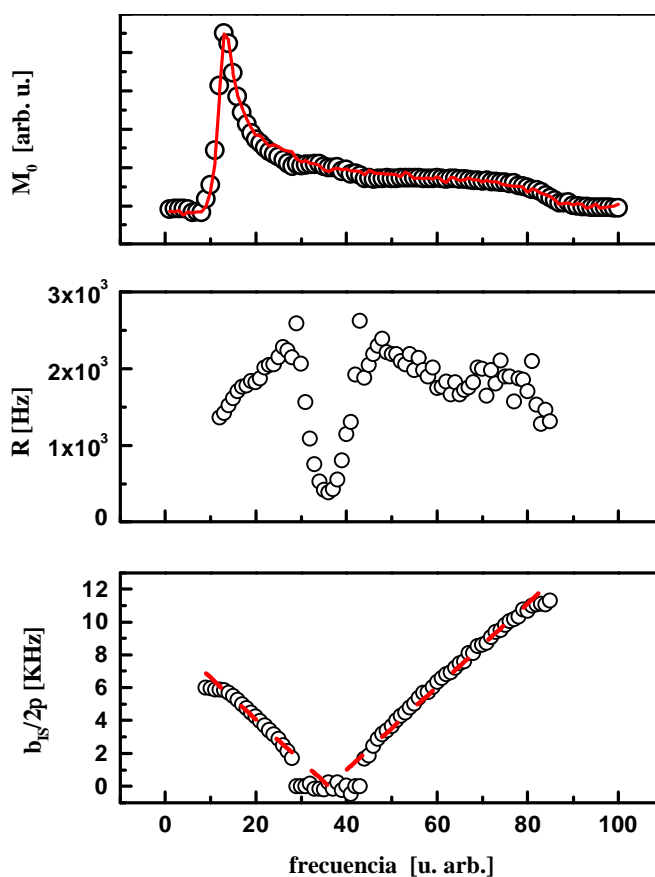


Figura 3.12: Parámetros obtenidos para el ajuste de las curvas de CP (como las mostradas en la figura 3.10) para distintas frecuencias del espectro de ferroceno. Los puntos fueron en aproximadamente 80 Hz.

caso, el nuevo parámetro R da cuenta de la interacción dipolar interanillo e intermolecular. La razón por la cual esto mejora el ajuste del primer valle es que la dinámica del anillo es muy eficiente a tiempos cortos para repolarizar el espín I_1 cuando éste trasfere su polarización al ^{13}C .

Si bien la ecuación (3.11) es estrictamente válida para la parte del espectro que está en resonancia (pico), podemos utilizarla para ajustar las curvas de CP correspondientes a cada parte del espectro y comprobar su validez a través de los resultados. La figura 3.12 muestra los parámetros M_0 , R y $b_{IS}/2p$ obtenidos en función de la frecuencia de resonancia para una muestra policristalina de ferroceno.

Lo primero que podemos observar es que M_0 reproduce la forma de la línea espectral obtenida para tiempos de contacto largos. Esto se muestra en la figura superponiendo a los puntos del ajuste el espectro (línea) obtenido para $t_C = 2$ ms. Por otra parte, el parámetro b_{IS} muestra la dependencia con $3 \cos^2 \mu - 1$ que se espera, a excepción de la región cercana a μ_m donde las condiciones de validez del modelo ($b_{IS} = 2\mu_m \tilde{A} R$) se viola. Esta dependencia con μ es la misma que tiene la frecuencia de resonancia por lo que la curva b_{IS} vs. frecuencia resulta lineal, como se muestran en el gráfico. El panel del medio en la figura 3.12 muestra la dependencia de R con la frecuencia. La forma de esta dependencia no cambia mucho si se considera el modelo isotrópico o el anisotrópico. El decaimiento de R cerca de μ_m se debe a que la contribución de la dinámica intramolecular se anula para esa orientación. El máximo valor de R no ocurre cuando la interacción intramolecular se maximiza sino cuando la suma de las contribuciones intermoleculares e intramoleculares es máxima ($\mu \approx 48^\circ$). Los

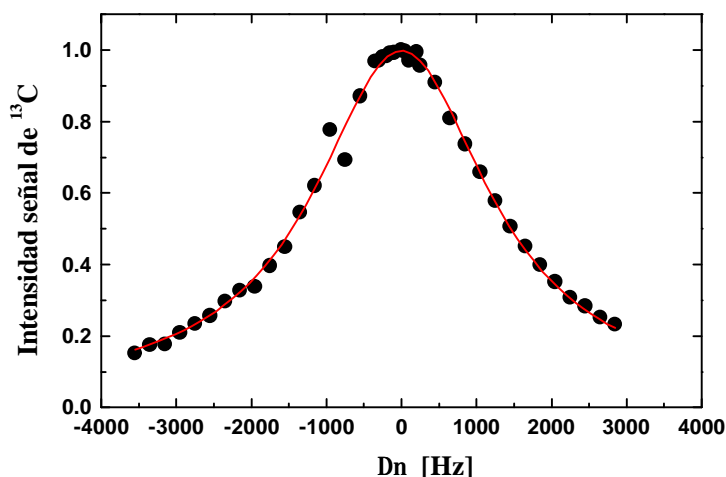


Figura 3.13: Dependencia de la intensidad de la señal de ^{13}C en función de la frecuencia de irradiación de ^1H , $\Phi^\circ = (\nu_{0i} - \nu) = 2\frac{1}{4}$. Los datos corresponden a una muestra monocristalina de ferroceno. Durante la adquisición los ^1H son irradiados (condición de alta resolución). La línea sólida representa un ajuste con una función Lorentziana. El ancho a altura mitad es $\frac{1}{2} = (2840 \text{ S } 90) \text{ Hz}$:

valores característicos de $R_i^{-1}(\mu)$ que se obtienen son: $R_i^{-1}(\mu_m) = 2.7 \text{ ms}$, $R_i^{-1}(48^\circ) = 370 \text{ }^1\text{s}$ y $R_i^{-1}(90^\circ) = 730 \text{ }^1\text{s}$. En el caso del cimantreno, la relación señal ruido no es tan buena como en el caso del ferroceno, pero un análisis del comportamiento para $\mu = 90^\circ$ muestra que $R_i^{-1}(90^\circ) > 1.2 \text{ ms}$. Esto refleja la menor densidad de la red de interacción dipolar en este compuesto.

Finalmente es importante mencionar que para la muestra monocristalina de ferroceno se observa esencialmente el mismo tipo de curvas de CP y su análisis se realiza de la misma manera. La única diferencia es que el espectro (que se muestra en el capítulo 6) tiene sólo dos líneas, correspondientes a las dos moléculas no equivalentes de la celda unidad.

3.2.2 Determinación de la frecuencia de irradiación en ^1H

El primer paso en cualquier experimento de RMN es la determinación de la frecuencia de resonancia ν_0 de cada uno de los núcleos. Usualmente, cuando se observa una única línea en un sólido cristalino, se elige la frecuencia de irradiación (frecuencia del campo de rf) ν para que corresponda al centro de la misma. En el caso del ferroceno, la línea de ^1H tiene un ancho a altura mitad de unos 17 kHz, por lo que no se espera encontrar diferencias si la frecuencia ν se elige ‘cerca’ del centro de la línea, digamos dentro de un intervalo de 1 kHz. Sin embargo, cuando se adquiere la señal de ^{13}C mediante un experimento de CP simple (ver figura 2.4), se observa una fuerte dependencia de la intensidad con ν : La figura 3.13 muestra dicha dependencia para un monocristal de ferroceno (en el caso policristalino se observa el mismo comportamiento para la intensidad del pico de $\mu = 90^\circ$). En este caso, se grafica la intensidad de una de las dos señales correspondientes a cada una de las moléculas no equivalentes de la celda unidad. Como puede observarse, la intensidad decae rápidamente cuando $\nu = 2\frac{1}{4}$ varía del orden de 1 kHz. Esto lleva a que sea necesario determinar cuidadosamente el valor de ν que maximiza la señal. Los datos experimentales pueden ajustarse muy bien con una función Lorentziana.

El origen físico de esta dependencia es el acoplamiento entre el ^{13}C y el sistema de ^1H durante la adquisición de la señal de ^{13}C . Este acoplamiento usualmente produciría un desdoblamiento de la señal de ^{13}C proporcional a $\Phi = \nu_{0i} - \nu$ donde ν_{0i} es la frecuencia de resonancia del ^1H directamente ligado al ^{13}C . Sin embargo,

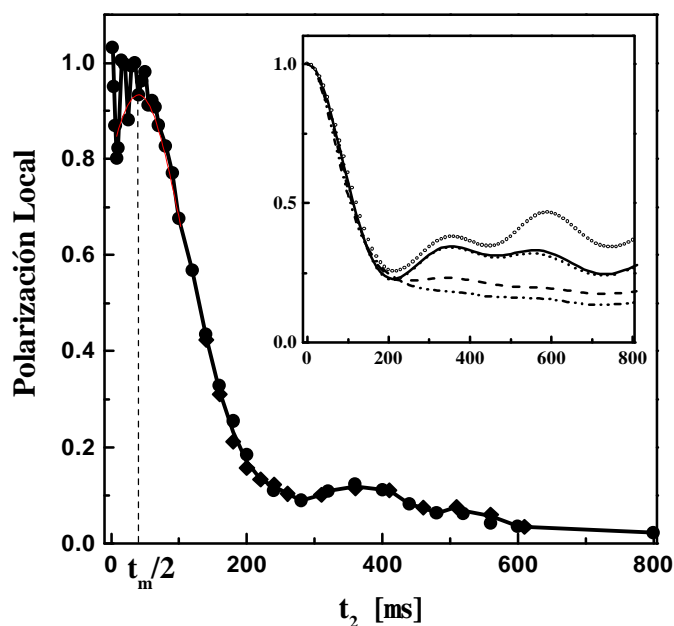


Figura 3.14: Evolución de la polarización local del sistema de ^1H en ferroceno policristalino. Los datos fueron adquiridos utilizando la secuencia de la figura 2.8 con $\omega_1 = 2\pi \times 58 \text{ kHz}$, $t_c = 2 \text{ ms}$, $t_s = 1 \text{ ms}$, $t_d = 85 \text{ } \mu\text{s}$, $t_1 = 0 \text{ } \mu\text{s}$ (círculos) y $t_1 = 80 \text{ } \mu\text{s}$ (rombos). Estos últimos han sido desplazados en π $t_1 = 2$ y normalizados adecuadamente para enfatizar el efecto de la dinámica. Nótese la presencia de un máximo en $t_2 \approx 370 \text{ } \mu\text{s}$ y en $t_2 \approx 520 \text{ } \mu\text{s}$ (eco mesoscópico) así como oscilaciones de un período de $16 \text{ } \mu\text{s}$ para tiempos cortos. Recuadro: Cálculo de la evolución ideal de la polarización para distintas configuraciones: un anillo (círculos), una molécula donde los anillos rotan independientemente en un arreglo a) escalonado (como en la figura 3.7) (línea continua), b) eclipsado (línea de trazo corto) y una molécula que rota como un todo en un arreglo c) escalonado (línea de trazo largo), d) eclipsado (línea de trazos y puntos).

debido a la rápida dinámica dipolar, esta línea colapsa en una única línea cuya intensidad está dada por

$$S = \frac{\frac{3}{4}^2}{4(\Phi^{\circ})^2 + \frac{3}{4}^2} \quad (3.12)$$

donde $\Phi^{\circ} = \Phi! = 2\pi$,

$$\frac{3}{4}^2 = \frac{2 - \Phi^{\circ\pi} (\omega_{11} = 2\pi)^2}{2d_{12}^2 \omega^2}; \quad (3.13)$$

$\Phi^{\circ\pi}$ es el ancho a altura mitad de la línea de ^{13}C para $\Phi! = 0$ y $\frac{3}{4} \approx 0.5$ es un parámetro de ajuste. Un análisis detallado de este mecanismo se presenta en el Apéndice C. La evaluación de la ecuación (3.13) para el caso correspondiente a la figura 3.13 da por resultado $\frac{3}{4} = 2800 \text{ kHz}$ en muy buen acuerdo con el resultado experimental.

3.3 La dinámica de la polarización local

Una vez que los parámetros de la secuencia de ZME han sido cuidadosamente determinados, se está en condiciones de utilizar la secuencia para el fin con el que fue diseñada: medir la evolución de la polarización local del sistema de ^1H . En la figura 3.14 se muestran los resultados para la muestra policristalina de ferroceno. Los datos corresponden a las moléculas con $\mu = 90^\circ$. Los parámetros experimentales se muestran en la leyenda de la figura. Se han superpuesto los resultados para $t_1 = 0$ y para $t_1 = 80 \text{ } \mu\text{s}$ de manera de enfatizar los de-

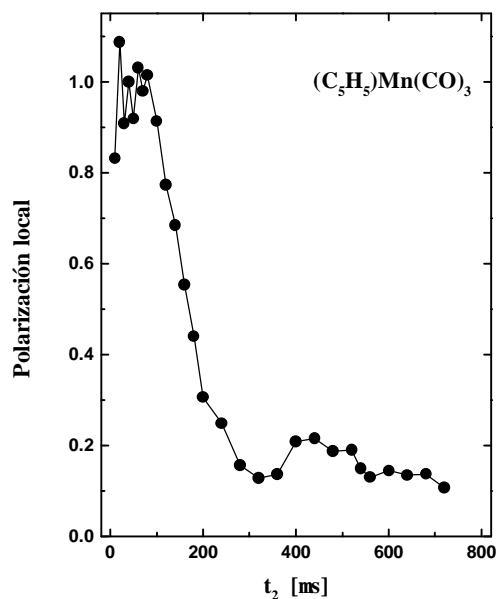


Figura 3.15: Evolución de la polarización local en una muestra policristalina de cimantreno. Los datos fueron adquiridos utilizando la secuencia de la figura 2.8 con $\nu_1 = 2\pi \times 45 \text{ kHz}$, $t_C = 2 \text{ ms}$, $t_S = 1 \text{ ms}$, $t_d = 95 \text{ } \mu\text{s}$ y $t_1 = 0 \text{ } \mu\text{s}$.

El origen de la dinámica. Éstos últimos han sido desplazados en $t_1 = 2 \text{ } \mu\text{s}$ y normalizados adecuadamente. La línea continua es sólo una guía visual para una mejor apreciación de los datos. En $t_2 = t_m = 2 \text{ } \mu\text{s}$ se alcanza un máximo (eco de polarización) que corresponde a la refocalización de la evolución que tuvo lugar durante las CP. El estado del sistema a ese tiempo constituye el mejor estado inicial (el más localizado) que puede lograrse experimentalmente. Para tiempos $t_2 > t_m = 2 \text{ } \mu\text{s}$ se observa el decaimiento cuadrático esperado, el cual se enfatiza en la figura mediante una parábola centrada en $t_m = 2 \text{ } \mu\text{s}$. Superpuesta a la misma existen unas oscilaciones que constituyen un *novedoso efecto de interferencia* que será descrito en detalle en el capítulo siguiente y cuyo origen es la no-idealidad del ^{13}C como sonda local.

La evolución de la polarización muestra rasgos que claramente la apartan de una evolución difusiva. Para $t_2 = 370 \text{ } \mu\text{s}$ y en $t_2 = 520 \text{ } \mu\text{s}$ se observan dos máximos en la polarización local. En base a los resultados numéricos de las secciones precedentes (figura 3.5), podemos identificar al segundo máximo como correspondiente al *eco mesoscópico*. Sin embargo, la intensidad de los efectos de interferencia es considerablemente menor. Claramente esto se debe a la participación de un mayor número de espines en la dinámica. Para mostrar este efecto es útil comparar los resultados experimentales con las evoluciones ideales $M_{11}(t)$ correspondientes a un anillo (5 espines) y una molécula completa de ferroceno (10 espines). Éstas se muestran en el recuadro de la figura 3.14. La curva superior (círculos) corresponde a la dinámica en un anillo que analizamos en una sección previa y en la cual identificamos al segundo máximo como el eco mesoscópico. Las restantes curvas corresponden a la molécula completa de ferroceno suponiendo diferentes configuraciones:

- 1) los anillos C_5H_5 rotan descorrelacionadamente manteniendo un arreglo
 - a) escalonado (línea continua). esta corresponde a la situación que muestra la figura 3.7.
 - b) eclipsado (línea de trazo corto). Los anillos se superponen exactamente
- 2) los anillos C_5H_5 rotan como un todo manteniendo un arreglo
 - c) escalonado (línea de trazo largo)

d) eclipsado (línea de trazos y puntos).

Esta secuencia de curvas pone en evidencia cómo el aumento (a! d) de la interacción dipolar entre los anillos produce un considerable atenuación de los efectos de interferencia. Es interesante notar que el cambio a! d no es demasiado significativo en lo que se refiere al decaimiento inicial de la polarización, pero es determinante para la manifestación de interferencias a tiempos largos. De este modo podemos interpretar que la atenuación adicional que se observa en los experimentos está originada por la interacción intermolecular. Si bien los resultados numéricos (en sistemas pequeños) no ajustan los datos experimentales en detalle, permiten establecer que los anillos rotan descorrelacionadamente en acuerdo con resultados previos [KIN86]. Nuestros resultados experimentales constituyen la primera observación experimental [PUL96] del eco mesoscópico.

Un análisis similar en cimantrero muestra los mismos efectos de interferencia. Los resultados correspondientes se presentan en la figura 3.15 y los parámetros experimentales se indican en la leyenda de la misma. La mayor amplitud de los ecos comparados con los observados en ferroceno se debe a que en este sistema los anillos se encuentran más aislados entre sí. No obstante, existe todavía un efecto no despreciable de las interacciones intermoleculares.

En base a estos resultados uno podría preguntarse porqué estos efectos cuánticos no fueron observados por ZME. Una posible explicación para ello puede darse en términos de la importancia relativa entre las interacciones intramoleculares y las intermoleculares. En la orientación cristalina utilizada por ZME [ZME93], la constante de acoplamiento intramolecular correspondiente a la molécula cuya señal se está detectando⁴⁰ tiene un valor que es aproximadamente la mitad del correspondiente a la otra molécula de la celda unidad. A su vez, el valor de la interacción entre ambas moléculas se encuentra cerca de su valor máximo. Esto hace suponer que la relación entre la dinámica intramolecular y la intermolecular es muy desfavorable para la observación del eco mesoscópico. En nuestro caso, por el contrario, la señal que observamos corresponde a la suma de las contribuciones de todas las orientaciones posibles (favorables o desfavorables). A partir de nuestros resultados es evidente que la contribución de las orientaciones favorables es mayor.

Para poder observar un eco mesoscópico mejor definido, se podría utilizar una muestra monocristalina y orientarla de manera de favorecer las interacciones intramoleculares. Ese fue precisamente nuestro siguiente paso. Desafortunadamente nuestro equipo experimental, por carecer de cabezal goniométrico, no nos permite seleccionar una orientación predeterminada. En vista de ello, no se tiene un control sobre la interacción intermolecular. Sin embargo, lo que sí se puede hacer es seleccionar una orientación que maximice la interacción intramolecular y verificar a partir de los experimentos dinámicos si la interacción intermolecular es pequeña. En la figura 3.16 se muestra la evolución de la PL local en un monocristal de ferroceno para dos orientaciones diferentes, $\mu' = 20^\circ$ y $\mu' = 0^\circ$ (máximo valor de las constantes intramoleculares). La renormalización de la escala de tiempo con $h=d_{12}$ permite comparar ambas curvas. En la misma figura se incluye la solución numérica correspondiente a una molécula. Nuevamente, en virtud de la atenuación de los ecos, resulta evidente que la interacción intermolecular es importante. No obstante se puede apreciar que en el caso $\mu' = 0^\circ$ los ecos están mejor definidos y muestran una correspondencia con los observados en la solución numérica.

4. Comentarios finales

Los resultados que hemos presentado muestran que en todos los casos la interacción dipolar intermolecular

⁴⁰Recordar que en el caso del ferroceno monocristalino, el espectro de ¹³C presenta dos líneas, una por cada molécula no equivalente de la celda unidad.

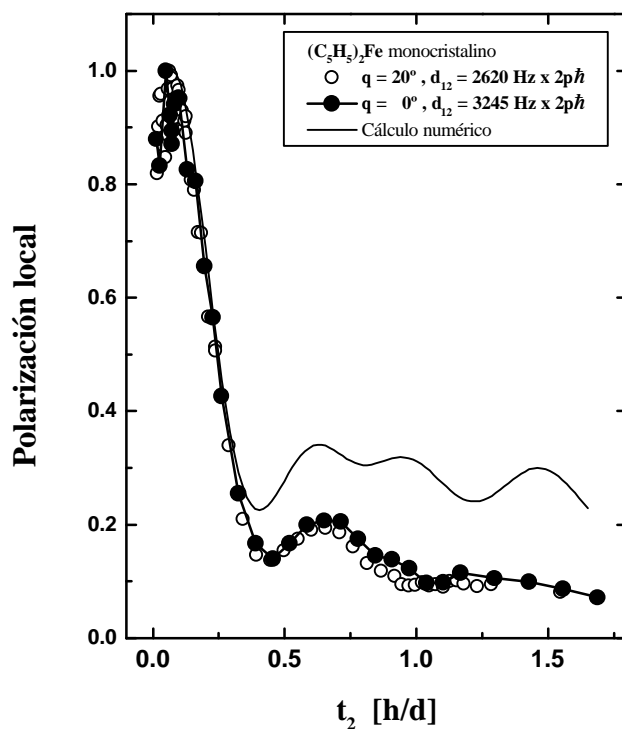


Figura 3.16: Evolución de la polarización local para un cristal de ferroceno en dos orientaciones diferentes, $\mu' = 20^\pm$ (círculos) y $\mu' = 0^\pm$ (triángulos). La escala de tiempo muestra en unidades de $h=d$, lo que permite comparar las curvas. Los datos fueron adquiridos utilizando la secuencia de la figura 2.8 con $\tau_1 = 2\mu = 63\text{kHz}$, $t_C = 2\text{ms}$, $t_S = 1\text{ms}$, $t_d = 53\text{ns}$ para $\mu' = 20^\pm$ y $t_d = 42\text{ns}$ para $\mu' = 0^\pm$ y $t_1 = 0\text{ns}$. La curva superior corresponde a la solución numérica para la molécula completa.

produce una atenuación importante de los ecos mesoscópicos. Es esperable entonces que los ecos mesoscópicos se manifiesten con amplitudes comparables a las obtenidas en las soluciones numéricas, sólo en sistemas donde la molécula se encuentre bien aislada. Este podría ser el caso de las soluciones moleculares en matrices de cristal líquido. En ese caso, las propiedades orientacionales de los cristales líquidos evitan la promediación a cero de la interacción dipolar intramolecular, mientras que los rápidos movimientos traslacionales anulan la interacción intermolecular.

El caso extremo de aislación corresponde a los sistemas líquidos. En estos casos la dinámica intramolecular no está dada por la interacción dipolar (la cual se promedia a cero debido al movimiento de la molécula) sino por la interacción escalar o de Heisenberg. Un aspecto interesante de esto es que si el sistema es elegido convenientemente, se puede utilizar esta interacción para crear una interacción efectiva tipo XY. Esto es muy importante ya que esta interacción es la que presenta los ecos mesoscópicos mejor definidos. Esta idea fue implementada recientemente por Madi *et al.* [MBSH⁺97] quienes observaron la propagación de la excitación de espín a lo largo de una molécula.

Este trabajo mostró cómo un concepto nacido en la RMN del estado sólido [PUL96] puede ser trasladado a la RMN del estado líquido. Desde ese punto de vista, la propagación de las excitaciones de espín en sistemas moléculas tienen un gran potencial. Las posibles aplicaciones van desde la transferencia selectiva de la polarización entre dos sitios de una cadena de espines (sin utilizar pulsos selectivos en frecuencia) hasta la investigación de la topología y la determinación del largo de las cadenas de espines en moléculas extendidas (polímeros sintéticos, por ejemplo). También ha sido sugerido [MBSH⁺97] que la propagación de las excitaciones de espín podría utilizarse para mejorar el análisis de los espectros de RMN bidimensionales.

Los resultados presentados en este capítulo nos han permitido caracterizar algunos de los rasgos más sobresalientes de la dinámica dipolar. Sin embargo, la presencia de oscilaciones a tiempos cortos no ha sido explicada aún. En el próximo capítulo se discutirá el origen de este fenómeno.

5. Resultados originales

- ² Predicción de la existencia del eco mesoscópico en sistemas con interacción dipolar. Este resultado, publicado en [PLU95] fue el punto de partida para esta tesis. Al mismo tiempo se analizaron las distintas partes de la secuencia de ZME [Usa95] que permitieron interpretar los resultados de ZME correctamente.
- ² *Desarrollo de programas de cálculo eficientes para el estudio de la dinámica de espines.* Con los programas desarrollados se establecieron las condiciones generales para la observación del eco mesoscópico.
- ² *Primera observación experimental del eco mesoscópico en sistemas con interacción dipolar.* A partir de una cuidadosa determinación de los parámetros experimentales de la secuencia de ZME, se pudo observar la presencia del eco mesoscópico en una muestra policristalina de ferroceno. Esto fue reportado en [PUL96]. El estudio detallado de la curva de CP del ferroceno es parte del trabajo publicado en [LUP98]. Posteriormente se verificó la presencia de los ecos en una muestra monocristalina de ferroceno. La atenuación considerable de los ecos permitió establecer una cota para el número de espines involucrados en la dinámica, $N \lesssim 10$:

Capítulo 4

Un experimento de doble rendija temporal

En este capítulo se discutirá un efecto de interferencia *temporal* que se origina en la no idealidad del ^{13}C como sonda local. Se presenta una descripción sencilla que permite entender sus características más relevantes así como resultados experimentales y numéricos que muestran su presencia. Se presenta el fenómeno desde un enfoque inusual dentro de la RMN que permite énfaticar su origen: la existencia de dos alternativas (o caminos) para la evolución de la polarización.

1. Antecedentes

La existencia del fenómeno de interferencia es una de las principales características que distinguen a la Mecánica Cuántica de la Clásica. El origen de este fenómeno es el principio de superposición y puede describirse en forma genérica de la siguiente manera. Consideremos un sistema físico arbitrario que inicialmente se encuentra en el estado $|j_A\rangle$ ($|j_B\rangle$). Supongamos que el mismo evoluciona durante un cierto período t y que nos preguntamos cuál es la probabilidad P de encontrar al sistema en el estado (arbitrario) $|j^a\rangle$. Denotemos dicha probabilidad por $|j^a_A|^2$ ($|j^a_B|^2$). Aquí a_A (a_B) denota la *amplitud* de probabilidad correspondiente. Supongamos ahora que el estado inicial del sistema es una superposición de los estados $|j_A\rangle$ y $|j_B\rangle$, $|j^a\rangle = a|j_A\rangle + b|j_B\rangle$ con $|a|^2 + |b|^2 = 1$ y que nos hacemos la misma pregunta. En ese caso, dado que la probabilidad de encontrar al sistema inicialmente en el estado $|j_A\rangle$ es $|a|^2$ y la de encontrarlo en el estado $|j_B\rangle$ es $|b|^2$, un razonamiento clásico nos diría que $P = |a|^2 |j^a_A|^2 + |b|^2 |j^a_B|^2$. Sin embargo, este no es el resultado correcto. La Mecánica Cuántica nos dice que el cálculo correcto de P requiere sumar las *amplitudes* de probabilidad y no de las probabilidades. Consecuentemente,

$$\begin{aligned}
 P &= |a|^2 |j^a_A|^2 + |b|^2 |j^a_B|^2 \\
 &= \underbrace{|a|^2 |j^a_A|^2 + |b|^2 |j^a_B|^2}_{\text{resultado clásico}} + \underbrace{2|a||b|\cos(\phi_A - \phi_B)}_{\text{interferencias cuánticas}}; \quad (4.1)
 \end{aligned}$$

donde $a_{A(B)} = |a_{A(B)}| e^{i\phi_{A(B)}}$ y hemos asumido que $a, b \geq 0$ por simplicidad. La estructura de la ecuación (4.1) representa el caso general para la interferencia entre dos estados: los dos primeros términos representan la suma de las probabilidades y por lo tanto corresponden al resultado clásico el tercer término es de origen cuántico y es el que da cuenta de las interferencias. La característica más importante de este último término es que depende de las *fases* de las amplitudes de probabilidad a_A y a_B . Estrictamente hablando, lo único relevante es la diferencia de fase $\phi = \phi_A - \phi_B$. Esto es muy importante ya que deja abierta la posibilidad de observar efectos de interferencia si por algún motivo es posible cambiar la fase relativa entre a_A y a_B .

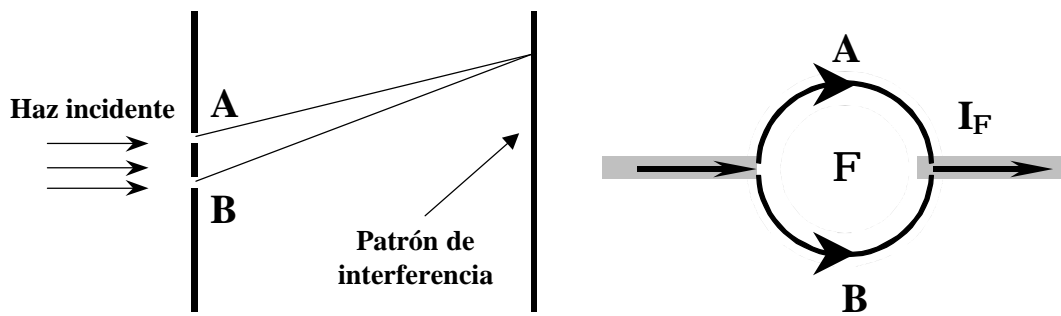


Figura 4.1: Panel izquierdo: *Esquema del experimento de doble rendija*. Un haz de electrones incidente por la derecha atraviesa la doble ranura y impacta sobre una pantalla. La presencia de la doble ranura da lugar a la existencia de dos caminos A y B para la función de onda electrónica. Esto genera un patrón de interferencia sobre la pantalla. Panel derecho: *Esquema del efecto Bohm-Aharonov*. Para atravesar el anillo, el electrón puede seguir el camino A o B. La presencia del campo magnético introduce una fase adicional a la función de onda electrónica que depende del camino seguido por el electrón. El efecto de interferencia resultante da lugar a que la corriente oscile en función del campo magnético aplicado.

Aquí hemos puesto cierto énfasis en el estado inicial del sistema. Esto se debe a que en nuestros experimentos, las interferencias se manifiestan en la escala temporal. En términos generales, la ecuación (4.1) será válida en la medida que existan dos caminos⁴¹ o alternativas (A y B) para la función de onda del sistema junto con la posibilidad de que dichos caminos adquieran fases distintas.

Antes de describir los efectos de interferencia que aparecen en nuestros experimentos, y para poder apreciar la relevancia de los mismos, es interesante introducir brevemente dos ejemplos concretos que aparecen en otros campos de la física. A diferencia de nuestro caso, estos dos efectos involucran variables espaciales.

El experimento de doble rendija. Este es el ejemplo más tradicional de interferencia cuántica, y ciertamente, el más discutido en los libros de Mecánica Cuántica elemental. Esto se debe a que es totalmente análogo al experimento de Young que se realiza con ondas electromagnéticas. La disposición del experimento se muestra esquemáticamente en el panel derecho de la figura 4.1. Un haz de electrones proveniente de la derecha incide sobre una pantalla que posee una doble ranura. Esto permite que sólo algunos electrones pasen a través de las ranuras. Los que así lo hacen prosiguen su ‘vuelo’ hasta que impactan sobre una segunda pantalla. La magnitud que interesa describir es la intensidad del haz en un punto dado de la segunda pantalla. Esto es directamente proporcional a la probabilidad P de que un dado electrón se encuentre en dicho punto⁴². Puesto que existen dos caminos posibles para que el electrón llegue a un dado punto de la segunda pantalla (pasar por la ranura A o por la B), la expresión para P tiene la forma (4.1). En este caso, al igual que en el experimento de Young, la diferencia de fase entre los dos caminos se debe a la diferencia de sus longitudes. De este modo, a medida que desplazamos el punto de observación en la pantalla, podemos observar un patrón de interferencia debido a la variación de Φ' .

El efecto Bohm-Aharonov. Consideremos la situación que se muestra en el panel izquierdo de la figura 4.1. Aquí se aplica una diferencia de potencial a los alambres conectados al anillo en presencia de un campo magnético en el interior del mismo. Lo que interesa saber es cómo es la corriente en función del campo magnético aplicado. El anillo es lo suficientemente pequeño como para que el electrón pueda atravesarlo si

⁴¹Este razonamiento se generaliza en forma directa al caso en que existan más de dos caminos.

⁴²Cabe destacar que actualmente se pueden realizar experimentos en los que se hace incidir un haz lo suficientemente débil como para que en todo momento haya un único electrón en el sistema.

perder la coherencia de fase (ie. no existen colisiones inelásticas). Al igual que en el caso anterior, vemos que existen dos posibles caminos para el electrón: ir por la rama de arriba del anillo (A) o por la de abajo (B). En cualquier caso, la función de onda del electrón gana una fase adicional debido a la presencia del campo magnético, $\psi_{A(B)} = e^{-i\int_{A(B)} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r}}$ donde la integral depende de camino. La expresión para la probabilidad de encontrar al electrón en el extremo opuesto del anillo tiene la forma (4.1). Si tenemos en cuenta que $\int_{\mathbf{R}} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{J} = \int_{\mathbf{R}} \mathbf{B} \cdot d\mathbf{s}$ y que la corriente $I_{\odot} = I_0 - P$, obtenemos que $I_{\odot} = I_0(1 + \cos(2\pi \oint_{\odot} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r}))$ donde $\oint_{\odot} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r} = \int_{\mathbf{R}} \mathbf{B} \cdot d\mathbf{s}$ y $\oint_{\odot} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r} = \frac{hc}{e}$. Vemos entonces que, debido a la interferencia entre los dos caminos clásicos, la corriente resultante es una función *oscilatoria* del campo magnético.

Con estos ejemplos en mente podemos analizar ahora lo que ocurre en nuestros experimentos.

2. Interferencia entre las amplitudes de probabilidad de los caminos de la polarización

Si observamos detenidamente las figuras 3.14, 3.15 y 3.16 del capítulo anterior, se puede notar claramente la existencia de oscilaciones de alta frecuencia (OAF) (del orden de los kHz) superpuestas a la evolución ideal de la polarización local. Estas oscilaciones se manifiestan cerca del máximo de la polarización local (eco de polarización) como puede apreciarse en las figuras . Es interesante mencionar que dichas oscilaciones están ausentes en las mediciones de ZME.

El origen de este fenómeno es muy interesante. Debido a que la transferencia de magnetización entre el ^{13}C y el ^1H más cercano es *intrínsecamente* incompleta (ya veremos más adelante por qué esto es así), al analizar la transferencia el ^{13}C queda parcialmente polarizado. Esto da lugar a la existencia de dos ‘caminos’ posibles para la *amplitud* de probabilidad del estado de polarización: permanecer en el carbono o ‘saltar’ al protón vecino. Estos caminos están representados en la figura 2.8 por la línea de trazos y la continua respectivamente. Como veremos más adelante, dichos caminos adquieren fases diferentes y por lo tanto interfieren cuando se juntan nuevamente. Las razones por las cuales las OAF son visibles experimentalmente sólo en las cercanías del máximo del EP serán explicadas más adelante.

Es importante destacar una vez más que, desde el punto de vista de la física de los sistemas mesoscópicos, esto pone de manifiesto un aspecto muy importante: el aparato de medición o sonda local (en este caso el ^{13}C) debe ser considerado en la descripción del sistema a medir (^1H 's).

2.1 Las OAF: un experimento de ‘doble rendija’ temporal

2.1.1 Ilustrando la física: un modelo simple

La presencia de las OAF sobre el eco de polarización (EP) está originada en la no idealidad de la transferencia de polarización (CP) entre el ^{13}C y el ^1H vecino. Esta no-idealidad se debe a que los niveles de energía Zeeman⁴³ asociados al protón, tienen cierta incerteza (ancho) debido a la interacción con los demás protones⁴⁴. De esta manera, al no haber una única energía definida, no es posible lograr una condición de Hartmann-Hahn exacta. Por ello, cuando se realiza la primer CP (corresponde a la segunda en la secuencia de ZME), el estado del sistema pasa a tener dos componentes: la polarización permanece en el ^{13}C (estado A) con una *amplitud*

⁴³En este caso debidos al campo de spin-lock.

⁴⁴Esto es exactamente lo mismo que ocurre en un sólido cristalino, donde los niveles de energía de los orbitales atómicos se mezclan dando lugar a la formación de una banda

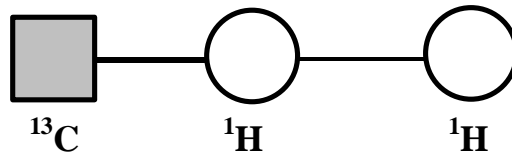


Figura 4.2: Representación esquemática del modelo simple de 3 espines. El cuadrado representa al ^{13}C y los círculos a los ^1H . El sombreado indica el espín ‘up’. En este caso este esquema se corresponde con el estado $j^2 \pm \pm i$. La interacción $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ sólo es efectiva durante la CP.

de probabilidad i^{\oplus} o ‘salta’ al sistema de ^1H (estado B) con una *amplitud* de probabilidad i^- .

El modelo más sencillo para ilustrar el origen de las OAF, es considerar un sistema de 3 espines, un ^{13}C y dos ^1H , donde:

- a) La CP es imperfecta ($i^- < 1$) y ocurre instantáneamente, ie. sin dinámica en los protones.
- b) El ^{13}C se encuentra acoplado a uno solo de los ^1H
- c) La dinámica entre los protones esta dada por la interacción XY.

Para facilitar tanto el análisis de la dinámica como la notación, consideremos inicialmente solo el subespacio correspondiente a un espín ‘up’. Denotaremos a los estados correspondientes como: $j^2 \pm \pm i$, $j_{\pm}^2 \pm \pm i$ y $j_{\pm} \pm \pm i$. Esto permite poner de mani esto el paralelismo con el caso de partículas. En esta notación, el primer símbolo corresponde al ^{13}C y el segundo al ^1H acoplado a él. Por otra parte, la fase que adquiere el estado del sistema debido al campo de *spin-lock*, la consideramos aplicada sólo al espín ‘up’ (esto no es una aproximación, sino una cuestión de comodidad).

Bajo estas hipótesis, podemos describir de manera sencilla la evolución de la polarización en los períodos A, B, B’ y C (ver figura 2.8). En la figura 4.3 se muestran las sucesivas etapas de evolución conjuntamente con la secuencia de pulsos. En el instante inicial, antes de realizar la primer CP, el único núcleo polarizado es el ^{13}C . Esto significa que el estado inicial del sistema es

$$j^a(0)i = j^2 \pm \pm i : \tag{4.2}$$

Inmediatamente después de la CP (que aquí consideramos instantánea e imperfecta), el estado del sistema esta formado por la *superposición* de los estados que representan los dos caminos posibles,

$$i^- i_0^+ i^{\oplus} = i^{\oplus} j^2 \pm \pm i + i^- j_{\pm}^2 \pm \pm i : \tag{4.3}$$

Posteriormente, durante el período t_1 , el sistema de protones evoluciona con el Hamiltoniano XY mientras se aplica un campo de *spin-lock* ($i_1 = \omega_1 B_{11}$). Si denotamos con $m_B(t_1)$ a la *amplitud* de probabilidad de que el primer ^1H permanezca polarizado y por $m(t_1)$ que no lo haga, tenemos

$$j^a(t_1)i = i^{\oplus} j^2 \pm \pm i + i^- e^{i \omega_1 t_1} [m_B(t_1) j_{\pm}^2 \pm \pm i + m(t_1) j_{\pm} \pm \pm i] : \tag{4.4}$$

En el período siguiente (t_2) se realiza la refocalización de la dinámica de los protones. En este caso el campo de *spin-lock* se aplica sobre el ^{13}C (recordar que en virtud de la condición de Hartmann-Hahn, $i_1 = \omega_S B_{1S}$). Consecuentemente, el estado del sistema al final de ese período es

$$j^a(t_1; t_2)i = i^{\oplus} e^{i \omega_1 t_2} j^2 \pm \pm i + i^- e^{i \omega_1 t_1} [m_B(t_1; t_2) j_{\pm}^2 \pm \pm i + m(t_1; t_2) j_{\pm} \pm \pm i] : \tag{4.5}$$

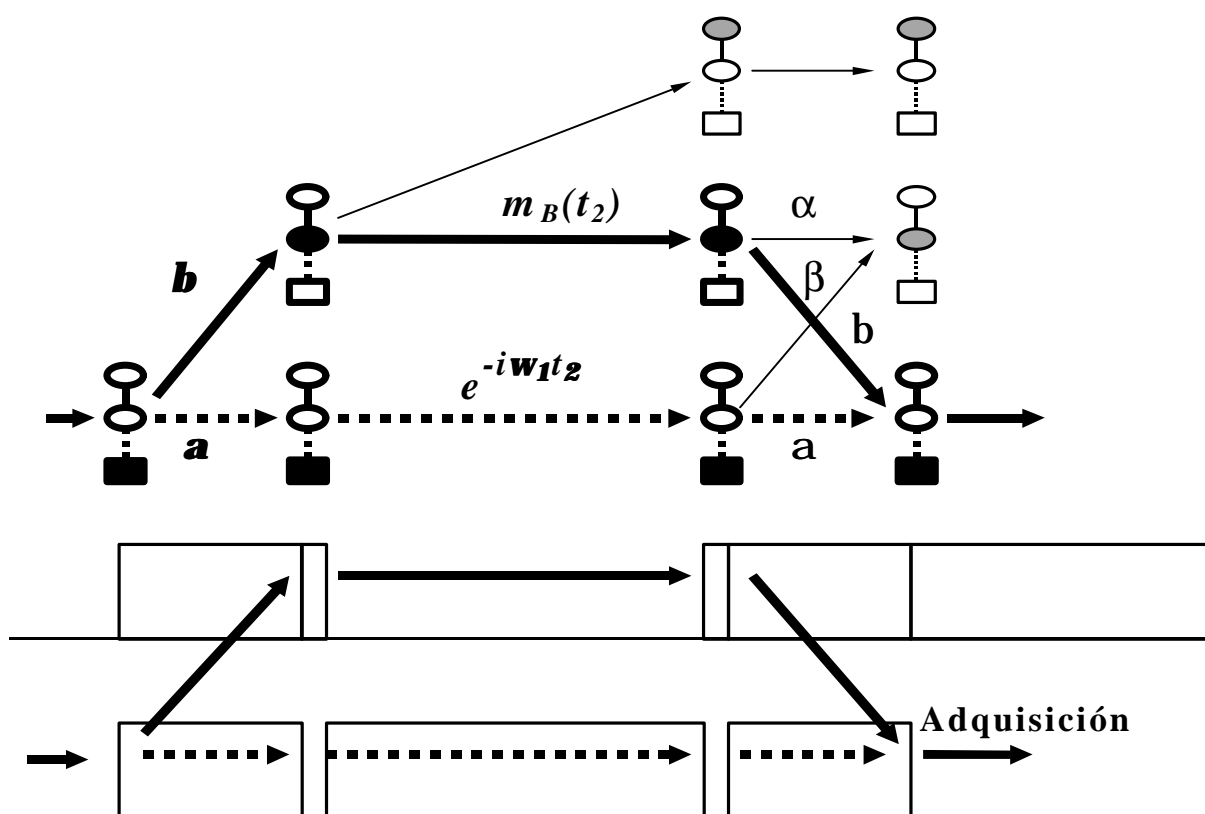


Figura 4.3: *Interferencia entre los caminos de polarización*: En este esquema se muestra la evolución de la función de onda del sistema de 3 espines junto con la secuencia de pulsos. Por razones de simplicidad se muestra el caso $t_1 = 0$. La línea sólida gruesa muestra el camino más probable. En este esquema el sombreado indica el espín 'up'. El color más intenso simplemente ayuda a realzar los caminos relevantes.

Finalmente, la segunda CP transfiere la polarización al ¹³C. Por simplicidad, consideraremos que esta segunda CP se realiza al mismo eje que la inicial (veremos luego que ocurre cuando se cambia el eje). El estado final resulta entonces

$$\begin{aligned}
 j^a_f(t_1; t_2) i &= e^{i \omega_1 t_2} [e^{i \omega_2 t_1} j^2_{\pm \pm} + i^- j^2_{\pm \pm}] + i^- e^{i \omega_1 t_1} m_B(t_1; t_2) [i^- j^2_{\pm \pm} + e^{i \omega_2 t_2} j^2_{\pm \pm}] \\
 &= e^{i \omega_1 t_2} [e^{i \omega_2 t_1} j^2_{\pm \pm} + (i^-)^2 e^{i \omega_1 t_1} m_B(t_1; t_2) j^2_{\pm \pm}] \\
 &\quad + i^- e^{i \omega_1 t_1} [e^{i \omega_2 t_2} j^2_{\pm \pm} + i^- e^{i \omega_1 t_1} m_B(t_1; t_2) j^2_{\pm \pm}]
 \end{aligned} \tag{4.6}$$

Si nos preguntamos ahora cual es la probabilidad de encontrar al ¹³C polarizado, que es la única información relevante desde el punto de vista experimental, esta será

$$\begin{aligned}
 P_S(t_1; t_2) &= |j^2_{\pm \pm} + j^a_f(t_1; t_2) i|^2 \\
 &= |j^2_{\pm \pm} e^{i \omega_1 t_2} + \underbrace{(i^-)^2 e^{i \omega_1 t_1} m_B(t_1; t_2)}_{\text{camino B}} j^2_{\pm \pm}|^2 :
 \end{aligned} \tag{4.7}$$

Esta última expresión muestra claramente la interferencia de los dos caminos posibles para la polarización. El primer término es la amplitud de probabilidad de que la polarización permanezca en el ¹³C luego de la primer CP por la fase que adquiere durante t₂ por la amplitud de que continúe en el ¹³C después de la segunda CP. El segundo término tiene una interpretación análoga: la amplitud de probabilidad de que sea transferido multiplicada por la que permanezca en el ¹H acoplado al ¹³C y finalmente, por la que sea transferida nuevamente al ¹³C. Para enfatizar aun más el paralelismo existente entre este experimento y el de doble rendija (ec. (4.1)), podemos reescribir (4.7) de la siguiente manera

$$\begin{aligned}
 P_S(t_1; t_2) &= |j^4_{\pm \pm} + j^4_{\pm \pm} m_B(t_1; t_2) i|^2 = |j^4_{\pm \pm} [1 + m_B(t_1; t_2) i]|^2 \\
 &= j^4_{\pm \pm} + j^4_{\pm \pm} m_B^2(t_1; t_2) + 2 j^4_{\pm \pm} m_B(t_1; t_2) \cos(\omega_1(t_1 - t_2))
 \end{aligned} \tag{4.8}$$

Si tenemos en cuenta la dinámica de todos los posibles subespacios, lo cual es un cálculo directo aunque muy tedioso, y consideramos que los protones tienen una interacción tipo XY ($m_B(t_1; t_2) = \cos(d(t_1 - t_2))$), podemos escribir⁴⁵

$$M_S(t_1; t_2) = j^4_{\pm \pm} + j^4_{\pm \pm} M_I(t_1; t_2) + 2 j^4_{\pm \pm} \cos(d(t_1 - t_2)) \cos(\omega_1(t_1 - t_2)) ; \tag{4.9}$$

donde $M_I(t_1; t_2) = \cos^2(d(t_1 - t_2))$ es la evolución ideal de la polarización de los protones. En la figura 4.4 se muestra el comportamiento de $M_S(80 \text{ } \mu\text{s}; t_2)$. Esta es entonces, la señal de ¹³C que se observaría (recordar que esta magnitud corresponde al punto t = 0 de la FID).

Como veremos más adelante, el efecto de cambiar el eje de cuantificación en la segunda CP es el de eliminar el término $j^4_{\pm \pm}$ y reducir en un factor 2 el término de interferencia. Con esto en mente, podemos hacer una primera estimación del efecto de la no idealidad de la CP: la amplitud relativa de las oscilaciones esta dada por

$$A = \frac{2 \cos^2(d)}{1 + \cos^2(d)} = 2 \cos^2(d) : \tag{4.10}$$

Esto permite cuantificar directamente la eficiencia de la CP. Si asumimos que $\cos^2(d) = 0.9$, tendríamos que

⁴⁵Esta es una propiedad general de la interacción XY en sistemas 1-d: la magnetización $M(t) = 2 P(t) - 1$ donde $P(t)$ es la probabilidad de encontrar al espín 'up' calculada en el régimen de T = 1 mientras que P(t) es calculada en el subespacio con un solo espín 'up'.

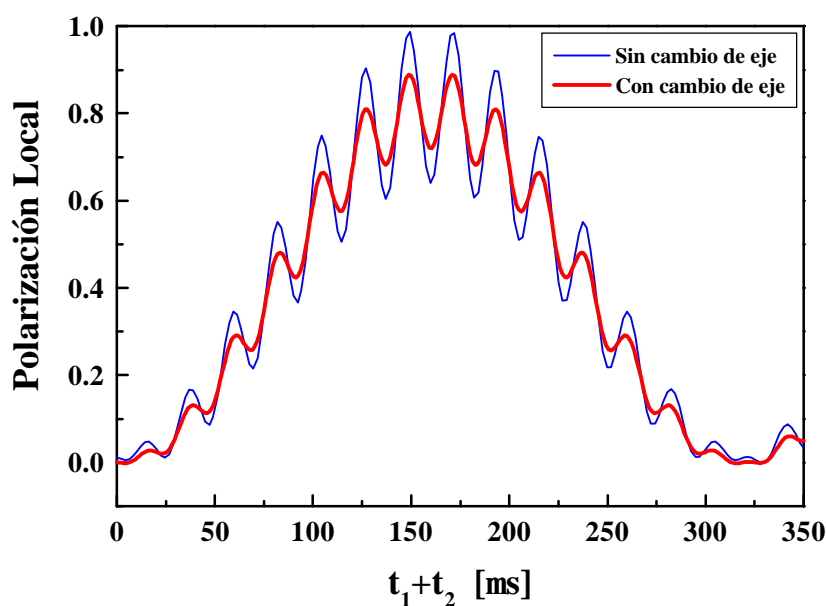


Figura 4.4: Evolución de la polarización local en un modelo sencillo (ver. figura 4.3 y ec. (4.9)). La línea gruesa corresponde a la situación donde se cambia el eje de transferencia en la segunda CP. Se utilizaron los siguientes valores para los parámetros: $\alpha = 0.9$, $t_1 = 80 \mu\text{s}$, $d_{12} = 1576 \text{ Hz}$ y $\nu_1 = 45 \text{ kHz}$.

$A = 0.2$. Esto indica que el efecto de las OAF puede ser muy notable. Notar sin embargo que con este modelo no podemos cuantificar *a priori* el valor de α .

Si bien con este modelo sencillo se pueden entender los conceptos físicos que dan origen a las OAF, éste es demasiado simple como para dar cuenta de todo lo que se observa experimentalmente. Por lo tanto, es necesario: extender estos resultados al caso de sistema más complejos, ie. con mayor número de espines y con interacción dipolar para entender porque las oscilaciones solo se observan en el máximo del EP para el valor de α etc.. Esto es precisamente lo que haremos en la sección que sigue.

2.1.2 Completando la descripción de las OAF

El motivo por el cual el ^{13}C actúa como una sonda local no-ideal es la interacción dipolar entre los protones (estrictamente hablando, la razón es que el cociente $b_{1S} = d_{12}$ es grande pero finito). Para modelar el efecto de esta interacción hemos utilizado un modelo simple en donde la CP es puesta como no ideal *a priori*. Es decir que la incompletitud de la CP fue puesta como si hubiésemos utilizado un tiempo de contacto $t_d \ll t^*$ que no maximiza la señal en ^{13}C . Una descripción completa debe incluir el hecho de que existe una dinámica de protones mientras se realiza la CP y que el tiempo t_d se elige *experimentalmente* como aquel que maximiza la señal de ^{13}C . Por otro lado, solo hemos analizado explícitamente el subespacio con un único espín 'up' y mencionando el resultado que se obtiene al considerar todos los subespacios en el caso de una interacción XY. Es conveniente entonces realizar los cálculos dentro de un formalismo que permita describir todos los subespacios en forma simultánea y sin necesidad de asumir algún tipo de interacción particular. Para ello, recurriremos al formalismo de la matriz densidad y los operadores de espín.

Sea H_{CP} el Hamiltoniano que describe la evolución de la polarización durante una CP,

$$\begin{aligned}
 H_{CP} &= H_{SL} + H_{IS} + i \frac{1}{2} H_{II}^{yy} \\
 &= i \gamma \hbar (I^y + S^y) + b_{IS} (I_1^+ S^i + I_1^- S^{+\dagger}) + i \frac{1}{2} \sum_{j>k} d_{jk} (2I_j^y I_k^y + \frac{1}{2} (I_j^+ I_k^- + I_j^- I_k^+))
 \end{aligned}
 \tag{4.11}$$

donde H_{SL} es la interacción con el campo de *spin-lock*, H_{IS} es la interacción dipolar heteronuclear y H_{II}^{yy} la homonuclear. La aproximación que haremos será considerar que

$$\exp \left\{ i \frac{1}{\hbar} H_{CP} t_d \right\} \frac{1}{2} R(0) \text{finvg} \approx \exp \left\{ i \frac{1}{\hbar} H_{CP}^0 t_d \right\} \exp \left\{ i \frac{1}{\hbar} H_{II}^{yy} \frac{t_d}{2} \right\} \exp \left\{ i \frac{1}{\hbar} H_{CP} t_d \right\} \frac{1}{2} R(0) \text{finvg}
 \tag{4.12}$$

donde

$$\begin{aligned}
 H_{CP}^0 &= i \gamma \hbar (I_1^y + S^y) + b_{IS} (I_1^+ S^i + I_1^- S^{+\dagger}) + i \frac{1}{2} \sum_{h1:j i} d_{1j \pm} I_1^y \\
 &= i \gamma \hbar (1 + \Phi) I_1^y + i \gamma \hbar S^y + 2b_{IS} I_1^z S^z
 \end{aligned}
 \tag{4.13}$$

y

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{h1:j i} d_{1j \pm} \quad |j \pm| \gg 1:
 \tag{4.14}$$

es la incerteza en energía causada por la interacción entre 1H . Si bien la aproximación (4.12) es fenomenológica, esta permite rescatar los ingredientes esenciales del problema y aprovechar el hecho que el Hamiltoniano H_{CP}^0 admite una solución exacta.

La matriz densidad inicial (antes de la primer CP) es $\frac{1}{2} R(0) = S^y$. Luego de un período t de evolución con H_{CP}^0 , la magnetización estará distribuida de la siguiente manera

$$\begin{aligned}
 \langle S^y \rangle &= \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\Phi^2}{2} (\cos \Phi t)^2 \right) \\
 \langle I_1^y \rangle &= \frac{\Phi}{2} (1 - \cos \Phi t)
 \end{aligned}
 \tag{4.15}$$

donde

$$\begin{aligned}
 \Phi &= \frac{b_{IS}}{\gamma \hbar d} \\
 \frac{1}{d} &= \frac{b_{IS}^2 + (\Phi \hbar)^2}{2}
 \end{aligned}
 \tag{4.16}$$

Si elegimos $t_d = \frac{1}{\Phi} d$ (máxima transferencia, $\langle I_1^y \rangle = -\frac{1}{2}$), tendremos que

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{2} R(t_d) &= \frac{\Phi^2}{2} S^y + \frac{1}{2} I_1^y + 2\Phi^{-1} (I_1^x S^x + I_1^z S^z) \\
 \Phi &= \frac{\Phi \hbar}{d}
 \end{aligned}
 \tag{4.17}$$

Los parámetros Φ y $\frac{1}{d}$ tienen el mismo significado que antes: representan la probabilidad de permanencia y de ‘fuga’ de la polarización del ^{13}C respectivamente. La ecuación (4.17) nos permite describir dos hechos muy importantes:

- (1) No es posible lograr una transferencia completa de polarización ya que la transferencia es *intrínsecamente*

no ideal, $\eta < 1$. El término que involucra el producto de operadores de espín, usualmente denominado orden heteronuclear, no es otra cosa que la manifestación de la existencia de un estado *coherente* de superposición entre los estados A y B descritos en la sección anterior.

- (2) Podemos estimar *a priori* la ineficiencia de la CP. Para el caso del ferroceno $\eta = 1/4$, $d_{12} = b_{1S} = 3:6$, con lo cual $\eta^{-2} = 1/0.95$.

Con esta descripción podemos ahora considerar el efecto de la secuencia completa. Si despreciamos el acoplamiento al ^{13}C durante los períodos de evolución y refocalización⁴⁶, la magnetización que se detectará en el ^{13}C esta dada por

$$M_S^x = \frac{1}{2^N} \text{Tr} \left[\underbrace{S^y}_{\text{2da CP}} \exp \left[i \frac{H_{CP}^0}{\hbar} t_d \right] \underbrace{Z_{i \frac{\pi}{2}}}_{\text{evolución durante } t_1, t_2 \text{ y } t_d} \exp \left[i \frac{H_{11}^{yy}}{\hbar} t_e \right] \underbrace{\exp [i I_1 S^y]}_{\text{spin-lock}} \exp \left[i \frac{H_{CP}^0}{\hbar} t_d \right] \underbrace{\frac{1}{2} R(0)}_{\text{1ra CP}} \right] \text{finvg} \quad (4.18)$$

donde

$$t_e = t_2 + (t_1 + t_d) = 2t_2 \quad (4.19)$$

$$t_1 = t_2 + t_1 \quad (4.20)$$

y $Z_{i \frac{\pi}{2}}$ es una rotación de $\pi/2$ en torno del eje **b** que afecta al espín S y que representa el cambio de eje de cuantificación⁴⁷. Si introducimos (4.17) en (4.18), podemos escribir

$$M_S^x = \frac{1}{2^N} \text{Tr} \left[Z_{i \frac{\pi}{2}} \frac{1}{2} R(t_d) Z_{i \frac{\pi}{2}} \exp \left[i \frac{H_{11}^{yy}}{\hbar} t_e \right] \exp [i I_1 S^y] \frac{1}{2} R(t_d) \exp [i I_1 S^y] \exp \left[i \frac{H_{11}^{yy}}{\hbar} t_e \right] \right] \quad (4.21)$$

A partir de esta expresión, y teniendo en cuenta que

$$Z_{i \frac{\pi}{2}} \frac{1}{2} R(t_d) Z_{i \frac{\pi}{2}} = \frac{1}{2} S^x + \frac{1}{2} I_1^y + \frac{1}{2} \cos(\pi) (I_1^x S^y + I_1^z S^z) \quad (4.22)$$

$$\exp [i I_1 S^y] \frac{1}{2} R(t_d) \exp [i I_1 S^y] = \frac{1}{2} S^y + \frac{1}{2} I_1^y + \frac{1}{2} \cos(\pi) [(I_1^x S^x + I_1^z S^z) + \sin(\pi) (I_1^z S^x - I_1^x S^z)] \quad (4.23)$$

$$\text{Tr} \left[I_1^{x(z)} \exp \left[i \frac{H_{11}^{yy}}{\hbar} t_e \right] I_1^{z(x)} \exp \left[i \frac{H_{11}^{yy}}{\hbar} t_e \right] \right] \quad (4.24)$$

y de niendo

$$M_I^{y(z)}(t_e) = \frac{1}{2^{N_i-1}} \text{Tr} \left[I_1^{y(z)} \exp \left[i \frac{H_{11}^{yy}}{\hbar} t_e \right] I_1^{z(x)} \exp \left[i \frac{H_{11}^{yy}}{\hbar} t_e \right] \right] \quad (4.25)$$

podemos escribir

$$M_S^x = -4 M_I^y(t_e) + 2^{-2} M_I^z(t_e) \cos(\pi) \quad (4.26)$$

Vemos así que esencialmente hemos recuperado el resultado del modelo simple. Esto podría ser mas evidente

⁴⁶Esto se justifica en primera aproximación debido a la presencia de un campo de spin-lock. Veremos en el capítulo 6 que esos términos dan origen a otro fenómeno de interferencia muy interesante.

⁴⁷Aquí hemos utilizado que $S^x = Z_{i \frac{\pi}{2}} S^y Z_{i \frac{\pi}{2}}$.

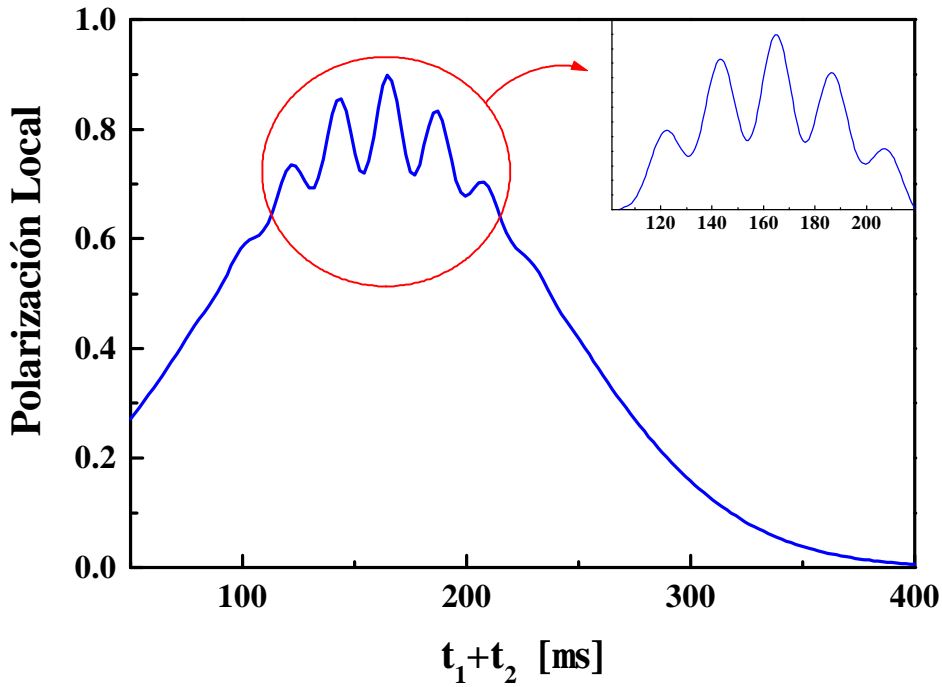


Figura 4.5: Evolución de la polarización local obtenida mediante la ecuación (4.26) con $\alpha^2 = 0.9$, $\nu_1 = 2\pi \times 45 \text{ kHz}$; $M_1^{y(z)}(t_e) = \exp(i 0.5(t_e - \zeta_{y(z)})^2)$, $\zeta_{y(z)} = 76 \text{ } \mu\text{s}$ ($30 \text{ } \mu\text{s}$), $t_1 = 76 \text{ } \mu\text{s}$ y $t_d = 85 \text{ } \mu\text{s}$. Recuadro: Detalle de las OAF. Nótese que éstas sólo son visibles en las cercanías del máximo.

aun si no hubiésemos incluido el cambio de eje, ya que en ese caso

$$M_S^y = \alpha^4 + \alpha^{-4} M_1^y(t_e) + 2\alpha^{2-2} M_1^z(t_e) \cos(\nu_1 t) : \quad (4.27)$$

Este resultado no depende de la aproximación (4.12) sino que requiere que la matriz densidad luego de la CP tenga la forma (4.17). Es decir, que existan términos de coherencia de la forma $|1\rangle\langle S^\pm|$ que representan la existencia de los dos caminos para la polarización.

De la expresión (4.26) podemos observar que:

- Es posible mantener la interpretación del modelo simple.* Es decir que la estructura de la ecuación (4.26) es la misma que la obtenida anteriormente: un término clásico más un término de interferencia. Debe tenerse en cuenta, sin embargo, que el término de interferencia involucra una dinámica distinta M_1^z .
- Las oscilaciones son visibles solo cerca del máximo de los ecos de EP.* Esto se debe a que $M_1^z(t_e)$ decae con una constante de tiempo 2=5 veces más corta que $M_1^y(t_e)$, con lo cual el término de interferencia decae más rápido que el de la dinámica pura. Es importante tener en cuenta que ambas funciones pueden aproximarse a tiempos cortos por una función Gaussiana.
- El cambio de eje no elimina las interferencias.* El objetivo del cambio de eje, es el de eliminar la contribución de la polarización que queda en el ^{13}C luego de las CP. La ecuación (4.26) muestra que si bien esto elimina el término α^4 , solo consigue reducir en un factor 2 el término de interferencia. Esto es interesante ya que pone en evidencia que la imagen vectorial de la transferencia no puede aplicarse (uno esperaría que el cambio de eje elimine completamente el efecto de la polarización remanente)

- d) *Reproduce la fase de las oscilaciones.* Como veremos luego en los resultados experimentales, las oscilaciones tienen su máximo en $\tau = 0$ ($t_1 = t_2$).
- e) *La frecuencia de la oscilación es ω_1 .* Tanto con el modelo sencillo como con este la frecuencia de las oscilaciones es igual a ω_1 .

Esta descripción de las OAF permite describir correctamente todos los aspectos de las OAF. A su vez, generaliza las ideas del modelo simple a dinámicas más complejas (donde se tiene en cuenta el régimen de alta temperatura) e ilustra el hecho que la CP es *intrínsecamente* no ideal⁴⁸. El máximo de los ecos de polarización ocurre en $t_e = 0$, es decir, en $t_2 = (t_1 + t_d) = 2$ debido a que así fue introducido en la ecuación (4.12).

Es interesante notar que aun en el régimen de alta temperatura, donde el sistema está descrito por una matriz densidad $\frac{1}{2}$, se puede observar una dinámica con interferencias propias de un estado puro (como en el caso del modelo simple de 3 espines que hemos utilizado). Esta es una de las virtudes de la RMN que la hace apta para el desarrollo de la computación cuántica [DiV95, GC97, CFH97].

2.2 ¿Cómo cancelar las OAF?

Como vimos en la sección anterior, la presencia de las OAF, es un fenómeno sumamente interesante e *intrínseco* de la CP. Sin embargo, cuando lo que interesa es medir los EP o su atenuación, las OAF constituyen un efecto no deseado ya que su presencia dificulta la observación de los mismos. Es necesario entonces idear algún método que permita eliminarlas. Dado que el origen de estas interferencias es la fase que acumula la función de onda durante su evolución, la forma de eliminarlas es justamente cancelar dicha fase. Esto se logra alternando la dirección del campo de *spin-lock* en cada uno de los períodos t_1 y t_2 . Así, la fase que se acumula durante la primera mitad de cada período, se cancela en la segunda mitad⁴⁹. Si recurrimos nuevamente al modelo sencillo y examinamos lo que ocurre durante el período t_1 , la inversión del campo de *spin-lock* implica que la ecuación (4.4) debe reemplazarse por

$$j^a(t_1)i = \otimes j^z_{\pm} \pm i + i^{-1} \underbrace{e^{iI_{1z}t_1=2}}_{\text{fase 2}} \underbrace{e^{iI_{1z}t_1=2}}_{\text{fase 1}} (m_B(t_1) j^z_{\pm} \pm i + m(t_1) j^z_{\pm} \pm 2i) ; \quad (4.28)$$

donde la fase 1 es adquirida en la primera mitad de la dinámica y la fase 2 en la segunda (cuando se ha invertido la dirección del campo de *spin-lock*). Esta inversión del campo de *spin-lock* no altera la dinámica homonuclear, ya que lo único importante es mantener un eje de cuantificación definido y desacoplar el ^{13}C del sistema de protones. Durante el período t_2 debe hacerse la misma inversión de fase del campo de *spin-lock* que, en este caso, se encuentra aplicado al ^{13}C .

3. Resultados experimentales y numéricos

3.1 Resultados experimentales

La figura 4.6 muestra la evolución de la polarización local en el sistema laboratorio para una muestra policristalina de ferroceno. Los datos fueron obtenidos utilizando la secuencia de ZME (ver figura 2.8) con $t_1 = 0$

⁴⁸No obstante, es oportuno mencionar que en la secuencia desarrollada por Tomaselli *et al* [THSE96] que utiliza la técnica de rotación sincronizada, las OAF no deberían estar presentes debido a que la rotación de la muestra al ángulo mágico (MAS) promedia la interacción dipolar homonuclear a cero, haciendo que la transferencia sea prácticamente ideal ($\tau^{-2} \rightarrow 1$).

⁴⁹Esto puede pensarse como que el cambio de signo del Hamiltoniano de *spin-lock* cancela la evolución (fase) que este produce.

(círculos) y $t_1 = 80$ ms (rombos). El resto de los parámetros experimentales se indican en la leyenda de la figura. La señal observada corresponde a las moléculas cuyo eje de simetría se encuentra en dirección perpendicular al campo magnético externo B_0 ⁵⁰.

Estos resultados permiten apreciar claramente la presencia de las OAF cerca del máximo de cada EP. En el recuadro de la misma figura se muestran ampliadas las oscilaciones correspondientes a la segunda curva. La frecuencia que se observa experimentalmente es 58 kHz. La amplitud relativa de las oscilaciones es del orden de 0:16. Si utilizamos la expresión (4.10) (que es igualmente válida para el modelo completo) para estimar la no idealidad de la CP, obtenemos $\epsilon^2 = 0:08$ y entonces $\epsilon = 0:28$. Esto está de acuerdo con el valor estimado en la sección anterior en base a la incerteza en energía del ^1H unido al ^{13}C . Por otra parte, mucho más importante es el hecho que el valor obtenido para ϵ^2 es consistente con la cota inferior de 0:85 obtenida del cociente de las intensidades medidas con $t_2 = 0$ y con una secuencia en la cual las partes A, B, B' y C son suprimidas. En relación a la fase de las oscilaciones, nótese que en el segundo eco, la fase de las oscilaciones coincide con la predicha por el modelo (ie. que se observa un máximo para $t_2 = t_1 = 80$ ms).

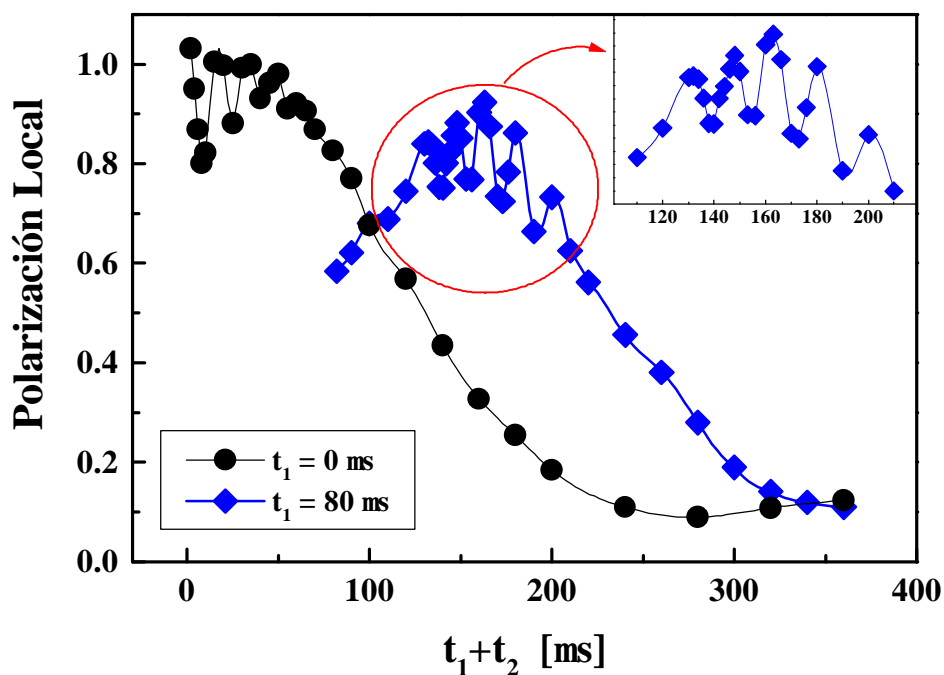


Figura 4.6: HFO en una muestra policristalina de ferroceno. La figura muestra la presencia de HFO sobre los máximos de los ecos de polarización correspondientes a $t_1 = 0$ ms (círculos) y $t_1 = 80$ ms (rombos). Los restantes parámetros experimentales son (ver figura 2.8): $\nu_{11} = 2\pi \times 58$ kHz, $t_C = 2$ ms, $t_S = 1$ ms, $t_d = 85$ ms. Recuadro: Ampliación de las oscilaciones correspondientes al segundo eco. La amplitud relativa de las oscilaciones es de 0:16 indicando una eficiencia del 92% en la CP.

Teniendo en cuenta estos resultados, bien cabe preguntarse porque estas OAF no están presentes en los resultados experimentales de ZME. Es importante enfatizar entonces, que para poder observar en detalle las OAF, es necesario que el tiempo t_2 sea incrementado en intervalos muy pequeños dado que estas oscilaciones tienen una frecuencia ν_1 que es del orden de los kHz. Esto es significativo que $\epsilon t_2 \ll 2\pi/\nu_1$. Por supuesto que esto

⁵⁰La detección selectiva de la señal proveniente de estas moléculas se hace mediante la selección en frecuencia en el espectro de absorción del ^{13}C . Ver el capítulo 3 para una descripción detallada de este método

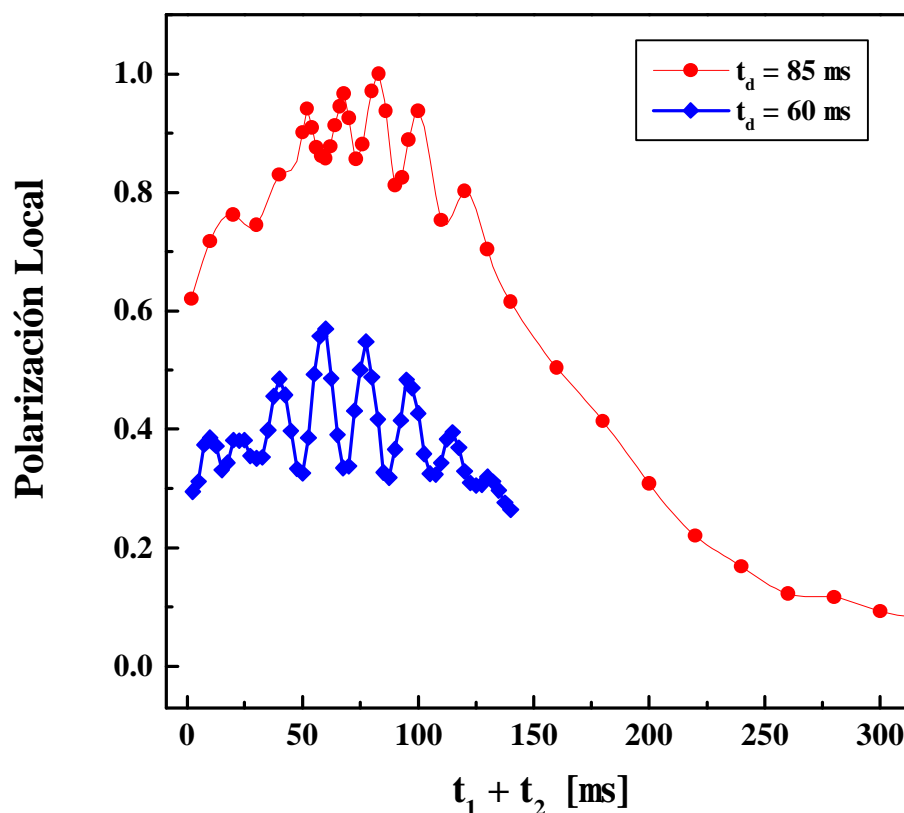


Figura 4.7: La figura muestra el cambio en la amplitud de las OAF para dos valores distintos del tiempo de contacto: $t_d = 85$ s (círculos) y $t_d = 60$ s (rombos). La disminución del tiempo de contacto aumenta la polarización remanente en ^{13}C y por ende la amplitud de las OAF. Los parámetros de la secuencia corresponden a los especificados en la figura anterior. Las líneas sólidas son ajustes suaves de los datos que ayudan a visualizar las oscilaciones. Nótese que en ambos casos las oscilaciones tienen un máximo para $t_1 = t_2$.

es obvio cuando uno conoce la existencia de las OAF. Sin embargo, dado que ZME no tenían presente esto, sus experimentos fueron realizados con un $\Phi t_2 \approx 2\pi$ y eso explica porque no observaron el fenómeno. De hecho, el único punto que no tiene este espaciado [ZME92] se aparta considerablemente del resto posiblemente debido a las OAF. El uso de potencias mayores (ie. mayores ν_1) hace más difícil la observación de las OAF pero *no* disminuye su amplitud. Cuando no se adquiere una cantidad suficiente de puntos, las OAF se manifiestan como un *ruido* en torno del máximo del EP.

Con el objetivo de corroborar la dependencia de la amplitud de las OAF con la no idealidad de la CP, disminuimos el tiempo de contacto t_d . De este modo, no se tiene la condición de máxima transferencia y la polarización que permanece en el ^{13}C es mayor. En la figura 4.7, se muestran los resultados obtenidos para $t_d = 85$ s (máxima transferencia) y $t_d = 60$ s. Los datos han sido renormalizados para facilitar la comparación entre ambos. Los círculos corresponden al segundo eco en la figura 4.6. Se observa claramente que la amplitud de las oscilaciones ha aumentado al disminuir t_d . La disminución de la amplitud del eco es una consecuencia directa de la pérdida de transferencia.

Si utilizamos la ecuación (4.15) para estimar cuánto deberíamos haber perdido al poner $t_C = 60$ s, obtenemos $e^2 = e^{-2} = 2(1 - \cos(\frac{1}{2}60=85)) \approx 0.76$ donde hemos puesto $e^{-2} \approx 0.95$. Por otro lado, si comparamos la magnitud relativa de las OAF y el EP y utilizamos (4.10) para estimar e^2 , obtenemos $e^2 = 1 - e^{-2} \approx 0.78$ en

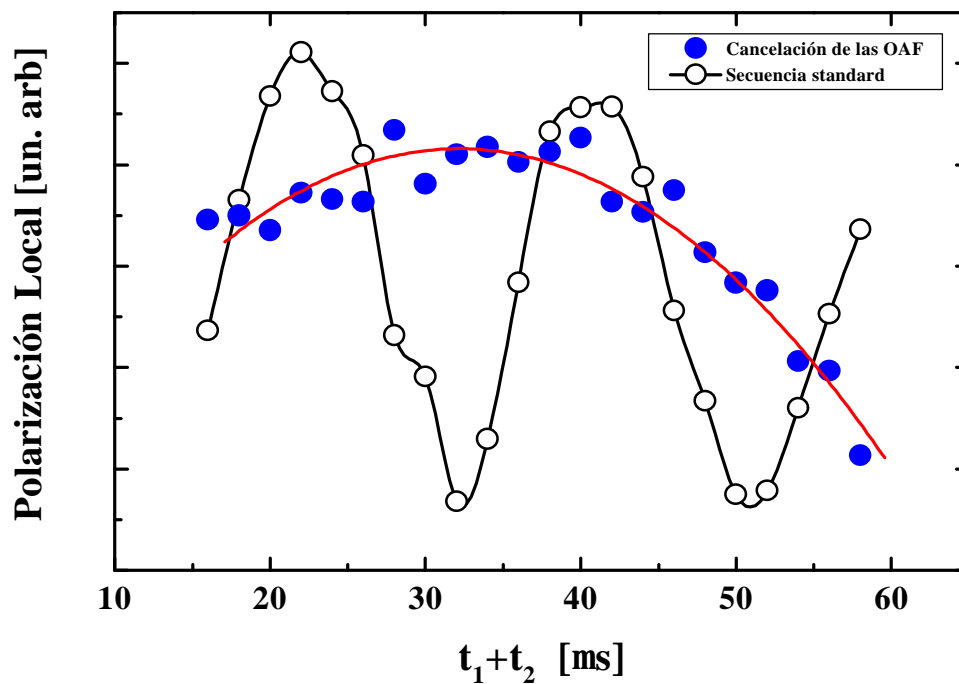


Figura 4.8: *Cancelación de las OAF*. Para acentuar el efecto de la OAF se eligió un tiempo de contacto menor ($t_d = 60 \text{ }^1\text{s}$) al de maximización de la señal. De esta forma fue posible aumentar la amplitud de las oscilaciones. En este caso $t_1 = 20 \text{ }^1\text{s}$.

un muy buen acuerdo con lo anterior

El siguiente paso en la caracterización de estas oscilaciones es verificar el funcionamiento de la cancelación de las OAF. Para enfatizar el contraste, cancelamos las oscilaciones para el caso en el que el tiempo de contacto $t_d = 60 \text{ }^1\text{s}$. Los resultados obtenidos pueden verse en la figura 4.8. Es evidente que la cancelación de las OAF ha sido completa. La línea sólida es un ajuste con una ley Gaussiana. Los datos correspondientes a la secuencia con la cancelación de las OAF muestran ahora un claro máximo y permite apreciar la existencia de un EP que era imposible en presencia de las OAF.

Hasta aquí, los resultados presentados corresponden a una muestra policristalina de ferroceno. En la figura 4.9 se muestra un EP con las OAF y sin ellas (canceladas) para una muestra monocristalina. Los datos corresponden a las moléculas cuyo eje de simetría se encuentra aproximadamente a 20° respecto del campo magnético externo. Los parámetros de la secuencia de pulsos se indican en la leyenda de la figura. En este caso, la frecuencia experimental de las OAF es de 71 kHz. La curva sólida representa nuevamente un ajuste con una función Gaussiana. Aquí la cancelación de las oscilaciones no es tan clara como en el caso anterior en parte debido a que la amplitud de las OAF es menor (lo que provoca un menor contraste). A su vez, no se debe esperar una cancelación completa de las OAF debido a la presencia de términos no seculares.

Es importante destacar que tanto en la primera curva de la figura 4.6 como en la de la figura 4.9 se observa un adelantamiento de las oscilaciones respecto del máximo del EP. Como veremos más adelante, este adelantamiento también está presente en las soluciones numéricas de la próxima sección. Este es un aspecto de las OAF que no se obtiene en la descripción que hemos presentado en la sección anterior.

Antes de analizar esta sección, es oportuno mencionar que cuando se utiliza la técnica de rotación sincronizada [THSE96], las OAF no están presentes debido a que la rotación de la muestra al ángulo mágico (MAS) pro-

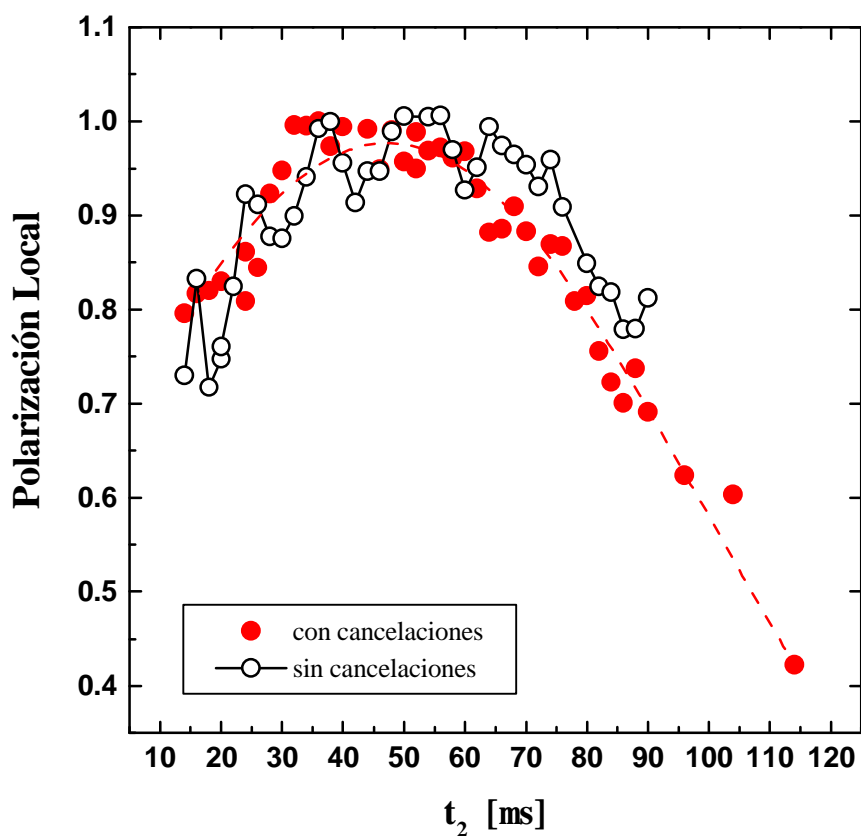


Figura 4.9: *Cancelación de las OAF en un monocristal de ferroceno.* La figura muestra la cancelación de las OAF en un monocristal de ferroceno. Se utilizó la secuencia de pulsos de ZME con los siguientes parámetros: $\nu_{11} = 2\pi \times 71$ kHz, $t_C = 52$ μ s, $t_S = 1$ ms, $t_d = 52$ μ s. Para cancelar las OAF se invirtió la fase del campo de rf. a la mitad de cada período de evolución t_1 y t_2 . La línea de trazos representa un ajuste con una Gaussiana. Nótese que las OAF se adelantan respecto del máximo del EP.

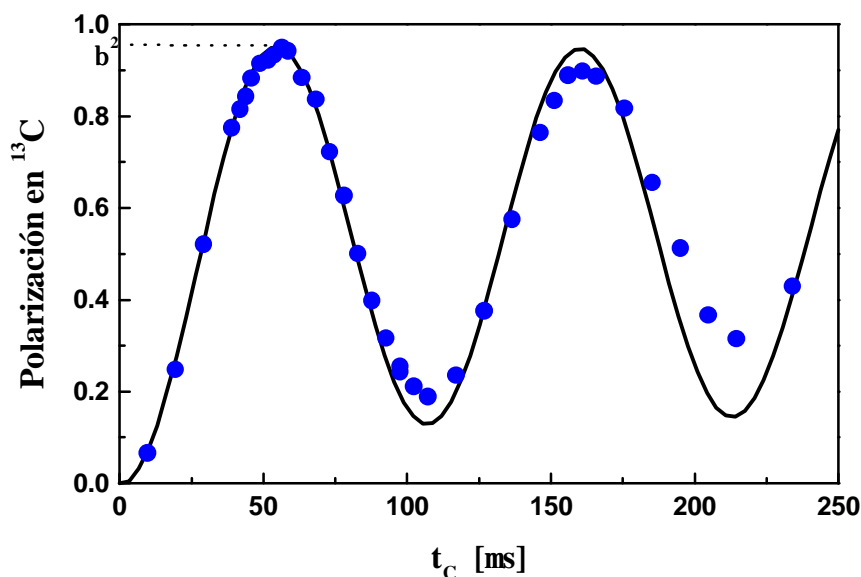


Figura 4.10: Curva de CP para un anillo C_5H_5 obtenida numéricamente. El valor del primer máximo permite obtener que $\mu = 20^\circ$. Los círculos representan los datos obtenidos en un monocristal de ferroceno para una orientación $\mu = 20^\circ$. Nótese que hay un buen acuerdo para tiempos cortos.

media la interacción dipolar homonuclear a cero, haciendo que la transferencia sea prácticamente ideal.

3.2 Resultados numéricos

Como en el capítulo anterior, recurriremos a la solución numérica de la ecuación de Schrödinger para comparar la evolución en un anillo C_5H_5 con los resultados obtenidos experimentalmente. Una manera de verificar la validez del valor obtenido para μ es evaluar numéricamente la evolución de la polarización durante el período de CP. Ésta se muestra en la figura 4.10. Los parámetros utilizados se indican en la leyenda de la figura. Del valor del primer máximo podemos obtener directamente que $\mu = 20^\circ$ en completo acuerdo con el valor estimado. Debe tenerse en cuenta que es de esperar que el valor que se observe experimentalmente sea menor puesto que en el sistema real existe una dinámica intermolecular.

En la misma figura se muestran los resultados experimentales obtenidos para una muestra monocristalina de ferroceno con $\mu = 20^\circ$. Notemos que la primera parte de la curva de CP puede aproximarse por la dinámica exacta del sistema de 5 espines. Para tiempos mayores que el primer mínimo, la corrección debido a la dinámica intermolecular es importante. La corrección intermolecular aparece retardada respecto de lo que cabría esperar en base a la atenuación de los ecos mesoscópicos que discutimos en el capítulo anterior, debido a la localización de la polarización que produce el fuerte acoplamiento con el ^{13}C [ZME93].

Para obtener la evolución de la polarización para la secuencia de ZME completa (períodos A_i C, correspondiente a la ecuación (4.18)) se diagonalizó el Hamiltoniano correspondiente a cada período independientemente. La figura 4.11 muestra el resultado obtenido para $\nu_1 = 2\pi \times 64 \text{ kHz}$, $t_c = 52 \text{ ns}$ y $t_1 = 98 \text{ ns}$. Para comparar el efecto del acoplamiento entre el ^{13}C y los ^1H segundos vecinos, se muestran las evoluciones con (línea de trazos) y sin (línea sólida) dicho acoplamiento. Lo primero que debe notarse es que las oscilaciones son más evidentes en las cercanías del máximo del EP como se observa experimentalmente. En el caso donde sólo se incluye el acoplamiento a I_1 , la amplitud relativa de las oscilaciones indica que $\mu = 20^\circ$ en

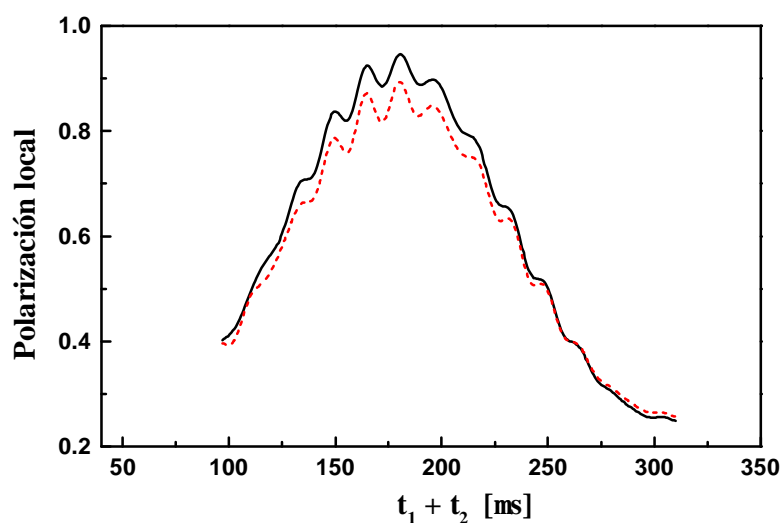


Figura 4.11: Cálculo numérico de la evolución de la polarización en ^{13}C en un anillo C_5H_5 para los períodos A_1 C de la secuencia de ZME (ver figura 2.8). Los parámetros utilizados son: $\nu_1 = 2\pi \times 64 \text{ kHz}$, $t_C = 52 \text{ } \mu\text{s}$ y $t_1 = 98 \text{ } \mu\text{s}$. Se muestran los casos donde: a) se incluye sólo el acoplamiento a I_1 (curva sólida) y b) se incluyen todos los acoplamientos. En el primer caso, la intensidad relativa de las oscilaciones indica que $\nu_1^{-2} \approx 0.96$.

muy buen acuerdo con el valor estimado en base al modelo desarrollado en las secciones anteriores. La solución numérica muestra también que las OAF se adelantan respecto del máximo del EP. Esto no ha podido ser explicado.

Se puede apreciar que el efecto del acoplamiento del ^{13}C a los ^1H segundos vecinos es sólo el de reducir la amplitud del eco. De este modo el comportamiento de las OAF permanece esencialmente inalterado.

4. Interferencias debidas al acoplamiento ^{13}C - ^1H

Hasta aquí, hemos ignoramos el acoplamiento heteronuclear (^{13}C - ^1H) durante los períodos t_1 y t_2 . Ello nos permitió simplificar el análisis del efecto de la no-idealidad del ^{13}C como sonda local y obtener una expresión analítica para la evolución de la PL. De este modo, hemos podido explicar la aparición de OAF en las cercanías del máximo del EP.

En esta sección, el objetivo será el de analizar si dicho acoplamiento introduce algún nuevo efecto de interferencia o si modifica los resultados que hemos obtenido. La introducción de esta interacción en la descripción de la dinámica aumenta considerablemente su complejidad. Por ello, no es sencillo realizar un tratamiento analítico completo como el que desarrollamos en las secciones anteriores. Sin embargo, es de esperar que los efectos de interferencia originados en este acoplamiento (si los hay) sean más importante en las cercanías del máximo del EP donde I_1 se encuentra en su estado de máxima polarización. Como el máximo de los EP ocurre cuando la dinámica dipolar homonuclear ha sido refocalizada por completo, debería ser posible describir las características esenciales de estas interferencias por medio de un modelo que no la contenga. Esto es precisamente lo que haremos a continuación.

Consideremos el caso de un sistema de 2 espines, un ^{13}C y un ^1H y analicemos la evolución de la polarización durante la secuencia de ZME. Puesto que estamos ignorando la dinámica homonuclear, no es necesario incluir

un número mayor de espines. En este caso, los Hamiltonianos para los períodos t_1 y t_2 están dados por

$$H_1 = \frac{1}{2} \gamma \hbar \omega_1 I_1^y + 2b_{1S} I^z S^z \quad (4.29)$$

$$H_2 = \frac{1}{2} \gamma \hbar \omega_1 S^y \quad (4.30)$$

donde, al igual que antes, hemos ignorado el acoplamiento $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ durante t_2 ⁵¹. Dado que el Hamiltoniano H_1 puede escribirse como

$$H_1 = \frac{1}{2} \gamma \hbar \omega_1 e^{i\mu} \exp(i2\mu I_1^x S^z) I_1^y \exp(i2\mu I_1^x S^z) \quad (4.31)$$

donde $\tan \mu = b_{1S} / \frac{1}{2} \gamma \hbar \omega_1 = \frac{b_{1S}}{\frac{1}{2} \gamma \hbar \omega_1}$, es sencillo encontrar una expresión cerrada para el operador evolución correspondiente,

$$\exp\left(-\frac{i}{\hbar} H_1 t\right) = \exp(i2\mu I_1^x S^z) \exp(i\frac{1}{2} \gamma \hbar \omega_1 t) \exp(i2\mu I_1^x S^z) \quad (4.32)$$

Al igual que hicimos anteriormente, cuando analizamos la presencia de las OAF, consideremos que la matriz densidad *luego* de la primer CP esta dada por (ecuación (4.17))

$$\rho_R(t_d) = \rho^2 S^y + \rho^- I_1^y + 2\rho^+ (I_1^x S^x + I_1^z S^z)$$

donde los parámetros ρ^+ y ρ^- tienen el mismo significado que antes: ρ^2 representa la probabilidad de que el ^{13}C permanezca polarizado y ρ^- la probabilidad de transferencia. Siguiendo un razonamiento similar al utilizado para obtener (4.26), se puede llegar a una expresión analítica para la evolución de la polarización. La misma involucra la suma de un gran número de funciones trigonométricas. Esto dificulta su interpretación en términos simples. Sin embargo, podemos considerar que μ es pequeño ($|b_{1S}| \ll \frac{1}{2} \gamma \hbar \omega_1$) y obtener un desarrollo a primer orden de la solución. Esto nos permitirá interpretar en términos sencillos la física del fenómeno. De este modo, la polarización del ^{13}C al final de la secuencia resulta

$$M_S^x = \frac{1}{2} \gamma \hbar \omega_1 \left[\rho^+ + \rho^{2-2} \cos(\frac{1}{2} \gamma \hbar \omega_1 (t_1 + t_2)) \right] + \frac{1}{2} \gamma \hbar \omega_1 \left[\rho^- - \rho^{2-2} \cos(\frac{1}{2} \gamma \hbar \omega_1 t_1) \cos^2\left(\frac{1}{2} \gamma \hbar \omega_1 t_2\right) + \rho^- \cos(\frac{1}{2} \gamma \hbar \omega_1 t_2) + \rho^{2+} \sin(\frac{1}{2} \gamma \hbar \omega_1 t_1) \sin(\frac{1}{2} \gamma \hbar \omega_1 t_2) \right] \rho^- \mu + O(\mu^2) \quad (4.33)$$

Inmediatamente pueden destacarse dos aspectos: a) los primeros dos términos corresponden al resultado que hemos obtenido para las OAF en las secciones anteriores (recordar que no estamos considerando la dinámica homonuclear) b) el término con $\rho^- \mu$ corresponde a las interferencias entre los caminos de la polarización que permanecen en el ^{13}C (ρ^+), ‘saltan’ al ^1H durante t_1 (μ) y vuelven en la segunda CP al ^{13}C (ρ^-) o los que pasan al ^1H (ρ^-), ‘saltan’ al ^{13}C (μ) y permanecen en el ^{13}C (ρ^+), con los caminos que van y vienen al ^1H (ρ^-) o que permanecen las dos CP en el ^{13}C (ρ^2). Debe tenerse presente que este es un término de interferencia y por lo tanto aparecen las amplitudes de probabilidad y no las probabilidades. De este modo, podemos apreciar que el acoplamiento $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ introduce caminos alternativos de la polarización que también contribuyen a las OAF. Sin embargo, estudios numéricos muestran que la inclusión de la dinámica de los ^1H disminuye el peso de esta contribución. Esto se debe a que la dinámica de *ip-op* compite en contra del ‘salto’ al ^{13}C . Por ello, en el experimento real, las OAF están esencialmente dadas por el segundo término de la expresión (4.33).

Una magnitud que será de interés en los capítulos que siguen es la amplitud de los EP, M_{EP} , en función del tiempo $t_1 = t_R$ transcurrido hasta la inversión de la dinámica. Si bien aquí no estamos considerando la

⁵¹ Este acoplamiento no introduce ningún efecto de relevancia

dinámica explícitamente, podemos asociar $M_{EP}(t_R)$ con $M_S^X(t_1 = t_R; t_2 = \frac{1}{2} t_R)$. De este modo,

$$M_{EP}(t_R) = 1 - \mu^2 + \mu^2 \cos\left(\frac{1}{2} t_R\right) \quad (4.34)$$

donde sólo hemos puesto explícitamente el término dominante. Queda claro que el término de las OAF introduce una oscilación en la curva de M_{EP} . Esto será importante para entender los resultados experimentales que presentaremos en el capítulo 6.

Hasta aquí, el efecto de la interacción heteronuclear no tiene mayor relevancia debido a que el término correspondiente a las OAF es dominante. Pero ¿qué sucede si realizamos un experimento para estudiar $M_{EP}(t_R)$ en el cual cancelamos la OAF?. En ese caso, deberían poder observarse los efectos provenientes del acoplamiento $^{13}\text{C}-^1\text{H}$. La expansión en potencias de μ de la solución para el caso en el que las OAF se cancelan (ver discusión en las secciones anteriores) es

$$M_{EP}(t_R) = 1 - \mu^2 + \mu^2 \cos\left(\frac{1}{2} t_R\right) + \left(3\mu^2 - 4\mu^4 + 4\mu^2 \cos\left(\frac{1}{2} t_R\right)\right) \mu^2 + O(\mu^3) \quad (4.35)$$

|-----{z}-----|
término dominante

La independencia temporal del segundo término muestra que las OAF han sido canceladas. Lo propio ocurre con el orden lineal en μ ya que la inversión del campo de *spin-lock* (± 1) introduce un cambio en el signo de μ . En relación a la dependencia temporal de la polarización, el término dominante posee una frecuencia de $\omega = 2$. Este término, proporcional a μ^2 , corresponde al camino de la polarización que es transferida a 'salta' al ^1H ($\omega = 1$), realiza una transición de ida (μ) y vuelta (μ) al ^{13}C , y finalmente es transferida al ^{13}C . En este caso, las oscilaciones no provienen de una interferencia entre caminos, sino de la dependencia temporal de las transiciones virtuales al ^{13}C .

Es importante señalar diversos aspectos de estas oscilaciones:

- 2 Están presentes aún si consideramos las CP como ideales. En ese caso tendríamos

$$M_{EP}(t_R) = 1 - 2\cos^2 \mu (3\cos 2\mu - 1) + \sin^4 \mu \cos t_R + \sin^2 2\mu \cos(2t_R) \quad (4.36)$$

lo que nos permite comparar la amplitud de los términos dependientes del tiempo. Así, obtenemos que $\sin(2\mu)^2 = \sin(\mu)^4 > 90$ para $\mu < 0.2$. De manera que las oscilaciones tienen una frecuencia $\omega = 2$ y $\omega = 1$.

- 2 Como consecuencia de su origen físico, estas oscilaciones son función sólo t_1 y no pueden ser observadas cuando se estudia el EP en función de t_2
- 2 A diferencia de las OAF, la amplitud de estas oscilaciones depende del valor de μ .

5. Comentarios finales

Es importante remarcar los siguientes aspectos del trabajo desarrollado en este capítulo:

- 2 Como mencionamos en el capítulo 2, una descripción completa de la CP requiere del formalismo de la mecánica cuántica, especialmente cuando la interacción heteronuclear es mucho mayor que la homonuclear. Sin embargo, aún cuando se utiliza tal descripción, se suele concebir la transferencia de polarización como una transferencia de probabilidades (y no de *amplitudes* de probabilidad) haciéndose uso de una imagen vectorial. Si bien esto permite establecer por ejemplo, que en la secuencia de ZME es conveniente

cambiar el eje de transferencia en la segunda CP de modo de evitar detectar la polarización que pueda haber quedado en el ^{13}C , se corre el riesgo de ignorar la presencia de efectos de interferencia. Los experimentos presentados en este capítulo nos enseñan lo importante de considerar los efectos de las interferencias

- ² A diferencia de los casos más conocidos de interferencias cuánticas (como los descritos al comienzo de este capítulo) el caso de las OAF es de carácter *temporal*, en el sentido que lo que se está detectando es la diferencia de fase que acumulan los caminos de la polarización en función del tiempo.
- ² Es importante destacar que el paralelismo que puede establecerse entre el caso de espines y de partículas, permite explicar el origen de las OAF en términos sencillos y resaltar el contenido físico de las mismas. Algo que a priori puede quedar oscurecido por el formalismo de los operadores vectoriales.
- ² Dado que las OAF se originan en una diferencia de fase entre caminos, es posible eliminarlas mediante la cancelación de dichas fases. Esto se logra invirtiendo la dirección del campo de rf a la mitad de cada período de evolución.
- ² La descripción teórica del fenómeno da cuenta de los rasgos más importantes de las OAF. Sin embargo algunas características de las OAF, como su adelantamiento respecto del máximo del EP no han sido explicadas. Esto requiere de un perfeccionamiento del modelo teórico.

En los últimos dos capítulos hemos considerado la evolución de la polarización local hacia adelante. Hemos entendido y observado la presencia de los ecos dinámicos mesoscópicos originados en la topología de las interacciones. Hemos entendido y observado la presencia de efectos de interferencia originados en la existencia de dos caminos para la evolución de la polarización. Hemos entonces comprendido en detalle como es la dinámica hacia adelante en el tiempo de la polarización local. El próximo paso es entender porque es tan difícil invertir esta dinámica. Ese es el objetivo del resto de la tesis.

6. Resultados originales

- ² *Primera observación experimental de las OAF.* Estas oscilaciones no habían sido observadas previamente. Reportamos en [PUL96] los primeros datos experimentales que muestran su existencia.
- ² *Explicación del origen de las OAF.* A partir del análisis analítico y numérico de las distintas partes de la secuencia de ZME [Usa95, PLU95] y el modelo simple descrito en este capítulo, identifiquemos el origen físico de las OAF y lo interpretamos [PUL96] como la interferencia entre los caminos de la polarización.
- ² *Desarrollo de una descripción completa del fenómeno y de un método para la cancelación del mismo.* Se desarrolló una descripción completa de las OAF que permite generalizar los resultados del modelo simple y cuantificar algunas características de las OAF. Se desarrolló y se aplicó un método para la cancelación de las OAF. Estos resultados serán reportados en forma independiente [UPL].
- ² *Predicción de la existencia de oscilaciones debido al acoplamiento ^{13}C - ^1H .* El estudio del efecto del acoplamiento ^{13}C - ^1H sobre la dinámica, permitió establecer que éste da lugar a la presencia de efectos de interferencia similares a los de las OAF. Estas oscilaciones se manifiestan cuando las OAF son canceladas mediante un cambio de fase del campo de *spin-lock*. Su frecuencia es $\nu_1 = 2$. Estos resultados serán incluidos en [UPL].

Capítulo 5

La atenuación de los ecos de polarización

Se estudia la atenuación de los ecos de polarización (EP) en tres compuestos policristalinos diferentes: ferroceno, cimantreno y cobaltoceno. Se encuentran 3 comportamientos diferentes para el decaimiento de los EP: exponencial para el cimantreno, Gaussiano para el ferroceno y una combinación de ambos para el cobaltoceno. Se discuten los posibles orígenes de tales comportamientos y se presentan resultados numéricos para la atenuación de los EP. Se desarrolla un modelo clásico sencillo para ilustrar la física de la atenuación Gaussiana.

1. El eco de polarización (EP)

Hasta aquí nos hemos ocupado de la evolución de la polarización local *hacia adelante* en el tiempo. En los capítulos previos mostramos la presencia de diferentes efectos de interferencias cuánticas en la dinámica de espines y caracterizamos sus aspectos más sobresalientes. En virtud de ello hemos ganado con *anza* en nuestro control de los parámetros dinámicos del sistema y de los errores experimentales. Con la experiencia adquirida podemos ahora avanzar a la siguiente etapa: analizar el comportamiento de los ecos de polarización ⁵².

Recordemos brevemente cual es la física involucrada en la formación del EP. El experimento comienza por la creación de una excitación local de la polarización. Este estado de no-equilibrio evoluciona con el Hamiltoniano H durante un cierto tiempo t_R y posteriormente continúa con $i [2]H$. La inversión del signo del Hamiltoniano efectivo se obtiene mediante la aplicación de pulsos de rf. Al tiempo $t = t_R + \frac{1}{2} t_R$ se observa un máximo en la polarización local al que se denomina *eco de polarización*. En una situación ideal, la amplitud del EP, $M_{EP}(t_R)$, sería independiente de t_R e igual a $M_{EP}(0)$. No obstante, en la práctica uno no puede esperar que esto sea cierto a tiempos largos. Las razones para ello son simples. En primer término, el control que tenemos de la dinámica de espines es muy bueno pero no perfecto. Si bien somos capaces de invertir el signo de la interacción dominante (términos seculares de la interacción dipolar) existen términos adicionales (no seculares) que no son invertidos y que eventualmente darán lugar a una atenuación de los EP. En segundo lugar, el sistema de espines *no* es un sistema aislado. Esto último significa que los espines nucleares se encuentran indefectiblemente acoplados a su entorno (grados de libertad a los que no se tiene acceso) y por lo tanto es imposible evitar el efecto de la decoherencia [Zur91]. Finalmente, debe considerarse la presencia de posibles errores experimentales. En razón esto, debemos esperar que los EP se atenúen a medida que $t_R \rightarrow \infty$. Sin embargo, hay varios aspectos de este decaimiento que no son simples de determinar *a priori*. En primer lugar,

⁵² Debemos mencionar que aunque ya hemos presentado resultados experimentales que involucran la inversión de la dinámica dipolar, ésta no era el objeto principal de estudio. En el capítulo 3 la utilizamos para compensar la dinámica durante las CP y poder acceder experimentalmente a $t = 0$ y en el capítulo 4 para analizar las HFO. Aquí, la caracterización de los ecos de polarización será el objetivo central.

no es claro cuáles son las posibles formas funcionales de $M_{EP}(t_R)$ ni su relación con los procesos físicos que las generen. Tampoco es sencillo establecer cuáles serán los tiempos característicos de los decaimientos ni su relación con las interacciones residuales (no invertidas)

1.1 ¿Porqué estudiar la atenuación de los ecos de polarización?

Las razones por las cuales es importante estudiar la atenuación de los EP puede fundamentarse desde dos puntos de vista diferentes (pero complementarios).

Desde el punto de vista experimental, la atenuación de los EP podría brindar una nueva herramienta para la caracterización de sistemas sólidos. Aunque sugerida por ZME en su primer artículo [ZME92], esta posibilidad no ha sido explorada. En principio, debería ser posible utilizar la atenuación de los EP para obtener información sobre los procesos aleatorios subyacentes que destruyen la coherencia dipolar e inhiben la formación del EP de la misma manera que los ecos de Hahn [Hah50] son utilizados para detectar la difusión molecular [CP54, MG58]. De esta forma podría ser posible estudiar procesos de difusión molecular o movimientos intramoleculares en el rango de los microsegundos/milisegundos. Adicionalmente, podría explotarse el hecho que durante la evolución [THSE96] se construyen correlaciones (denominadas en RMN coherencias cuánticas múltiples y orden de espín múltiple) para estimar el número de espines involucrados en la dinámica y así obtener información de la estructura microscópica de los sólidos (como por ejemplo la formación de clusters). Aunque ha sido reportada [THSE96] una dependencia de M_{EP} con t_R y con la frecuencia de rotación en un experimento de MAS, no se han realizado estudios exhaustivos de su dependencia funcional en diferentes sistemas. Por todo esto, existe un obvio interés en el desarrollo de experimentos que permitan una caracterización adecuada de esta atenuación en distintos sistemas con interacción dipolar.

Desde el punto de vista teórico, la utilidad de los EP puede ser muy importante. Debido a su profundo significado físico, el EP contribuye a un campo de investigación en física básica prácticamente inexplorado: el surgimiento de la irreversibilidad en los sistemas cuánticos de muchos cuerpos interactuantes. Es por ello que el estudio detallado del comportamiento $M_{EP}(t_R)$ podría ayudarnos a profundizar nuestro entendimiento de los mecanismos microscópicos que originan el comportamiento irreversible que se observa en los sistemas macroscópicos [Leb93, HPMZ94]. Por otro lado, existen antecedentes de estudios numéricos sobre la reversibilidad de sistemas complejos (caóticos) que generan varios interrogantes. Así, por ejemplo, en sistemas clásicos caóticos es bien sabido que si la dinámica es invertida el sistema vuelve sobre su trayectoria sólo por un breve lapso de tiempo. Este comportamiento es una consecuencia de la *inestabilidad* de estos sistemas que amplifica cualquier pequeña imperfección en la inversión (por ejemplo los errores de redondeo). Esta inestabilidad explica porqué en los sistemas clásicos de muchos cuerpos, el estado refocalizado difiere del estado inicial por una cantidad que crece con t_R (el tiempo en el que se invierten las velocidades) [BO67]. Esto contrasta con resultados numéricos para sistemas *cuánticos de un cuerpo*, donde la refocalización es completa dentro de los errores de redondeo [Izr90, CCSG87]. Es aquí donde el estudio de $M_{EP}(t_R)$ puede permitir un gran avance ya que el tratamiento numérico de sistemas cuánticos de muchos cuerpos es mucho más complicado que en el caso clásico. Finalmente es importante mencionar que hasta donde sabemos, *no se conoce* otro sistema físico en el que sea posible invertir el Hamiltoniano del sistema y así estudiar la reversibilidad de su evolución temporal.

1.2 Un primer acercamiento

Como primer paso analizamos la formación de los EP en función de t_1 y t_2 en una muestra policristalina de ferroceno, $(C_5H_5)_2Fe$. Los datos experimentales se muestran en la figura 5.1 en función de $t_1 + t_2$. Éstos corresponden a las moléculas cuyo eje de rotación es aproximadamente perpendicular al campo magnético externo B_0 (las mismas son seleccionadas por su frecuencia a partir del espectro de ^{13}C como se explico en el capítulo 3). Los parámetros experimentales se encuentran en la leyenda de la figura. Los puntos rojos corresponden al tiempo en el que se inicial la inversión de la dinámica ($t_2 = 0$). La línea que los une da una idea del comportamiento de la polarización local en su evolución hacia adelante. Del análisis de estos datos, podemos hacer dos observaciones importantes. La primera es que los EP ocurren a un tiempo $t_2 = \frac{1}{2}(t_1 + t_m)$ donde $t_m \approx \frac{1}{4} t_d$. Como mencionamos en los capítulos anteriores, esta demora en la aparición del EP se debe a que durante los períodos de CP los 1H experimentan cierta dinámica. De esta manera, el tiempo efectivo de evolución hacia adelante t_R es mayor que t_1 . Una manera de estimar la magnitud de este corrimiento es considerar que la amplitud del EP esta dada por

$$P_{eco}(t_1, t_2) = \int_0^{t_d} \int_0^{t_d} \frac{dP_2(t^0)}{dt^0} \frac{dP_1(t)}{dt} \exp[i \frac{M_2}{2} (t_2 - \frac{1}{2}(t_1 + (t_d - t) + t^0))^2] dt dt^0 \quad (5.1)$$

donde $P_1(t) = \frac{1}{2}(1 + \cos b_{1S}t)$ describe la polarización que es transferida a I_1 durante la 1^{er} CP, $P_2(t) = \frac{1}{2}(1 + \cos b_{1S}t)$ la polarización que permanece en dicho espín durante la 2^{da} CP y se ha asumido una forma Gaussiana para el EP. Esta expresión difiere de la obtenida en [ZME92] debido a que aquí se incluye la dinámica durante la segunda CP. Si tenemos en cuenta que $t_d = \frac{1}{4} t_d$ y sustituimos $t_2 = \frac{1}{2}(t_1 + t_d) + \theta$, entonces

$$P_{eco}(\theta) = \int_0^{\frac{1}{4} t_d} \int_0^{\frac{1}{4} t_d} \frac{dP_2(t^0)}{dt^0} \frac{dP_1(t)}{dt} \exp[i \frac{M_2}{2} (\theta - \frac{1}{2}(x + y))^2] dx dy : \quad (5.2)$$

Es sencillo verificar que esta función tiene un máximo⁵³ en $\theta = 0$, de modo que el máximo de los EP ocurre en $t_2 = \frac{1}{2}(t_1 + t_d) = \frac{1}{2} t_R$. Por este motivo en el capítulo anterior se incluyó en la ecuación (4.12) un período de evolución homonuclear con una duración de $t_d=2$. Es importante destacar la presencia de las OAF descritas en el capítulo anterior superpuestas al máximo de todos los ecos.

La segunda observación es que la atenuación de los EP es muy importante. La polarización que se recupera luego de un período de evolución de $t_1 = 240 \mu s$ es sólo un 50% de la polarización inicial! Este gran decaimiento de la amplitud del EP en una escala de tiempo tan corta (en el mismo orden de magnitud que la escala de tiempo de la dinámica dipolar) es muy sorprendente si se tiene en cuenta que, en este compuesto, no existen mecanismos evidentes cuyas escalas de tiempo puedan explicar tal atenuación.

En virtud de esto debemos analizar en detalle los posibles mecanismos que puedan contribuir a la atenuación. Una lista incompleta incluye: términos no invertidos en el Hamiltoniano, imperfecciones de pulsos, procesos de relajación local, movimientos de los espines, etc. Dado el gran número de variables a analizar, nuestro siguiente paso fue utilizar sistemas donde la mayor parte de esas variables permaneciera fija y así cambiar sólo algunas en forma controlada. Dentro de la familia de los metalocenos, encontramos compuestos que

⁵³Para ello notemos que

$$\frac{d}{d\theta} P_{eco}(\theta=0) = \int_0^{\frac{1}{4} t_d} \int_0^{\frac{1}{4} t_d} \frac{dP_2(t^0)}{dt^0} \frac{dP_1(t)}{dt} \sin \frac{M_2}{2} x \sin \frac{M_2}{2} y e^{i \frac{M_2}{2} (\frac{1}{4}(x-y))^2} (x - y) dx dy = 0$$

dado que es antisimétrico ante el intercambio de x y y . Es inmediato verificar que $\frac{d^2}{d\theta^2} P_{eco}(\theta=0) > 0$.

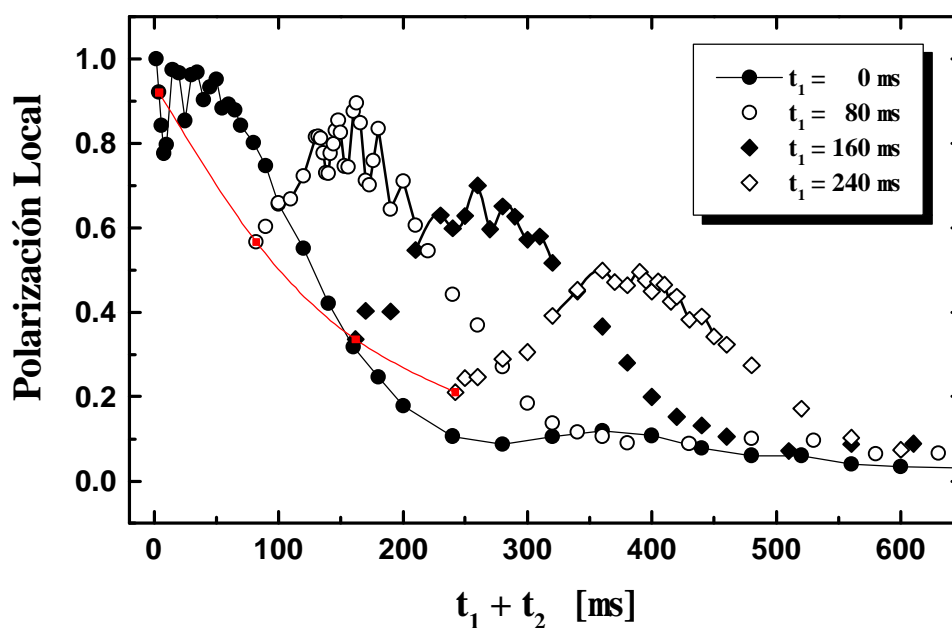


Figura 5.1: *Ecos de polarización en una muestra policristalina de ferroceno*. Los datos fueron adquiridos utilizando la secuencia de la g. 2.8 con los siguientes parámetros: $\nu_1 = 2\frac{1}{4} \text{ E } 58 \text{ kHz}$, $t_C = 2 \text{ ms}$, $t_S = 1 \text{ ms}$, $t_d = t_p = 85 \text{ }^1\text{s}$ y con $t_1 = 0 \text{ }^1\text{s}$, $80 \text{ }^1\text{s}$, $160 \text{ }^1\text{s}$ y $240 \text{ }^1\text{s}$. La línea de trazos muestra la dinámica durante t_1 (*sistema rotante*), la cual es refocalizada durante t_2 (*sistema laboratorio*). La presencia de fenómenos oscilatorios sobre los máximos ha sido discutida en el capítulo anterior. Nótese que para $t_1 = 240 \text{ }^1\text{s}$ sólo se recupera el 50% de la polarización inicial

nos permiten cambiar la naturaleza magnética del átomo metálico, es decir, la fuente de relajación local, y alterar o no la red de interacciones dipolares. Una elección adecuada de los sistemas nos permite analizar si la interacción dipolar juega algún rol en la atenuación y observar si la presencia de procesos irreversibles se mani esta en la constante de decaimiento. Los compuestos que seleccionamos son: **a)** ferroceno, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$, **b)** cimantreno, $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$, el cual posee una red de interacciones dipolares menos compleja que en el caso del ferroceno (ver guras 3.7 y 3.8) y un átomo metálico (Mn) con momento cuadrupolar (esto representa una fuente de relajación local) y **c)** cobaltoceno, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}$, que es isomorfo al ferroceno [ABAS93] pero con un átomo metálico que es paramagnético (Co(II)) y que da lugar a una fuerte relajación local.

2. Dos decaimientos diferentes: exponencial y Gaussiano

2.1 Resultados experimentales

La amplitud normalizada de los EP para cada uno de los compuestos mencionados se muestra en la gura 5.2 en función del tiempo total de evolución hacia adelante t_R . Las 3 muestras son policristalinas y en todas ellas la señal corresponde a las moléculas cuyo eje de rotación se encuentra perpendicular al campo magnético externo. Es evidente que los 3 compuestos muestran diferentes formas funcionales de $M_{EP}(t_R)$. En cimantreno, el decaimiento es *exponencial* mientras que en ferroceno es *Gaussiano*. El decaimiento en cobaltoceno es más complicado y su ajuste sólo fue posible luego de la implementación de la secuencia que se describirá en el próximo capítulo. Este decaimiento contiene contribuciones exponenciales y Gaussianas.

De acuerdo con lo que discutiremos más adelante, para la normalización de los datos se requirió que $M_{EP}(t_R =$

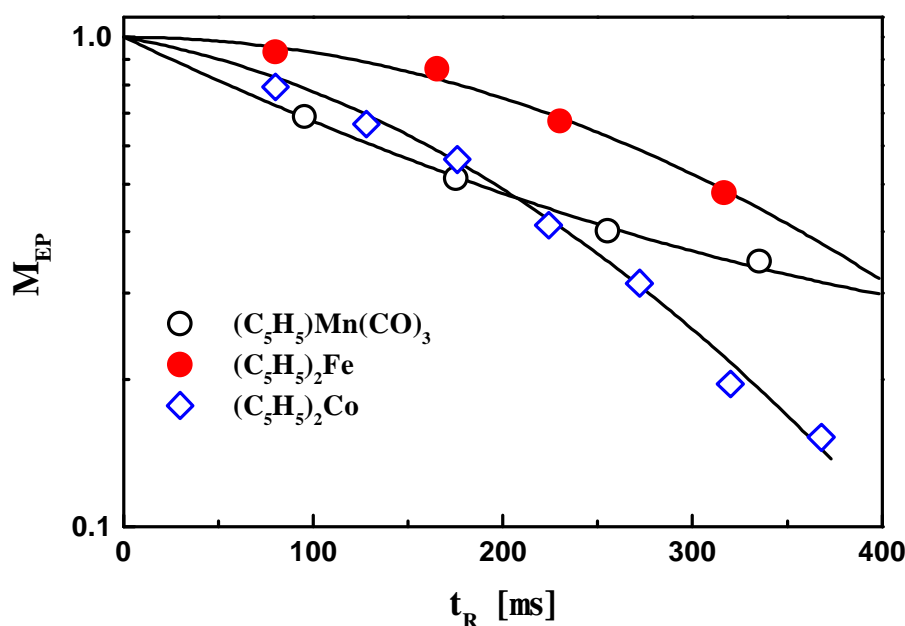


Figura 5.2: Amplitud normalizada del eco de polarización en función de t_R en muestras policristalinas de ferroceno, cimantreno y cobaltoceno. Los datos fueron adquiridos utilizando la secuencia de ZME con $\nu_1 = 2\frac{1}{4} \text{ } \text{MHz}$, $t_C = 2 \text{ ms}$, $t_S = 1 \text{ ms}$; $t_d = 85 \text{ } \mu\text{s}$ para ferroceno, $t_d = 95 \text{ } \mu\text{s}$ para cimantreno. En el caso del cobaltoceno, $\nu_1 = 2\frac{1}{4} \text{ } \text{MHz}$, $t_C = t_d = 85 \text{ } \mu\text{s}$, y $t_S = 150 \text{ } \mu\text{s}$. Las líneas son ajustes con una Gaussiana (ferroceno), una exponencial (cimantreno) y un producto de ambas (cobaltoceno).

$M_{EP}(0) = 1$. En ferroceno, la interacción dipolar entre los anillos y la interacción intermolecular son ambas muy importantes⁵⁴ [PUL96], de modo que podemos esperar una distribución signi cativa de la polarización refocalizada (en presencia de procesos decoherentes uno espera una distribución ergódica de la polarización [BE97]). Esto nos permite fijar un valor asintótico de 0 para M_{EP} y realizar un ajuste con una ley Gaussiana siendo su ancho ('tiempo característico') el único parámetro libre. Se puede observar en la figura 5.2 que el acuerdo obtenido es bueno. De la misma manera, en el caso del cimantreno, podemos considerar que los anillos permanecen relativamente bien aislados durante la escala de tiempo experimental ($t_R \leq 340 \text{ } \mu\text{s}$) y fijar un valor asintótico de $M_{EP} = 1/5$ (equidistribución entre los espines del anillo⁵⁵). En este caso se obtiene un buen ajuste con una ley exponencial siendo nuevamente el tiempo característico el único parámetro libre. En el caso del cobaltoceno, es posible fijar un valor asintótico igual a 0 por los mismos argumentos que en el caso del ferroceno, pero es necesario utilizar dos parámetros libres, uno para el factor exponencial y otro para el Gaussiano.

Antes de discutir los posibles orígenes de las diferentes leyes, es importante mencionar un sutil problema de normalización. Una buena normalización es importante cuando se desea comparar la atenuación en diferentes compuestos. Sin embargo, debido a que los espines I evolucionan durante los períodos de CP, no es posible acceder experimentalmente al valor de $M_{EP}(t_R = 0)$ (ver figura 5.3a). Por ende, la normalización de la curvas de la figura 5.2 depende de la forma funcional elegida para el ajuste. Mientras que en ferroceno y cimantreno esto no es demasiado problemático debido al comportamiento simple que presentan, esto puede ser un problema en situaciones más generales. Para evitar este problema, la secuencia que debe utilizarse es una en la que se invierte el orden de los períodos t_1 y t_2 . De esta manera, la amplitud de la señal en el

⁵⁴Ver capítulo 3.

⁵⁵Esto no en oposición a lo discutido en el capítulo 3. Aquí esperamos que el proceso de rompimiento de coherencia (que da origen al comportamiento exponencial) de lugar a una equidistribución a tiempos largos

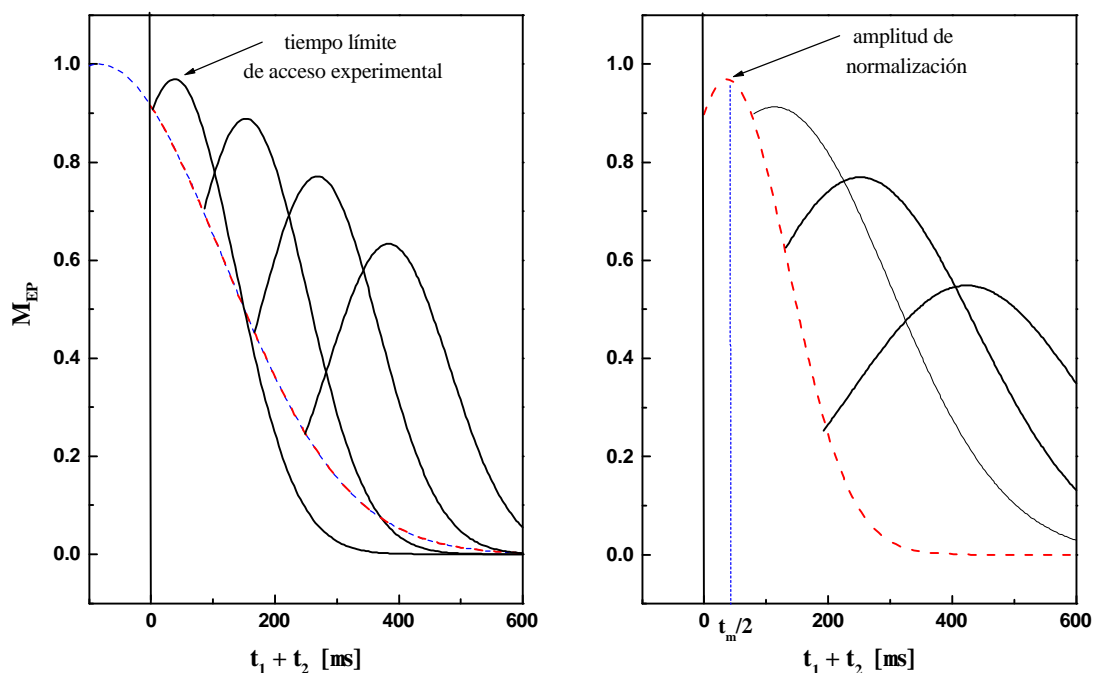


Figura 5.3: *El problema de la normalización.* Ver discusión en el texto.

máximo $M_{EP}(t_1 = 0; t_2 = \frac{1}{2} t_m)$ es una referencia experimental para la normalización, sin importar la forma funcional del decaimiento (ver figura 5.3b). Este es el caso del cobaltoceno, cuya normalización sólo fue posible luego de la implementación de la secuencia de pulsos que se describirá en el próximo capítulo (dicha secuencia soluciona el problema de normalización esencialmente de la misma manera que la sugerida aquí). Solucionado el problema de la normalización de los datos experimentales, lo que sigue es entender porque los 3 compuestos muestran leyes de decaimiento diferentes y cual es el origen de ello.

El decaimiento exponencial es sencillo de entender en presencia de un proceso de relajación local, caracterizado por un tiempo τ_{env} . De acuerdo con la regla de oro de Fermi, esta relajación exponencial es el resultado de la presencia de una interacción con cada uno de los estados de un espectro continuo (los cuales actúan como *baño térmico* para el sistema de espines). El acoplamiento con cada grado de libertad puede ser pequeño, pero el efecto global causa una fuerte relajación. Una manera de concebir este proceso, es el de considerar que cada espín mantiene su evolución dipolar *coherente* durante cierto tiempo y que posteriormente ‘colisiona’ con los grados de libertad que forman el espectro continuo. Esta colisión puede alterar el estado de espín (‘flip’) y/o producir la pérdida de fase. Cuando τ_{env} es suficientemente pequeño, digamos del orden de la escala de tiempo de la dinámica intermolecular, la polarización total dentro de cada molécula se pierde principalmente debido a este mecanismo. Por lo tanto, la probabilidad de supervivencia, que es directamente la amplitud del EP, resulta proporcional a $\exp(-t/\tau_{env})$. La pregunta que surge entonces es ¿qué interacciones están presentes en el cimantreno y en el cobaltoceno y no en el ferroceno? En el cimantreno, la fuerte relajación local puede estar originada en la naturaleza cuadrupolar del núcleo de Mn (espín nuclear 5/2) mientras que en cobaltoceno es más probable que este originado en la naturaleza paramagnética del Co(II). La presencia de estos procesos se manifiesta también en los espectros de ^{13}C , los cuales muestran un ancho mayor que en el ferroceno.

Por el contrario, el origen del decaimiento Gaussiano en ferroceno y del factor Gaussiano en cobaltoceno es más sutil ya que no existen procesos irreversibles evidentes que justifiquen dicha atenuación. Debemos

entonces analizar con mayor cuidado cómo es el Hamiltoniano que describe la evolución del sistema en la secuencia de ZME

2.2 Soluciones numéricas

La secuencia de ZME esta diseñada para invertir el signo de la parte secular del Hamiltoniano dipolar. Por lo tanto, las restantes contribuciones representan procesos *no controlados* que contribuyen a la atenuación. Para estudiar si estas contribuciones no seculares son las responsables de la atenuación Gaussiana, recurrimos a la solución numérica de la dinámica de espines para un anillo de 5 ¹H (ciclopentadienilo) con un único ¹³C. Esta dinámica representa correctamente los partes A-C de la secuencia esquematizada en la figura 2.8. Los pulsos de $\tau = 2$ son considerados como ideales, no así la dinámica durante los períodos de CP. Durante el período t_1 el Hamiltoniano del sistema es

$$\begin{aligned}
 H_1 &= H_I + H_{II}^{ZZ} + H_{IS} \\
 &= H_I + \sum_i \frac{1}{2} H_{II}^{YY} + \underbrace{\left\{ \sum_{j>k} H_{II}^{NS} + H_{IS} \right\}}_{\text{términos no seculares}} = H_I + \sum_i \frac{1}{2} H_{II}^{YY} + S
 \end{aligned}
 \tag{5.3}$$

donde

$$H_I = \sum_k \mu \gamma_H \gamma_C \hbar^{-1} I_k^y
 \tag{5.4}$$

es la interacción con el campo de *spin-lock*,

$$H_{II}^{YY} = \sum_{j>k} \sum_k \frac{\mu}{2} d_{jk} \left(2 I_j^y I_k^y + \frac{1}{2} I_j^+ I_k^i + I_j^i I_k^+ \right)
 \tag{5.5}$$

es la parte secular de la interacción dipolar homonuclear,

$$H_{II}^{NS} = \frac{3}{4} \sum_{j>k} \sum_k d_{jk} \left(I_j^+ I_k^+ + I_j^i I_k^i \right)
 \tag{5.6}$$

la no secular y

$$H_{IS} = \sum_k 2 b_k I_k^z S^z$$

la interacción heteronuclear. Por su parte, si tenemos en cuenta la acción de los pulsos de $\tau = 2$ aplicados al sistema de ¹H, el Hamiltoniano efectivo durante el período t_2 resulta

$$\begin{aligned}
 H_2 &= \sum_i \tau \frac{1}{2} f H_S + H_{II}^{ZZ} + H_{IS} g \sum_i \tau \frac{1}{2} \\
 &= H_S + H_{II}^{YY} + \sum_k 2 b_k I_k^y S^z
 \end{aligned}
 \tag{5.7}$$

donde

$$H_S = \sum_i \tau \frac{1}{2} S^y
 \tag{5.8}$$

representa el campo de *spin-lock* aplicado al ¹³C. La figura 5.4 muestra los resultados numéricos. La atenuación que se observa es mucho menor que la observada experimentalmente. Los resultados numéricos muestran una atenuación menor al 10% cuando los experimentos muestran una del 50%. En la escala de tiempos utilizada, el único término que produce una atenuación visible de los EP es H_{IS} durante el período

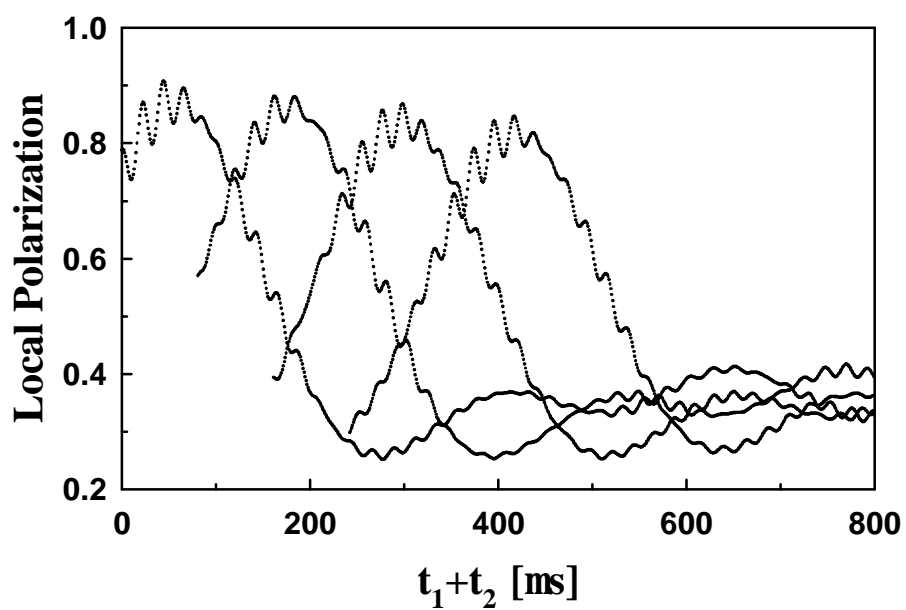


Figura 5.4: Cálculo numérico de la polarización del ^{13}C en un anillo ($5\text{ }^1\text{H}$) luego de aplicada las partes A-C de la secuencia de ZME. Las curvas están normalizadas a la condición inicial $\frac{1}{2}_0 = (1 + 2S^y) = 2^6$, de modo que $M_S^y(0) = 2 \text{Tr}(S^y \frac{1}{2}_0) = 1$. A menos de esta normalización, esta figura debe ser comparada con la figura 5.1

t_1 . Esto fue verificado introduciendo cada término por separado. El término H_{IS} no produce una ‘fuga’ de magnetización neta del ^{13}C sino una transformación de la polarización de los espines I en coherencia I-S. Es decir que produce un *entanglement* entre los estados de espín de los ^1H y los del ^{13}C . Esto rompe la coherencia dipolar y genera el decaimiento. El decaimiento de los EP no cambia si se analiza la dinámica en anillos de 6, 7 u 8 espines. Esto nos lleva a concluir que si la interacción con el ^{13}C fuera la responsable del decaimiento observado en ferroceno, entonces la complejidad de la red de interacciones debería estar jugando un papel importante en la ampliación de su efecto. Este es un punto sumamente importante. Si quisiéramos incluir en la simulación de la dinámica, la interacción intermolecular a primeros vecinos, deberíamos agregar 10 moléculas, ie. 100 espines!!!. Desafortunadamente es difícil (imposible en realidad) realizar cálculos numéricos en sistemas con un gran número de espines ($N = 11$ es el sistema más grande que hemos tratado). Debemos entonces hacer una conjetura sobre el mecanismo físico que está dando lugar a la atenuación Gaussiana y tratar de diseñar los experimentos correctos para verificarla.

3. Una primera aproximación al problema

Como vimos en la sección anterior, los términos no seculares no son capaces de justificar el decaimiento de los EP en la medida que consideremos la dinámica restringida a un único anillo. Es claro que el ingrediente que estamos dejando afuera es la complejidad de la red de interacciones y, consecuentemente, de la dinámica del sistema real. Si examinamos la magnitud de la interacción intermolecular en los compuestos que hemos analizado, vemos que esta aumenta desde el cimantreno al cobaltoceno. Esto sugiere que la magnitud de la interacción dipolar con respecto a $\sim \chi_{env}$ está jugando algún rol en la determinación del tipo de decaimiento. Hemos mencionado que el decaimiento exponencial es claro cuando el proceso caracterizado por χ_{env} es el dominante. Pero, ¿qué pasa en el régimen opuesto?

Consideremos la presencia de algún mecanismo externo (en el sentido de que no es controlado y por lo tanto no puede ser invertido) caracterizado por un tiempo χ_{env} que es largo comparado con la escala de tiempo de la dinámica dipolar. Para ello tomemos como tiempo característico para la dinámica dipolar el tiempo χ_{mb} en el cual los batidos cuánticos mencionados en el capítulo 3 se atenúan. Este es un tiempo en el cual la interacción intermolecular ha sido lo suficientemente importante como para que el número de espines correlacionados sea grande ($N \gg 10$). En términos generales, los términos no invertidos producirán fluctuaciones a una tasa de $1/\chi_{env}$. Estas fluctuaciones originan inversiones locales de los espines y por lo tanto alteran el estado del sistema. Desde el punto de vista de la dinámica dipolar, esta alteración de la configuración de espines puede ser considerado como un *daño*. Una vez creado este *daño* se propaga debido a la propia dinámica dipolar y por lo tanto se esparce a la velocidad de la interacción dipolar. Cuando por medios externos se invierte la dinámica dipolar, no es posible recuperar el estado inicial ya que la configuración *precisa* que da origen a la refocalización ha sido alterada. Esto es consistente con resultados obtenidos por Lacelle [Lac91] para un sistemas de espines clásicos con una dinámica descrita por un modelo de autómata celular. Esto, en principio, da lugar a que la escala de tiempo efectiva para la irreversibilidad sea controlada por la dinámica reversible. Este juego entre procesos reversibles e irreversibles es similar a lo que ocurre [Pas91, Pas92] con el proceso que da lugar a la resistencia eléctrica a bajas temperaturas en un metal con impurezas. En este caso, las colisiones con las impurezas, cuya tasa es $1/\chi_{imp}$, favorecen la efectividad de la interacción electrón- fonón (la cual tiene una tasa de $1/\chi_{eph} \ll 1/\chi_{imp}$). El resultado es que, en primera aproximación, la constante de difusión no depende de χ_{eph} sino de χ_{imp} , $D \propto \chi_{imp}$. Así, la interacción *reversible*, χ_{imp} , fija la escala de tiempo de la

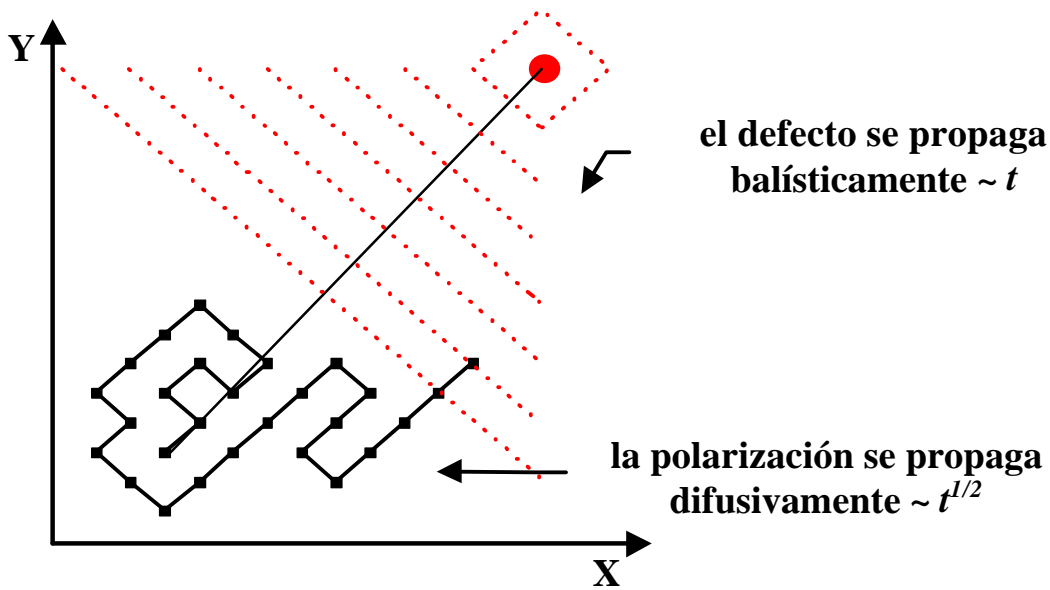


Figura 5.5: *Modelo para la dinámica.* Un daño o defecto es provocado por las interacciones no contempladas en la dinámica de nuestro sistema. Éste se propaga y cuando inter ere con la dinámica ‘natural’ de la polarización local, impide que retorne al punto de partida. En la gura se muestra un esquema para un caso bidimensional.

disipación,

$$\text{Potencia} = \frac{dE}{dt} / R / \frac{1}{\frac{3}{4}} / \frac{1}{\zeta_{\text{imp}}} : \tag{5.9}$$

Lo que debemos aprender de este ejemplo es que la dinámica *reversible* puede generar una evolución lo suficiente compleja como para que la presencia de pequeñas interacciones irreversibles la transformen en una dinámica verdaderamente irreversible. Algo similar ocurre en sistemas caóticos [ZP94, ZP95], donde el potencial reversible controla el crecimiento de la entropía.

3.1 Los ingredientes físicos en un modelo clásico

Para ilustrar las ideas desarrolladas en la sección anterior podemos considerar un modelo clásico de propagación de daños. Si bien esto no se puede utilizar para describir la atenuación de los EP ya que el modelo no intenta ser cuantitativo, las ideas que surgirán serán útiles para la comprensión de la secuencia que describiremos en el próximo capítulo.

Como mencionamos arriba, la idea esencial es que las interacciones residuales (no invertidas en esta secuencia) producen un daño o defecto en la configuración de espines. La tasa de producción de defectos es lo suficiente pequeña como para no producir una relajación apreciable por sí misma. Sin embargo, una vez generado, el defecto se propaga debido a la propia dinámica del sistema (este es el punto clave). Así, cuando el defecto inter ere con la dinámica “natural” de la polarización local (considerada aquí como un proceso de caminata aleatoria) impide que ésta retorne a la configuración inicial y por lo tanto contribuye a la atenuación del eco (ver gura 5.5).

3.1.1 De nición del modelo

Para ilustrar el origen físico de la diferencia entre la atenuación exponencial y la Gaussiana utilizaremos un

modelo de caminata aleatoria. Con este modelo no se pretende hacer una descripción precisa de la situación experimental sino mostrar los ingredientes físicos del problema. Un tratamiento cuántico formal es extremadamente difícil de hacer y será objeto de discusión en los siguientes capítulos. En este modelo, representaremos la polarización local como una partícula que difunde (caminata aleatoria) en una red hipercúbica d -dimensional. Esta dinámica difusiva debe ser interpretada como el resultado de la dinámica colectiva del sistema. Es importante enfatizar que la partícula no representa a un único espín sino al exceso de magnetización del sistema de espines. Esto será importante para lo que definiremos después como un defecto o daño. Inicialmente, la partícula se encuentra localizada en un sitio de la red. Luego de un período de evolución t , ésta se encontrará a una distancia media del origen proporcional a \sqrt{t} . Consideremos uno de los posibles caminos seguidos por esta partícula y denotemos por A y B a los puntos inicial y final respectivamente (ver figura 5.6). Si en ese momento invertimos la dinámica, luego de un nuevo período t la partícula se encontrará de nuevo en el punto inicial A y habremos realizado una refocalización completa de la polarización. Consideremos ahora que durante la evolución A - B - A , aparece un defecto como resultado de las interacciones que nosotros no estamos teniendo en cuenta en la descripción dinámica (por ejemplo, un espín cambia súbitamente su orientación). La aparición de este defecto altera la configuración del sistema y por lo tanto también afecta la dinámica posterior del sistema. De este modo, la diferencia entre la evolución de la nueva configuración y la evolución que hubiera ocurrido sin la aparición del defecto aumenta a medida que transcurre el tiempo. A esta diferencia la denominaremos propagación del defecto. Es importante resaltar que nuestra descripción del problema sólo tiene en cuenta explícitamente la difusión de la partícula (polarización local). Sin embargo, como mencionamos anteriormente, esta dinámica es el resultado de una dinámica colectiva subyacente que modifica de una manera precisa la configuración de espines. Por lo tanto, lo que hace la propagación del defecto es alterar los 'cimientos' sobre los que la partícula difunde. Por ello, cuando el defecto se propaga lo suficiente como para alcanzar el entorno de la partícula, impide que la misma retorne a la posición original. Este aspecto del modelo trata de enfatizar que la refocalización requiere reconstruir interferencias muy precisas.

Es importante aclarar algunos aspectos de este modelo: a) si bien el nacimiento del defecto es puntual (lo suponemos así) la propia dinámica del sistema lo propaga, por lo que denominaremos defecto a la diferencia entre la dinámica con y sin esta perturbación b) Por ser éste el mecanismo para la propagación del defecto, también es posible revertirlo. Lo que no se puede hacer es revertir el nacimiento del defecto. En la figura 5.6 se ilustra este proceso. En razón de ello sólo debemos considerar la presencia del defecto desde su renacimiento (más los que puedan haber aparecido en el trayecto B - A) c) los defectos aparecen debido a las interacciones que no podemos controlar (invertir) y por lo tanto la realización del demonio de Loschmidt es incompleta. Debido a la simetría del problema y a que asumiremos que la creación de defectos es homogénea, el problema puede reducirse a calcular la probabilidad de que una partícula, que inicialmente se encuentra en el origen de coordenadas, se encuentre con el defecto en t pasos. Para ello, calcularemos la fracción de caminos, de los 2^t posibles, que son afectados por el defecto y consideraremos que los mismos no pueden contribuir a la polarización al momento del eco.

3.1.2 Sistemas controlados por la dinámica

Consideremos una partícula que se mueve en forma aleatoria en una red hipercúbica de espaciamiento a y denotemos por t_0 al tiempo que pasa la partícula en cada sitio. Asumiremos que en cada sitio de la red (creación local) puede surgir un defecto y denotaremos por λ_{env} al tiempo característico de este proceso. De este modo, la probabilidad de que la partícula sobreviva en un dado sitio está dada por $\exp(-t_0/\lambda_{env})$. Si a cada sitio le asociamos el volumen a^d , correspondiente a la celda unidad, entonces la probabilidad de

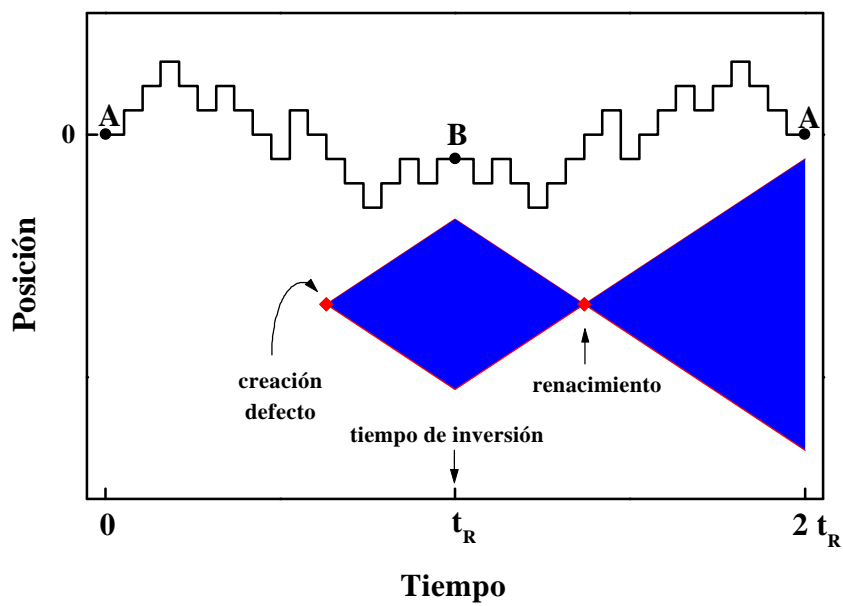


Figura 5.6: Esquema de la dinámica de la polarización local (A-B-A) y un defecto. Una vez generado, el defecto se propaga debido a la propia dinámica del sistema. Cuando se realiza la inversión, también se invierte la propagación del defecto. Lo que no se puede invertir es su nacimiento, por lo que el defecto “renace”. La atenuación se origina en la posibilidad de que el defecto evite, durante el recorrido B-A, que la polarización retorne al origen.

crear un defecto por unidad de volumen es

$$p = \frac{1}{\lambda_{env}^3} e^{-\lambda_{env} t_0} \frac{d}{a^{d-d}} \cdot \frac{t_0}{\lambda_{env}} \frac{d}{a^{d-d}} \quad (5.10)$$

donde hemos supuesto $\lambda_{env} \ll t_0$, de modo que la partícula pueda recorrer varios sitios antes que el propio mecanismo de creación de defectos la destruya. La partícula se encuentra inicialmente en el origen de coordenadas. Para calcular cuál es la probabilidad de que la misma se encuentre con un defecto, calculemos primero cuál es la probabilidad de crear un defecto entre r y $r + \Delta r$, donde r es la distancia al origen. Dado que hemos supuesto que la creación de defectos es homogénea, ésta es simplemente $P_{crear}(r) = \rho r^{d-1} \Delta r$. Una vez creado, el defecto se esparce balísticamente (vt): En razón de ello, supondremos que el volumen ocupado por el defecto (una vez que se ha propagado) es mayor que el volumen recorrido por la partícula y que por lo tanto podemos considerar que el defecto se propaga como onda plana. Esto permite reducir el problema a un problema unidimensional. Esto puede apreciarse en la figura 5.5, donde lo único relevante es la probabilidad de que la coordenada de la partícula, en la dirección que une el origen con el punto de creación del defecto, se encuentre dentro de la zona afectada por el defecto.

La probabilidad de encontrar un defecto extendido (frente de onda) a una distancia l y un tiempo t es

$$P(t; l) = \int_{z=0}^x P_{crear}(l + vz) \cdot \frac{\rho-d}{d} (l + vt)^d dz \quad (5.11)$$

donde hemos sumado sobre todas las posiciones iniciales posibles del defecto que alcanzan l al tiempo t . Si hacemos las siguientes suposiciones:

- ² los defectos están muy esparcidos por lo que solo importa considerar un único defecto
- ² la aproximación del frente de onda es válida (i.e. $l \gg vt$).

En ese caso, podemos escribir $P(t; l) \approx \rho-d \frac{d}{d} (vt)^d = \rho (vt)^d = P(t)$ y calcular la probabilidad de tener el defecto más cercano a una distancia l al tiempo t como

$$T(l; t) = [1 - P(t)]^{t+l} P(t) \quad (5.12)$$

Si la partícula ha alcanzado la posición x en t pasos, entonces el número de paso a la derecha es $(t+x)/2$ y a la izquierda $(t-x)/2$: Por lo tanto, el número de caminos que comienzan en 0 y terminan en x y que tienen una longitud t son $\binom{t}{(t+x)/2}$ si $t+x$ es par y 0 en otro caso. El número total de caminos que llegan más allá de l es $\sum_{x=l}^t \binom{t}{(t+x)/2}$, donde la prima indica que la suma es sólo sobre $t+x$ par. De este modo, el número de caminos que se pierden al tiempo t (tomando en cuenta el renacimiento del defecto) es

$$R(t) = 2 \sum_{l=1}^x T(l; t) \approx \sum_{x=1}^x \frac{\mu}{2} \frac{t}{t+x} \quad (5.13)$$

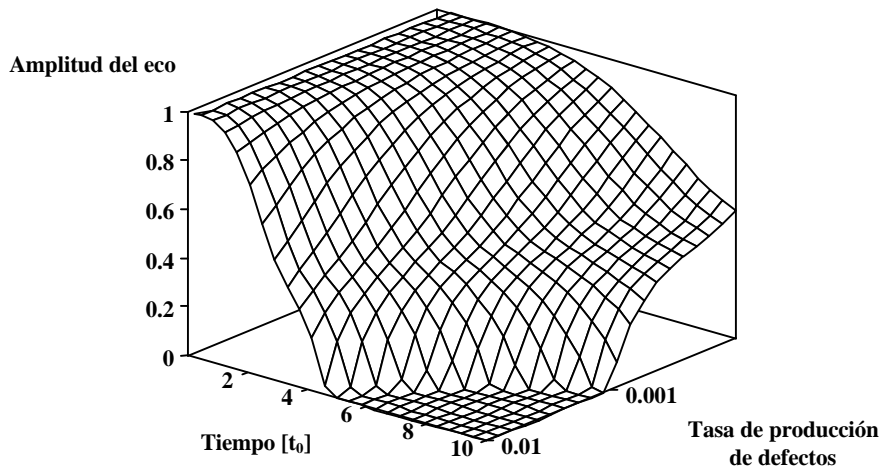


Figura 5.7: Atenuación de los ecos de polarización, en un modelo de caminata aleatoria con creación de defectos. Aún para valores pequeños de producción de defectos (0.0001), hay un marcado decaimiento en la intensidad del eco, que es más grande de lo que uno podría esperar si se considera la probabilidad de decaimiento por sitio (λ_{env}) en lugar de la propagación del defecto.

si de nimos $l^0 = l + t$, $x^0 = \frac{t + x}{2}$ y $m = \frac{l^0}{2}$, tenemos

$$\begin{aligned}
 R(t) &= \sum_{m=0}^{x^0} \sum_{x^0=m}^{x^0} [1 - P(t)]^{2m} P(t)^{x^0} \\
 &= \sum_{x^0=0}^{x^0} \sum_{m=0}^{x^0} P(t)^{x^0} [1 - P(t)]^{2m} \\
 &= \sum_{x^0=0}^{x^0} \frac{2^{x^0}}{[2 - P(t)]^{x^0}} \sum_{m=0}^{x^0} \frac{[1 - P(t)]^{2m}}{[2 - P(t)]^{2m}} \frac{1}{2^{x^0}} [2P(t) + P(t)^2]^{x^0} \quad (5.14)
 \end{aligned}$$

Como el número total de caminos es 2^t , la fracción de trayectorias perdidas es $\frac{R(t)}{2^t}$ y la atenuación resulta

$$A(t) = 1 - \sum_{x^0=0}^{x^0} \frac{1}{[2 - P(t)]^{x^0}} \sum_{m=0}^{x^0} \frac{[1 - P(t)]^{2m}}{[2 - P(t)]^{2m}} \frac{1}{2^{x^0}} [2P(t) + P(t)^2]^{x^0} \quad (5.15)$$

En la figura 5.7 se muestra el comportamiento de $A(t)$ en función del tiempo y de la tasa de producción de defectos λ_{env} para el caso $d=3$. Se puede ver que aún para valores pequeños de producción de defectos hay un marcado decaimiento en la intensidad del eco.

3.1.3 Sistemas con decaimiento exponencial

Este caso corresponde al régimen en el cual $\lambda_{env} \ll t_0$ y por lo tanto la partícula permanece mucho tiempo en cada sitio. De este modo la probabilidad de supervivencia $\exp(-\lambda_{env} t_0)$ no es más cercana a 1. Dado que la partícula recorre un volumen pequeño antes de decaer, el efecto que domina la atenuación es el propio mecanismo de creación de defectos locales. La probabilidad que la partícula sobreviva luego de n pasos está dada por $P(t = nt_0) = \prod_{i=1}^n \exp(-\lambda_{env} t_0) = \exp(-\lambda_{env} t)$ lo que da directamente la pérdida de caminos y por lo tanto la atenuación del eco.

4. Comentarios finales

Los resultados expuestos en este capítulo permiten establecer lo siguiente:

- ² Los EP se encuentran demorados respecto de la situación ideal (máximo en $t_2 = t_1=2$) debido a la dinámica de los protones durante la CP. Este corrimiento puede cuantificarse razonablemente mediante la ecuación (5.1).
- ² Los tres compuestos estudiados muestran diferentes comportamientos. El decaimiento exponencial puede ser entendido fácilmente, mientras que el decaimiento Gaussiano debe ser considerado con mayor cuidado.
- ² Los términos no invertidos del Hamiltoniano no son capaces de explicar el decaimiento observado experimentalmente cuando se considera la dinámica restringida a un anillo.
- ² La dinámica dipolar parece jugar un rol importante en la determinación del tipo de decaimiento.
- ² En base a los resultados encontrados podemos tentativamente clasificar dos tipos de sistemas
 - Tipo I- Son sistemas (ej. $(C_5H_5)Mn(CO)_3$, cimatreno) en los cuales la irreversibilidad de la dinámica parece controlada por el ambiente a través de la presencia de una fuente de fuerte relajación local (ej. un núcleo cuadrupolar abundante). En ellos $M_{EP} \gg \exp(-t_R/\tau_{env})$
 - Tipo II- Son sistemas (ej. $(C_5H_5)_2Fe$, ferroceno) en los que la escala de tiempo de la interacción con el ambiente τ_{env} es más lenta que la escala τ_{mb} de la dinámica dipolar mostrando una atenuación $M_{EP} \gg \exp(-0.5 (t_R/\tau_A)^2)$: La constante de irreversibilidad τ_A estaría dominada por la dinámica de muchos cuerpos.

5. Resultados originales

- ² *Caracterización de la forma funcional de $M_{EP}(t_R)$ en distintos compuestos.* Se realizó el primer estudio de la atenuación de los EP en distintos compuestos. Los mismos fueron cuidadosamente seleccionados a partir de sus características. Se encontró que el decaimiento presenta dos comportamientos extremos: exponencial y Gaussiano. El primero se atribuyó a la presencia de un mecanismo de relajación local, mientras que en el segundo se atribuyó un rol preponderante a la dinámica dipolar. La mayor parte de estos resultados fueron publicados en [LUP98] mientras que una parte menor fue incluida en [UPL98].
- ² *Modelo para la inestabilidad de la dinámica de muchos cuerpos.* Se construyó un modelo sencillo de propagación de daños para representar la inestabilidad de la dinámica de muchos cuerpos ante pequeñas perturbaciones. Este trabajo fue realizado en colaboración con el Dr. J. Vollmer de la Universidad de Essen (Alemania) y será publicado en forma independiente [UPV].

Capítulo 6

Del decaimiento Gaussiano al exponencial: el rol de la dinámica dipolar

En este capítulo se estudia el rol de la dinámica dipolar en la atenuación de los ecos de polarización. En la primera parte se reformula la hipótesis sobre el origen de la atenuación que se desarrolló en el capítulo anterior. Se presenta una nueva secuencia de pulsos desarrollada con el objetivo de verificar dicha hipótesis. Se presentan resultados experimentales que muestran que la atenuación de los EP está *controlada* por la dinámica dipolar. En ciertos sistemas, la reducción progresiva de la dinámica permite observar el cambio de la ley de decaimiento del EP, de Gaussiano a exponencial, revelando la existencia de un proceso de relajación local. Se presentan simulaciones numéricas que son consistentes con nuestra hipótesis. Se estudia la dependencia de la constante de tiempo de la atenuación en función de la magnitud de las interacciones residuales no-seculares.

1. Hipótesis sobre la atenuación de los EP

Los resultados que hemos presentado en el capítulo anterior muestran la existencia de dos tipos de decaimiento de la amplitud del EP (M_{EP}) en función de t_R : exponencial en el caso del cimantreno y Gaussiano en el del ferroceno. Una situación intermedia es observada en el cobaltoceno. De estos dos comportamientos el más llamativo es el caso del decaimiento Gaussiano. Las razones para ello son: a) la ley funcional del decaimiento es extremadamente rápida y poco usual y b) no es evidente la existencia de un mecanismo de relajación que pueda explicar su constante de tiempo (ancho de la Gaussiana). En el capítulo anterior dimos una primera interpretación de este decaimiento en términos de un modelo de propagación de daños. Este modelo cualitativo permite ilustrar cómo la dinámica del sistema puede amplificar el efecto de las interacciones residuales. Esta visión del problema resultó muy útil en el desarrollo de la secuencia de pulsos que discutiremos más adelante. Sin embargo, para que sea posible o al menos factible la cuantificación del fenómeno, es necesario formular nuestra hipótesis sobre la atenuación en forma más precisa.

Consideremos la figura 6.1. En ella se representa el experimento del EP en forma esquemática. Inicialmente, el estado del sistema está descrito por la matriz densidad $\rho_0 = (1 + 2I_1^y) = 2^N$, donde I_1 es el espín directamente acoplado al ^{13}C y $N \approx 10$ es el número de espines del sistema⁵⁶. En la primera etapa del experimento, el estado inicial ρ_0 evoluciona con el Hamiltoniano $H + \mathcal{S}$; donde \mathcal{S} describe *todas* aquellas interacciones no incluidas en H (la parte que es invertible): La inclusión del término \mathcal{S} permite describir tanto el carácter abierto del sistema como el hecho que nuestro control de la dinámica puede no ser perfecto. Inicialmente,

⁵⁶Ya hemos visto en el Capítulo 3 que la dinámica de la polarización local no se encuentra restringida a una única molécula.

la polarización local decae como $M^l(t) = 1 - M_2 t^2 + O(t^4)$ donde M_2 es el segundo momento dipolar (correspondiente a la dinámica local). Ya hemos mencionado⁵⁷ que este decaimiento cuadrático inicial es característico de toda evolución cuántica. En un tiempo t_{mb} , del orden de unas pocas veces $t_{mb} = \frac{1}{\sqrt{M_2}}$, la polarización se esparce más allá de la vecindad del espín 1. En esa escala de tiempo, el número de espines correlacionados es muy grande (involucrando espines de otras moléculas) y el carácter complejo de la dinámica de muchos cuerpos se pone en evidencia. Si al instante t_R cambiamos la parte invertible del Hamiltoniano, $H \rightarrow -H$, surge un EP que alcanza un máximo (M_{EP}) en $t = 2t_R$ ⁵⁸. Sin embargo, debido a la presencia de procesos irreversibles (S), la recuperación del estado inicial no es perfecta ($M_{EP} < 1$). Es importante aclarar aquí lo que entendemos por un proceso irreversible. El significado más elemental e intuitivo es que un proceso es irreversible cuando no puede ser revertido. Hemos visto que podemos revertir un proceso si somos capaces de invertir el signo del Hamiltoniano que lo describe. Por lo tanto, denominaremos interacciones irreversibles a aquellas cuyo Hamiltoniano *no podemos controlar* y por ende no podemos revertir. Esta concepción de lo que es un proceso irreversible permite que un mismo proceso pueda ser considerado como reversible o irreversible dependiendo del contexto (experimento) en el que se lo considere. Por ejemplo, desde el punto de vista del eco de Hahn, la interacción dipolar constituye un proceso irreversible!

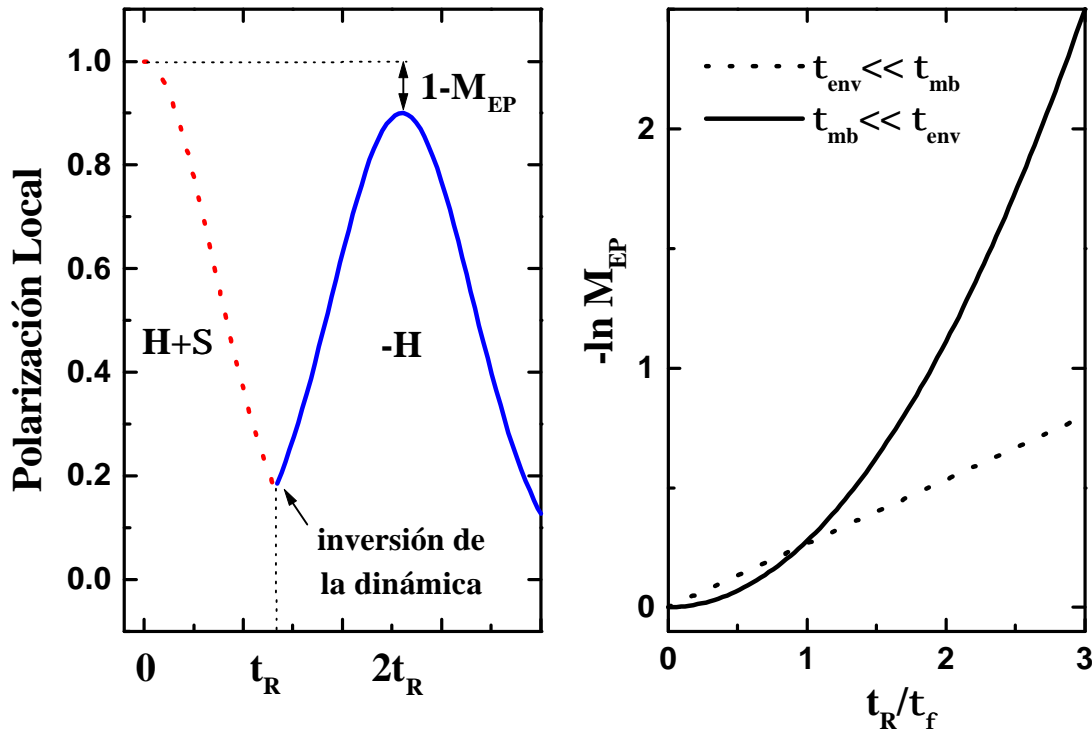


Figura 6.1: Representación idealizada del experimento del EP. Panel izquierdo: El decaimiento de la polarización local (línea punteada) es descrito por el Hamiltoniano $H + S$, donde S es suficientemente pequeño como para que H determine el tiempo de diseminación t_{mb} . Al tiempo t_R se revierte la dinámica. La evolución posterior de la polarización se muestra con línea continua. Se desarrolla un EP de amplitud M_{EP} . Panel derecho: Dependencias posibles de M_{EP} como función de t_R . La línea punteada representa un sistema controlado por un fuerte mecanismo de relajación ($t_{env} \ll t_{mb}$) mientras que la línea sólida muestra el caso opuesto. En cada curva, la escala temporal es $t_A = (1/t_{env} + 1/t_{mb})^{-1}$.

⁵⁷Ver Capítulo 3.

⁵⁸Por simplicidad hemos supuesto que el cambio de signo del Hamiltoniano no incluye el factor $[1=2]$. En razón de ello el máximo del EP ocurre en $t = 2t_R$ y no en $t = 3=2t_R$ como sucede en la situación experimental.

Es claro que si hubieran interacciones importantes con un baño térmico (cuyo Hamiltoniano no estamos invirtiendo), éstas se manifestarían como un decaimiento exponencial y tendríamos $\dot{S} = \sum_i \dot{S}_i$ ⁵⁹. Por interacciones importantes estamos queriendo decir que $\dot{S}_{env} = -\sum_j J_{Sj} \dot{S}_j$ es más corto que \dot{S}_{mb} y la irreversibilidad está directamente controlada por las fluctuaciones del ambiente. Este es esencialmente el mismo argumento desarrollado en el capítulo anterior para entender el decaimiento exponencial observado en el cimantreno.

Ahora bien, qué sucede cuando es la dinámica la que domina, $\dot{S}_{mb} \gg \dot{S}_{env}$. En ese caso *nuestra hipótesis* es que la estructura compleja de la dinámica de muchos cuerpos juega un rol crucial en la atenuación de los EP. Así, la inestabilidad intrínseca de dicha dinámica (cuya existencia es parte de la hipótesis) podría explicar la ampliación de fluctuaciones que de otra manera no serían capaces de producir una relajación efectiva en la escala de tiempo observada. La idea física detrás de esta hipótesis puede explicarse en los siguientes términos. Inicialmente, el sistema se encuentra en un estado en el cual no existen correlaciones entre los distintos espines. Esto se representa mediante la matriz densidad $\rho_0 = \prod_k \rho_k$ ⁶⁰. Este estado inicial forma parte de un espacio de Hilbert de dimensión 4^N . Una base de operadores $\{B_s\}$ para dicho espacio puede escribirse como

$$B_s = \prod_{k=1}^q (I_k^{\otimes q_k}) \quad (6.1)$$

donde k es el índice que identifica al espín, $\otimes = X; Y$ o Z , q es el número de operadores en el producto, $q_k = 1$ para q espines y $q_k = 0$ para los $N - q$ espines restantes. Si definimos $B_1 = \prod_k I_k$, entonces la matriz densidad inicial puede escribirse como $\rho_0 = B_1$. Es claro que este estado es uno de los estados más simples que podemos construir. Sin embargo, luego de un período de evolución t , el estado del sistema estará dado por

$$\rho(t) = \sum_{s=1}^{\mathcal{N}} a_s(t) B_s \quad (6.2)$$

donde los coeficientes $a_s(t)$ dan cuenta de la dinámica de la matriz densidad en el espacio de Hilbert. En particular, $a_1(t)$ está directamente relacionado a la evolución de la polarización local (normalizada) $M_l(t) = 2 a_1(t)$. Es claro que a medida que pasa el tiempo el número de coeficientes $a_s(t) \neq 0$ crece rápidamente y por lo tanto la matriz densidad va ocupando un ‘volumen’ mayor en el espacio de Hilbert. En este sentido, el estado del sistema se va haciendo cada vez más complejo. La figura 6.2 muestra un esquema de este proceso. Aquí, cada punto representa un operador B_s diferente y las conexiones entre ellos representan la manera en la que los coeficientes a_s van tomando valores diferentes de 0 (el tiempo avanza de izquierda a derecha). Cuan prolifera es la ‘ramificación’ de estados depende de la dinámica en cuestión. En el caso de la interacción XY 1-d el número de operadores B_s involucrados en la dinámica es $N(N + 1)/2$, mientras que en el caso de la interacción dipolar es 4^N . Esta diferencia es una manifestación más de la complejidad de la dinámica de muchos cuerpos interactuantes. Es oportuno mencionar que esta imagen de la ramificación de los estados ha sido utilizada recientemente en el estudio del decaimiento de una excitación electrónica en pozos cuánticos [AGKL97] generando un gran impacto. El punto clave para nuestra hipótesis es la suposición de que esta ramificación es muy inestable cuando se hace evolucionar el sistema en sentido opuesto. Esto se debe a que la recuperación del estado inicial depende de la reconstrucción de todas interferencias (constructivas y destructivas) que tuvieron lugar en la primera etapa de la evolución y que generaron la ramificación de estados. Esto necesita de una gran

⁵⁹La presencia de un término complejo en la autoenergía es una manifestación del carácter abierto del sistema que estamos considerando.

⁶⁰Ignoraremos por el momento el término proporcional al operador identidad y el factor de normalización 2^{-N} .

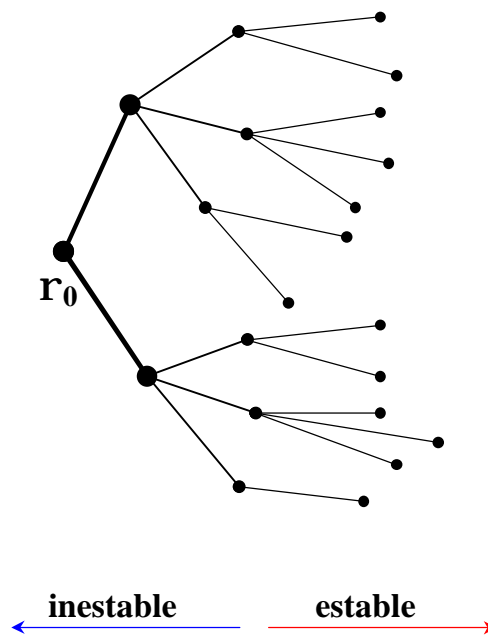


Figura 6.2: Esquema de la evolución temporal de un sistema de muchos cuerpos en el espacio de Hilbert. En este esquema los puntos representan distintos estados en el espacio de Hilbert. Inicialmente el sistema se encuentra en un estado representado por ψ_0 . A medida que transcurre el tiempo el estado del sistema se va ramificando en sucesivos estados. El proceso de ramificación no se detiene en la medida que el sistema sea infinito. Este proceso hace que la evolución en el sentido contrario sea inestable frente a pequeñas perturbaciones.

precisión ya que la alteración de alguna interferencia causa un error que se propaga rápidamente y da lugar a una gran atenuación del EP. El punto esencial para la existencia de esta inestabilidad es que los estados ligados por la evolución (ie. los que forman el ‘árbol’ de la figura 6.2) se encuentran embebidos en un espacio de estados mucho más grande. Esto hace que existan una infinidad de estados adicionales hacia los cuales el sistema puede ser fácilmente llevado por pequeñas perturbaciones (Caves [HPMZ94]). En este sentido es muy importante el hecho que la dinámica corresponda a la de un sistema interactuante. La razón por la cual esta inestabilidad conduce a un decaimiento Gaussiano no es evidente, aunque en principio puede relacionarse con el hecho de que para que la inestabilidad amplifique el efecto de una perturbación es necesario que el sistema evolucione y avance sobre el ‘árbol’ de estados puesto que es el proceso de ramificación el que es inestable.

Si quisiéramos expresar esta inestabilidad en términos clásicos diríamos lo siguiente. En el instante t_R el estado del sistema ocupa un gran volumen en el espacio de las fases. La ocupación de este volumen no es arbitraria sino que refleja el modo en que dicho estado ha sido preparado, es decir por medio de una dinámica dada por $H + S$. Al invertir el Hamiltoniano⁶¹, el sistema es capaz de reconstruir todas las trayectorias y volver al estado inicial. Este estado inicial ocupa un volumen en el espacio de las fases que es extremadamente pequeño en comparación con el que ocupa el sistema al tiempo t_R . Por lo tanto, la vuelta al estado inicial requiere de una gran *precisión* [Leb93, HPMZ94] ya que la presencia de cualquier perturbación impide la recuperación del estado inicial. Nuevamente, el ingrediente esencial es la inestabilidad de la dinámica (caos) y la disponibilidad de un enorme espacio de estados accesibles.

⁶¹Esta es la gran diferencia entre el demonio de Loschmidt y el de Maxwell. El primero no necesita conocer ni controlar el estado dinámico de *cada* partícula sino que cambia el H del sistema. Por supuesto que en el caso de partículas clásicas este cambio es difícilmente imaginable.

Los fundamentos de nuestra hipótesis han sido puestos en términos más bien cualitativos que ilustran la concepción física del problema que nos ha llevado a formularla. Una formulación en términos más cuantitativos es una tarea difícil debido a lo poco que se sabe sobre la dinámica cuántica de sistemas de muchos cuerpos. No obstante, disponemos de una herramienta experimental muy poderosa que en principio puede permitirnos cambiar algunos parámetros de manera de estudiar la validez de nuestra hipótesis. Una manera de verificar si la dinámica dipolar juega algún papel en la atenuación de los EP es controlar la complejidad alcanzada por el estado del sistema al tiempo t_R . Esto es, controlar el grado de desarrollo de la ‘ramificación’. Esto puede hacerse de dos maneras: cambiando el sistema (y por lo tanto la red de interacciones y los mecanismos de relajación) o reduciendo la dinámica dipolar efectiva. Este último procedimiento provee un control más fino. En consecuencia, desarrollamos una secuencia de pulsos que permite reducir progresivamente la complejidad alcanzada por el estado del sistema manteniendo constantes las interacciones no invertibles. Esto se logra reemplazando el período de evolución-refocalización simple que ocurre en la secuencia de ZME por n períodos de evolución-refocalización para un valor fijo de t_R . Si nuestra hipótesis es correcta, la disminución de la dinámica (y por ende de la complejidad) debería verse reflejada en un cambio de la escala de tiempo de la atenuación.

En la figura 6.3 se ilustra la idea de la nueva secuencia para el caso de $n = 1; 2$. Inicialmente la polarización se encuentra localizada en un único espín. A medida que el sistema evoluciona ésta se distribuye entre los espines vecinos. En la figura esto se representa mediante líneas rectas que delimitan el espacio cubierto por la polarización (r denota una coordenada genérica). Para el caso $n = 1$, la dinámica es invertida al cabo de un período $t_1 = t_R$. Esto genera un eco en la polarización local para $t = 2t_R$. Cuando $n = 2$, el sistema evoluciona con H durante un período $t_1 = t_R/2$ y luego la dinámica es invertida por un período $t_2 = t_R/2$. Esto se repite una vez más de manera que el tiempo total de evolución sea el mismo que en el caso $n = 1$. De este modo, la dinámica involucra un número menor de espines (menor área en la gráfica). Los círculos denotan los pulsos de $\pi/2$ utilizados para invertir el Hamiltoniano. Como se verá más adelante, el pulso marcado con un círculo puede ser eliminado. A medida que se aumenta el valor de n se puede reducir progresivamente la diseminación de la polarización local. El gráfico también puede interpretarse en términos de la ‘ramificación’ en el espacio de Hilbert. En ese contexto, podemos pensar que la coordenada r corresponde al ‘tamaño’ del ‘árbol’ de estados. Cuanto mayor es n tanto menor es la ramificación y por lo tanto la inestabilidad.

Originalmente, la idea de la secuencia REPE fue concebida en términos del modelo de propagación del defecto. Así, la figura 6.3 puede interpretarse como que el aumento en el número de períodos reduce el tamaño máximo que puede desarrollar el defecto y por lo tanto reduce la probabilidad que este pueda afectar a la evolución natural del sistema aumentando la efectividad de la refocalización.

2. La secuencia REPE

Como mencionamos en la sección anterior, desarrollamos una secuencia de pulsos que permite reducir la dinámica dipolar manteniendo fijo el valor de t_R . Esto permite estudiar el rol de la dinámica dipolar en la atenuación de los EP. Denominamos a esta secuencia REPE (*Reduced Evolution Polarization Echo*). La misma está basada en la secuencia de ZME y se muestra en la figura 6.4. Por razones de completitud, discutiremos la secuencia en forma completa. Recordemos que la ideal central de la secuencia de ZME es la de utilizar el espín del ^{13}C (espín S), el cual tiene una abundancia natural del 1:1%, como sonda *local* para inyectar magnetización a uno de los espines abundantes de ^1H (espín I) y luego capturar lo que queda.

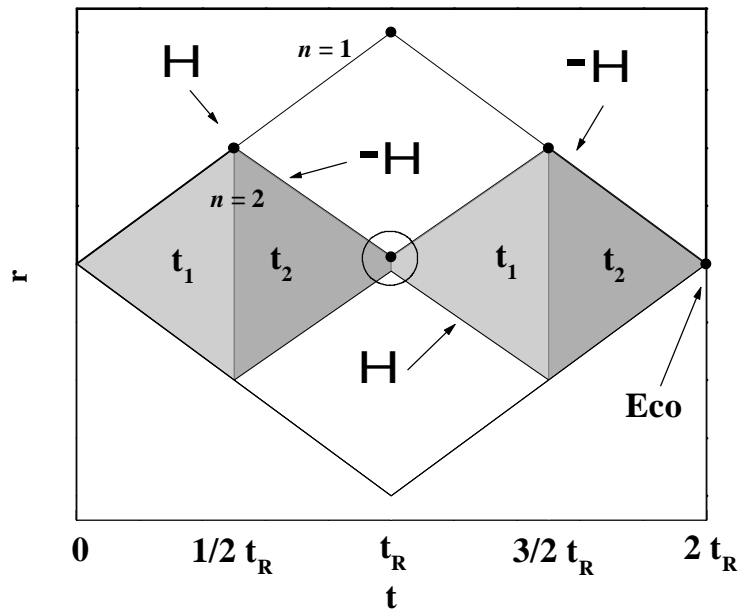


Figura 6.3: Esquema para la interpretación de la secuencia REPE. Ver discusión en el texto

Inicialmente un pulso de $\frac{i}{2} \frac{\pi}{x}$ polariza a los espines I. Esta polarización es transferida (CP) durante t_C al espín S cuando ambos son irradiados a sus respectivas frecuencias de resonancia con campos de rf. cuyas amplitudes satisfacen la condición de Hartmann-Hahn [HH62], $\nu_{1I} = \nu_{1S} = \nu_1$ (ver ecuación (2.39)). Luego que el espín S ha sido polarizado, se mantiene esta polarización por medio de un campo de *spin-lock* durante un tiempo t_S . Este tiempo es suficientemente largo como para que la coherencia de los espines I decaiga a cero. Luego: **A)** Se realiza una CP de duración t_d que transfiere selectivamente la magnetización desde un espín S polarizado en la dirección y al eje \hat{b} del espín I_1 directamente ligado a él [MKBE74]. Esto crea el estado local inicial $\frac{1}{2} \rho_0$ **B)** Los espines I evolucionan en el sistema rotante durante un período t_1 en presencia de un fuerte campo de *spin-lock* que fija el eje de cuantificación y evita que el acoplamiento I-S sea efectivo. Despreciando términos no-seculares, el Hamiltoniano efectivo

$$H_1 = -i \frac{1}{2} H_{11}^{yy} = -i \frac{1}{2} \sum_{j>k} \mathbf{X}_j \cdot \mathbf{X}_k d_{jk} - 2|I_j^y I_k^y| - i \frac{1}{2} (I_j^+ I_k^i + I_j^i I_k^+); \quad (6.3)$$

gobierna la evolución hacia adelante de $\frac{1}{2} \rho_0$. Los términos de $i p$ - op $I_j^+ I_k^i$ y $I_j^i I_k^+$ originan la ‘difusión’ de la polarización local **B’)** Un pulso de $\frac{i}{2} \frac{\pi}{x}$ lleva la polarización al sistema de laboratorio (eje Z) donde los espines I evolucionan con $H_2 = H_{11}^{zz}$ durante un período t_2 , mientras la irradiación en S evita nuevamente el acoplamiento I-S: Un pulso de $\frac{i}{2} \frac{\pi}{x}$ vuelve la polarización al plano rotante xy. Teniendo en cuenta los pulsos de $\frac{i}{2} \frac{\pi}{x}$ el Hamiltoniano efectivo durante este segundo período es H_{11}^{yy} (ver discusión capítulo 2). Este cambio de signo respecto a H_1 produce la *refocalización* que construye el EP. Aquí es donde se introduce la modificación respecto de la secuencia de ZME. En lugar de realizarse un único ciclo de evolución-refocalización, se alternan n períodos con duraciones $t_1 = t_R/n$ y $t_2 = \frac{1}{2} t_1$ para un dado valor de t_R . Nótese que el tiempo total de evolución hacia adelante continúa siendo t_R . **C)** Otro período de CP de duración t_d transfiere de vuelta la polarización al eje \hat{b} de S. **D)** La polarización S se detecta mientras se irradia a los espines I (condición de alta resolución). De esta manera, la intensidad de la señal S es proporcional a la polarización

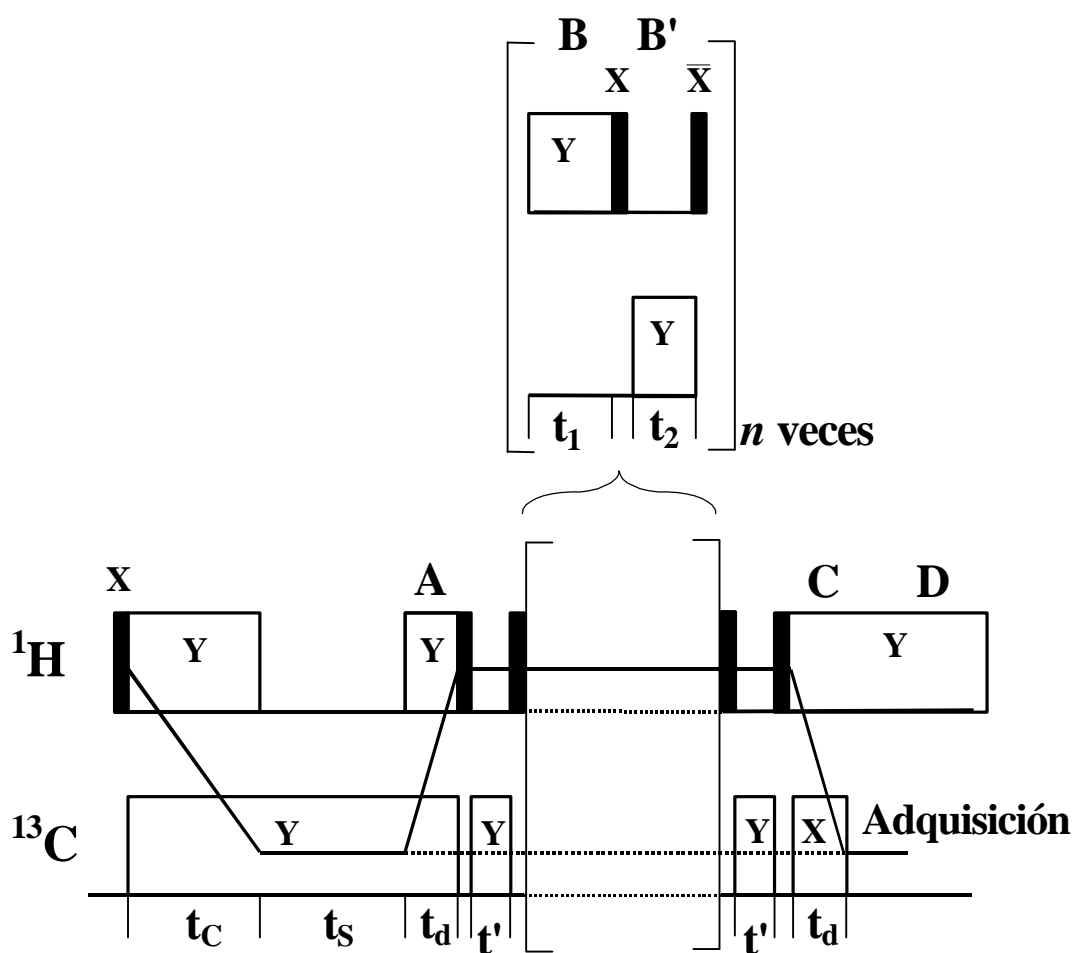


Figura 6.4: *Secuencia REPE para el control de la dinámica dipolar.* Un pulso de $\pi/2$ polariza a los espines de los ^1H . Esta polarización es transferida durante t_C al ^{13}C (espín poco abundante). Luego del decaimiento de la coherencia de los ^1H durante t_S . **A)** la polarización del ^{13}C es inyectada localmente en el sistema de ^1H , polarizando el protón (I_1) directamente ligado a él. **B)** la difusión de espines es permitida durante un tiempo t_1 . **B')** la polarización evoluciona durante un período t_2 en el sistema laboratorio con el Hamiltoniano cambiado de signo respecto al que actuó durante t_1 . Para un dado tiempo t_R , y eligiendo $t_1 = t_R/n$ y $t_2 = [\frac{1}{2}]t_1$, se puede reducir la complejidad del estado del sistema incrementando n . **C)** la polarización de I_1 es transferida nuevamente al ^{13}C . **D)** la señal de ^{13}C es adquirida. Las letras en mayúscula indican la fase de los pulsos de rf. Los períodos $t^0 = t_m = 4 \cdot t_d = 4$ permiten compensar la dinámica durante la CP.

que queda en el espín I_1 luego de los períodos de evolución-refocalización. Debido a que el espín S no es una sonda local ideal [PLU95, PUL96] (ver capítulo 4) los protones tienen cierta evolución durante los períodos de CP. Para compensar este efecto indeseado es necesario introducir dos períodos de refocalización adicionales $t^0 = t_m = 4 \cdot t_d = 4$. A su vez, esto permite disponer de un punto experimental para una correcta normalización de los datos (ver discusión sobre el problema de la normalización en el capítulo anterior). Nótese que esta secuencia se reduce a la de ZME para el caso $n = 1$. En una situación ideal, el estado inicial debería ser recuperado al final de cada ciclo. La diseminación de la excitación local originada por la interacción dipolar así como el número de espines correlacionados por esta interacción pueden ser gradualmente reducidos incrementando el valor de n . Esta secuencia puede adaptarse a una amplia variedad de muestras policristalinas sincronizando los pulsos con rotación de la muestra al ángulo mágico [THSE96].

Dado que esta secuencia involucra varios pulsos, el ajuste de la fase de los distintos canales (X_j, Y_j) y de la amplitud relativa de los mismos es sumamente importante. Pequeños errores en el ajuste de dichos parámetros llevan a una pérdida considerable de señal. Cabe mencionar que en la mayoría de las secuencias de pulsos standard el ajuste de las fases de los pulsos no es demasiado crítico ya que los pequeños errores que puedan existir se corrigen con las técnicas de ciclado de fase usuales. En nuestra secuencia esto es importante ya que errores en los pulsos de rf llevan a una mala inversión del Hamiltoniano y eso contribuye a la atenuación de los EP. Con el ajuste de los pulsos se logró mejorar la relación señal/ruido y así obtuvimos una sensible mejoría respecto de los primeros resultados [UILP97].

3. Paso de la atenuación Gaussiana a la exponencial

3.1 Resultados experimentales

3.1.1 Ferroceno

Como primera medida analizamos la atenuación de los EP en un monocristal de ferroceno. La utilización de un monocristal en lugar de una muestra policristalina permite obtener una mejor relación señal/ruido para una misma cantidad de muestra. Por otro lado, es posible detectar una dinámica pura en el sentido que la relación entre interacción intramolecular y intermolecular es única⁶². La figura 6.5 muestra el espectro de RMN del ^{13}C . Los parámetros de la secuencia se muestran en la leyenda. Cada pico corresponde a uno de los dos sitios magnéticamente no equivalentes de la celda unidad. La frecuencia de irradiación fue sintonizada para corresponder sólo a uno de ellos. La constante de acoplamiento homonuclear de primeros vecinos correspondiente a la molécula irradiada es $d_{12} = 2620 \text{ Hz} \pm 2\%$. La buena relación señal ruido permite detectar pequeñas fracciones de la polarización inicial.

La atenuación de los EP para $n = 1$ se muestra en la figura 6.6. El decaimiento que se observa es Gaussiano. Esto con rma los resultados preliminares que habíamos obtenido con una muestra policristalina (ver figura 5.2). Los períodos de compensación t^0 permiten disponer de un punto experimental para la normalización correcta (en $t_R = 0$) de los datos experimentales. Teniendo en cuenta la naturaleza abierta (no acotada) del sistema de espines, podemos fijar un valor asintótico de 0 para M_{EP} . Con estas dos restricciones el único parámetro libre es el tiempo característico. La línea sólida en la figura 6.6 representa un ajuste con la función $M_{EP}(t_R) = \exp\left[-\frac{1}{2}(t_R/\tau_{A,1})^2\right]$. El valor que se obtiene para el tiempo característico es $\tau_{A,1} = (245 \pm 5)$

⁶²Recordar que en el caso de la muestra policristalina, no se tiene control sobre la interacción intermolecular. Ver capítulo 3.

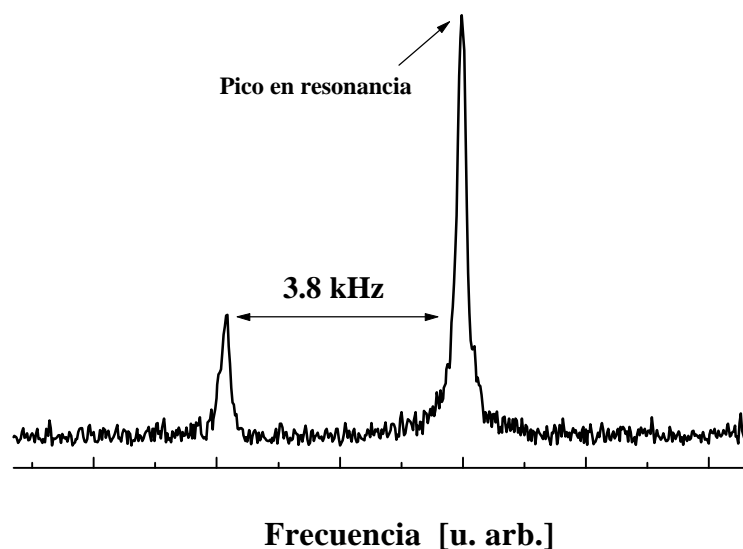


Figura 6.5: Espectro de ^{13}C en una muestra monocristalina de ferroceno. Se utilizó la secuencia REPE con los siguientes parámetros: $n = 1$, $\nu_1 = 2\pi \times 63 \text{ kHz}$, $t_C = 2 \text{ ms}$, $t_S = 1 \text{ ms}$, $t_d = 53 \text{ } \mu\text{s}$ y $t_R = 8 \text{ } \mu\text{s}$. Los dos picos indican la presencia de dos sitios magnéticamente no equivalentes. El pico en resonancia corresponde a las moléculas con el eje de rotación a aproximadamente 20° respecto del campo magnético externo.

Este resultado es de por sí muy llamativo. En primer lugar, la escala de la atenuación es extremadamente corta. Esto es evidente si se considera que $\tau_{A;1}$ es sólo unas 5 veces el tiempo característico, $\tau_{A;1} = 0.13 \text{ h} = d_{12} = 50 \text{ } \mu\text{s}$, de la dinámica generada por H_{11}^{yy} (ver figura 3.16). En segundo lugar, hasta donde sabemos, no existe en el sistema una interacción (residual) capaz de producir una relajación con esa escala de tiempo. En relación a la ley funcional, es importante mencionar que, dentro de la escala de tiempo experimental y hasta donde lo permite la relación señal/ruido (30 : 1), no se observa un apartamiento de la ley Gaussiana. La pequeña dispersión de puntos que se observa para tiempos cortos puede atribuirse a la presencia de las OAF en los máximos de los EP (ver discusión capítulo 4).

El siguiente paso es incrementar el valor de n para disminuir la dinámica dipolar y observar su efecto sobre la atenuación. La figura 6.7 muestra el comportamiento de la atenuación de los EP para $n = 1; 2; 8; 16$. Observamos que la atenuación decrece con n y que en todos los casos la *irreversibilidad dinámica* se manifiesta como un decaimiento Gaussiano. Las líneas representan ajustes con una función Gaussiana. Nótese que no se alcanza un régimen asintótico dentro de la escala de tiempo experimental. El recuadro de la figura muestra la dependencia de $\tau_{A;n}$ con n . El ajuste de los datos señala que $\tau_{A;n} = a n + b$ con $a = (54 \pm 2) \text{ } \mu\text{s}$ y $b = (210 \pm 10) \text{ } \mu\text{s}$. Esta dependencia *lineal* puede interpretarse como el resultado de la disminución de la constante de acoplamiento dipolar efectiva en un factor n , $\mathcal{C}_{jk} = d_{jk}/n$.

Si se analizan estos resultados desde el punto de vista tradicional, la dependencia de la atenuación de los EP con n resulta muy llamativa. En principio, uno esperaría que la atenuación de los EP fuera causada directamente por las interacciones no invertidas. Estas interacciones residuales, *cualesquiera sean*, actúan durante el mismo tiempo t_R independientemente del valor de n (precisamente para ello fue diseñada la secuencia REPE). Consecuentemente, es claro que la interacción dipolar *reversible* está jugando un rol fundamental en la atenuación de los EP. A su vez, la dependencia lineal de $\tau_{A;n}$ con n sugiere que ese rol es tan fundamental que directamente controla la escala de tiempo de la atenuación. Estos resultados están en acuerdo con la hipóte-

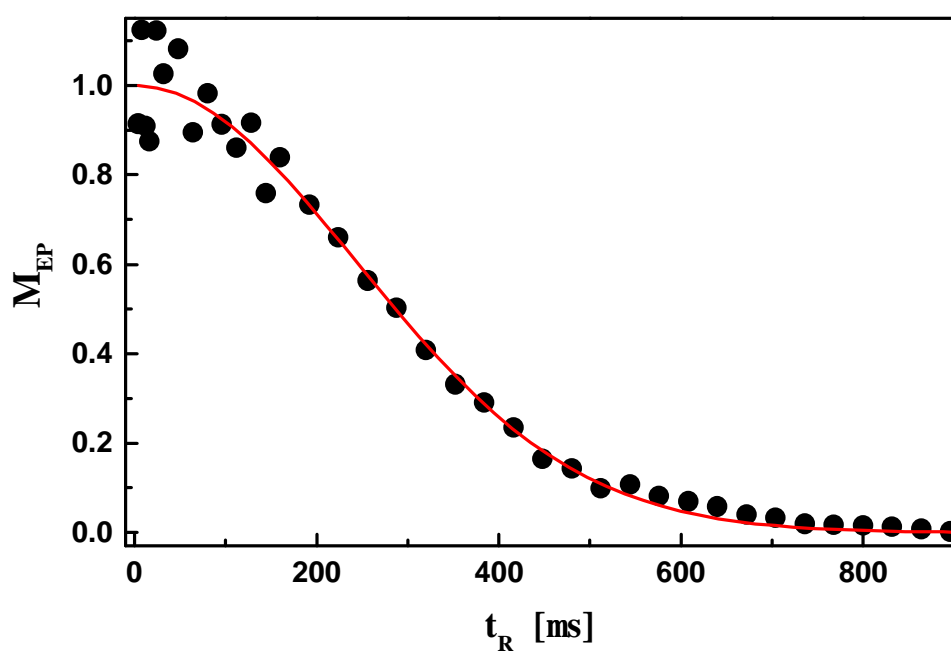


Figura 6.6: Atenuación del EP en un monocristal de ferroceno en función de t_R . Los datos fueron obtenidos utilizando la secuencia REPE con $n = 1$. La línea representa un ajuste Gaussiano con un tiempo característico $\lambda_{A;1} = (245 \pm 5) \text{ } ^1\text{s}$ como único parámetro libre. Esto con rma los resultados obtenidos en la muestra policristalina.

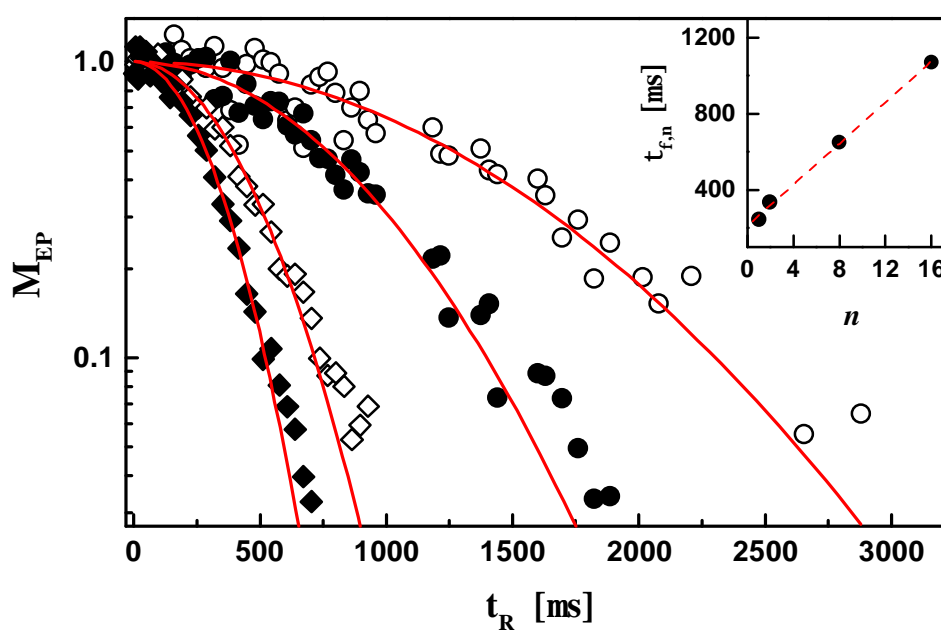


Figura 6.7: Atenuación del eco de polarización en ferroceno en función de t_R . Los datos fueron registrados usando la secuencia de pulsos REPE con $t_C = 2$ ms, $t_S = 1$ ms, $t_d = 53$ μ s y $n = 1; 2; 8; 16$. Obsérvese cómo la atenuación es disminuída a medida que la complejidad alcanzada por el sistema es reducida (aumentando el valor de n). No se alcanza un régimen asintótico dentro de la escala de tiempo experimental. Las líneas representan ajustes con Gaussianas con el tiempo característico $\lambda_{A;n}$ como único parámetro libre. Los valores obtenidos son $\lambda_{A;1} = (245 \pm 5)$ μ s, $\lambda_{A;2} = (335 \pm 10)$ μ s, $\lambda_{A;8} = (650 \pm 20)$ μ s y $\lambda_{A;16} = (1070 \pm 60)$ μ s. Recuadro: Dependencia del tiempo característico con n . La línea corresponde a un ajuste con una función lineal.

sis que formulamos al principio de este capítulo: la dinámica reversible controla la escala de tiempo de la irreversibilidad.

Es claro que este control de la atenuación por la propia dinámica reversible tiene consecuencias físicas y conceptuales muy profundas. Por lo tanto uno debe extremar precauciones y eliminar explicaciones alternativas. Un proceso físico que podría originar una dependencia de la atenuación con n es la fluctuación de las distancias intermoleculares *en* escalas de tiempo del orden de $\sim d_{12}$. En ese caso, la dependencia con n surgiría del hecho que cuanto mayor sea n menos participación tiene la dinámica intermolecular y por ende menor es el efecto de las fluctuaciones. No obstante, en el caso del ferroceno, tales fluctuaciones no están presentes. Un indicio de ello es que el tiempo de relajación del 'orden dipolar'⁶³ es $T_{1D} \approx 14$ ms. De este modo, la hipótesis sobre el control dinámico aparece como la única interpretación posible de los resultados experimentales.

3.1.2 Cobaltoceno

En vista de estos resultados, resulta importante estudiar la atenuación de los EP en algún otro sistema. Por ello, el siguiente paso fue analizar el caso del cobaltoceno, $(C_5H_5)_2Co$. Como mencionamos en el capítulo anterior, este compuesto es isomorfo al ferroceno y presenta la misma estructura cristalina. Sin embargo, a diferencia del ferroceno, en este compuesto el átomo metálico es paramagnético, Co(II). Debido a que esto introduce una fuerte relajación local, cabe esperar una dinámica dipolar similar a la del ferroceno pero convolucionada con este mecanismo de relajación. Con la elección de este compuesto se pretende analizar cómo la presencia de un proceso de relajación afecta la atenuación del EP al mismo tiempo que se mantiene la red de interacciones dipolares esencialmente inalterada.

Las mediciones en cobaltoceno se realizaron en una muestra policristalina, seleccionándose las moléculas cuyo eje de rotación se encuentra aproximadamente perpendicular al campo magnético externo. En este compuesto, la presencia del núcleo paramagnético hace que el valor del tiempo de relajación espín-red T_1 cambie de los 10 ; 20 seg que tiene en ferroceno a los 100 ; 200 ms. Esta diferencia entre ambos compuestos se manifiesta directamente en las curvas de CP. En la figura 6.8 se muestra la curva de CP en función del tiempo de contacto para la muestra de cobaltoceno. El recuadro muestra la curva correspondiente al ferroceno. Para el caso del cobaltoceno se observa claramente cómo la polarización decae luego del primer máximo. Este decaimiento se debe tanto a la relajación de la polarización transferida al ^{13}C como a la de la polarización de los 1H . Nótese el gran contraste con el caso del ferroceno donde la polarización continúa creciendo luego de los primeros máximos. La línea sólida correspondiente al cobaltoceno es un ajuste con la ecuación

$$M(t_C) = \exp(-t_C/\tau) \left[\frac{1}{2} (\exp(i R t_C) + \exp(i 2R t_C) \cos(b_1 t_C)) \right] \quad (6.4)$$

mientras que la del ferroceno es un ajuste con la ecuación (3.11). Los valores obtenidos son $\tau = (1060 \pm 30) \text{ } ^1s$, $R = (520 \pm 20) \text{ } ^1s^{-1}$ y $b_1 = (88.5 \pm 0.4) \text{ } ^1s$ para el cobaltoceno y $R = (870 \pm 20) \text{ } ^1s^{-1}$ y $b_1 = (56.3 \pm 0.1) \text{ } ^1s$ para el ferroceno. Debido a la relajación de la polarización, la máxima transferencia en el cobaltoceno ocurre para $t_C = 85-88 \text{ } ^1s$. Por ello, en este compuesto los 3 tiempos de contacto de la secuencia REPE fueron elegidos de $85 \text{ } ^1s$ de manera de lograr la máxima transferencia posible en cada una de ellas. Otro parámetro de importancia es el tiempo de relajación de la polarización del ^{13}C en la terna rotante ($T_{1/2}(^{13}C)$).

⁶³El decaimiento del orden dipolar se refiere a la pérdida de la correlación dipolar entre espines. Para detectarla, se crea un estado inicial que posee un término proporcional al Hamiltoniano dipolar, $\rho_0 = 1 + a H_{11} + \dots$ donde a es alguna constante. Mediante la aplicación de pulsos de rf es posible transformar dicho término de manera que produzca una magnetización transversal. El decaimiento de dicha señal en función del tiempo que el sistema evolucionó a partir de ρ_0 , es una medida de la manera en que decae el término $a H_{11}$ y por lo tanto caracteriza el decaimiento de lo que se denomina orden dipolar.

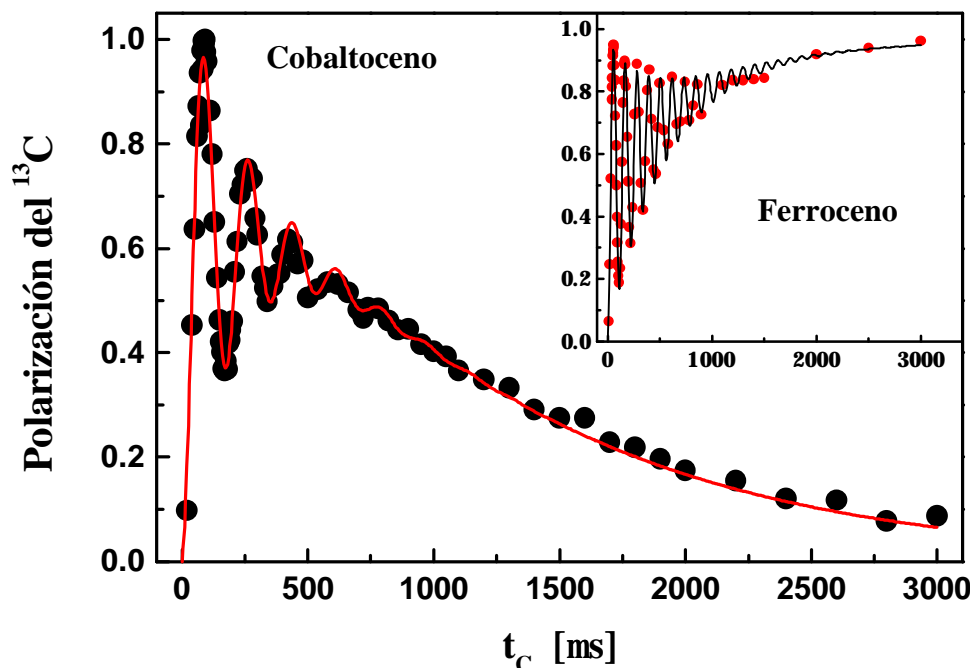


Figura 6.8: Magnetización del ^{13}C en función del tiempo de contacto en un experimento de CP. El gráfico central muestra la curva correspondiente a una muestra policristalina de cobaltoceno para $\mu = 90^\circ$. La línea sólida representa un ajuste con la ecuación (6.4). Recuadro: curva correspondiente a una muestra monocristalina de ferroceno con $\mu = 20^\circ$. La línea corresponde al ajuste con la ecuación (3.11). Nótese que a diferencia del caso del cobaltoceno, la magnetización continúa creciendo luego de los primeros máximos.

La medición de este decaimiento muestra un comportamiento exponencial bien definido con un tiempo característico $T_{1/2}(^{13}\text{C}) = (780 \pm 40) \text{ s}^{64}$. Esta diferencia respecto del ferroceno hace que el tiempo t_S no pueda ser demasiado largo ya que de otro modo se perdería toda la polarización retenida en el ^{13}C . Por lo tanto debe elegirse un valor de compromiso que permita la decoherencia de los ^1H y que a la vez no de lugar a una gran relajación de la señal de ^{13}C . Un valor de $t_S = 150 \text{ s}$ permite satisfacer ambos requerimientos.

La figura 6.9 muestra $M_{EP}(t_R)$ en una muestra policristalina de cobaltoceno para $n = 1; 2; 5; 8; 12$. Lo primero que se observa es un claro cambio de la forma funcional de la atenuación a medida aumenta n : de un comportamiento predominantemente Gaussiano a uno predominantemente exponencial [UPL98, PUIL98]. Es interesante notar que una vez alcanzado el régimen exponencial, posteriores disminuciones en la dinámica ($n = 12; 16$) no producen ningún efecto. En términos de nuestra hipótesis esto puede ser interpretado de la siguiente manera: Cuando $n = 1; 2$ el estado evoluciona en forma *coherente* con una escala de tiempo $\lambda_{mb} < \lambda_{env}$ y rápidamente alcanza un alto grado de complejidad (en el sentido de que se establecen fuertes correlaciones entre un gran número de espines). Así, el efecto dominante es la ampliación dinámica que hemos conjeturado, $1/\lambda_A \approx 1/\lambda_{mb} + 1/\lambda_{env} \approx 1/\lambda_{mb}$. Sin embargo, cuando la dinámica es suficientemente reducida ($n = 8; 12; 16$) se obtiene $\lambda_{mb} > \lambda_{env}$ y el mecanismo de relajación irreversible (*no controlado*) se vuelve dominante, $1/\lambda_A \approx 1/\lambda_{env}$. Cuando se incrementa n por encima de 12 se alcanza un comportamiento asintótico para el decaimiento que resulta esencialmente exponencial. Este ejemplo paradigmático muestra cómo las inestabilidades dinámicas pueden ser retardadas hasta que los mecanismos subyacentes *fuera de*

⁶⁴El correspondiente tiempo para los ^1H es $T_{1/2}(^1\text{H}) = (2030 \pm 50) \text{ s}$.

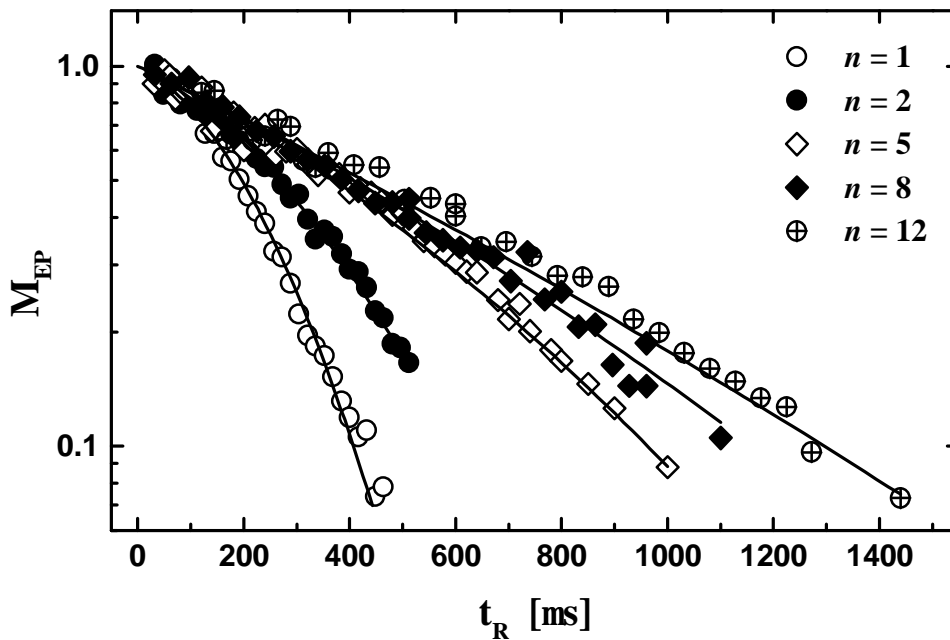


Figura 6.9: Atenuación de los EP en una muestra policristalina de cobaltoceno en función de t_R . Los datos fueron adquiridos utilizando la secuencia de REPE con los siguientes parámetros $n = 1; 2; 5; 8; 12$, $\nu_1 = 2\pi \cdot 56 \text{ kHz}$, $t_C = 85 \text{ } \mu\text{s}$, $t_S = 150 \text{ } \mu\text{s}$ y $t_d = 85 \text{ } \mu\text{s}$. Los datos muestran un claro cambio en la forma funcional del decaimiento: de Gaussiana a exponencial. Las líneas representan el ajuste de todo el conjunto de datos con la ecuación (6.5).

nuestro control se ponen de mani esto. Las líneas sólidas en la gura 6.9 son ajustes con la ecuación empírica

$$M_{EP}(t_R) = \exp \left[-\lambda_{env} t_R - \frac{1}{2} (\lambda_{A;n} t_R)^2 \right] \quad (6.5)$$

En base a los resultados obtenidos en ferroceno jamos $\lambda_{A;n} = a n + b$. De esta forma, el conjunto completo de datos fue ajustado con sólo tres parámetros libres, a , b y λ_{env} . Los valores obtenidos son $a = (130 \pm 10) \text{ } \mu\text{s}^{-1}$, $b = (90 \pm 10) \text{ } \mu\text{s}^{-1}$ y $\lambda_{env} = (640 \pm 20) \text{ } \mu\text{s}^{-1}$.

Vale la pena mencionar en este punto la diferencia entre nuestros resultados y los que podrían esperarse considerando las analogías de la secuencia REPE con la secuencia de pulsos de Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) [CP54, MG58] utilizada para estudiar los procesos físicos que originan la atenuación de los ecos de Hahn. En este último caso, cuando se aplica una secuencia de un solo pulso, la amplitud del eco de Hahn al tiempo t_H (equivalente al tiempo t_R) es proporcional a $\exp \left[-\frac{t_H}{T_2} - \frac{1}{2} (\lambda_D t_H)^2 \right]$. La constante de tiempo T_2 representa algún proceso no invertido por la secuencia (¡por ejemplo la interacción dipolar!) y λ_D caracteriza la difusión molecular. Este último término se origina en la fase aleatoria que ganan los espines al moverse difusivamente en presencia de un gradiente de campo magnético. Como esta fase uctúa en el tiempo, la secuencia de CPMG no puede cancelar el desfase relativo de cada espín y por ello la señal (que es la suma de la polarización de todos los espines) decae rápidamente. Cuando se reemplaza la secuencia de un solo pulso por un tren de n pulsos separados por un tiempo $t_H = n$, la señal al tiempo t_H es proporcional a

$$\exp \left[-\frac{t_H}{T_2} - \frac{1}{2} \lambda_D^2 t_H^2 \right] \quad (6.6)$$

Es evidente que para un valor grande de n la expresión (6.6) se reduce a una simple exponencial y por lo

tanto la contribución de la difusión es eliminada. Esta es la manera en que se mide el tiempo T_2 cuando la difusión es importante. A simple vista parece posible utilizar los mismos argumentos para explicar porqué un tren de pulsos elimina el factor Gaussiano en la ecuación (6.5). Para poder hacer eso, es necesario analizar las condiciones de validez de la ecuación (6.6) para ver si esta es aplicable al caso de la secuencia REPE. Aunque parezca obvio, es importante tener en cuenta que para que alguna dada contribución a la señal se vea afectada por el tren de pulsos, el proceso físico que la origina debe verse alterado por dichos pulsos. Esto es independiente de la ley particular de decaimiento que genere dicho proceso. La condición física que justifica la multiplicación de las amplitudes de los ecos en la ecuación (6.6) es la suposición de que en cada eco intermedio (el cual se forma luego de cada pulso) se recobra la condición inicial a menos de un factor de atenuación. Esto presupone que la polarización que no se recupera, no guarda ninguna correlación con el estado observado y que la misma no contribuirá más a la señal. En el caso de la difusión molecular, las correlaciones son destruidas por los pulsos de $\frac{1}{4}$ porque la fase adquirida debida al gradiente de campo excluye los eventos de retrodifusión de la polarización observada. Con esto en mente, consideremos nuevamente el caso de la secuencia REPE. En base a los resultados experimentales podemos decir que existen dos clases de procesos. Aquellos caracterizados por χ_{env} no mantienen las correlaciones o bien no están relacionados a las variables afectadas por los pulsos. Por el contrario, los caracterizados por el decaimiento Gaussiano si son afectados por los pulsos, pero de una manera que no responde a la ley de multiplicación. Nótese que $\chi_{A;n}$ sigue una ley lineal con n y no una ley $\rho_{\bar{n}}$ como podría esperarse de aplicar la ley de multiplicación. Esto indica por lo tanto que el sistema *mantiene* las correlaciones.

Ahora bien ¿Cuáles son las variables que modifican los pulsos? En principio, la secuencia REPE fue diseñada para modificar sólo la dinámica dipolar. Sin embargo existen otros efectos simultáneos: imperfecciones de pulsos, términos no-seculares no invertidos, etc. Parte de las imperfecciones de pulsos, que originan una pérdida de señal, son tenidas en cuenta al normalizar las curvas. No obstante, la consideración de magnitudes razonables para estas imperfecciones y para los términos no invertidos en soluciones numéricas (ver próxima sección) de sistemas pequeños no pueden, por si solas, dar cuenta del decaimiento observado experimentalmente. Esto nos lleva nuevamente a lo hemos discutido en la introducción de este capítulo: el punto clave, presente en los experimentos y que no puede ser considerado numéricamente, es el carácter abierto del sistema de espines. Éste hace que el espacio de estados accesible para el estado evolucionado sea muy grande permitiendo el establecimiento de correlaciones complejas entre los espines a una tasa controlada por n . Dado que estas correlaciones de espines se encuentran a su vez ligadas a las interacciones no invertidas, los procesos irreversibles tienen acceso al mismo espacio de estados (varios de los cuales incluso podrían no ser accesibles directamente debido a reglas de selección).

Mientras que la existencia de otros mecanismos no puede descartarse por completo, nuestros resultados experimentales sugieren que la dinámica dipolar esta jugando un papel crucial en el cambio de la atenuación. Para poder obtener alguna información de cómo surge este mecanismo, recurrimos nuevamente a la solución numérica de la ecuación de Schrödinger en sistemas modelo.

3.2 Nuevamente las soluciones numéricas

En el capítulo anterior mencionamos que la secuencia de ZME o la secuencia REPE sólo invierten la parte secular del Hamiltoniano dipolar homonuclear. Todas las demás interacciones constituyen procesos *no controlados* que contribuyen a la atenuación del EP. Aquí volveremos a examinar el rol de dichos términos a la luz de los nuevos resultados experimentales. Para ello consideremos sólo la evolución durante los períodos t_1 y t_2 de

la secuencia de pulsos y analicemos el caso de un anillo C_5H_5 y de una molécula completa de ferroceno ambos con un único ^{13}C (S). El estado inicial del sistema está dado por la matriz densidad $\rho_0 = (1 + 2I_1^y) = 2^N$ donde N es el número de 1H ⁶⁵. En esta sección consideraremos la transferencia de polarización como ideal. Esto no tiene mayor importancia a los fines de analizar la atenuación de los EP. Una vez establecida la condición inicial, el sistema evoluciona durante un tiempo t_R con el Hamiltoniano

$$H_1 = H_I + i \frac{1}{2} H_{II}^{yy} + \underbrace{H_{IS}^{NS} + H_{IS}}_{\text{términos no-seculares}} = H_I + i \frac{1}{2} H_{II}^{yy} + S \quad (6.7)$$

y luego un tiempo $t_R=2$ con el Hamiltoniano

$$H_2 = H_S + H_{II}^{yy} + \sum_k 2b_k I_k^y S^z \quad (6.8)$$

En lo que sigue, despreciaremos el término de interacción heteronuclear durante el segundo período ya que verificamos numéricamente que dicho término no produce una atenuación significativa en el rango de tiempos observados. De este modo, el espín S sólo aparece en la ecuación (6.7) y su efecto puede ser considerado reemplazando $H_{IS} = \sum_k b_k I_k^z$. Esta sustitución reduce a la mitad el tamaño del espacio de Hilbert y con ello el de las matrices involucradas en cálculo. Esto es significativo en el caso de la molécula completa. La figura 6.10 muestra la amplitud de los EP en función de t_R . La línea sólida corresponde al anillo y la de trazos a la molécula completa. En el mismo gráfico se muestra la curva de ajuste de los datos experimentales de la figura 6.6 (línea de puntos). Aún cuando estos resultados no pueden reproducir los datos experimentales, éstos muestran que la presencia de términos no invertidos produce una destrucción considerable de la *coherencia dipolar*. Esto se manifiesta en el decaimiento de M_{EP} . En razón de ello, la atenuación de los EP puede considerarse como una medida de la *decoherencia* de los grados de libertad dipolares. El acoplamiento dipolar con el ^{13}C es el término que produce la atenuación más importante. Sin embargo, este mismo término no produce relajación en ausencia de la dinámica homonuclear. Esto puede verse en la figura 6.10, donde la curva oscilante representa la evolución del EP

$$M_{EP}(t_R) = 1 + (\cos(\omega_e t_R) - 1) \frac{\mu_{b_{IS}} \omega_2}{\omega_e} \quad (6.9)$$

cuando consideramos un único protón. Aquí, $\omega_e = \frac{q}{(b_{IS} - \omega_1)^2 + (\omega_{II})^2}$. Los valores utilizados son: $b_{IS} = -11 = 0:15$ y $\omega_1 = 2\pi \times 64$ kHz: Estas oscilaciones fueron analizadas en el final del capítulo 4.

Los resultados obtenidos para el anillo y para la molécula completa indican que la atenuación crece a medida que más espines son incluidos. Desafortunadamente, el gran esfuerzo computacional requerido impide el estudio de sistemas de espines de mayor tamaño⁶⁶. No obstante, esta tendencia indica que en el sistema real, el cual posee una red de interacciones más compleja, debería esperarse una atenuación mayor y por lo tanto más cercana a la curva experimental. Por otra parte, podemos interpretar estos resultados numéricos en el sentido opuesto y pensar que la serie de curvas que van desde la Gaussiana hacia la curva correspondiente al anillo representan el resultado de la reducción de la dinámica debido a la aplicación de la secuencia REPE. En analogía con la figura 6.7 se alcanza el régimen de la curva oscilatoria (dinámica totalmente suprimida) cuando $n \rightarrow 1$.

⁶⁵Más adelante quedará claro porqué utilizamos N y no N + 1 en la definición de ρ_0

⁶⁶Si bien es cierto que podrían realizarse estudios con sistemas que contengan 1 o 2 espines más, eso no representa un cambio sustancial del problema ni representa más acabadamente al sistema real. En el ferroceno, el número de moléculas vecinas es 10, con lo que el número de espines pasa de 10 a 90 y por lo tanto el tamaño del espacio de Hilbert de $2^{10} = 1024$ a $2^{90} \approx 10^{27}$!!!!!!

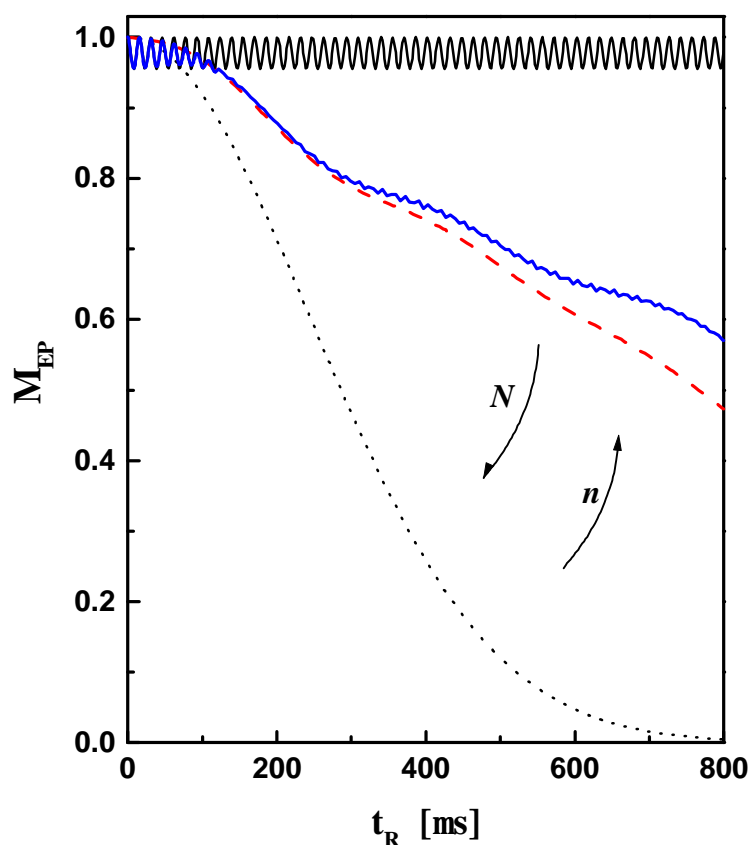


Figura 6.10: Cálculo numérico de la atenuación de los EP considerando el efecto de los términos no seculares. Las líneas sólida y de trazos corresponden a un anillo y a la molécula de ferroceno respectivamente. La línea de puntos es la función de ajuste de los datos experimentales de la figura 6.6. La atenuación es causada principalmente por la destrucción de la coherencia dipolar inducida por el acoplamiento heteronuclear (H_{IS}). Dicho acoplamiento no produce relajación en ausencia de la interacción dipolar homonuclear (curva oscilante). Las sucesivas curvas pueden entenderse como el resultado del aumento de N (número de espines) o de n (reducción de la dinámica) La presencia de oscilaciones sobre la curva de atenuación fue discutida en el capítulo 4.

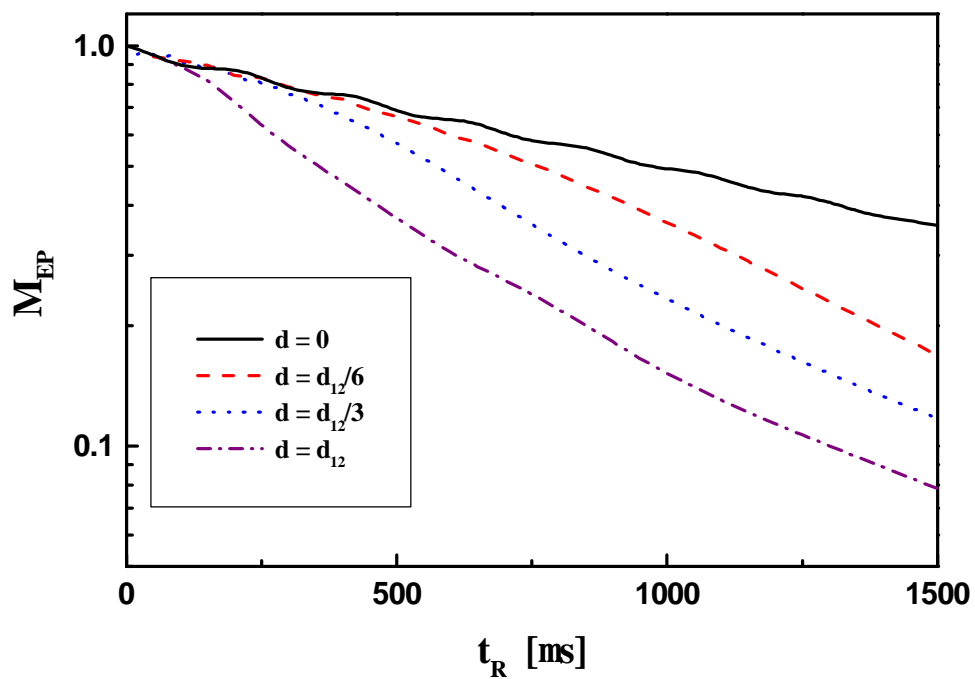


Figura 6.11: Atenuación de los PE en un anillo considerando la presencia de un proceso irreversible exponencial (ver ec. (6.10)). Las diferentes curvas reopresentan una expansión progresiva de la escala de tiempo dipolar ($\tau \sim d$). El valor de $d_{12} = 2610 \text{ Hz}$ corresponde a la interacción dipolar de primeros vecinos para una dada orientación. Nótese que el decaimiento inicial con $\tau_{\text{env}} = 500 \text{ Hz}$ cambia a uno más fuerte luego de un tiempo proporcional a d . La curva superior corresponde al decaimiento exponencial, $\exp(-t_R/\tau_{\text{env}})$, en ausencia de la dinámica dipolar.

El hecho importante que debe rescatarse de estas simulaciones es que la presencia de pequeñas interacciones residuales, las cuales no son capaces de producir una relajación por sí mismas, tiene un gran efecto sobre la reversibilidad de una dinámica compleja. Este efecto, siendo amplificado por la misma dinámica, puede ser reducido si se limita la complejidad del orden dipolar (aumentando n en nuestra secuencia). Esto da lugar a que la atenuación de los EP sea cada vez menor (sin alcanzar un régimen asintótico ya que las interacciones residuales no producen relajación). Este comportamiento es el que se observa en ferroceno.

Otro proceso no controlado que contribuye a la atenuación de los EP es aquel que da lugar a una relajación local exponencial. Como un modelo simple para dichos procesos consideraremos la presencia de un campo magnético local isotrópico que fluctúa en el tiempo (con una escala corta comparada con la escala de tiempo dipolar). Por analogía con el caso anterior, asumiremos que este campo es efectivo sólo durante la evolución en el sistema rotante. La ecuación que describe la evolución del sistema durante t_R esta dada por la ecuación maestra cuántica [EBW87]

$$\begin{aligned} \frac{d\langle \rho_R \rangle}{dt} &= -i \frac{1}{\hbar} [H_1; \langle \rho_R \rangle] - \frac{1}{2\tau_{env}} \sum_{\alpha=x,y,z} \sum_j \mathbf{I}_j^{\alpha} \langle \rho_R \rangle \mathbf{I}_j^{\alpha} - \frac{1}{2} \Gamma \langle \rho_R \rangle \\ &= -i \frac{1}{\hbar} [H_1; \langle \rho_R \rangle] - \frac{1}{2} \Gamma \langle \rho_R \rangle \end{aligned} \quad (6.10)$$

Al igual que en el caso analizado anteriormente, la evolución durante el período de refocalización esta gobernada por H_1^{yy} . Nótese que en ausencia de la dinámica dipolar, obtendríamos que $\langle \rho_R \rangle \propto \exp(-t/\tau_{env})$. La figura 6.11 muestra los resultados obtenidos para el caso de un anillo. El decaimiento inicial es exponencial con un tiempo característico τ_{env} . Sin embargo, éste se hace más rápido luego de cierto tiempo. El tiempo al cual ocurre este cambio esta controlado por la escala de tiempo de la dinámica dipolar ($\tau_{mb} \sim d$) (ver figura 6.11). Eso se hace evidente al considerar diferentes valores para la interacción dipolar ($\sim d$). Cambios en τ_{env} no modifican el tiempo en el que ocurre este cambio de comportamiento en la medida que $\tau_{mb} < \tau_{env}$. No obstante, en el sistema analizado (anillo) el nuevo tiempo característico no parece ser afectado por la dinámica. Simulaciones en sistemas mayores muestran que este tiempo disminuye a medida que se aumenta el número de espines involucrados en la dinámica. Por lo tanto, podríamos esperar que en el sistema real, donde el número de espines involucrados en la dinámica aumenta progresivamente, el decaimiento de los EP muestre un cambio *continuo* del tiempo característico de la atenuación. De este modo, cuando la dinámica dipolar es suficientemente rápida comparada con el proceso exponencial ($\tau_{mb} < \tau_{env}$) podríamos esperar un decaimiento Gaussiano⁶⁷. En el caso opuesto, $\tau_{mb} > \tau_{env}$, el decaimiento exponencial es dominante. Es interesante reescribir la ecuación (6.10) como una ecuación integral

$$\begin{aligned} \langle \rho_R \rangle(t) &= \exp(-i \frac{3}{4} N t/\tau_{env}) \langle \rho_R \rangle^0(t) \\ &+ \sum_{\alpha=x,y,z} \sum_j \int_0^t U_{H_1}(t-t^0) \mathbf{I}_j^{\alpha} \langle \rho_R \rangle(t^0) \mathbf{I}_j^{\alpha} U_{H_1}^y(t-t^0) \exp(-i \frac{3}{4} N (t-t^0)/\tau_{env}) \frac{dt^0}{\tau_{env}} \end{aligned} \quad (6.11)$$

donde $\langle \rho_R \rangle^0(t) = U_{H_1}(t) \langle \rho_R \rangle(0) U_{H_1}^y(t)$ y $\langle \rho_R \rangle = \langle \rho_R \rangle - \frac{1}{2} \Gamma \langle \rho_R \rangle$. Esto permite interpretar de manera sencilla el efecto de la perturbación. El primer término de (6.11) representa la pérdida de la evolución coherente generada por H_1 , donde el factor exponencial es la probabilidad que el sistema no ‘colisione’. El término integral es la suma de todas las posibles colisiones en el intervalo $[0; t]$ y representa la reinyección incoherente de probabilidad al sistema [Pas92] (nótese que la ecuación (6.10) satisface $\text{Tr} \langle \rho_R \rangle = 1$). La aparición del factor

⁶⁷La ecuación (6.10) siempre decae inicialmente en forma lineal. Sin embargo, en el régimen $\tau_{mb} \ll \tau_{env}$, el término lineal es pequeño frente al cuadrático generado por la dinámica.

N en el exponente no significa que el sistema efectivamente pierda la coherencia con esa tasa. El segundo término compensa al primero para aquellos espines que no están correlacionados por la dinámica. De este modo, el exponente efectivo de la exponencial tienen un factor que es función del número $N^0(t)$ de espines efectivamente correlacionados.

3.2.1 Errores en los pulsos de rf.

Una de las fuentes experimentales de error es la determinación de los pulsos de $\pi/2$ que originan el cambio de signo del Hamiltoniano. Este error causa que la dinámica durante la refocalización no se realice con el Hamiltoniano correcto y por lo tanto contribuye a la atenuación de los EP. Típicamente el error en los pulsos proviene de la determinación de la duración de los mismos (del orden del 5-10%). Consideremos que los pulsos tienen un error ϵ , ie. que el ángulo de rotación es $\pi/2 + \epsilon$, y analicemos su efecto. En este caso, debemos reemplazar la ecuación (6.8) por

$$\begin{aligned}
 H_2 &= \sum_i X_i^{(\frac{\pi}{2} + \epsilon)} \{ H_{S_i} + H_{I_i}^{ZZ} + H_{I_i}^{S_i} \} X_i^{(\frac{\pi}{2} + \epsilon)} \\
 &= H_S + \sum_k \left[\frac{1}{2} b_k \sin^2 \epsilon \left(I_k^Z + \cos \epsilon I_k^Y \right) S^Z \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1}{2} \sum_{j>k} \left[\frac{3}{2} \sin^2 \epsilon \left(H_{I_i}^{YY} + \frac{3}{2} \sin^2 \epsilon \sum_{k,j>k} d_{jk} \left(I_k^Z I_j^Z + I_k^X I_j^X \right) + \frac{3}{2} \sin^2 \epsilon \sum_{k,j>k} d_{jk} \left(I_k^Z I_j^Y + I_k^Y I_j^Z \right) \right] \right]
 \end{aligned} \tag{6.12}$$

La figura 6.12 muestra la atenuación de los EP en un anillo C_5H_5 para los casos $\epsilon = 0^\pm, 5^\pm$ y 10^\pm . Los parámetros utilizados son los mismos que en la figura 6.10. En esta figura se incluyen las curvas obtenidas al desprestigiar el acoplamiento al ^{13}C . Nótese que el efecto del error en los pulsos es pequeño. Cuando se incluye el acoplamiento al ^{13}C (situación experimental), el efecto de los errores puede ser desprestigiado. Este resultado puede entenderse en términos cualitativos si uno considera que la interacción residual, generada por el error en los pulsos, tiene una estructura similar a la del Hamiltoniano dipolar secular. Esto implica que los autoestados de ambas interacciones son similares y por lo tanto la interacción residual no produce un scattering importante de los autoestados de $H_{I_i}^{YY}$. Este no es el caso de la interacción con el ^{13}C la cual, a diferencia de la interacción dipolar, es de carácter local. Es importante notar entonces que existen procesos más susceptibles de ser ampliados. Lo esencial, es que la perturbación residual tenga un carácter diferente del Hamiltoniano dominante. De este modo, cualquier atenuación producida por esta interacción puede ser *esparcida* rápidamente por la dinámica (recordar el modelo de la propagación del defecto). Esto puede resumirse diciendo que la perturbación tiene una representación muy compleja en la base de autoestados del Hamiltoniano dominante. En base a estos resultados, podríamos descartar cualquier posible contribución de los errores de los pulsos a la atenuación observada experimentalmente.

De todas maneras, uno quisiera disponer de un método experimental que permita verificar que los pulsos no afectan la atenuación de los EP. Esto es particularmente importante cuando n es grande, ya que en ese caso la secuencia involucra la aplicación de muchos pulsos de $\pi/2$. Una manera de reducir el numero de pulsos utilizados en la secuencia es la de utilizar la inversión del signo del Hamiltoniano no solo para refocalizar la dinámica que haya ocurrido, sino para realizar la *siguiente* dinámica hacia adelante. Esto significa que la secuencia, por ejemplo para $n = 4$,

$$\frac{1}{2} I^H \frac{1}{2} I^H \left\{ \frac{1}{2} I^H \frac{1}{2} I^H \left\{ \frac{1}{2} I^H \frac{1}{2} I^H \left\{ \frac{1}{2} I^H \frac{1}{2} I^H \left\{ \frac{1}{2} I^H \frac{1}{2} I^H \right\} \right\} \right\} \right\} \left\{ \frac{1}{2} I^H \frac{1}{2} I^H \right\} \tag{6.13}$$

eco eco eco eco observado

donde cada I^H involucra la aplicación de 2 pulsos y $\frac{1}{2} I^H$ denota la matriz densidad evolucionada con H , se

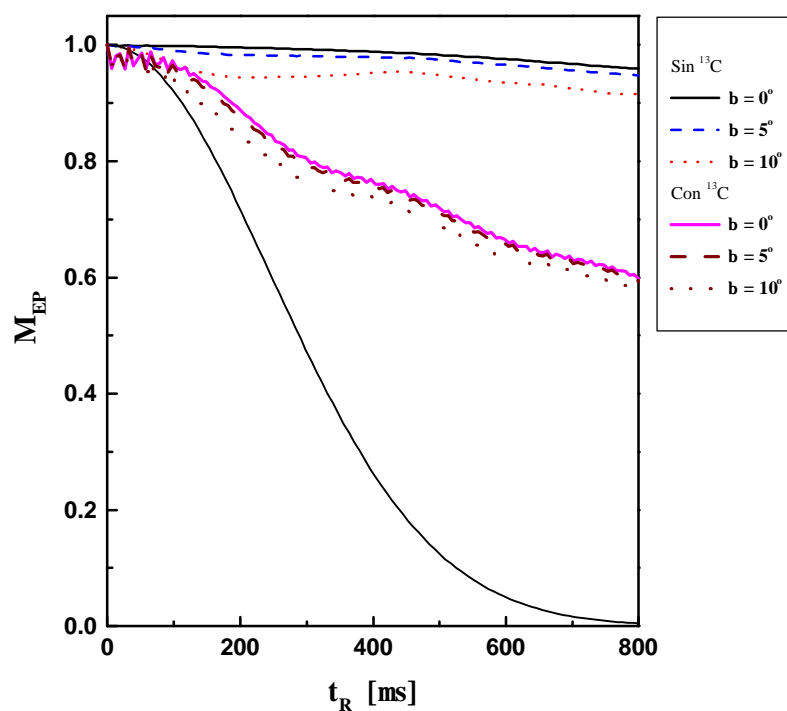


Figura 6.12: Errores en los pulsos de $\nu=2$. En la figura se muestra el efecto de tales errores en la atenuación de los EP para el caso de un anillo (comparar con la fig. 6.10). Se muestran los casos $\nu = 0^\pm, 5^\pm$ y 10^\pm con y sin el acoplamiento al ^{13}C . En ambos casos el efecto del error en los pulsos es pequeño. En particular, en el caso en el que se incluye el acoplamiento a ^{13}C (situación experimental) el efecto de los pulsos puede despreciarse.

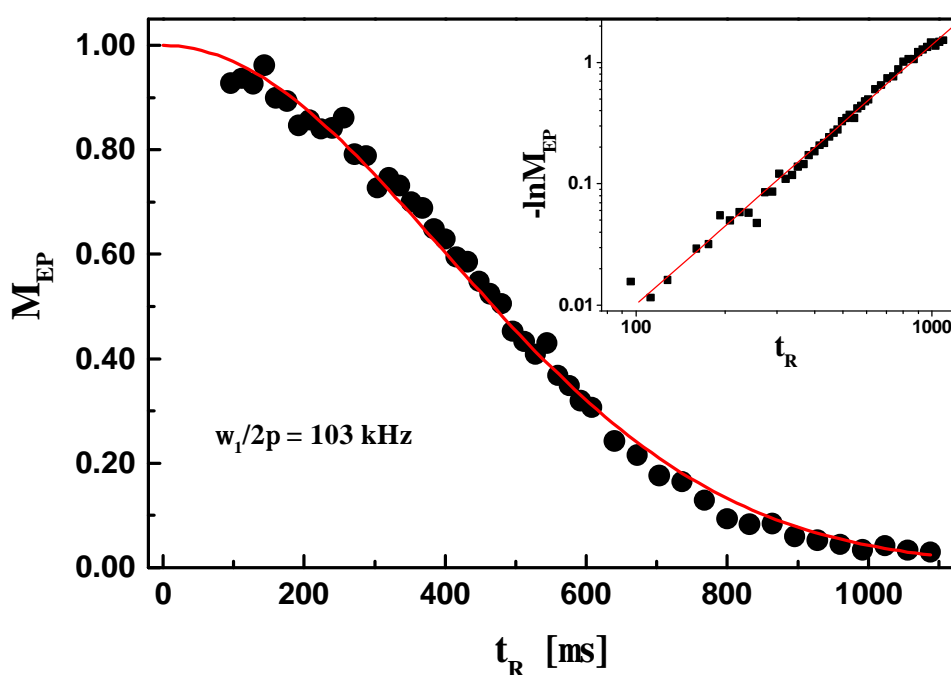


Figura 6.13: Atenuación del EP en un monocristal de ferroceno en función de t_R para $n = 1$. Los parámetros de la secuencia son: $\omega_1/2\pi = 103 \text{ kHz}$, $t_C = t_d = 85 \text{ } \mu\text{s}$ y $t_S = 1 \text{ ms}$. Los datos corresponden a una orientación donde las dos moléculas de la celda unidad son magnéticamente equivalentes. La línea representa un ajuste Gaussiano con un tiempo característico $\tau_{A;1} = (400 \pm 10) \text{ } \mu\text{s}$ como único parámetro libre. Recuadro: Gráfico de $-\ln M_{EP}$ vs. t_R en escala log-log. Esto permite determinar la potencia α del exponente, $M_{EP} \approx \exp(-\alpha t_R^\alpha)$. En este caso se obtiene $\alpha = 2.1 \pm 0.08$.

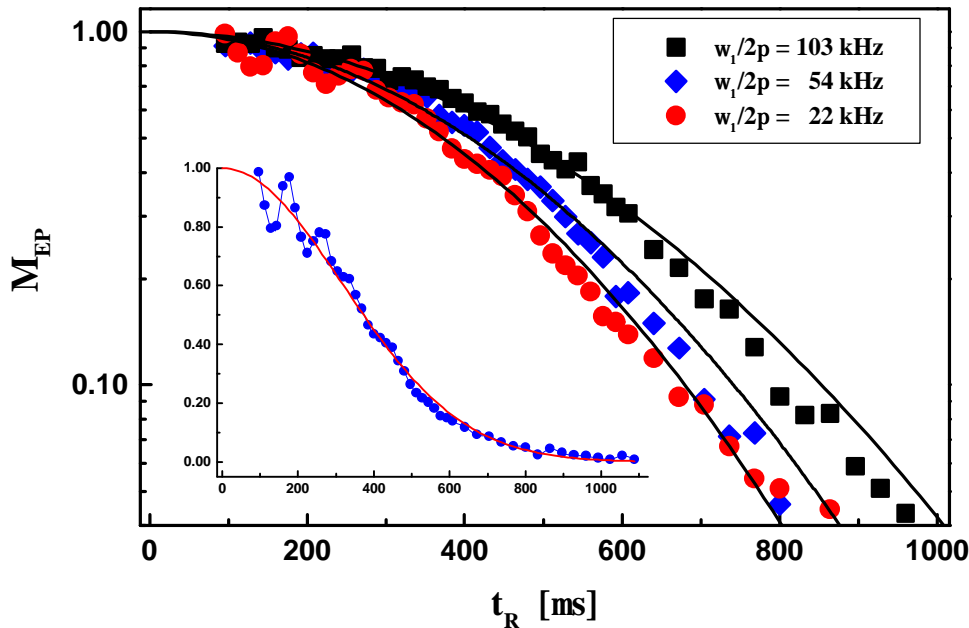


Figura 6.14: Atenuación del EP en función de t_R en un monocristal de ferroceno para diferentes valores de ω_1 . Los parámetros de la secuencia son: $\omega_1 = 103$ kHz, 54 kHz, y 22 kHz, $t_C = t_d = 85 \mu s$ y $t_S = 1$ ms. Los datos corresponden a una orientación donde las dos moléculas de la celda unidad son magnéticamente equivalentes. Las líneas representan un ajuste Gaussiano. Recuadro: Se muestra la curva correspondiente a $\omega_1 = 22$ kHz en escala lineal. Esto permite apreciar la presencia de oscilaciones superpuestas al decaimiento Gaussiano. Éstas se originan en el acoplamiento $^{13}C-^1H$ y su período es 88 μs .

exponente, $M_{EP}(t_R) \sim \exp(-A t_R^2)$. El valor que se obtiene es $A = 2.1 \times 10^{-8}$ lo que está en buen acuerdo con una ley Gaussiana. Ajustando los datos con dicha ley obtenemos un tiempo característico $\lambda_A = (400 \pm 10) \mu s$. Puesto que este resultado corresponde a una orientación diferente a los que ya hemos presentado, debemos usar algún factor de escala que permita compararlos. Si estimamos dicho factor a partir del cociente de los tiempos correspondientes al primer máximo de la curva de CP (t^*), obtenemos $400 \mu s \div 56 = 7.14 \mu s$. Este valor es muy similar al que habíamos obtenido para $\omega_1 = 63$ kHz (245 μs). Esto parece indicar que no hay una dependencia del tiempo característico con ω_1 , o que por lo menos la dependencia es débil. Para analizar en más detalle la dependencia de λ_A con ω_1 es necesario estudiar el comportamiento de M_{EP} para otros valores de ω_1 .

La figura 6.14 muestra la atenuación de los EP para $\omega_1 = 103, 54$ y 22 kHz en la misma orientación que en el caso anterior. En todos los casos se observa un claro decaimiento Gaussiano. En la curva correspondiente a $\omega_1 = 22$ kHz se puede observar la presencia de oscilaciones superpuestas al decaimiento. Su frecuencia es $\omega_1 = 2$ y están originadas en el acoplamiento $^{13}C-^1H$ (ver capítulo 4). La curva correspondiente a $\omega_1 = 54$ kHz también presenta estas oscilaciones aunque su amplitud es mucho menor. Los tiempos característicos del decaimiento son $\lambda_A = (400 \pm 10) \mu s$, $(350 \pm 10) \mu s$, y $(320 \pm 10) \mu s$ para $\omega_1 = 103, 54$ y 22 kHz respectivamente. La variación que se observa en λ_A , del orden del 20%, es pequeña si se tiene en cuenta que el cambio en ω_1 es del 80%. Una manera de analizar este comportamiento es graficar λ_A^{-1} vs. ω_1^{-1} . Nuevamente, para poder comparar los resultados obtenidos para distintas orientaciones de la muestra es necesario normalizar estas magnitudes con la constante de tiempo correspondiente. En la figura 6.15 se muestra el comportamiento de $\lambda_A^{-1} \tau_A$ vs. d^{-1} donde $d = d_{12}$ es el acoplamiento dipolar a primeros vecinos. Los

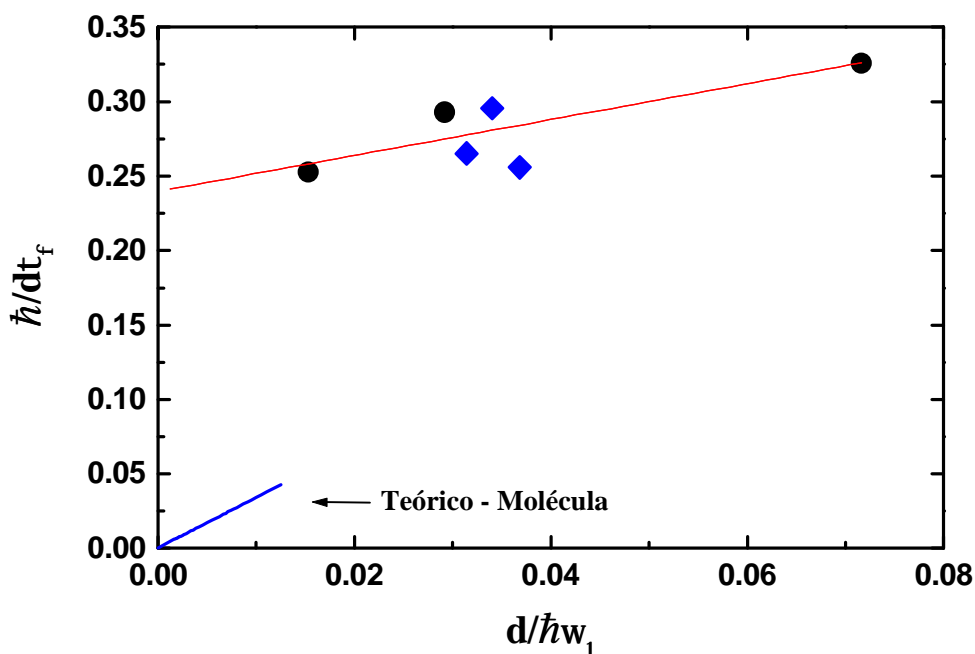


Figura 6.15: Dependencia del tiempo característico con la magnitud de los términos no-seculares. La gráfica muestra la relación entre \hbar/dt_f y $d/\hbar\omega_1$ donde $d = d_{12}$ es el acoplamiento dipolar a primeros vecinos. Con círculos se muestran los datos correspondientes a la figura 6.14 y con rombos los correspondientes a las mediciones anteriores (incluido el policristal). La línea sólida que se observa en la parte inferior del gráfico corresponde a los resultados numéricos para una molécula. La línea recta que pasa por los puntos experimentales corresponde al ajuste $\hbar/dt_f = a(d/\hbar\omega_1) + b$ con los siguientes parámetros: $a = 1.2$ y $b = 0.24$. Esta línea sugiere la existencia de un tiempo de saturación $\hbar/dt_f = d$.

datos correspondientes a las mediciones anteriores se muestran con rombos. La línea sólida que se observa en la parte inferior del gráfico corresponde a los resultados numéricos para una molécula. En ese caso, dado que no existe un decaimiento Gaussiano de modo, se estimó el valor de \hbar/dt_f a partir del comportamiento a tiempos cortos, $M_{EP}(t_R) \approx 1 - \frac{1}{2}(t_R/\hbar/dt_f)^2$. El valor de \hbar/dt_f obtenido corresponde al que se obtiene a partir de la teoría de perturbaciones considerando sólo el segundo término de la ecuación (6.15), $\hbar/dt_f = 2\sum_{k \neq 1} \frac{d_{1k}^2}{\omega_k} \sum_{i=1}^2 c_i$

4.2 Discusión

¿Cómo podemos interpretar este comportamiento de \hbar/dt_f vs. $d/\hbar\omega_1$? El primer paso para ello es establecer la relación funcional entre ambas magnitudes. Dado que no disponemos de una expresión teórica para realizar un ajuste de los datos experimentales, podemos utilizar la expresión más simple que represente su comportamiento cualitativo. De este modo, si ajustamos los datos experimentales mediante la ecuación $\hbar/dt_f = a(d/\hbar\omega_1) + b$ obtenemos $a = 1.2$ y $b = 0.24$. Para poder interpretar este comportamiento, podemos reescribir la relación lineal como

$$\frac{1}{\hbar/dt_f} = a \frac{d^2}{\hbar^2 \omega_1} + b \frac{d}{\hbar} \quad (6.17)$$

donde $\hbar/dt_f = \hbar^2 \omega_1 / d^2$ y $\hbar/dt_f = d$. Así, \hbar/dt_f representa la contribución de los términos no-seculares, la cual es del orden de la interacción no secular efectiva, y \hbar/dt_f es el tiempo característico asintótico en ausencia

de términos no-seculares (potencia infinita). De este modo, mientras una de las contribuciones al tiempo característico puede eliminarse aumentando la potencia, la otra permanece esencialmente inalterada y da lugar a una saturación. A partir de esta interpretación de los resultados experimentales la pregunta que sigue es cuál es el origen de τ . En principio, no hay duda que en la práctica siempre debe existir un tiempo τ de saturación. Esto es así debido a que la existencia del ambiente impone una cota inferior (τ_{env}) sobre el valor de τ_A . Sin embargo, lo llamativo no es la existencia de τ sino su valor. Éste es del orden del tiempo característico τ_{mb} que caracteriza a la dinámica dipolar. Como ya hemos mencionado anteriormente, en el ferroceno no existe un mecanismo evidente de relajación que pueda dar lugar a una escala de tiempo tan corta.

Este comportamiento cobra un nuevo significado si se lo interpreta en términos de nuestra hipótesis sobre la inestabilidad de la dinámica de muchos cuerpos. Desde ese punto de vista, lo que estaría indicando el valor de τ es que la constante de tiempo de la atenuación de los EP está siendo *controlada* por la propia dinámica dipolar. Si bien hemos disminuido el efecto de los términos no-seculares, la presencia de cualquier otra interacción residual es suficiente para que el mecanismo de amplificación que hemos supuesto sea efectivo. A la luz de esta interpretación, surge una nueva pregunta ¿cómo participa la constante de tiempo de la perturbación en la determinación de τ_A ? El sentido de esta pregunta debe buscarse en la manera en que se entienden las inestabilidades exponenciales de los sistemas caóticos: dos trayectorias ligeramente perturbadas se separan exponencialmente a una tasa que depende *solamente* del exponente de Lyapunov del sistema. Aunque nuestros resultados experimentales no permiten dilucidar este punto, éstos constituyen un primer paso en la búsqueda de una respuesta a este interrogante, a la vez que señalan el camino para el desarrollo de nuevos experimentos. en el capítulo siguiente discutiremos esto con mayor detalle.

Es importante señalar que nuestros resultados son consistentes con los obtenidos recientemente por Skrebnev *et. al* [SZ99] en relación a la atenuación de los ecos mágicos dipolares en CaF_2 . Estos ecos son esencialmente equivalentes a los ecos mágicos tradicionales. La diferencia radica en la magnitud física cuya dinámica se está observando. Mientras que en el caso de los ecos mágicos ésta es la magnetización transversal, en el caso de los ecos mágicos dipolares lo es la parte no secular del Hamiltoniano dipolar. Lo que se muestra en dicho trabajo es que la atenuación de los ecos mágicos dipolares es mucho más rápida de lo que podría esperarse a partir de una teoría de perturbaciones. El decaimiento no depende de la magnitud de las interacciones residuales (i.e. de la potencia utilizada) pero sí de la orientación del cristal (i. e. de la dinámica dipolar). En ese trabajo, la descripción de la evolución de la matriz densidad se hace utilizando ecuaciones termodinámicas (i.e. parametrizando la evolución mediante pseudo-temperaturas de espín). El punto clave a señalar es que para describir la independencia con respecto a la potencia es necesario asumir [Skr89] que las correlaciones del sistema decaen *en* el tiempo característico de la dinámica. En base a sus resultados [SZ99] los autores discuten la inaplicabilidad de la ecuación de Schrödinger para describir la evolución *irreversible* del observable en cuestión. Nuestra hipótesis, por el contrario, es que la dinámica cuántica de muchos cuerpos, *descrita* por la ecuación de Schrödinger, es altamente inestable frente a los procesos decoherentes y que eso es suficiente para dar cuenta del ‘fracaso’ en la inversión de la dinámica..

5. Comentarios finales

En este capítulo hemos estudiado en detalle el rol de la interacción dipolar en la atenuación de los EP en dos sistemas convenientemente elegidos: ferroceno y cobaltoceno. En base a nuestros resultados podemos señalar lo siguiente.

- ² El decaimiento de los EP en ferroceno es Gaussiano. Esto con rma de nitivamente los resultados presentados en el capítulo anterior. El tiempo característico λ_A de la atenuación es comparable al tiempo característico de la dinámica dipolar. No existen mecanismos evidentes que puedan justificar esta escala de tiempo.
- ² La aplicación de la secuencia REPE permite reducir gradualmente la atenuación de los EP. Encontramos que el tiempo característico λ_A de la atenuación crece linealmente con el parámetro n de dicha secuencia. Dado que el efecto de la secuencia REPE es reducir la escala efectiva de la interacción dipolar, este resultado es consistente con la hipótesis de que la dinámica dipolar controla la atenuación Gaussiana.
- ² En el cobaltoceno, se puede observar un cruce entre un comportamiento Gaussiano y uno exponencial cuando la dinámica es reducida lo suficiente. Esto se interpretó como un cambio en la importancia relativa entre λ_{mb} y λ_{env} . Desde un punto de vista experimental, esto abre la posibilidad de utilizar la secuencia REPE como una herramienta para revelar la presencia de procesos subyacentes de relajación local.
- ² Las simulaciones numéricas en sistemas modelos son consistentes con la hipótesis que hemos formulado. Éstas ilustran cómo la dinámica de espines, en presencia de pequeñas interacciones residuales o una fuerte relajación local incrementa la atenuación del EP.
- ² Las mediciones realizadas a distintos valores de potencias ($\neq 1$) indican que el tiempo característico de la atenuación es poco sensible a la variación de la magnitud de las interacciones residuales. Aunque los resultados obtenidos no son definitivos, interpretados en términos de nuestra hipótesis podrían tener importantes implicaciones en la teoría del caos cuántico y la decoherencia en sistemas interactuantes. Esto será discutido en el próximo capítulo.

6. Resultados originales

- ² *Desarrollo de la secuencia REPE para el control de la dinámica dipolar.* Tomando como base a la secuencia de ZME se desarrollo una secuencia de pulsos que permite reducir gradualmente la constante efectiva de la dinámica dipolar. Esto permite cambiar la relación entre λ_{mb} y λ_{env} . Esta secuencia ha sido publicada en [UPL98].
- ² *Confirmación de nitiva del decaimiento Gaussiano de los EP en ferroceno.* Los estudios realizados en una muestra monocristalina de ferroceno permitieron establecer definitivamente que el decaimiento de los EP sigue una ley Gaussiana. No se observó ninguna desviación de dicha Gaussiana dentro de la escala de tiempo observada. Estos datos fueron reportados en [UPL98].
- ² *Dependencia de la constante de tiempo de la atenuación Gaussiana con la dinámica dipolar.* Mediante la aplicación de la secuencia REPE fue posible establecer que la escala de tiempo de la atenuación de los EP está controlada por la propia dinámica dipolar. Esto se pone en evidencia a través de la dependencia lineal entre λ_A y n . Estos resultados son consistentes con nuestra hipótesis sobre el origen del decaimiento Gaussiano. Reportado en [UPL98]
- ² *Demostración del paso del decaimiento Gaussiano al exponencial.* En sistemas donde existe un fuerte proceso de relajación local (cobaltoceno) es posible disminuir el efecto de la dinámica hasta que el decaimiento exponencial subyacente se pone de manifiesto. En este sentido, la aplicación de la secuencia REPE permite detectar la existencia de dicho proceso. Reportado en [UPL98]
- ² *Determinación de la dependencia de la constante de la atenuación de los EP con la potencia del campo de spin-lock.* Se estableció la dependencia de la atenuación de los EP en ferroceno con la magnitud de los

términos no-seculares. En todos se observó un decaimiento Gaussiano. Aunque nuestros resultados no son exhaustivos, éstos muestran una notable insensibilidad de ζ_A respecto de la intensidad de los términos residuales. Estos resultados también son consistentes con nuestra hipótesis y serán reportados en forma independiente.

- ² *Observación de las oscilaciones predichas en el capítulo 4.* Como se predijo en el capítulo 4, la cancelación de la OAF permitió observar la presencia de oscilaciones sobre la curva de M_{EP} originadas en la interacción $^{13}\text{C}-^1\text{H}$. Estos resultados se reportarán en [UPL].

Capítulo 7

Caos cuántico y decoherencia

Debido al profundo significado físico del EP, tanto la secuencia de ZME como la REPE tienen un gran potencial que va más allá de su utilidad práctica como herramienta de la RMN. La intención de este capítulo es discutir las posibles implicaciones de nuestros experimentos en la teoría del caos cuántico y de la decoherencia en sistemas interactuantes. En particular, se establece una conexión entre la amplitud de los EP, una cantidad medible experimentalmente, y las magnitudes relevantes de la teoría (sensibilidad a las perturbaciones, entropía, etc.) .

1. Caos Cuántico

1.1 Introducción

En el marco de la Mecánica Clásica, el caos es frecuentemente asociado a la sensibilidad exponencial frente a cambios en las condiciones iniciales. Esto significa que dos trayectorias en el espacio de las fases que inicialmente se encuentran muy próximas entre sí, divergen extremadamente rápido. El tiempo característico de esta divergencia es λ^{-1} , donde λ es el exponente característico de Lyapunov del sistema caótico. Sin embargo, en la Mecánica Cuántica la noción de trayectoria pierde significado y por ende cualquier definición de caos basada en este concepto. De todas maneras, aún se podría intentar definir el caos en Mecánica Cuántica mediante la sensibilidad a los datos iniciales (medida de alguna forma) evitando hacer uso explícito de la idea de trayectoria. Desafortunadamente, como consecuencia del carácter unitario de la dinámica tal sensibilidad no existe. Así, dos estados iniciales *cualesquiera*, $|j^a_i\rangle$ y $|j^a_{0i}\rangle$, conservan su proyección ('distancia') durante su evolución

$$\langle j^a_i(t) | j^a_{0i}(t) \rangle = \langle j^a_i | U^\dagger(t) U(t) | j^a_{0i} \rangle = \langle j^a_i | j^a_{0i} \rangle \quad (7.1)$$

Esta dificultad para trasladar la definición usual del caos clásico al régimen cuántico es una de las razones por las cuales la definición (¡e incluso la existencia!) del caos cuántico es todavía un tema de debate. No obstante, y en términos generales, se entiende por el estudio del caos cuántico [Haa92, Nak93] al estudio de los sistemas que son caóticos en el límite clásico. Desde este punto de vista, el principal objetivo es el de analizar las consecuencias del comportamiento caótico clásico en las propiedades cuánticas del sistema.

Aunque el concepto de caos es esencialmente dinámico, la mayor parte del trabajo teórico realizado en el área del caos cuántico se ha abocado a la descripción de las propiedades del espectro de energía. Existen esencialmente dos razones para ello: a) en muchos sistemas sólo se tiene acceso experimental a las propiedades

espectrales y por lo tanto es lo único relevante, y b) debido a que la dinámica cuántica de los sistemas *n*-*itos* es cuasiperiódica, es usualmente aceptado que la misma no puede presentar un comportamiento caótico en el sentido clásico⁶⁹. Una de las magnitudes que se utiliza para la caracterización del espectro es la distribución del espaciamiento entre niveles $p(s) = \langle \sum_i (E_{i+1} - E_i) = \mathcal{C} \rangle$, donde s es el espaciamiento entre niveles vecinos en unidades del espaciamiento medio local $\mathcal{C} = \langle E_{i+1} - E_i \rangle_{\text{local}}$. Se ha encontrado que en los sistemas cuánticos cuya contrapartida clásica es integrable (no caótico) esta distribución corresponde a la distribución de Poisson, $p(s) = \exp(-s)$. Por otro lado, en el caso de los sistemas que son caóticos en el límite clásico se obtiene la distribución de Wigner-Dyson, $p(s) = a s^{-1} \exp(-b s^2)$ donde el exponente -1 depende de la simetría del sistema [GMGW98]. Esta distribución se ha encontrado en muchos sistemas por lo que es considerada actualmente como un indicio de caos cuántico. El aspecto más importante de la misma es la existencia de una repulsión de niveles, $p(s) \rightarrow 0$ cuando $s \rightarrow 0$. Esta repulsión entre niveles es una consecuencia de la existencia de correlaciones entre los autoestados. Además de la función $p(s)$, se han estudiado diversas funciones de correlación espectrales que han permitido explicar muchos resultados experimentales (una discusión excelente se presenta en [GMGW98]). Sin embargo, en lo que respecta a la descripción de la evolución temporal de estos sistemas, las consecuencias de éstas y otras propiedades del espectro no son evidentes⁷⁰. En particular, es claro que para describir la dinámica no basta con la información sobre los niveles de energía sino que hace falta conocer propiedades de los autoestados. Aunque dichas propiedades también han sido estudiadas [PTK⁺95, GMGW98], no se las ha utilizado para describir propiedades dinámicas sino propiedades del estado estacionario [PTK⁺95]. En vista de esto, es claro que a pesar del amplio conocimiento de las propiedades espectrales, es poco lo que se sabe sobre la evolución temporal en el régimen de caos cuántico. Por ello, cuando lo que se desea es estudiar la dinámica, es deseable disponer de una definición de caos cuántico en tales términos.

1.2 Una definición dinámica

Mencionamos al comenzar esta sección que la sensibilidad a las condiciones iniciales no puede utilizarse como una caracterización del caos cuántico. Una propiedad alternativa del caos clásico que, en principio, puede ser utilizada en el marco de la Mecánica Cuántica es la extrema sensibilidad a pequeños cambios en los parámetros que gobiernan la dinámica. Esta sensibilidad puede examinarse comparando dos estados evolucionados a partir del mismo estado inicial $|j^a_0\rangle$ con dos Hamiltonianos ligeramente diferentes, H y $H + \mathcal{S}$. Aquí H es el Hamiltoniano que representa al sistema caótico y \mathcal{S} es una pequeña perturbación. La forma de comparar los estados es estudiar el solapamiento (*overlap*) de los mismos

$$O(t) = \langle j^a_0 | U_H^y(t) U_{H+\mathcal{S}}(t) | j^a_0 \rangle^2; \quad (7.2)$$

donde $U_H(t)$ es el operador evolución correspondiente al Hamiltoniano H . Dado que $O(t)$ es una medida de la estabilidad de la dinámica, es de esperar que decaiga rápidamente en los sistemas que son caóticos mientras que en los que no lo son se espera que permanezca cercano a la unidad (al menos inicialmente). Este interesante criterio para reconocer un comportamiento caótico fue introducido por primera vez por A. Peres [Per93, Per84]. La expresión (7.2) nos permite anticipar una conexión entre $O(t)$ y la atenuación de los EP puesto que $U_H^y(t) =$

⁶⁹No obstante, existen indicios que el caos puede manifestarse a través del comportamiento irregular de las recurrencias cuánticas [Haa92].

⁷⁰Lo cual no significa que no sea posible describir ciertas características de la dinámica. Debe recordarse, que la existencia de un \mathcal{C} nito en el espectro de excitaciones de un pozo cuántico fue utilizada para predecir la existencia de un eco en la difusión de carga [PAEI94].

$U_{iH}(t)$. Soluciones numéricas [Per93] para un modelo de trompo perturbado (*kicked top* (kt)), el cual posee regiones en el espacio de las fases que son estables y otras que no, muestran que O decae exponencialmente cuando el estado inicial se encuentra en la región inestable y que oscila cerca de la unidad en caso contrario. La razón fundamental de ello es que los autoestados de este sistema son extremadamente sensibles a pequeños cambios en los parámetros del Hamiltoniano. Esto es una característica general de los sistemas caóticos y se origina en la ausencia de *reglas de selección*. De este modo, una perturbación arbitraria puede *mezclar* un gran número de estados. Esta hipersensibilidad a las perturbaciones es tal que los nuevos autoestados tienen una proyección no nula con un gran número de los autoestados no perturbados [BSW93, Per93, SC93]. Esto lleva a que la teoría de perturbaciones no sea válida aún para perturbaciones que podrían considerarse *a priori* como pequeñas⁷¹. Cabe mencionar que en el caso del modelo kt la perturbación, aunque pequeña (del orden del 0.01%), es suficientemente grande como para invalidar la aplicación de la teoría de perturbaciones. Esto está en aparente contradicción con la completa refocalización de la dinámica que se observa [DG90] en simulaciones numéricas utilizando el modelo del rotador perturbado (*kicked rotor*). Una posible explicación para esto podría ser que, en este último caso, la perturbación (errores de redondeo) es demasiado pequeña⁷². De este modo, cuando se estudian sistemas *nitos*, es importante determinar correctamente el valor de la perturbación. Una posible manera de estimar dicho valor es estudiar la dependencia paramétrica de los niveles de energía con la perturbación. De esta forma, estudiando la función de correlación espectral [SA93] es posible establecer el valor crítico del parámetro, a partir del cual los nuevos estados han perdido la correspondencia uno a uno con los viejos autoestados. Este parámetro esencialmente da el valor de la perturbación necesario para que se produzcan las primeras repulsiones entre niveles y con ello la mezcla de los autoestados. Este parámetro crítico [SA93] depende de \mathcal{C} (y por lo tanto del tamaño del sistema). Es importante enfatizar que, debido a la rigidez del espectro [Nak93], el cambio del valor absoluto de los autovalores será en general pequeño. Sin embargo, lo realmente importante es que al incrementar gradualmente la perturbación el autovalor muestre sucesivas repulsiones entre niveles, ya que esto es una medida del grado con que se modifican los autovectores.

1.3 Conexión entre los EP y el caos cuántico en sistemas interactuantes

En la sección anterior hemos discutido el decaimiento de $O(t)$ en sistemas de *un* cuerpo. Mencionamos que existen antecedentes numéricos que muestran una hipersensibilidad a las perturbaciones en la medida que éstas se elijan adecuadamente. Esto nos lleva a formularnos la siguiente pregunta: ¿qué comportamiento deberíamos esperar para la evolución de $O(t)$ en sistemas de muchos cuerpos *interactuantes*? En estos sistemas, la interacción entre partículas hace prever un comportamiento inestable (caótico) de la dinámica mientras que el tamaño infinito del sistema⁷³ ($N \rightarrow \infty$) da lugar a un espectro continuo ($\mathcal{C} \rightarrow 0$) para las excitaciones de alta energía. En vista de la discusión de la sección precedente, uno podría esperar que cualquier perturbación, aún en el caso que sea extremadamente pequeña, dé lugar a un fuerte decaimiento de $O(t)$ ⁷⁴. Un estudio analítico o numérico de este problema es tremendamente complejo. De hecho, sólo muy recientemente [Pro98, Pro, PUP] se ha comenzado a estudiar el rol de la interacción de muchos cuerpos dentro del caos cuántico. Es aquí donde el estudio de la atenuación de los EP puede tener un rol muy importante ayudando a la formulación de hipótesis simplificadoras que permitan el desarrollo de la teoría.

⁷¹Esto es cierto en la medida que la perturbación no sea pequeña en relación con el espaciamiento entre niveles \mathcal{C} :

⁷²Otros trabajos [Izr90] incluyen la alteración de las fases y amplitudes del estado del sistema al momento de invertir la dinámica. En este caso también se obtiene una refocalización completa. Esto es una consecuencia de la insensibilidad al cambio de las condiciones iniciales mencionada anteriormente.

⁷³Recientemente G. Müller [M86] ha sugerido que el caos cuántico en sistemas de espines requiere el límite $N \rightarrow \infty$

⁷⁴En este caso es claro que es muy importante tomar correctamente los límites, $\lim_{\mathcal{C} \rightarrow 0} \lim_{N \rightarrow \infty} O(t)$.

Para mostrar cuál es la conexión, consideremos el siguiente caso genérico. En una primera parte del experimento el sistema evoluciona, a partir de la matriz densidad inicial $\rho_0 = (1 + 2I_1^y)/2^N$, con el Hamiltoniano $H + S$. Denotemos por $\rho_{H+S}(t_R)$ a la matriz densidad al tiempo t_R . Posteriormente la evolución continúa con $U_{iH}(t_R) = \exp(iHt_R)$. Esto da lugar a la aparición de un EP con un máximo al tiempo $2t_R$. La amplitud normalizada del EP resulta

$$\begin{aligned} M_{EP}(t_R) &= 2 \text{Tr} \left[I_1^y U_{iH} \rho_{H+S}(t_R) U_{iH}^y \right] \\ &= 2^N \text{Tr} \left[\rho_{H+S}(t_R) I_1^y \right] \end{aligned} \quad (7.3)$$

De este modo, vemos que $M_{EP}(t_R)$ representa el solapamiento entre dos estados evolucionados desde el mismo estado inicial ρ_0 con dos Hamiltonianos diferentes, $H + S$ y H . Por lo tanto el EP es una medida *experimental* de $O(t_R)$ en un sistema de muchos cuerpos *interactuantes*. Desde este punto de vista, el experimento del EP va un paso más allá del experimento propuesto recientemente por Gardiner *et al* [GCZ97] para medir $O(t)$ en un sistema de un cuerpo (ión atrapado en un potencial armónico).

Es claro entonces, que una fuerte atenuación de los EP indica que el sistema de muchos cuerpos es muy inestable ante la presencia de pequeñas perturbaciones. Desde este punto de vista, nuestros resultados experimentales no sólo sugieren que la dinámica de muchos cuerpos es inestable sino también que la constante de tiempo del decaimiento de $O(t)$ está *controlada* por H^{75} . No obstante, este decaimiento sigue una ley Gaussiana en lugar de una ley exponencial. En consistencia con los indicios de nuestras simulaciones numéricas, interpretamos esto como una consecuencia de la *progresiva disponibilidad* de un enorme espacio de Hilbert (ver figura 6.2).

2. Decoherencia

2.1 Introducción

La decoherencia es el *proceso físico* por el cual el estado que describe la evolución cuántica de un dado sistema pierde su coherencia de fase. El origen físico de este proceso es la interacción entre el sistema en consideración y su entorno o ambiente (grados de libertad externos o internos que no son accesibles al observador). Esto se debe a que tal interacción causa que las variables del sistema (S) y del ambiente (A) se correlacionen (de manera no separable) en el transcurso de la evolución. Esto sucede aún cuando el estado inicial del sistema no contenga correlaciones entre ambas variables y es una consecuencia del carácter unitario de la dinámica. Así, por ejemplo, si el estado inicial del sistema SA está dado por

$$|j \otimes i\rangle = |j^a\rangle |i_S\rangle - |j^b\rangle |i_A\rangle; \quad (7.4)$$

donde $|j^a\rangle |i_S\rangle$ ($|j^b\rangle |i_A\rangle$) es algún estado arbitrario de S (A), éste evoluciona en un estado de la forma

$$|j \otimes f\rangle = a(t) |j^a\rangle |i_S\rangle - |j^b_1(t)\rangle |i_A\rangle + b(t) |j^a\rangle |i_S\rangle - |j^b_2(t)\rangle |i_A\rangle; \quad (7.5)$$

Aquí hemos considerado que el espacio de Hilbert del sistema S es dimensión 2 y hemos denotado con $|j^a\rangle |i_S\rangle$ y $|j^b\rangle |i_S\rangle$ a los elementos de la base. Los estados $|j^b_1(t)\rangle |i_A\rangle$ y $|j^b_2(t)\rangle |i_A\rangle$ denotan los estados del ambiente correlacionados con $|j^a\rangle |i_S\rangle$ y $|j^b\rangle |i_S\rangle$ respectivamente. La decoherencia ocurre debido a que la complejidad de la

⁷⁵Resultados recientes [JP], obtenidos en la aproximación semiclásica para sistemas de *un* cuerpo, muestran que $O(t)$ decae exponencialmente (para tiempos largos) con un tiempo característico que sólo depende del exponente de Lyapunov del sistema.

dinámica de A rápidamente establece que $\langle j_2(t) | j_1(t) \rangle_A \rightarrow 0$. De este modo, la matriz densidad reducida $\rho_S = \text{Tr}_A (\rho_{fj} \otimes \rho_f)$ se vuelve diagonal

$$\begin{aligned} \rho_S &= \text{Tr}_A (\rho_{fj} \otimes \rho_f) \\ &= |a(t)|^2 |j^a_1\rangle \langle j^a_1| + |b(t)|^2 |j^a_2\rangle \langle j^a_2| \end{aligned} \quad (7.6)$$

y por lo tanto los efectos de interferencia desaparecen. Claramente, ρ_S representa un estado mixto y por lo tanto la decoherencia provee de un mecanismo para pasar de un estado coherente $\rho_S(0) = |j^a\rangle \langle j^a|$ a uno incoherente $\rho_S(t > \tau_A) = |a(t)|^2 |j^a_1\rangle \langle j^a_1| + |b(t)|^2 |j^a_2\rangle \langle j^a_2|$, donde τ_A es el tiempo de decoherencia. Un aspecto interesante de la decoherencia es que el mismo proceso determina cual es la base de S [Zur82] en la que el sistema *colapsa*. Por ello tiene sentido físico que la matriz densidad sea diagonal en dicha base. Numerosos trabajos [Zur81, Zur82, JZ85, Zur91] han señalado la relevancia de la decoherencia en la descripción de la transición cuántica-clásica.

Dado que la decoherencia da lugar a la pérdida de los efectos de interferencia, ésta es particularmente importante en las áreas donde las interferencias cuánticas juegan un rol fundamental. Algunos ejemplos son el transporte de carga en sistemas mesoscópicos [ALW92], la computación cuántica [Pre99], la holografía cuántica [WAB99], etc. Recientemente se han desarrollado diversos métodos experimentales con el fin de observar la dinámica de la decoherencia [Har98].

2.2 ¿Cómo afecta la decoherencia al EP?

Ahora bien, ¿puede afectar la presencia de procesos decoherentes al EP? La respuesta es claramente afirmativa puesto que el EP es un fenómeno intrínsecamente coherente. Para entender el efecto de la decoherencia, analicemos nuevamente el experimento del EP. Inicialmente, la matriz densidad del sistema es diagonal en la base del observable ‘polarización local’. Cuando el sistema evoluciona hacia *adelante* la dinámica dipolar establece rápidamente correlaciones (coherencias) entre los espines del sistema. La existencia de estas correlaciones da lugar a la aparición de elementos no diagonales en la matriz densidad. Al mismo tiempo, los elementos diagonales evolucionan de manera que generan el decaimiento de la polarización local. Por supuesto, la evolución de los términos diagonales y la de los no-diagonales está acoplada. Cuando se revierte la dinámica mediante el cambio de signo del Hamiltoniano, las correlaciones que se hayan establecido hasta ese momento son ‘desenredadas’ para reconstruir el estado inicial. Esta reconstrucción depende fuertemente de que los términos no diagonales conserven sus fase y amplitud. Sin embargo, la presencia de procesos decoherentes genera su rápido decaimiento y por lo tanto impide la completa refocalización de la polarización. Esto causa la atenuación de los EP. En ese caso, podemos interpretar a la atenuación como una medida directa de la decoherencia. Es importante tener en cuenta que este hecho es independiente de la ecuación particular que describe la evolución del sistema. No obstante, la relación precisa entre la amplitud del EP M_{EP} y las magnitudes comúnmente utilizadas para cuantificar la decoherencia dependerá en general de la ecuación de movimiento. En el caso particular en que la dinámica del sistema pueda ser descrita mediante una ecuación de la forma

$$\frac{d\rho}{dt} = -i [\mathcal{H}; \rho] + \mathcal{V}[\rho] \quad (7.7)$$

donde \mathcal{V} es el operador que describe el acoplamiento del sistema con el ambiente, podemos encontrar una

expresión para M_{EP} . Un razonamiento similar al utilizado para obtener la ecuación (7.3) muestra que

$$M_{EP}(2t_R) = 2^N \text{Tr} \rho^2 | \rho |^{-1} \quad (7.8)$$

donde hemos considerado que tanto la evolución como la refocalización están descritos por (7.7) (a menos del cambio $H \rightarrow | \rho |^{-1} H$). Vemos entonces que la amplitud de los EP está directamente relacionada con la $\text{Tr} \rho^2$, una magnitud que ha sido ampliamente utilizada para caracterizar la decoherencia [ZHP93, PB97]. El factor 2^N y el término $| \rho |^{-1}$ reflejan el hecho que el estado inicial del sistema no es puro y que lo que estamos observando es una polarización y no una probabilidad. Si la magnitud que nos interesara fuera $\langle \rho | \rho |$, el valor de expectación del proyector $P = \sum_j | \rho_j \rangle \langle \rho_j |$, entonces tendríamos que $\langle \rho | \rho | = \text{Tr} \rho^2$. En situaciones más generales, cabe esperar que M_{EP} mantenga el mismo significado físico, aunque la relación con $\text{Tr} \rho^2$ no sea directa.

En virtud de la conexión entre M_{EP} y el proceso de decoherencia, es posible concluir que el estudio de la atenuación de los EP en compuestos modelo puede brindar información sobre la decoherencia en sistemas interactuantes. Los resultados así obtenidos pueden ser particularmente importantes en el área del transporte cuántico, donde recientes mediciones [MJW97, MW97] muestran que el tiempo de decoherencia de las excitaciones electrónicas en alambres cuánticos permanece constante cuando $T \rightarrow 0$ (i.e. cuando el acoplamiento con el ambiente va a cero). Este es un tema que ha suscitado arduos debates entre los especialistas del área [AAG99, GZ99].

2.3 La inestabilidad del demonio de Loschmidt, $S_L = - \ln M_{EP}$

Como hemos visto en las secciones anteriores, la atenuación de los EP es el resultado de la inestabilidad con la que se invierte la dinámica. Esta inestabilidad se debe a la imposibilidad de controlar los parámetros dinámicos internos del sistema con precisión infinita. Esto ocurre ya sea por la presencia de interacciones que no pueden ser controladas o bien como efecto de un ambiente a cuyas variables no se tiene acceso. Como una medida de esta inestabilidad hemos definido la cantidad $S_L = - \ln M_{EP}$. Claramente S_L aumenta con el tiempo t_R transcurrido hasta que la dinámica es invertida.

En el caso en que la inestabilidad proviene de la existencia de perturbaciones unitarias, como por ejemplo la presencia de interacciones residuales en el Hamiltoniano, entonces M_{EP} tiene el significado de la expresión (7.3) y por lo tanto S_L mide la inestabilidad del sistema caótico frente a pequeñas perturbaciones. En este sentido, para una perturbación S desconocida, S_L mide la rapidez con la que se pierde predictibilidad sobre la evolución del sistema. El aspecto clave que sugieren nuestros experimentos, y que es parte de nuestra hipótesis, es que la tasa de crecimiento de S_L está controlada por la propia dinámica del sistema. Si S es una perturbación unitaria que sólo se conoce en un sentido estadístico (debido a la imposibilidad de controlar perfectamente al sistema), entonces es necesario hacer un promedio en *ensamble* y reemplazar $\rho_{H+S} \rightarrow \int \rho^{(\otimes)} \rho_{H+S} d\rho^{(\otimes)}$, donde \otimes es un parámetro de control de la perturbación S y $\rho^{(\otimes)}$ es su distribución de probabilidad. En ese caso, la inestabilidad de la dinámica da lugar a que esta promediación rápidamente destruya las interferencias al ritmo (determinado por H) al que crece S_L . En este sentido, es posible otorgarle a S_L el sentido de una

entropía. Esto queda claro si calculamos la $\text{Tr} \rho^2$,

$$\begin{aligned} \text{Tr} \rho^2 &= \text{Tr} \left[\sum_{\alpha} p(\alpha) \rho_{\alpha} + \sum_{\alpha > \beta} 2 p(\alpha) p(\beta) \rho_{\alpha} \rho_{\beta} \right] \\ &= \sum_{\alpha} p(\alpha)^2 \text{Tr} \rho_{\alpha}^2 + 2 \sum_{\alpha > \beta} p(\alpha) p(\beta) \text{Tr} \rho_{\alpha} \rho_{\beta} \end{aligned} \quad (7.9)$$

donde el segundo término es esencialmente el solapamiento correspondiente a M_{EP} . Si asumimos que $\text{Tr} \rho_{\alpha} \rho_{\beta} \approx \text{Tr} \rho_{\alpha}^2$ donde S es la perturbación típica, entonces

$$\text{Tr} \rho^2 \approx \text{Tr} \rho_{\alpha}^2 + \sum_{\alpha} p(\alpha)^2 \text{Tr} \rho_{\alpha}^2 = \text{Tr} \rho_{\alpha}^2 (1 + \sum_{\alpha} p(\alpha)^2) \quad (7.10)$$

para el caso $\sum_{\alpha} p(\alpha) = 1$ (por ejemplo, $p(\alpha) = 1/N$ con $N \gg 1$).

La presencia de procesos decoherentes (no unitarios) también da lugar a la manifestación de la inestabilidad intrínseca del sistema. En este caso, y en base a los argumentos que hemos discutido en la sección anterior ($M_{EP} \approx \text{Tr} \rho^2$), es claro que podemos darle a S_L sentido entrópico [Weh78]. El punto a destacar entonces, es que cualquiera sea el origen de la perturbación, el crecimiento de S_L es una manifestación de la inestabilidad intrínseca del sistema caótico.

Es interesante aclarar el siguiente punto. Dado que en la determinación del valor de M_{EP} sólo intervienen los elementos diagonales de la matriz densidad (autocorrelaciones), uno podría objetar el hecho de darle un significado de entropía a S_L . En una situación general esto sería correcto puesto que no estaríamos teniendo en cuenta la *información* contenida en los términos no diagonales (correlaciones). Sin embargo, M_{EP} está evaluado *en el momento del EP*. Esto hecho es lo que marca la diferencia, ya que al invertir la evolución hemos trasladado la información contenida en las correlaciones a las autocorrelaciones y con ello hemos posibilitado que los elementos diagonales tengan la información de la decoherencia.

Si se acepta nuestro argumento que S_L , magnitud natural que mide irreversibilidad y decoherencia, tiene una relación unívoca con la entropía del sistema, entonces el experimento del EP cobra una mayor relevancia aún. En ese caso, nuestros resultados experimentales pueden analizarse en el contexto de la *decoherencia en los sistemas caóticos*. Estudios recientes [ZP94, ZP95, Pat] muestran que dichos sistemas (de un cuerpo), la entropía de los sistemas caóticos crece linealmente en el tiempo. La tasa de crecimiento está dada por el exponente de Lyapunov del sistema. Esto establece que la tasa de aumento de entropía esta determinada por una escala de tiempo del sistema a pesar que su crecimiento se debe al acoplamiento con el ambiente (decoherencia). Esto es una consecuencia directa del carácter caótico de la dinámica. En base a la conexión entre entropía e irreversibilidad, sugerida por nuestros experimentos y análisis teórico, se induce que si se realizara un experimento como el del EP en estos sistemas, se encontraría que M_{EP} decae exponencialmente con un tiempo característico dado por el exponente de Lyapunov del sistema. Si bien estos resultados no pueden ser extrapolados a nuestra situación experimental⁷⁶, ellos dan un marco de referencia a la interpretación que hemos hecho de nuestros resultados experimentales.

No obstante, los resultados que hemos obtenido muestran que $S_L \propto t^2$ en lugar del comportamiento $S_L \propto t$ que podría esperarse a partir de la teoría de un cuerpo⁷⁷. Esto sugiere que el carácter de muchos cuerpos de la

⁷⁶Los resultados mencionados se obtienen en un régimen semiclásico y en sistemas cuyo espacio de las fases es continuo.

⁷⁷Es importante aclarar que los resultados teóricos se refieren al crecimiento de la entropía S . Aquí estamos haciendo uso de nuestro

dinámica está jugando un papel fundamental y por lo tanto, crea la necesidad de desarrollar una teoría completa sobre la decoherencia e irreversibilidad en sistemas interactuantes. Por otra parte, y como parte de nuestra hipótesis, le hemos atribuído a la inestabilidad de la dinámica un rol fundamental tanto en la interpretación de nuestros resultados como en la discusión teórica que hemos presentados. En este sentido, es importante desarrollar una teoría del caos cuántico en sistemas interactuantes.

3. Comentarios finales

En este capítulo hemos discutido la relación entre la amplitud de los EP y las magnitudes relevantes para la caracterización del caso cuántico y la decoherencia. El punto clave en ambos casos es que debido a que la dinámica del sistema es caótica cualquier perturbación permite poner de mani esto su inestabilidad intrínseca. En este sentido, si bien la irreversibilidad está originada en la presencia de las perturbaciones, la efectividad de la misma depende de la dinámica del propio sistema.

La relación que hemos establecido entre magnitudes teóricas y experimentales abre una gran campo de investigación futura. Desde el punto de vista teórico, es necesario desarrollar la teoría para describir tanto el decaimiento de $O(t)$ como el crecimiento de S_L en sistemas *interactuantes*. Esto representa un gran desafío debido a la complejidad del problema. Desde el punto de vista experimental, es necesaria la realización de nuevos experimentos en sistemas modelo que permitan continuar la caracterización de la atenuación de los EP. Estos sistemas deben presentar una aislación progresiva de las moléculas de interés, de manera de analizar lo que ocurre a medida que se reduce el número de espines del sistema. La gran relevancia física de los EP genera también el interés por desarrollar técnicas experimentales que permitan estudiar magnitudes como M_{EP} en diferentes sistemas físicos.

4. Resultados originales

- ² *Conexión entre los experimentos del EP y la teoría del caos cuántico y la decoherencia en sistemas interactuantes.* Se estableció una conexión entre la atenuación de los EP y la sensibilidad de la dinámica caótica a la presencia de pequeñas perturbaciones. Esto otorga un gran potencial al EP como una herramienta experimental para el estudio del caos cuántico. También se señaló que en presencia de procesos decoherentes M_{EP} es una medida directa de la decoherencia. Asimismo se destacó el significado entrópico de $j \ln M_{EP}$.

Capítulo 8

Conclusiones

En esta tesis se han presentado diferentes experimentos *diseñados* para estudiar la evolución temporal de la polarización local (PL) en sistemas con interacción dipolar. En la primera parte de la tesis, el objetivo fue caracterizar la dinámica de la PL hacia adelante en el tiempo. Con ello aprendimos sobre la existencia de diversos fenómenos de interferencia cuántica (capítulos 3 y 4). En la segunda parte de la tesis, el objetivo fue estudiar la reversibilidad de la dinámica de la PL. Para ello se analizó el decaimiento de los ecos de polarización en diferentes sistemas (capítulo 5) y se analizó el rol de la dinámica dipolar en dicha atenuación (capítulo 6). Finalmente, se señaló la conexión entre los ecos de polarización y la teoría del caos cuántico y la decoherencia en sistemas interactuantes (capítulo 7). Esto nos ha permitido llegar a las siguientes conclusiones.

Dinámica de la polarización local.

En términos generales, la dinámica de espines inducida por la interacción dipolar es su cientemente compleja como para no mostrar efectos claros de interferencias. No obstante, en sistemas en los cuales la interacción dipolar intramolecular domina sobre la intermolecular **es posible observar efectos de interferencia cuántica en la dinámica de las excitaciones de espín**. Esto fue observado (por primera vez) en dos compuestos diferentes: ferroceno, $(C_5H_5)_2Fe$ y cimantreno, $(C_5H_5)Mn(CO)_3$. El origen de estas interferencias es el carácter ‘acotado’ que tiene el sistema para tiempos intermedios (debido precisamente a la diferencia entre las interacciones intra e intermoleculares). Esto causa que las excitaciones se ‘re ejen’ en el contorno del sistema, vuelvan al sitio inicial y den lugar a la aparición de un **eco mesoscópico** en la PL. En el caso de los compuestos que hemos estudiado el eco corresponde a la propagación de la excitación de espín alrededor del anillo (C_5H_5). En este sentido, la topología simple de la molécula favorece la manifestación del fenómeno. Sin embargo, la presencia de la interacción intermolecular causa que estos ecos se atenúan considerablemente respecto de lo que podría esperarse para una molécula aislada. Por lo tanto, es de esperar que los ecos se mani esten con mayor intensidad en sistemas donde las moléculas se encuentren aisladas de sus vecinas. Este podría ser el caso de los cristales líquidos, donde la interacción dipolar intermolecular se promedia a cero debido al movimiento traslacional de las moléculas mientras que las interacciones intramoleculares pueden sobrevivir si el cristal se encuentra en una fase que tiene orden orientacional. Por el contrario, en sistemas donde la red de interacción dipolar sea compleja es de esperar que no se observen efectos de interferencia.

El carácter interactuante de la interacción dipolar es un factor determinante para la manifestación de los efectos de interferencia. Es por ello que señalamos que los ecos mesoscópicos debían manifestarse con mucha mayor claridad en los sistemas con interacción XY. Posteriormente, esto fue veri cado experimentalmente [MBSH⁺97] en un sistema líquido. Allí se sugirió que los ecos podría utilizarse para transferir la polarización de un sitio a otro rápidamente y en forma selectiva. Esto se haría utilizando la propagación de la excitación de espín.

En sistemas de baja dimensionalidad (cadenas, anillos) debe tenerse cuidado al momento de suponer compor-

tamientos termodinámicos del sistema. Así, por ejemplo, hemos mostrado que **la dinámica dipolar** en anillo C_5H_5 o en una molécula de ferroceno **no es ergódica**. Asumir lo contrario lleva a una interpretación incorrecta de los resultados experimentales. Este hecho, junto con el problema de normalización de los datos experimentales que discutimos en el capítulo 3, nos permitió descartar la idea de ZME sobre una equidistribución de la polarización entre los protones de uno de los anillos de la molécula de ferroceno. Este mismo razonamiento nos conduce a que el número de espines involucrados en la dinámica no se limita a una única molécula.

Efectos de la no-idealidad del ^{13}C como sonda local.

La no-idealidad del ^{13}C no sólo da lugar a la aparición de efectos de interferencia, los cuales comentaremos más adelante, sino que es fundamental a la hora de interpretar los resultados correctamente. Como se explico en el capítulo 3, la razón de esta imperfección es que los protones tienen cierta dinámica durante las CP. Teniendo en cuenta este efecto, pudimos explicar el decaimiento lineal de la PL que observaron ZME a tiempos cortos. Por otra parte, esto mostró que la normalización de los datos utilizada por ZME no era correcta. En base a esto se concluyó que **la mejor forma de observar la evolución de la PL es hacerlo mientras la dinámica ocurre en el sistema laboratorio**. De este modo la primer parte de la evolución compensa la dinámica que ocurre durante las CP. Esto no sólo permite observar el decaimiento de la PL a tiempos cortos (el cual es cuadrático) sino disponer de un punto experimental para la normalización correcta de los datos experimentales.

Interferencias entre caminos de polarización.

Uno de los principales efectos de la no-idealidad del ^{13}C es que la transferencia de polarización es *intrínsecamente* incompleta. Esto da lugar a la aparición de dos caminos posibles para la polarización. Dado que estos caminos adquieren fases diferentes (ver capítulo 4), éstos inter eren cuando se juntan nuevamente. **La descripción de este fenómeno nos permitió explicar la presencia de oscilaciones superpuestas a los máximos del eco de polarización**. Esto pone una vez en evidencia que el proceso de transferencia de polarización es un fenómeno intrínsecamente cuántico. Esto también nos permite apreciar la importancia de considerar que la transferencia de polarización involucra amplitudes de probabilidad y no probabilidades como suele sugerir la imagen vectorial clásica. Es interesante remarcar la analogía entre este fenómeno y el experimento de doble rendija o el efecto Bohm-Aharonov. A diferencia de esos casos, aquí interferencias son de carácter *temporal*. Un aspecto práctico interesante de este fenómeno es el hecho que la amplitud de estas oscilaciones puede ser utilizada para evaluar el grado de transferencia de polarización entre el ^{13}C y el sistema de 1H . Cuando se desea estudiar la atenuación de los EP, estas interferencias constituyen un efecto no deseado que es necesario eliminar. Demostramos experimentalmente que **dichas oscilaciones pueden ser canceladas** si se invierte la fase del campo de *spin-lock* en la mitad de cada período de evolución. .

Atenuación de los ecos de polarización.

Se realizó el primer estudio exhaustivo de la atenuación de los EP. La aplicación de la secuencia de ZME a distintas muestras policristalinas permitió observar **dos tipos de leyes para el decaimiento de los EP**. En los sistemas donde existe una **fuerza de relajación local** encontramos una **ley exponencial**. Este es el caso del cimantreno, donde el origen de la fuerza de relajación puede deberse a la naturaleza cuadrupolar del núcleo de Mn. Por el contrario, en los sistemas donde la **interacción dipolar es dominante** encontramos una **ley Gaussiana**. Este es el caso del ferroceno y del cobaltoceno. Aquí, la escala de tiempo de la atenuación es del mismo orden de magnitud que la escala de tiempo de la dinámica dipolar. Esto es particularmente llamativo en el caso del ferroceno donde no existe ningún mecanismo de relajación evidente que pueda justificar tal atenuación. Esto nos llevó a evaluar numéricamente el efecto de los términos no invertidos por la secuencia de ZME. Sin embargo éstos no son capaces de explicar el decaimiento observado cuando se considera la dinámica

restringida a un anillo C_5H_5 .

El rol de la dinámica dipolar en la atenuación de los EP

En función de los resultados obtenidos, concluimos que la dinámica compleja que tiene lugar en el sistema real juega un rol importante en la determinación del decaimiento Gaussiano. En vista de ello, formulamos la **hipótesis de que la dinámica dipolar es inestable** frente a la presencia de pequeñas perturbaciones. Para poder verificar esta hipótesis experimentalmente **diseñamos la secuencia REPE**, la cual permite controlar la escala de tiempo de la dinámica dipolar manteniendo fijos al resto de los parámetros dinámicos del sistema. Con la ayuda de esta secuencia mostramos que **el tiempo característico (λ_A) de la atenuación Gaussiana está controlado por la dinámica dipolar**. En el caso del ferroceno esta dependencia se manifiesta en la relación lineal de λ_A con el parámetro de control de la dinámica (n). En el caso del cobaltoceno, cuando la dinámica dipolar es suficientemente reducida (incrementando n), es posible poner de manifiesto la existencia de un mecanismo subyacente de relajación. En este caso el origen de la relajación local es el carácter paramagnético del Co(II). Esta habilidad de la secuencia REPE para desenmascarar la presencia de procesos de relajación local abre la posibilidad de utilizarla como una herramienta experimental para detección de los mismos. En este sentido, una manera de medir la sensibilidad de esta secuencia sería la realización de experimentos en los cuales sistemas dominados por la interacción dipolar son dopados progresivamente con centros locales de relajación. En el régimen donde la atenuación está controlada por el proceso de relajación local, la ley de decaimiento es exponencial y posteriores reducciones de la dinámica no tienen ningún efecto. Estos resultados son consistentes con nuestra hipótesis. Asimismo, los resultados numéricos obtenidos para sistemas modelo son una indicación de la existencia de un fenómeno de inestabilidad emergente.

La presencia de interacciones residuales no seculares es una de las fuentes posibles de atenuación de los EP. Por ese motivo, analizamos dicha atenuación para distintos valores de β_1 , la cual controla la magnitud relativa de los términos no-seculares. Los resultados obtenidos mostraron que **el tiempo característico de la atenuación es poco sensible a la variación β_1** . Aunque los resultados obtenidos no permiten obtener una respuesta definitiva, éstos son consistentes con nuestra hipótesis de la inestabilidad de la dinámica de muchos cuerpos y estarían indicando que **λ_A está determinado por la dinámica dipolar**.

Caos cuántico y decoherencia:

En vista del profundo significado físico del EP, es claro que éste debería estar directamente relacionado con las magnitudes físicas relevantes en la descripción de los comportamientos irreversibles. En la búsqueda por establecer dicha conexión, encontramos que el decaimiento de **la amplitud del EP, M_{EP} , es una medida directa de la sensibilidad de la dinámica de muchos cuerpos a pequeñas perturbaciones**. Esto se debe a que M_{EP} puede expresarse en términos del solapamiento entre dos estados evolucionados a partir del mismo estado inicial con dos Hamiltonianos ligeramente diferentes. Esto permite establecer una conexión con la teoría del caos cuántico. Es claro entonces que una fuerte atenuación de los EP indica que el sistema de muchos cuerpos es muy inestable ante la presencia de pequeñas perturbaciones. Sin embargo, el decaimiento de M_{EP} sigue una ley Gaussiana en lugar de la ley exponencial que podría esperarse a partir de los resultados numéricos obtenidos para sistemas de un cuerpo. Esto genera la necesidad de desarrollar la teoría del caos cuántico en sistemas interactuantes. Nuestra hipótesis es que este comportamiento es una consecuencia de la *progresiva disponibilidad* de un enorme espacio de Hilbert para el decaimiento del estado perturbado.

En términos generales, la atenuación de los EP es el resultado de la ineficiencia con la que se invierte la dinámica. Esta ineficiencia se debe a la imposibilidad de controlar los parámetros dinámicos internos del sistema con precisión infinita. Esto ocurre ya sea por la presencia de interacciones que no pueden ser controladas

o bien como efecto de un ambiente a cuyas variables no se tiene acceso. Como una medida de esta incertidumbre la cantidad $S_L = -j \ln M_{EP}$, la cual claramente aumenta con el tiempo t_R transcurrido hasta que la dinámica es invertida. El aspecto clave que *sugieren* nuestros experimentos, y que es parte de nuestra hipótesis, es que **la tasa de crecimiento de S_L está controlada por la propia dinámica del sistema**. El punto a destacar entonces, es que cualquiera sea el origen de la perturbación, **el crecimiento de S_L es una manifestación de la inestabilidad intrínseca del sistema de muchos cuerpos**.

Por otra parte, **hemos argumentado que S_L** , magnitud natural que mide irreversibilidad y decoherencia, **tiene una relación unívoca con la entropía del sistema**. En este sentido el experimento del EP cobra una mayor relevancia aún. Los resultados que hemos obtenido muestran que $S_L \propto t^2$ en lugar del comportamiento $S_L \propto t$ que podría esperarse a partir de los resultados teóricos obtenidos en sistemas de *un* cuerpo para el comportamiento de la entropía. Esto sugiere que el carácter de muchos cuerpos de la dinámica está jugando un papel fundamental y por lo tanto, crea la necesidad de desarrollar una teoría completa sobre la decoherencia e irreversibilidad en sistemas interactuantes

Nuestra conclusión es que la compleja estructura dinámica que presentan los sistemas de muchos cuerpos tiene una inestabilidad intrínseca muy fuerte hacia la irreversibilidad. En este sentido, si bien la irreversibilidad está originada en la presencia de las perturbaciones, la efectividad de la misma depende de la dinámica del propio sistema. Si bien nuestros experimentos no ofrecen una respuesta definitiva sobre cual es el origen de la irreversibilidad, éstos constituyen un paso más hacia adelante.

Apéndice A

Programas de cálculo

En este apéndice se detallan los programas FORTRAN utilizados para evaluar la solución de la ecuación de Schrödinger en sistemas de espines

1. Cálculo del Hamiltoniano

Este programa calcula los elementos de matriz de un Hamiltoniano de espines de la forma

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{j>i} J_{ij} \left(a S_i^x S_j^x + b S_i^y S_j^y + c S_i^z S_j^z \right) + \sum_i \left(\lambda S_i^z \right. \\
 & \left. + 2 d_i S_i^x S_N^x + 2 e_i S_i^z S_N^x + w S_N^x + p d_i^2 S_i^z \right) \quad (A.1)
 \end{aligned}$$

donde J_{ij} , a , b , c , λ , d_i , e_i , w , p son parámetros (reales) que son requeridos al inicio del programa. La salida del programa es un vector que contiene los elementos de matriz del Hamiltoniano H (la parte triangular superior). Se utiliza la base de estados del operador S^z (eje de cuantificación), que se identifica mediante la representación binaria de los números enteros (ej. 6, 000110, j#####i)

1.1 Hamiltoniano.for

2. Diagonalización

Se utiliza una rutina standard del *Numerical Recipes*, TRED2.FOR. La salida del programa es un vector con los autovalores y una matriz con los autovectores en cada columna.

2.1 Diagonaliza.for

3. Cálculo de la dinámica

Este programa utiliza la salida de diagonaliza.for para calcular

$$M_I(t_1) = 2 \sum_{f,i} \frac{1}{N_i} P_{fi}(t_1) \quad (A.2)$$

donde $P_{fi}(t_1) = \langle f | \exp[-iHt_1] | i \rangle$ y los estados $|f\rangle$ son los que tienen al espín 1 polarizado. El programa se encuentra optimizado haciendo uso del carácter Real del H.

3.1 Dinamica.for

4. Cálculo de la dinámica durante la secuencia de ZME.

Este programa permite calcular la dinámica durante la secuencia de ZME. Esencialmente calcula la expresión (4.18) pero sin aproximaciones para la dinámica durante las CP y con cualquier Hamiltoniano durante los períodos t_1 y t_2 . Debe tenerse en cuenta que el programa toma al eje \mathbf{b} como eje de cuantificación. De este modo la expresión (4.18) no puede tomarse literalmente, sino que debe hacerse una rotación previa. Por otra parte, es necesario diagonalizar previamente a los Hamiltonianos H_1 , H_2 , H_{CP} y al operador S_N^z (que luego de la rotación es S_N^x).

4.1 EvolucionZME.for

5. Cálculo de $M_{EP}(t_R)$

Este programa es una simplificación del programa anterior. Éste permite calcular

$$M_{EP}(t_R) = 2 \text{Tr} \left[I_1^y U_{H_2}^y \frac{1}{2} U_{H_1}^y U_{H_2}^y \right] \quad (\text{A.3})$$

donde $H_2 = i \frac{\hbar}{2} H_1 + S$. Los Hamiltonianos H_1 y H_2 deben ser diagonalizados previamente.

5.1 Atenuacion.for

Apéndice B

Programas de pulsos

A continuación se detallan los programas de pulsos utilizados en un Bruker MSL300 equipado con una computadora Aspect 3000.

1. Nomenclatura

Variable	Significado usual
D0	tiempo entre adquisiciones
D3	tiempo 'muerto'
D4	variable de valor τ_1
D5	variable de valor τ_C
D6	variable de valor τ_d
D7	tiempo de desacople durante la adquisición
D8	variable de valor τ_d
D11	variable de valor τ (pulso de $\frac{1}{4} = 2$)
D15	variable de valor τ_S
DEL1	variable interna
DEL2	variable interna
DEL12	variable interna
DEL14	variable interna
VC1	variable interna
C1	parámetro n de la secuencia REPE
VD	tiempo variable (τ_2 o τ_R)

2. La secuencia de ZME

2.1 Hamrever.pc

Esta secuencia permite medir la formación del eco de polarización en función de τ_2 (VD) para un valor τ_1 de τ_1 (D4). Ver figura 2.8.

HAMREVER.PC
 DIGITALIZADOR INTERNO
 SEE PHYS. REV. LETTER VOL 69, 92, 2149
 RING DOWN DELAY EXTERNALLY CONTROLLED

PROT XT

```

START,
D11
D11      [F2 @PLS1 RGATE]          PROTON 90 DEGREE
D5       [F2 +X F1 @PLS3 RGATE]    CONTACT PULSE #1
D15      [F1 @PLS3 RGATE]          CARBON LOCK
D6       [F2 @PLS2 F1 @PLS3 RGATE] CONTACT PULSE #2
D4       [F2 @PLS2 RGATE]          PROTON EVOLUTION
D11      [F2 @PLS5 RGATE]          PROTON 90 DEGREE
VD       [F1 @PLS3 RGATE]          PROTON INVOLUTION
D11      [F2 @PLS6 RGATE]          PROTON 90 DEGREE
D8       [F2 @PLS2 F1 @PLS4 RGATE] CONTACT PULSE #3
D3       [F2 @PLS2 STA RGATE]      DEAD TIME DELAY
D7       [F2 @PLS2]                USE NT FOR ACQUISITION
D0                          RECYCLE DELAY

```

```

++PLS1
++PLS2
++PLS3
++PLS4
++PLS5
++PLS6
GOTO START

```

```

BEGIN LISTS
PLS1, +Y -Y
PLS2, -Y +Y
PLS3, +X +X -X -X +Y +Y -Y -Y
PLS5, +X -X
PLS6, -X +X
PLS4, +Y +Y -Y -Y -X -X +X +X
RLS, +Y -Y -Y +Y -X +X +X -X
END LISTS

```

```

RECEIVER MODE : RPN
TRIGGER MODE : NT
DECOUPLER MODE: DO
NS=8*N

```

3. La secuencia REPE

3.1 Hamseq.pc

Esta secuencia permite controlar la escala de tiempo de la dinámica dipolar. Aquí C1 denota al parámetro n de la secuencia REPE y VD al tiempo t_R . Ver figura 6.4. Aquí se observa directamente la señal correspondiente al máximo del eco de polarización.

```

HAMSEQ.PC
DIGITALIZADOR INTERNO
SEE MOL. PHYS. VOL 95(6), 1229 (1998)
RING DOWN DELAY EXTERNALLY CONTROLLED
DEFINIR VD=TAU1

```

```

PROT XT

```



```

DEL1=VD/C1
DEL2=VD/C1/2
DEL12=VD/C1*2+D6/4
DEL14=D6/4
VC1=C1-1

                                ARITMETICA NO TRADICIONAL78

START,
D11
D9          [F2 @PLS1 RGATE]          PROTON 90 DEGREE
D5          [F2 +X F1 @PLS3 RGATE]    CONTACT PULSE #1
D15         [F1 @PLS3 RGATE]          CARBON LOCK
D6          [F2 @PLS2 F1 @PLS3 RGATE] CONTACT PULSE #2
D11         [F2 @PLS5 RGATE]
DEL14       [F1 @PLS3 RGATE]
D11         [F2 @PLS7 RGATE]          PROTON INVOLUTION
LOOP VC1 TIMES
DEL1        [F2 @PLS2 RGATE]          PROTON LOCK
D11         [F2 @PLS5 RGATE]          PROTON 90 DEGREE
DEL2        [F1 @PLS3 RGATE]          PROTON INVOLUTION
D11         [F2 @PLS7 RGATE]          PROTON 90 DEGREE
END LOOP
DEL1        [F2 @PLS2 RGATE]
D11         [F2 @PLS5 RGATE]
DEL12       [F1 @PLS3 RGATE]
D11         [F2 @PLS7 RGATE]
D8          [F2 @PLS2 F1 @PLS4 RGATE] CONTACT PULSE #3
D3          [F2 @PLS2 STA RGATE]      DEAD TIME DELAY
D7          [F2 @PLS2]                USE NT FOR ACQUISITION
D0
++PLS1
++PLS2
++PLS3
++PLS4
++PLS5
++PLS7
GOTO START

BEGIN LISTS
PLS1, +Y -Y
PLS2, -Y +Y
PLS3, +X +X -X -X +Y +Y -Y -Y
PLS5, +X -X
PLS7, -X +X
PLS4, +Y +Y -Y -Y -X -X +X +X
RLS, +Y -Y -Y +Y -X +X +X -X
END LISTS

RECEIVER MODE : RPN
TRIGGER MODE : NT
DECOUPLER MODE: DO
NS=8*N

```

⁷⁸ Las operaciones se aplican a TODO lo que esta a la izquierda.

3.2 Hamseq3.pc

Esta secuencia permite reducir el número total de pulsos de $\frac{1}{4}=2$ utilizados. El significado de los parámetros es el mismo que en la programa anterior.

HAMSEQ3.PC
 ESTE PROGRAMA USA MENOS PULSOS QUE HAMSEQ.PC
 DIGITALIZADOR INTERNO
 SEE MOL. PHYS. VOL 95(6), 1229 (1998)
 RING DOWN DELAY EXTERNALLY CONTROLLED

PROT XT
 DEL1=VD/C1
 DEL2=VD/C1*2
 DEL12=VD/C1*2+D6/4
 VC1=C1-2/2

ARITMETICA NO TRADICIONAL

START,
 D11
 D11 [F2 @PLS1 RGATE] PROTON 90 DEGREE
 D5 [F2 +X F1 @PLS3 RGATE] CONTACT PULSE #1
 D15 [F1 @PLS3 RGATE] CARBON LOCK
 D6 [F2 @PLS2 F1 @PLS3 RGATE] CONTACT PULSE #2
 D11 [F2 @PLS5 RGATE]
 DEL12 [F1 @PLS3 RGATE]
 D11 [F2 @PLS7 RGATE] LA DINAMICA DE CP+FORWARD
 DEL2 [F2 @PLS2 RGATE] PROTON (BACKWARD+FORWARD)
 LOOP VC1 TIMES
 D11 [F2 @PLS5 RGATE] PROTON 90 DEGREE
 DEL1 [F1 @PLS3 RGATE] PROTON (BACKWARD+FORWARD)
 D11 [F2 @PLS7 RGATE] PROTON 90 DEGREE
 DEL2 [F2 @PLS2 RGATE] PROTON (BACKWARD+FORWARD)
 END LOOP
 D11 [F2 @PLS5 RGATE]
 DEL12 [F1 @PLS3 RGATE]
 D11 [F2 @PLS7 RGATE]
 D8 [F2 @PLS2 F1 @PLS4 RGATE] CONTACT PULSE #3
 D3 [F2 @PLS2 STA RGATE] DEAD TIME DELAY
 D7 [F2 @PLS2] USE NT FOR ACQUISITION
 D0 RECYCLE DELAY
 ++PLS1
 ++PLS2
 ++PLS3
 ++PLS4
 ++PLS5
 ++PLS7
 GOTO START

BEGIN LISTS
 PLS1, +Y -Y
 PLS2, -Y +Y
 PLS3, +X +X -X -X +Y +Y -Y -Y
 PLS5, +X -X
 PLS7, -X +X
 PLS4, +Y +Y -Y -Y -X -X +X +X

```

RLS, +Y -Y -Y +Y -X +X +X -X
END LISTS

```

```

RECEIVER MODE : RPN
TRIGGER MODE : NT
DECOUPLER MODE: DO
NS=8*N

```

3.3 Hamseq1.pc

Para el caso de $n = 1$ el programa puede simplificarse de la siguiente manera.

```

HAMSEQ1.PC
DIGITALIZADOR INTERNO
RING DOWN DELAY EXTERNALLY CONTROLLED
DEFINIR VD=TAU1

PROT XT
DEL1=VD
DEL2=VD+D6/2
ARITMETICA NO TRADICIONAL

START,
D11
D11 [F2 @PLS1 RGATE] PROTON 90 DEGREE
D5 [F2 +X F1 @PLS3 RGATE] CONTACT PULSE #1
D15 [F1 @PLS3 RGATE] CARBON LOCK
D6 [F2 @PLS2 F1 @PLS3 RGATE] CONTACT PULSE #2
D11 [F2 @PLS5 RGATE]
DEL2 [F1 @PLS3 RGATE] PROTON EVOLUTION
D11 [F2 @PLS7 RGATE]
DEL1 [F2 @PLS2 RGATE] PROTON INVOLUTION
D8 [F2 @PLS2 F1 @PLS4 RGATE] CONTACT PULSE #3
D3 [F2 @PLS2 STA RGATE] DEAD TIME DELAY
D7 [F2 @PLS2] USE NT FOR ACQUISITION
D0 RECYCLE DELAY
++PLS1
++PLS2
++PLS3
++PLS4
++PLS5
++PLS6
++PLS7
GOTO START

BEGIN LISTS
PLS1, +Y -Y
PLS2, -Y +Y
PLS3, +X +X -X -X +Y +Y -Y -Y
PLS5, +X -X
PLS6, -X -X +X +X -Y -Y +Y +Y
PLS7, -X +X
PLS4, +Y +Y -Y -Y -X -X +X +X
RLS, +Y -Y -Y +Y -X +X +X -X
END LISTS

```

RECEIVER MODE : RPN
TRIGGER MODE : NT
DECOUPLER MODE: DO
NS=8*N

Bibliografía

- [AAG99] I. L. Aleiner, B. L. Altshuler, and M. E. Gershenson. *Phys. Rev. Lett.*, **82**:3190, (1999).
- [AAS81] B. L. Altshuler, A. G. Aronov, and B. Z. Spivak. *Pisma Zh. Teor. Fiz.*, **33**:101, (1981). [*Sov. Phys. JETP Lett.* **33**, 94 (1981)].
- [ABAS93] M. Y. Antipin, R. Boese, N. Auyart, and G. S. Schmidt. *Structural Chem.*, **4**:91, (1993).
- [Abr61] A. Abragan. *The Principles of Nuclear Magnetism*. Clarendon, Oxford, (1961).
- [AGKL97] B. L. Altshuler, Y. Gefen, A. Kamenev, and S. L. Levitov. *Phys. Rev. Lett.*, **78**:2803, (1997).
- [ALW92] B. L. Altshuler, P. A. Lee, and R. A. Webb, editors. *Mesoscopic Phenomena*. North Holland, Amsterdam, (1992).
- [BE83] L. Braunschweiler and R. R. Ernst. *J. Magn. Reson.*, **53**:521, (1983).
- [BE97] R. Brüschweiler and R. R. Ernst. *Chem. Phys. Lett.*, **264**:393, (1997).
- [BH84] R. G. Brewer and E. L. Hahn. *Scientific American*, **250**(6):50, (1984).
- [Blu81] K. Blum. *Density Matrix: Theory and Applications*. Plenum Press, New York, (1981).
- [BO67] A. Bellemans and J. Orban. *Phys. Lett.*, **24A**:620, (1967).
- [Bol96] L. Boltzmann. *Ann. Phys. (Leipzig)*, **57**:773, (1896). Traducido y reimpresso en S. G. Brush, *Kinetic Theory 2*, Pergamon, Elmsford (1966).
- [Bra92] D. Braga. *Chem. Rev.*, **92**:633, (1992).
- [BRR⁺] P. Bertani, J. Raya, P. Reinheimer, R. Gougeon, L. Delmotte, and J. Hirschinger. *en prensa*.
- [BSW93] L. Benet, T. H. Seligman, and H. A. Weidenmüller. *Phys. Rev. Lett.*, **71**:529, (1993).
- [CCSG87] G. Casati, B. V. Chirikov, D. L. Shepelyansky, and I. Guarneri. *Phys. Rep.*, **154**:87, (1987).
- [CFH97] D. G. Cory, A. F. Fahmy, and T. F. Havel. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **94**:1634, (1997).
- [CG81] H. B. Cruz and L. L. Goncalves. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **14**:2785, (1981).
- [CP54] H. Y. Carr and E. M. Purcell. *Phys. Rev.*, **94**:630, (1954).
- [DG90] T. Dittrich and R. Graham. *Ann. of Phys.*, **200**:363, (1990).
- [DiV95] D. P. DiVincenzo. *Science*, **270**:255, (1995).
- [EBW87] R. R. Ernst, G. Bodenhausen, and A. Wokaun. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*. Clarendon, Oxford, (1987).
- [EMTP98] M. Ernst, B. H. Meier, M. Tomaselli, and A. Pines. *Mol. Phys.*, **955**:849, (1998).
- [Ern92] R. R. Ernst. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**:805, (1992). *Charla Premio Nobel de Química 1992*.
- [FBE98] E. B. Fel'dman, R. Brüschweiler, and R. R. Ernst. *Chem. Phys. Lett.*, **294**:297, (1998).
- [FL98] E. B. Fel'dman and S. Lacelle. *J. Chem. Phys.*, **108**:4709, (1998).
- [FPSB81] P. J. Fitzpatrick, Y. Le Page, J. Sedman, and I. S. Butler. *Inorg. Chem.*, **20**:2852, (1981).
- [GC97] N. A. Gershenfeld and I. L. Chuang. *Science*, **275**:350, (1997).

- [GCZ97] S. A. Gardiner, J. I. Cirac, and P. Zoller. *Phys. Rev. Lett.*, **79**:4790, (1997).
- [GMGW98] T. Guhr, A. Müller-Groeling, and A. Weidenmüller. *Phys. Rep.*, **299**:189, (1998).
- [GZ99] D. S. Golubev and A. D. Zaikin. *Phys. Rev. Lett.*, **82**:3191, (1999).
- [Haa92] F. Haake. *Quantum Signatures of Chaos*. Springer-Verlag, (1992).
- [Hah50] E. L. Hahn. *Phys. Rev.*, **80**:580, (1950).
- [Har98] S. Haroche. *Physics Today*, **51**(7):36, (1998).
- [HH62] S. R. Hartmann and E. L. Hahn. *Phys. Rev.*, **128**:2042, (1962).
- [HH94] J. Hirschinger and M. Hervé. *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **3**:121, (1994).
- [HPMZ94] J. J. Halliwell, J. Pérez-Mercader, and W. H. Zurek, editors. *Physical Origins of Time Asymmetry*. Cambridge Univ. Press, Cambridge, (1994).
- [Izr90] F. M. Izrailev. *Phys. Rep.*, **196**:299, (1990).
- [JP] R. Jalabert and H. M. Pastawski. Comunicación privada.
- [JW28] P. Jordan and E. Wigner. *Z. Phys.*, **47**:631, (1928).
- [JZ85] E. Joo and H. D. Zeh. *Z. Phys. B*, **59**:223, (1985).
- [KIN86] A. Kubo, R. Ikeda, and D. Nakamura. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **82**:1543, (1986).
- [Lac91] S. Lacelle. *Adv. in Magn. and Opt. Res.*, **16**:173, (1991).
- [Leb93] J. L. Lebowitz. *Physics Today*, **46**(9):32, (1993).
- [Los76] J. Loschmidt. *Sitzungsber. Kais. Akad. Wiss. Wien Math. Naturwiss. Klasse*, **73**:128, (1876).
- [LSE86] M. H. Levitt, D. Suter, and R. R. Ernst. *J. Chem. Phys.*, **84**:4243, (1986).
- [LSM61] E. H. Lieb, T. Schultz, and D. C. Mattis. *Ann. Phys. (Paris)*, **16**:407, (1961).
- [LUP98] P. R. Levstein, G. Usaj, and H. M. Pastawski. *J. Chem. Phys.*, **108**:2718, (1998).
- [M86] G. Müller. *Phys. Rev. A*, **34**:3345, (1986).
- [MBSH⁺97] Z.L. Madi, B. Brutscher, T. Schulte-Herbrüggen, R. Brüschweiler, and R.R. Ernst. *Chem. Phys. Lett.*, **268**:300, (1997).
- [MG58] S. Meiboom and D. Gill. *Rev. Sci. Instrum.*, **29**:6881, (1958).
- [MJW97] P. Mohanty, E. M. Q. Jariwala, and R. A. Webb. *Phys. Rev. Lett.*, **77**:3366, (1997).
- [MKBE74] L. Muller, A. Kumar, T. Baumann, and R. R. Ernst. *Phys. Rev. Lett.*, **32**:1402, (1974).
- [MW97] P. Mohanty and R. A. Webb. *Phys. Rev. B*, **55**:R13452, (1997).
- [Nak93] K. Nakamura. *Quantum Chaos: a new paradigm of nonlinear dynamics*. Cambridge University Press, (1993).
- [PAEI94] V. N. Prigodin, B. L. Altshuler, K. B. Efetov, and S. Iida. *Phys. Rev. Lett.*, **72**:546, (1994).
- [Pas91] H. M. Pastawski. *Phys. Rev. B*, **44**:6329, (1991).
- [Pas92] H. M. Pastawski. *Phys. Rev. B*, **46**:4053, (1992).
- [Pat] A. K. Pattanayak. Comunicación privada.
- [PB97] A. K. Pattanyak and P. Brumer. *Phys. Rev. Lett.*, **79**:4131, (1997).
- [Per84] A. Peres. *Phys. Rev. A*, **30**:1610, (1984).
- [Per93] A. Peres. *Quantum Theory: Concepts and Methods*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht,

- (1993).
- [PLU95] H. M. Pastawski, P. R. Levstein, and G. Usaj. *Phys. Rev. Lett.*, **75**:4310, 1995.
- [Pre99] J. Preskill. *Physics Today*, June, (1999).
- [Pro] T. Prosen. *Ergodic properties of a generic non-integrable quantum many-body system in thermodynamic limit*. cond-mat/9808150.
- [Pro98] T. Prosen. *Phys. Rev. Lett.*, **80**:1808, (1998).
- [PTK⁺95] V. N. Prigodin, N. Taniguchi, A. Kudrolli, V. Kidambi, and S. Sridhar. *Phys. Rev. Lett.*, **75**:2392, (1995).
- [PU98] H. M. Pastawski and G. Usaj. *Phys. Rev. B*, **57**:5017, (1998).
- [PUIL98] H. M. Pastawski, G. Usaj, R. Iglesias, and P. R. Levstein. *Rev. Mex. Fis.*, **44S3**:1, (1998).
- [PUL96] H. M. Pastawski, G. Usaj, and P. R. Levstein. *Chem. Phys. Lett.*, **261**:329, (1996).
- [PUP] T. Prosen, G. Usaj, and H. M. Pastawski. *en preparación*.
- [Ran89] M. Rance. *Chem. Phys. Lett.*, **154**:242, (1989).
- [RK71] W. K. Rhim and H. Kessemeier. *Phys. Rev. B*, **3**:3655, (1971).
- [RPW70] W. K. Rhim, A. Pines, and J. S. Waugh. *Phys. Rev. Lett.*, **25**:218, (1970).
- [RPW71] W. K. Rhim, A. Pines, and J. S. Waugh. *Phys. Rev. B*, **3**:684, (1971).
- [SA93] A. Szafer and B. L. Altshuler. *Phys. Rev. Lett.*, **70**:587, (1993).
- [SC93] R. Schack and C. M. Caves. *Phys. Rev. Lett.*, **71**:525, (1993).
- [SD79] P. Seiler and J. D. Dunitz. *Acta Crystallog. B*, **35**:1068, (1979).
- [Skr89] V. A. Skrebnev. *J. Phys. Condens. Matter*, **2**:2038, (1989).
- [Sli92] C. P. Slichter. *Principles of Magnetic Resonance*. Springer-Verlag, (New York, 1992).
- [SLME93] S. A. Smith, T. O. Levante, B. H. Meier, and R. R. Ernst. *J. Magn. Reson. A*, **106**:75, (1993).
- [SZ99] V. A. Skrebnev and R. N. Zaripov. *Appl. Magn. Reson.*, **16**:1, (1999).
- [THSE96] M. Tomaselli, S. Hediger, D. Suter, and R. R. Ernst. *J. Chem. Phys.*, **105**:10672, (1996).
- [UILP97] G. Usaj, R. Iglesias, P. R. Levstein, and H. M. Pastawski. *Anales AFA'97, (en prensa, 1997)*.
- [UP95] G. Usaj and H. M. Pastawski. *Anales AFA'94*, **6**:155, (1995).
- [UPL] G. Usaj, H. M. Pastawski, and P. R. Levstein. *en preparación*.
- [UPL98] G. Usaj, H. M. Pastawski, and P. R. Levstein. *Mol. Phys.*, **95**(6):1229, (1998).
- [UPV] G. Usaj, H. M. Pastawski, and J. Vollmer. *en preparación*.
- [Usa95] G. Usaj. *Difusión de espines en sistemas mesoscópicos*. Tesis de licenciatura, Fa.M.A.F (UNC), 1995.
- [WAB99] T. C. Weinacht, J. Ahn, and P. H. Bucksbaum. *Nature*, **397**:233, (1999).
- [Wau98] J. S. Waugh. *Mol. Phys.*, **95**(5):731, (1998).
- [Weh78] A. Wehrl. *Rev. Mod. Phys.*, **50**:221, (1978).
- [WJM93] N. S. Wingreen, A. P. Jauho, and Y. Meir. *Phys. Rev. B*, **48**:8487, (1993).
- [WW92] S. Washburn and R. A. Webb. *Rep. Prog. Phys.*, **55**:1311, (1992).
- [ZC98] W. Zhang and D. G. Cory. *Phys. Rev. Lett.*, **80**:1324, (1998).

- [Zer96] E. Zermelo. *Ann. Physik*, **57**:485, (1896).
- [ZHP93] W. H. Zurek, S. Habib, and J. P. Paz. *Phys. Rev. Lett.*, **70**:1187, (1993).
- [ZME92] S. Zhang, B. H. Meier, and R. R. Ernst. *Phys. Rev. Lett.*, **69**:2149, (1992).
- [ZME93] S. Zhang, B. H. Meier, and R. R. Ernst. *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **1**:313, (1993).
- [ZP94] W. H. Zurek. and J. P. Paz. *Phys. Rev. Lett.*, **72**:2508, (1994).
- [ZP95] W. H. Zurek. and J. P. Paz. *Physica D*, **83**:300, (1995).
- [Zur81] W. H. Zurek. *Phys. Rev. D*, **24**:1516, (1981).
- [Zur82] W. H. Zurek. *Phys. Rev. D*, **26**:1862, (1982).
- [Zur91] W. H. Zurek. *Physics Today*, **44** (Oct.):36, (1991).