

Decoherencia en sistemas de espines interactuantes: un  
estudio a través de las coherencias de múltiples  
cuantos en RMN

por

Claudia Marina Sánchez

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

Doctor en Física  
de la

Universidad Nacional de Córdoba

Noviembre de 2011  
©FaMAF- UNC 2011

Directora: Dra. Patricia R. Levstein



---

# Resumen

En el presente trabajo se presenta un estudio de las correlaciones que se desarrollan dentro de un sistema de espines interactuantes mediante el análisis de las Coherencias de Múltiples Cuantos (MQC) y los Ecos de Loschmidt (LE) por Resonancia Magnética Nuclear.

Se diseñó una serie de experimentos 2-dimensionales de reversión temporal en diferentes sistemas de espines interactuantes: adamantano, el cual sólo tiene interacciones dipolares intermoleculares, 5CB, sólo presenta interacciones dipolares intra-moleculares y ferroceno, que tiene interacciones dipolares intra e intermoleculares. Se trabajó con la reversión de Hamiltonianos Promedio implementados por secuencias adecuadas de pulsos, en particular aquellos capaces de inducir transiciones de dos cuantos.

Del análisis de las distribuciones de coherencias a diferentes tiempos se extrae información del crecimiento de clusters en los distintos sistemas estudiados y cómo ese crecimiento produce pérdida de información atenuando la intensidad del Eco de Loschmidt. Una importante observación de este trabajo es que la pérdida de información en el LE no ocurre sobre todos los espines correlacionados en el sistema, sino sólo sobre aquellos cuyo cluster está cambiando, es decir, evolucionando en un nuevo tamaño de cluster. Esta transferencia de las correlaciones entre los espines al nuevo cluster tiene posibilidades de fallar. Cada espín participante puede producir un error que evite la conformación de las correlaciones del nuevo cluster, dando como resultado la pérdida de la señal en las coherencias a las que aportarían. Esto sustenta fuertemente la hipótesis de reversibilidad que establece que en estos sistemas, similarmente a lo que ocurre en sistemas caóticos clásicos, la decoherencia está gobernada por la propia dinámica del sistema.

Se implementaron códigos de simulación que contemplan tanto las reglas de evolución impuestas por el Hamiltoniano, como parámetros de acoples que contemplan la conectividad de los diferentes sistemas estudiados. La decoherencia es implementada por un factor de pérdida cuando los sistemas evolucionan y el acuerdo encontrado con los resultados experimentales es muy bueno.

## 0.1. Clasificación

- **82.56.-b** Nuclear magnetic resonance
- **82.56.Jn** Pulse sequences in NMR
- **82.56.Fk** Multidimensional NMR
- **76.60.-k** Nuclear magnetic resonance and relaxation
- **76.60.Lz** Spin echoes
- **03.65.Yz** Decoherence; open systems; quantum statistical methods
- **03.67.Pp** Quantum error correction and other methods for protection against decoherence

## 0.2. Palabras Claves

Decoherencia. Ecos de Loschmidt. Dinámica de muchos cuerpos (many-body). Correlaciones de espín. Resonancia Magnética Nuclear.

## 0.3. Resumen breve

Estudio de las correlaciones de sistemas de espines interactuantes mediante el análisis de las Coherencias de Múltiples Cuantos (MQC) y los Ecos de Loschmidt (LE) por Resonancia Magnética Nuclear. Se implementan experimentos 2-dimensionales de reversión temporal en diferentes sistemas many-body. Se analizan distribuciones de coherencias y se relaciona el crecimiento de clusters con la atenuación del LE. Esto sustenta fuertemente la hipótesis de reversibilidad que establece que la decoherencia está gobernada por la propia dinámica del sistema. Se implementaron códigos de simulación que contemplan tanto las reglas de evolución impuestas por el Hamiltoniano, como parámetros de acoples que contemplan la conectividad de los diferentes sistemas estudiados. La decoherencia es implementada por un factor de pérdida cuando los sistemas evolucionan.

---

# Agradecimientos

Quiero agradecer el apoyo recibido durante estos años por parte de tanta gente a la que quiero, admiro y respeto. Cada uno desde su lugar, han logrado inspirarme, ayudarme, enseñarme y sostenerme cuando fue necesario.

Recuerdo hace tiempo, cuando estaba recién pensando en volver al trabajo en física los ofrecimientos de temas de trabajo por parte de Gustavo Castellano y Gerardo Depaola a quienes les agradezco su confianza. En ese momento, circulando por las escaleras de la facultad, una charla informal con Horacio Pastawski resultó en el ofrecimiento de incorporarme al grupo con este tema de trabajo, con Patricia como Directora. No tengo palabras para agradecerles.

Desde entonces me incorporé a este equipo de gente, donde no solo encontré compañeros de trabajo, sino amigos con los cuales compartir muchos momentos.

Resulta imprescindible agradecer el apoyo brindado cada día por parte de mi familia. A todos, Muchas Gracias.



---

# Índice general

<b>Resumen</b>	<b>II</b>
0.1. Clasificación . . . . .	IV
0.2. Palabras Claves . . . . .	IV
0.3. Resumen breve . . . . .	IV
<b>Agradecimientos</b>	<b>IV</b>
<b>Glosario</b>	<b>XI</b>
<b>Introducción</b>	<b>XV</b>
<b>1. Fundamentos de Resonancia Magnética Nuclear</b>	<b>1</b>
1.1. Interacción básica entre espines $1/2$ . . . . .	2
1.2. Matriz densidad . . . . .	4
1.2.1. El sistema rotante . . . . .	6
1.2.2. Operadores productos de espines individuales . . . . .	8
1.2.3. El significado espectroscópico de los operadores productos en términos de las señales observadas por espectroscopía Fourier . . . . .	10
1.3. Evolución de un sistema. . . . .	12
1.3.1. Ecos de espín: secuencias de pulsos simples . . . . .	13
1.3.2. Ecos de espín usando matriz densidad . . . . .	14
1.3.3. Teoría de Hamiltoniano promedio. . . . .	15
1.3.4. Desacople de espines, secuencia MREV8 . . . . .	19
<b>2. Decoherencia e irreversibilidad</b>	<b>21</b>
<b>3. Coherencias de múltiples cuantos en Resonancia Magnética Nuclear</b>	<b>27</b>
3.1. Transiciones múltiples . . . . .	27
3.2. Secuencias de pulsos diseñadas para la observación de coherencias de múltiples cuantos . . . . .	31
3.2.1. Secuencia de 2 pulsos . . . . .	33
3.2.2. Selección de la trayectoria de las coherencias . . . . .	36
3.2.3. Detección de múltiples órdenes de coherencias simultáneamente, experimentos 2D . . . . .	38
<b>4. Experimentos preliminares con MQC: conteo de espines y evolución de coherencias</b>	<b>47</b>
4.1. Los sistemas utilizados . . . . .	47

4.2.	Conteo de espines, generación de las coherencias . . . . .	50
4.2.1.	Detalles experimentales . . . . .	51
4.2.2.	Resultados . . . . .	51
4.3.	Estudio de la evolución de las coherencias . . . . .	54
<b>5.</b>	<b>Dinámica de las MQC: experimentos y simulaciones</b>	<b>63</b>
5.1.	Simulaciones numéricas . . . . .	63
5.1.1.	Evolución de la matriz densidad . . . . .	63
5.1.2.	Modelo Markoviano . . . . .	64
5.1.3.	Simulaciones de decoherencia . . . . .	67
5.2.	Los Ecos de Loschmidt y el conteo de espines . . . . .	68
5.2.1.	Mediciones en 5CB . . . . .	68
5.2.2.	Mediciones en Adamantano . . . . .	86
5.2.3.	Mediciones en Ferroceno . . . . .	103
5.2.4.	Hidroxiapatita, HAp . . . . .	114
<b>6.</b>	<b>Discusión de resultados</b>	<b>117</b>
6.1.	El modelo completo para el análisis de las correlaciones de un sistema . . .	126
<b>7.</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>129</b>
	<b>Apéndices</b>	<b>131</b>
<b>A.</b>	<b>Algunos errores experimentales</b>	<b>131</b>
<b>B.</b>	<b>Código de simulación basado en evolución de matriz densidad</b>	<b>137</b>
<b>C.</b>	<b>Código de simulación, modelo Markoviano</b>	<b>153</b>
<b>D.</b>	<b>Secuencia de 8 Pulsos</b>	<b>163</b>
<b>E.</b>	<b>Secuencia para medición bajo <math>\mathcal{H}_{xx}</math></b>	<b>167</b>
	<b>Referencias</b>	<b>173</b>



---

# Índice de figuras

1.1. Campo efectivo en el sistema rotante . . . . .	2
1.2. Rotaciones de los operadores de espín . . . . .	9
1.3. Representación gráfica de coherencias de un espín . . . . .	11
1.4. Representación gráfica de coherencias de un espín . . . . .	11
1.5. Orden longitudinal de 2 espines . . . . .	11
1.6. Eco de espín . . . . .	14
1.7. Esquema de secuencia de Pulsos MREV8 . . . . .	20
3.1. Esquema de transiciones de múltiple órdenes . . . . .	28
3.2. Los elementos diagonales de la matriz densidad representan poblaciones, mientras que los elementos no diagonales representan transiciones de distintos órdenes . . . . .	30
3.3. Esquema para excitación de coherencias múltiples . . . . .	31
3.4. Crecimiento de red de acoplamientos . . . . .	32
3.5. Camino de coherencias . . . . .	36
3.6. Secuencia para $\mathcal{H}_{DQ}$ . . . . .	40
3.7. Colección de fids para experimento 2D . . . . .	41
3.8. FFT 2D de los datos experimentales . . . . .	42
3.9. Distribución de los órdenes de coherencias . . . . .	42
3.10. Eco mágico . . . . .	44
3.11. Proyección del espacio de Liouville . . . . .	44
3.12. Pathways de las coherencias . . . . .	46
4.1. Molécula de adamantano . . . . .	48
4.2. Estructura del cristal de adamantano . . . . .	48
4.3. Cristal líquido 5CB . . . . .	49
4.4. Molécula de ferroceno, $(C_5H_5)_2Fe$ . . . . .	49
4.5. Estructura cristalina del Ferroceno, $(C_5H_5)_2Fe$ . . . . .	50
4.6. Ajuste gaussiano al espectro de coherencias pares . . . . .	52
4.7. Desarrollo de las coherencias en el tiempo . . . . .	53
4.8. Coherencias de órdenes superiores . . . . .	53
4.9. Número de espines correlacionados . . . . .	54
4.10. Secuencias para excitar MQC . . . . .	56
4.11. Decaimiento del orden 4 en Ferroceno . . . . .	58
4.12. Diferentes órdenes de coherencia en Ferroceno . . . . .	59
4.13. Tiempos característicos de decaimiento en Ferroceno . . . . .	59
4.14. Tiempos característicos de decaimiento en Adamantano . . . . .	60

5.1. Esquema de la transferencia de coherencias . . . . .	66
5.2. Diferentes LE en 5CB para $\mathcal{H}_{DQ,l}$ . . . . .	69
5.3. Comparación LEs en 5CB . . . . .	70
5.4. Evolución temporal de órdenes de coherencia en 5CB bajo $\mathcal{H}_{DQ}$ . . . . .	71
5.5. Ordenes de Coherencia en 5CB bajo $\mathcal{H}_{DQ,k}$ . . . . .	71
5.6. Ordenes de Coherencia en 5CB bajo $\mathcal{H}_{DQ,k}$ . . . . .	72
5.7. Renormalización de los órdenes de coherencia por LE en 5CB . . . . .	73
5.8. Renormalización de los órdenes de coherencia por LE en 5CB . . . . .	73
5.9. Renormalización de los órdenes de coherencia por LE en 5CB . . . . .	74
5.10. Comparación de los órdenes de coherencia renormalizados en 5CB . . . . .	74
5.11. molécula de 5CB . . . . .	75
5.12. Comparación con simulaciones numéricas . . . . .	77
5.13. Evolución temporal de órdenes de coherencia en 5CB bajo $\mathcal{H}_{xx}$ . . . . .	78
5.14. Evolución temporal de órdenes de coherencia en 5CB bajo $\mathcal{H}_{xx}$ . . . . .	79
5.15. Renormalización de los órdenes de coherencia en 5CB por LE bajo $\mathcal{H}_{xx}$ . . . . .	79
5.16. Evolución simulada del sistema bajo $\mathcal{H}_{xx}$ . . . . .	80
5.17. Comparación de LEs en 5CB . . . . .	81
5.18. Orden 0 de coherencia y el ajuste gaussiano . . . . .	83
5.19. Comparación áreas y LE bajo $\mathcal{H}_{xx}$ en 5CB . . . . .	83
5.20. Comparación áreas y LE bajo $\mathcal{H}_{DQ}$ en 5CB . . . . .	84
5.21. Conteo de espines correlacionados para el 5CB bajo $\mathcal{H}_{DQ}$ . . . . .	85
5.22. Conteo de espines correlacionados para el 5CB con $\mathcal{H}_{xx}$ . . . . .	85
5.23. LE en adamantano bajo $\mathcal{H}_{DQ}$ . . . . .	86
5.24. Evolución de órdenes de coherencia en adamantano, $\mathcal{H}_{DQ}$ . . . . .	87
5.25. Evolución de órdenes de coherencia en adamantano, $\mathcal{H}_{DQ}$ . . . . .	88
5.26. Órdenes de coherencias renormalizados por LE en adamantano . . . . .	88
5.27. Órdenes de coherencias renormalizados por LE en adamantano . . . . .	89
5.28. Órdenes de coherencias renormalizados por LE en adamantano . . . . .	89
5.29. Distribución de coherencias en Adamantano . . . . .	90
5.30. Ajuste de 1 gaussiana para la distribución en adamantano . . . . .	91
5.31. Ajustes de 2 gaussianas para la distribución en adamantano . . . . .	91
5.32. Comparación de distribuciones a distintos tiempos en adamantano . . . . .	92
5.33. Comparación de distribuciones a distintos tiempos en adamantano . . . . .	92
5.34. Número de espines correlacionados en función del tiempo bajo $\mathcal{H}_{DQ}$ . . . . .	93
5.35. Áreas de los ajustes gaussianos obtenidos para los dos clusters de adamantano . . . . .	95
5.36. Fracción de clusters presentes en adamantano . . . . .	96
5.37. LE de adamantano bajo $\mathcal{H}_{xx}$ y el ajuste sigmoideo. . . . .	97
5.38. Comparación de LE en adamantano . . . . .	98
5.39. Distribución de órdenes de coherencias en adamantano bajo $\mathcal{H}_{xx}$ para tiempos cortos. . . . .	99
5.40. Distribución de órdenes de coherencias en adamantano bajo $\mathcal{H}_{xx}$ para tiempos largos. . . . .	99
5.41. Número de espines correlacionados en función del tiempo en adamantano bajo $\mathcal{H}_{xx}$ . . . . .	100
5.42. Porcentaje de espines involucrados en los clusters de diferentes tamaños del adamantano bajo $\mathcal{H}_{xx}$ . . . . .	100

5.43. Evolución de las coherencias en adamantano bajo $\mathcal{H}_{xx}$ . . . . .	101
5.44. Evolución de las coherencias en adamantano bajo $\mathcal{H}_{xx}$ . . . . .	102
5.45. Evolución de las coherencias en adamantano bajo $\mathcal{H}_{xx}$ . . . . .	102
5.46. evolución de LE y coherencias en Ferroceno bajo $\mathcal{H}_{xx}$ . . . . .	103
5.47. Renormalización por LE en Ferroceno bajo $\mathcal{H}_{xx}$ . . . . .	104
5.48. Distribución de coherencias en Ferroceno a tiempos cortos . . . . .	104
5.49. Ajuste de la distribución de coherencias en Ferroceno . . . . .	105
5.50. Corrección del orden 0 de coherencia en ferroceno . . . . .	106
5.51. Renormalización de coherencias por LE en Ferroceno . . . . .	106
5.52. Evolución del conteo de espines en ferroceno bajo $\mathcal{H}_{xx}$ . . . . .	107
5.53. Proporción de espines formando clusters pequeños y grandes en ferroceno bajo $\mathcal{H}_{xx}$ . . . . .	108
5.54. LE de ferroceno con $\mathcal{H}_{DQ}$ por secuencia de 8 pulsos . . . . .	109
5.55. Coherencias de ferroceno con $\mathcal{H}_{DQ}$ . . . . .	109
5.56. Coherencias de ferroceno con $\mathcal{H}_{DQ}$ . . . . .	110
5.57. Coherencias renormalizadas por LE de ferroceno con $\mathcal{H}_{DQ}$ . . . . .	110
5.58. Distribución de órdenes de coherencias en ferroceno a $432 \mu s$ . . . . .	111
5.59. Cluster pico a $432 \mu s$ en ferroceno . . . . .	112
5.60. Ajuste de distribución de coherencias a $432 \mu s$ en ferroceno . . . . .	112
5.61. Número de espines correlacionados en ferroceno con $\mathcal{H}_{DQ}$ . . . . .	113
5.62. Áreas de los clusters ajustados en ferroceno . . . . .	113
5.63. Esquema idealizado del arreglo de los protones en HAp . . . . .	114
5.64. Eco de Loschmidt en HAp bajo la acción de $\mathcal{H}_{DQ}$ . . . . .	115
6.1. Áreas de los ajustes gaussianos de los diferentes clusters en adamantano . .	118
6.2. La presencia de clusters diferenciados en ferroceno . . . . .	119
6.3. Comparación LE y SC en 5CB bajo $\mathcal{H}_{xx}$ . . . . .	122
6.4. Evolución temporal de órdenes de coherencia en 5CB según simulación. . .	123
6.5. Evolución temporal de órdenes de coherencia en 5CB según simulación. . .	123
6.6. Clusters en 5CB según simulación . . . . .	124
6.7. Eco de Loschmidt para adamantano simulado . . . . .	124
6.8. Distribución simulada de coherencias a distintos tiempos en adamantano .	125
6.9. Eco de Loschmidt simulado para Hydroxiapatita . . . . .	126
6.10. Adamantano con 4 clusters diferentes . . . . .	127
6.11. Adamantano con 4 clusters diferentes . . . . .	127
A.1. Ecos de Loschmidt en adamantano bajo $\mathcal{H}_{xx}$ con errores experimentales. .	132
A.2. Evolución de órdenes de coherencias en adamantano bajo $\mathcal{H}_{xx}$ con errores experimentales. . . . .	132
A.3. Conteo de espines en adamantano bajo $\mathcal{H}_{xx}$ con errores experimentales. . .	133
A.4. Coherencias de órdenes altos negativas en adamantano . . . . .	133
A.5. Comparación de diferentes conjuntos de datos en adamantano . . . . .	135



## Glosario de siglas

- **5CB**: Cristal líquido *4-pentyl-4'-cyanobiphenyl*
- **CS**: *Conteo de espines*. Cuenta el número de espines correlacionados del sistema en función del tiempo.
- **FID**: Señal inducida de decaimiento libre, *Free Induction Decay*.
- **HAp**: ( $Ca_5(PO_4)_3OH$ ) *Policristal hexagonal de Hidroxiapatita*.
- $\mathcal{H}_{DQ}$ : *Hamiltoniano de coherencias dobles*

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{DQ} &= \frac{1}{3}(\mathcal{H}_{yy} - \mathcal{H}_{xx}) \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{i < j} d_{ij} (I_i^+ I_j^+ + I_i^- I_j^-)\end{aligned}$$

- $\mathcal{H}_{xx}$ : *Rotación del Hamiltoniano dipolar secular o truncado*.  $\mathcal{H}_{Dip}^{xx} = \mathcal{H}_{xx}$

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{xx} &= \sum_{j < k} b_{jk} \frac{1}{2} (1 - 3 \cos^2 \theta) [3I_{jx}I_{kx} - \mathbf{I}_j \cdot \mathbf{I}_k] \\ &= \sum_{j > k} d_{jk} (2I_{jx}I_{kx} - I_{jy}I_{ky} - I_{jz}I_{kz})\end{aligned}$$

donde  $b_{jk} = \frac{\gamma_j \gamma_k \hbar^2}{r^3}$

- $\mathcal{H}_{zz}$ : *Hamiltoniano dipolar secular o truncado*

$$\mathcal{H}_{zz} = \sum_{j < k} b_{jk} \frac{1}{2} (1 - 3 \cos^2 \theta) [3I_{jz}I_{kz} - \mathbf{I}_j \cdot \mathbf{I}_k]$$

- **LE**: *Eco de Loschmidt*
- **MQC**: Coherencias de Múltiples Cuantos, la sigla se usa en inglés, *Multiple Quantum Coherences*

- **MREV8:** *Secuencia de pulsos para cancelar la interacción dipolar homonuclear diseñada por Mansfield e implementada por Rhim, Elleman y Vaughan*
- **RMN:** *Resonancia Magnética Nuclear*

---

# Introducción

La técnica de resonancia magnética nuclear (RMN) ha mostrado gran utilidad en los estudios de decoherencia, esto es la pérdida de coherencia o relación de fase en estados de superposición cuántica. Ya desde el año 1950 con el ingenioso experimento de Erwin Hahn [Hahn, 1950] fue posible revertir las interacciones lineales en espín generándose ecos cuyo tiempo de decaimiento manifiesta la pérdida de interacciones entre los espines. Más adelante en 1972, Rhim, Pines y Waugh [Pines *et al.*, 1972], inspirados en trabajos de Rhim y Kessemeier [Rhim and Kessemeier, 1971], desarrollaron la secuencia de los ecos mágicos en los cuales se revierte la interacción dipolar entre espines, manifestando la naturaleza cuántica de la misma. En 1992 esta idea fue explotada por el grupo de Richard Ernst [Zhang *et al.*, 1992b] incorporándole ingredientes que permiten la observación de una polarización local. Éstos fueron llamados ecos de polarización. Para esto se utiliza un núcleo poco abundante (como por ejemplo  $^{13}\text{C}$ ) como sonda local para inyectar la polarización selectivamente al núcleo directamente ligado perteneciente a un sistema de espines acoplados (polarización local). Luego de dejar evolucionar al sistema típicamente de  $^1\text{H}$ , se detecta la polarización local transfiriendo nuevamente al espín poco abundante. En trabajos previos realizados en nuestro laboratorio se estudió la dinámica de los ecos de polarización en sistemas de espines con interacción dipolar utilizando la RMN. Estudios en varios sistemas y con variaciones de las secuencias de pulsos permitieron observar que los tiempos de atenuación de los ecos de polarización están controlados por la propia dinámica dipolar. Si bien esto resulta sorprendente ya que uno está revirtiendo la interacción dipolar la contundencia de los resultados experimentales llevó a formular lo que llamamos la hipótesis central de la irreversibilidad: cualquier inestabilidad intrínseca o pequeña perturbación externa del sistema interfiere en la dinámica dipolar produciendo pérdida de coherencia en los tiempos típicos de esta dinámica. Esta amplificación o hipersensibilidad a perturbaciones parece depender de la complejidad alcanzada por el sistema bajo evolución dipolar (gran número de espines correlacionados).

El tema adquirió nueva efervescencia cuando se ideó la manera de cuantificar la decoherencia a través de los ecos de Loschmidt [Jalabert and Pastawski, 2001]. Este hecho no es menor ya que las definiciones de caos en sistemas clásicos sensibles a condiciones iniciales no son directamente extrapolables a sistemas cuánticos que sí muestran hipersensibilidad a pequeñas perturbaciones del Hamiltoniano de evolución.

Sabiendo que las coherencias en sistemas de muchos espines acoplados pueden tener distintos órdenes más allá de las directamente observables mediante ecos de polarización que son de orden 1, decidimos hacer un estudio más detallado del estado correlacionado que se alcanza durante la evolución, analizando la distribución de órdenes de coherencias a la cual se llega a distintos tiempos. Para esto fue necesario implementar las técnicas para medición de las coherencias de múltiples cuantos en RMN. Es interesante ver que

de esta manera se puede analizar como decaen en el tiempo las diferentes correlaciones a través de la pérdida de los distintos órdenes de coherencia.

La organización de esta tesis se ha realizado de la siguiente manera:

En el primer capítulo se presentan las ideas básicas para el trabajo con la técnica de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) en sólidos, se presenta la definición de los operadores productos, su relación con la espectroscopía Fourier y las bases de la teoría de Hamiltoniano promedio. El uso de la RMN para la generación de secuencias de pulsos que permiten la observación de ecos de señales que parecían desaparecidas y su aplicación para la resolución y detección de las coherencias de múltiples cuantos. Se explica cómo separar distintos órdenes de dichas coherencias y el método para estimar el número de espines correlacionados en el sistema. El formalismo de teoría de Hamiltoniano promedio permite armar Hamiltonianos ad hoc como el Hamiltoniano de cuantos dobles,  $\mathcal{H}_{DQ} = -\frac{1}{2} \sum_{i < j} d_{ij} (I_i^+ I_j^+ + I_i^- I_j^-)$ . En particular este Hamiltoniano produce sistemas altamente *many body* (de muchos cuerpos acoplados), mezclas de estados de distintas proyección de espín en contraste con el Hamiltoniano dipolar secular,  $\mathcal{H}_{zz} = \sum_{j < k} b_{jk} \frac{1}{2} (1 - 3 \cos^2 \theta) [3I_{jz} I_{kz} - \mathbf{I}_j \cdot \mathbf{I}_k]$ , que genera mezclas dentro del subespacio de misma proyección de espín. Aquel lector familiarizado con las técnicas de RMN podrá saltar este capítulo para pasar directamente a la parte donde se presentan los resultados originales.

Algunos aspectos del problema de la decoherencia se describen en el capítulo 2, los antecedentes de trabajos en nuestro grupo sobre el tema y las motivaciones para realizar un estudio detallado de las coherencias de múltiples cuantos para lograr el entendimiento de la irreversibilidad de los procesos que producen la pérdida de señal de los Ecos de Loschmidt.

El capítulo 3 presenta las definiciones de las coherencias de múltiples cuantos, los diseños experimentales para generarlas y detectarlas.

El capítulo 4 comienza presentando los sistemas utilizados, en particular:

- Adamantano, ( $C_{10}H_{16}$ ), un policristal en el cual no existen interacciones dipolares intramoleculares pero si una extendida red tridimensional de acoples intermoleculares.
- El cristal líquido 5CB, (4-pentyl-4'-cyanobiphenyl), utilizado en fase nemática donde las interacciones entre espines de distintas moléculas promedian a cero pero se mantienen las interacciones dipolares intramoleculares.
- El policristal de Ferroceno,  $(C_5H_5)_2Fe$ , donde existen interacciones entre espines tanto intra como intermoleculares.

Esos sistemas fueron utilizados para realizar nuestras diferentes mediciones en laboratorio. A continuación, se presenta la forma general de analizar los datos para extraer información y dos trabajos realizados al comienzo de nuestra experiencia con las MQC. Uno de ellos es un estudio del momento en que el Ferroceno logra correlacionar espines fuera del anillo ciclopentadienilo. El otro consiste en un estudio sobre la generación y posterior evolución de coherencias de múltiples cuantos bajo la acción de diferentes Hamiltonianos mostrando claramente diferentes tiempos característicos de decaimiento.

El capítulo 5 incluye una descripción de los códigos desarrollados para la simulación numérica de la evolución de los diferentes sistemas bajo un modelo simplificado que nos



provee de una colección de datos que podremos contrastar con los resultados experimentales.

También en este capítulo se presentan los resultados experimentales de los ecos producidos al invertir un Hamiltoniano dipolar rotado  $\mathcal{H}_{xx}$  (Ecos mágicos) y los ecos generados al invertir el Hamiltoniano de Cuantos dobles,  $\mathcal{H}_{DQ}$ , éstos constituyen diferentes versiones de los Ecos de Loschmidt [Jalabert and Pastawski, 2001]. Se comparan los resultados de estas evoluciones en los sistemas de distinta dimensionalidad mencionados. También se estudian en detalle las evoluciones temporales de las coherencias de múltiples cuantos y el número de espines correlacionados. En base a un análisis original se obtiene la formación del tamaño de clusters con distintos números de espines en función del tiempo. En el capítulo 6 se discuten los resultados obtenidos de los análisis y se comparan comportamientos de los diferentes sistemas, agregando también interpretaciones extraídas de las simulaciones.

Las conclusiones son expuestas en el capítulo 7.

En la sección de Apéndices se incluyen copias de los códigos elaborados para las simulaciones numéricas y copia de algunas versiones de los programas de medición (secuencias de pulsos) implementadas en los diferentes experimentos.



---

# Capítulo 1

## Fundamentos de Resonancia Magnética Nuclear

Este capítulo introduce la idea de cómo describir sistemas de espines nucleares en experimentos de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) con dos representaciones., Por un lado con el modelo Semiclásico sólo se representa la magnetización proveniente de los núcleos de la muestra y su comportamiento en campos magnéticos, es útil para estudiar propiedades de sistemas de espines nucleares 1/2 aislados y para tener una imagen de los efectos de los pulsos de radio frecuencia (*rf*) en tales sistemas. Cuando se consideran interacciones entre espines, tales como la interacción dipolar, se debe introducir un modelo Mecánico Cuántico para describir la dinámica del sistema. Para una completa descripción de estos temas ver [Ernst *et al.*, 1988, Slichter, 1992, Duer, 2002].

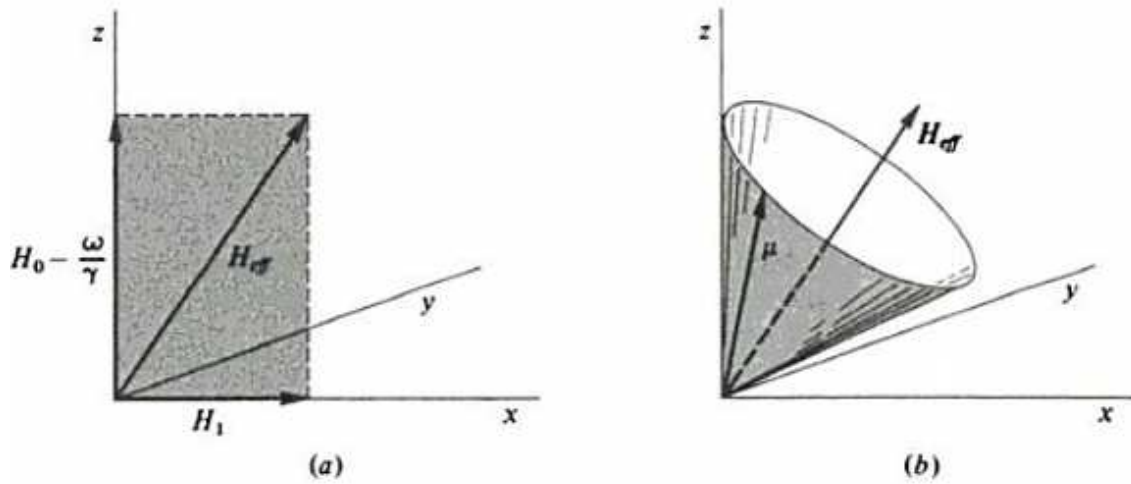
La magnetización  $\mathbf{M}$  proveniente de los núcleos de una muestra es la suma vectorial de los momentos magnéticos individuales asociados a los núcleos,  $\mu_i$ , y éstos a su vez, están relacionados con el espín nuclear  $I_i$  a través de la razón giromagnética  $\gamma$  de cada tipo de núcleo por la relación  $\mu_i = \gamma I_i$ . Si los núcleos están en presencia de un campo magnético  $H_0$  se ejerce un torque sobre el vector magnetización y la ecuación que describe el movimiento de vector  $\mathbf{M}$  está dada por

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \times H_0$$

Esta ecuación indica que  $\mathbf{M}$  precesa alrededor de vector  $H_0$  a la frecuencia de Larmor  $\omega_0 = \gamma H_0$ .

En un experimento de RMN una onda electromagnética de *rf* que tiene asociado un campo magnético oscilante, interactúa con los espines nucleares. La onda de *rf* está orientada de modo que su campo magnético oscile en dirección perpendicular a campo estático  $H_0$  (dirección  $z$ ). Ese campo oscilante puede tomarse como suma vectorial de dos componentes rotando alrededor de  $H_0$  en direcciones opuestas con frecuencias  $\pm\omega_{rf}$  respectivamente, donde  $\omega_{rf}$  es la frecuencia del pulso de *rf*. Se puede mostrar que de esas dos componentes, la única que tiene un efecto significativo sobre  $\mathbf{M}$  es la que rota en el mismo sentido que  $\mathbf{M}$  alrededor de  $H_0$ , la llamaremos  $H_1(t)$ , y su efecto puede ser entendido de manera más simple si se transforma el problema a un sistema de referencia rotante alrededor de  $H_0$  con frecuencia  $\omega_{rf}$ , en el cual  $H_1$  aparece como estático, ie: independiente del tiempo.

La dirección del campo debido al pulso de *rf* puede ser cualquiera en el plano  $xy$ , y la fase del pulso,  $\phi_{rf}$ , se define como el ángulo que  $H_1$  tiene con el eje  $x$  del sistema



**Figura 1.1:** (a) Campos magnéticos presentes en el sistema de referencia rotante.  $H_{eff}$  es la suma vectorial de los campos en los ejes  $x$  y  $z$ . (b) Movimiento del momento magnético en el sistema rotante.

rotante. En este sistema y en ausencia de  $rf$ , la frecuencia de precesión de Larmor se reduce a  $\omega_0 - \omega_{rf}$  alrededor de  $H_0$ , con lo cual podemos inferir que hay efectivamente un campo estático en el eje  $z$  de intensidad  $(\omega_0 - \omega_{rf})/\gamma$ , en vez de  $B_0$ . Cuando además se aplica el campo  $H_1$  del pulso  $rf$  en la dirección  $x$  (pulso de fase  $0^\circ$ ), los campos presentes en el sistema rotante son ambos estáticos, tal como se muestra en la figura (1.1), y la magnetización precesa entonces alrededor del campo efectivo  $H_{eff}$ . En el caso en que el pulso de  $rf$  es aplicado *en resonancia*, ie:  $\omega_0 = \omega_{rf}$ , el campo en la dirección  $z$  es eliminado y el único que permanece, en el sistema rotante, es  $H_1$ . El resultado de la interacción es entonces que el vector magnetización  $\mathbf{M}$  precesa alrededor de  $H_1$  con frecuencia  $\gamma H_1$ , a la cual llamaremos la frecuencia de *nutación*  $\omega_1$ .

En RMN se suele hablar de que un pulso  $H_1$  en resonancia actuando durante un tiempo  $\tau_{rf}$  'voltea' la magnetización con un ángulo  $\theta_{rf}$  dado por la relación  $\theta_{rf} = \omega_1 \tau_{rf} = \gamma H_1 \tau_{rf}$ . Así, cuando se habla de un pulso de  $90^\circ_x$  se refiere a la aplicación de un campo  $rf$  de intensidad  $H_1$  en dirección  $x$  del sistema rotante, durante un tiempo  $\tau_{rf}$  de modo que  $\theta_{rf} = \pi/2$  radianes ( $90^\circ$ ). La magnetización nuclear  $\mathbf{M}$  que comenzó en dirección  $z$ , es entonces rotada  $90^\circ$  en sentido antihorario alrededor del eje  $x$  y finalmente yace en la dirección  $-y$  del sistema rotante.

## 1.1. Interacción básica entre espines 1/2

La línea de resonancia de un sistema tiene un cierto ancho debido a diversos fenómenos como la pérdida de homogeneidad del campo magnético estático aplicado, el tamaño de la muestra, el tiempo de vida de los estados Zeeman debido a los procesos de relajación. Aquí nos concentraremos en las contribuciones de los acoples dipolares magnéticos entre los núcleos del sistema al ancho de las transiciones Zeeman. Esta aproximación es muy buena cuando se trata con espines 1/2 y tiempos de relajación espín-red bastante largos.

Si núcleos vecinos de momentos magnéticos  $\mu$  se encuentran a una distancia típica  $r$

producen un campo magnético local  $H_{loc}$  del orden de

$$H_{loc} = \frac{\mu}{r^3} \simeq 1Gauss$$

La energía de interacción clásica entre 2 momentos magnéticos  $\mu_1$  y  $\mu_2$  a una distancia  $r$  es

$$E = \frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{r^3} - \frac{3(\mu_1 \cdot \mathbf{r})(\mu_2 \cdot \mathbf{r})}{r^5}$$

para el Hamiltoniano en mecánica cuántica tratamos a  $\mu$  como operador

$$\mu = \gamma \hbar \mathbf{I}$$

con lo cual el Hamiltoniano Zeeman para un sistema de  $N$  espines en presencia de un campo magnético  $H_0$  en la dirección  $z$  queda

$$\mathcal{H}_z = -\hbar H_0 \sum_{j=1}^N \gamma_j I_{jz}$$

y la contribución dipolar es

$$\mathcal{H}_d = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \left[ \frac{\mu_j \cdot \mu_k}{r_{jk}^3} - \frac{3(\mu_j \cdot \mathbf{r}_{jk})(\mu_k \cdot \mathbf{r}_{jk})}{r_{jk}^5} \right]$$

donde el 1/2 se requiere para no contar cada interacción 2 veces.

Escribiendo esto en componentes se observa que el Hamiltoniano dipolar contendrá términos de la forma

$$\gamma_j \gamma_k \hbar^2 I_{jx} I_{kx} \frac{1}{r^3}, \quad \gamma_j \gamma_k \hbar^2 I_{jx} I_{ky} \frac{xy}{r^5}$$

y puede descomponerse, de manera más conveniente como

$$\mathcal{H}_d = \frac{\gamma_j \gamma_k \hbar^2}{r^3} (A + B + C + D + E + F)$$

con:

$$\begin{aligned} A &= I_{jz} I_{kz} (1 - 3 \cos^2 \theta) \\ B &= -\frac{1}{4} (I_j^+ I_k^- + I_j^- I_k^+) (1 - 3 \cos^2 \theta) \\ C &= -\frac{3}{2} (I_j^+ I_{kz} + I_{jz} I_k^+) \sin \theta \cos \theta e^{-i\phi} \\ D &= -\frac{3}{2} (I_j^- I_{kz} + I_{jz} I_k^-) \sin \theta \cos \theta e^{i\phi} \\ E &= -\frac{3}{4} I_j^+ I_k^+ \sin^2 \theta e^{-2i\phi} \\ F &= -\frac{3}{4} I_j^- I_k^- \sin^2 \theta e^{2i\phi} \end{aligned}$$

donde  $\theta$  es el ángulo entre el campo magnético  $H_0$  y el vector internuclear  $\mathbf{r}_{jk}$ ,  $\phi$  es el ángulo azimutal con respecto al eje  $x$ . En la aproximación de campos altos es posible despreciar los términos no seculares y retener sólo  $A$  y  $B$  quedando el Hamiltoniano dipolar truncado como:

$$\mathcal{H}_d^0 = \sum_{j < k} b_{jk} \frac{1}{2} (1 - 3 \cos^2 \theta) [3I_{jz} I_{kz} - \mathbf{I}_j \mathbf{I}_k]$$

donde  $b_{jk} = \frac{\gamma_j \gamma_k \hbar^2}{r^3}$ .

Como se dijo anteriormente, las interacciones de los momentos nucleares con los campos locales son del orden del *Gauss*, mientras que el Hamiltoniano Zeeman  $\mathcal{H}_z = -\gamma_j \hbar H_0 I_{jz} - \gamma_k \hbar H_0 I_{kz}$  corresponde a una interacción con un campo del orden de  $10^4$  *Gauss*. Es por lo tanto apropiado tratar el problema como una perturbación a la interacción Zeeman.

## 1.2. Matriz densidad

”God does not care about our mathematical difficulties.  
He integrates empirically”. (Albert Einstein)

Se enfoca ahora el problema con el método de la matriz densidad, el cual es una variante de la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo.

Si se considera un sistema descrito por una función de onda  $|\psi\rangle$  y se desea obtener el valor de expectación de algún operador, como la componente  $x$  de la magnetización, se obtiene  $\langle M_x \rangle = \langle \psi | M_x \psi \rangle$ . Si se expande en un conjunto completo de funciones ortonormales independientes del tiempo  $u_n$ , la función de onda  $|\psi\rangle$  quedará expresada como una combinación lineal con coeficientes  $c_n$ , que serán dependientes del tiempo si la función de onda lo es. Para el valor de expectación de la magnetización se obtiene entonces:

$$\langle M_x \rangle = \sum_{n,m} c_m^* c_n \langle m | M_x | n \rangle$$

Al cambiar la función de onda, variará el valor de expectación del operador a causa de que los coeficientes  $c_n$ , varían, pero el elemento de matriz  $\langle m | M_x | n \rangle$  permanecerá inalterado.

Por otro lado, dado un estado  $|\psi\rangle$  del sistema, los valores de expectación de diferentes operadores, diferirán por tener otros elementos de matriz, pero los coeficientes  $c_m^* c_n$  permanecerán inalterados. Se podrá entonces organizar convenientemente los coeficientes  $c_n c_m^*$  para formar una matriz, la cual será pensada como la representación de un operador  $P$ , definido por sus elementos de matriz

$$\langle n | P | m \rangle = c_n c_m^*$$

En términos de esta definición se tendrá

$$\begin{aligned} \langle M_x \rangle &= \sum_{n,m} \langle n | P | m \rangle \langle m | M_x | n \rangle \\ &= \sum_n \langle n | P M_x | n \rangle \\ &= \text{Tr} \{ P M_x \}. \end{aligned}$$

Frecuentemente uno se enfrenta a problemas donde pretende encontrar el valor de expectación en un ensamble, los elementos de matriz  $c_n c_m^*$ , variarán entre los diferentes subsistemas, y entonces obtendremos:

$$\overline{\langle M_x \rangle} = \sum_{n,m} \overline{c_n c_m^*} \langle m | M_x | n \rangle$$

Las cantidades  $\overline{c_n c_m^*}$  forman la matriz que llamaremos la "matriz densidad". La consideraremos la matriz de un operador  $\rho$  dado por:

$$\langle n | \rho | m \rangle = \overline{c_n c_m^*} = \overline{\langle n | P | m \rangle}$$

Es claro que  $\rho$  será un operador Hermitiano y

$$\overline{\langle M_x \rangle} = \sum_{n,m} \langle n | \rho | m \rangle \langle m | M_x | n \rangle = \text{Tr} \{ \rho M_x \}.$$

De aquí en adelante omitiremos las barras que indican promedio en el ensamble para simplificar la notación, sobreentendiendo que dicho promedio se hace cada vez que usemos  $\rho$ .

La función de onda que describe el sistema evolucionará en el tiempo, y dado que los estados ortonormales de la base eran independientes del tiempo, los coeficientes  $c_n$  deben tener la dependencia temporal. Podemos encontrar entonces la ecuación diferencial que ellos obedecen en términos del Hamiltoniano del sistema, ya que

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = \mathcal{H} \psi$$

y usando la descomposición de  $\psi$  se obtiene

$$-\frac{\hbar}{i} \sum_n \frac{dc_n}{dt} u_n = \sum_n c_n \mathcal{H} u_n$$

Podemos extraer la ecuación para un coeficiente  $c_k$  mutiplicando por  $u_k^*$  e integrando:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{dc_k}{dt} = \sum_n c_n \langle k | \mathcal{H} | n \rangle.$$

Esta ecuación es el punto de partida para aplicar la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo, podemos encontrar la ecuación diferencial para los elementos de matriz del operador  $P$  (o de la matriz densidad  $\rho$ , haciendo el promedio en el ensamble), ya que

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle k | P | m \rangle &= \frac{d}{dt} (c_k c_m^*) \\ &= c_k \frac{dc_m^*}{dt} + \frac{dc_k}{dt} c_m^* \\ &= \frac{i}{\hbar} \sum_n [c_k c_n^* \langle n | \mathcal{H} | m \rangle - \langle k | \mathcal{H} | n \rangle c_n c_m^*] \\ &= \frac{i}{\hbar} \langle k | P \mathcal{H} - \mathcal{H} P | m \rangle \end{aligned}$$

Haciendo el promedio en el ensamble y asumiendo que  $\mathcal{H}$  es el mismo para todos los miembros del ensamble, encontramos la ecuación diferencial para la matriz densidad

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\rho, \mathcal{H}]$$

En el caso de que  $\mathcal{H}$  sea independiente del tiempo, podemos obtener una solución formal de la ecuación dada por:

$$\rho(t) = e^{-(i/\hbar)\mathcal{H}t} \rho(0) e^{(i/\hbar)\mathcal{H}t} \quad (1.1)$$

En el caso de encontrarse ante una interacción grande independiente del tiempo,  $\mathcal{H}_0$ , y otra mucho menor pero dependiente del tiempo  $\mathcal{H}_1(t)$ , la ecuación de movimiento de la matriz densidad queda:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\rho, \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1(t)] \quad (1.2)$$

Si  $\mathcal{H}_1(t)$  fuera cero, la solución coincidiría con la ecuación (1.1) con  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0$ . Pero debido a la presencia de  $\mathcal{H}_1(t)$ , que es pequeño, podemos definir una  $\rho^*(t)$  (la \* NO significa complejo conjugado) tal que

$$\rho(t) = e^{-(i/\hbar)\mathcal{H}_0 t} \rho^*(t) e^{(i/\hbar)\mathcal{H}_0 t}$$

de la cual esperamos que varíe lentamente en el tiempo y que a  $t = 0$  coincida con  $\rho(0)$ . Si proponiendo esta solución pedimos ahora que se satisfaga la ecuación diferencial (1.2) podemos obtener la ecuación diferencial que debe satisfacer  $\rho^*(t)$  obteniendo:

$$\frac{d\rho^*}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\rho^*, \mathcal{H}_1^*(t)] \quad (1.3)$$

donde

$$\mathcal{H}_1^* = e^{i\mathcal{H}_0 t/\hbar} \mathcal{H}_1 e^{-(i/\hbar)\mathcal{H}_0 t}$$

La transformación del operador  $\mathcal{H}_1$  nos lleva a la denominada representación interacción.

Si integramos la ecuación (1.3) desde  $t = 0$  obtenemos

$$\rho^*(t) = \rho^*(0) + \frac{i}{\hbar} \int_0^t [\rho^*(t'), \mathcal{H}_1^*(t')] dt'$$

Esto aún no nos da una solución ya que  $\rho^*(t')$  es desconocido en el integrando. Pero podemos obtener una solución aproximada reemplazándolo por  $\rho^*(0)$ , su valor a  $t = 0$ . Una vez que contamos con esta solución, podemos mejorarla iterativamente usándola para obtener una mejor solución

$$\rho^*(t) = \rho^*(0) + \frac{i}{\hbar} \int_0^t \left[ \left\{ \rho^*(0) + \frac{i}{\hbar} \int_0^{t'} [\rho^*(0), \mathcal{H}_1^*(t'')] dt'' \right\}, \mathcal{H}_1^*(t') \right] dt'$$

### 1.2.1. El sistema rotante

Cuando un sistema está bajo la acción de campos magnéticos alternos es conveniente pasar a un sistema de referencia rotante, en el cual la ecuación diferencial para la matriz densidad queda transformada.

Si consideramos un sistema de espines bajo la acción de un campo estático externo  $H_0$ , un campo alterno  $H_1(t) = H_1(\cos(\omega t) \hat{i} + \sin(\omega t) \hat{j})$  y los acoples entre los espines (dipolar, corrimientos químicos), tenemos en el sistema laboratorio el Hamiltoniano

$$\mathcal{H} = - \sum_k \gamma \hbar H_0 I_{zk} (1 - \sigma_k) + \frac{1}{2} \sum_{k,j} \mathcal{H}_{kj} - \gamma \hbar H_1 e^{-i\omega t I_z} I_x e^{i\omega t I_z}$$



Si definimos un operador  $R$  como

$$R \equiv e^{-i\omega t I_z}$$

y de la interacción dipolar despreciamos los términos no seculares, aproximación de campos altos, y sólo conservamos los términos que conmutan con  $I_z$ ,  $\mathcal{H}_{kj}^0$ , la ecuación diferencial para la matriz densidad queda

$$\begin{aligned} \frac{d\rho}{dt} = & i\rho \left( -\sum_k \gamma(H_0(1-\sigma_k)I_z - \gamma H_1 R I_x R^{-1} + \frac{1}{2} \sum_{k,j} \mathcal{H}_{kj}^0) \right) - \\ & i \left( -\sum_k \gamma(H_0(1-\sigma_k)I_z - \gamma H_1 R I_x R^{-1} + \frac{1}{2} \sum_{k,j} \mathcal{H}_{kj}^0) \right) \rho \end{aligned}$$

y definiendo una nueva variable  $\rho_R$

$$\rho_R \equiv R^{-1} \rho R$$

y sustituyendo obtenemos

$$\frac{d\rho_R}{dt} = \frac{i}{\hbar} (\rho_R \mathcal{H}_{eff} - \mathcal{H}_{eff} \rho_R)$$

donde

$$\mathcal{H}_{eff} = -\gamma \hbar (H_0 - \omega/\gamma) I_z - \gamma \hbar H_1 I_x + \sum_k \gamma \hbar H_0 \sigma_k I_{zk} + \frac{1}{2} \sum_{k,j} \mathcal{H}_{kj}^0$$

observamos que los espines interactúan con un campo efectivo independiente de tiempo en el sistema rotante y la presencia de los términos  $\mathcal{H}_{kj}^0$  nos muestran que se conserva la interacción entre espines.

Podemos resolver la ecuación para  $\rho_R(t)$  como

$$\rho_R(t) = e^{-(i/\hbar)\mathcal{H}_{eff}t} \rho_R(0) e^{(i/\hbar)\mathcal{H}_{eff}t}$$

A partir de ahora mediremos los autovalores de la energía en unidades de frecuencia angular de manera que  $\hbar$  no aparezca en todas las ecuaciones.

La ecuación diferencial para el operador densidad

$$\frac{d\rho}{dt} = -i [\mathcal{H}, \rho]$$

tiene una solución formal que puede ser escrita de la forma

$$\rho(t) = U(t)\rho(0)U(t)^{-1}; U(t) = T \exp \left\{ -i \int_0^t \mathcal{H}(t') dt' \right\}$$

donde  $T$  es el Operador de Dyson que define el ordenamiento temporal para evaluar las exponenciales en el caso en que los Hamiltonianos a diferentes tiempos no conmuten.

$$T \{ \mathcal{H}(t_1) \mathcal{H}(t_2) \} = \begin{cases} \mathcal{H}(t_1) \mathcal{H}(t_2) & t_1 > t_2 \\ \mathcal{H}(t_2) \mathcal{H}(t_1) & t_2 > t_1 \end{cases}$$

En el caso de tener secuencias de pulsos en que podamos separar intervalos finitos de tiempos  $\tau_k$  en los cuales podamos representar por Hamiltonianos independientes del tiempo  $\mathcal{H}_k$ , seleccionando la terna rotante adecuada, podemos expresar la evolución como una secuencia de transformaciones unitarias del tipo:

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

### 1.2.2. Operadores productos de espines individuales

Es posible hacer diferentes elecciones para la expansión del operador densidad en términos de un conjunto completo de operadores ortogonales básicos,  $\{B_s\}$  [Sorensen *et al.*, 1983]. Una de las elecciones más comunes es la de los operadores momento angular individuales de los espines,  $I_{kx}, I_{ky}, I_{kz}$ , los cuales obedecen la regla de conmutación

$$[I_{k\alpha}, I_{k\beta}] = iI_{k\gamma}$$

donde  $\alpha, \beta, \gamma = x, y, z$  y permutaciones cíclicas.

Para sistemas de espines  $I = \frac{1}{2}$ , los operadores básicos,  $B_s$ , pueden definirse como los productos

$$B_s = 2^{(q-1)} \prod_{k=1}^N (I_{k\alpha})^{a_{ks}}$$

donde  $N$  es el número total de núcleos  $I = 1/2$ , en el sistema de espines,  $k =$  índice de núcleos,  $\alpha = x, y, o z$ ,  $q =$  número de operadores en el producto,  $a_{ks} = 1$  para  $q$  de los espines, mientras que  $a_{ks} = 0$  para los  $N - q$  espines restantes. Los operadores productos así definidos cumplen

$$tr(B_r B_s) = \delta_{r,s} 2^{N-2}$$

El conjunto completo  $\{B_s\}$  para un sistema de  $N$  espines  $1/2$  consiste de  $4^N$  operadores productos  $B_s$ .

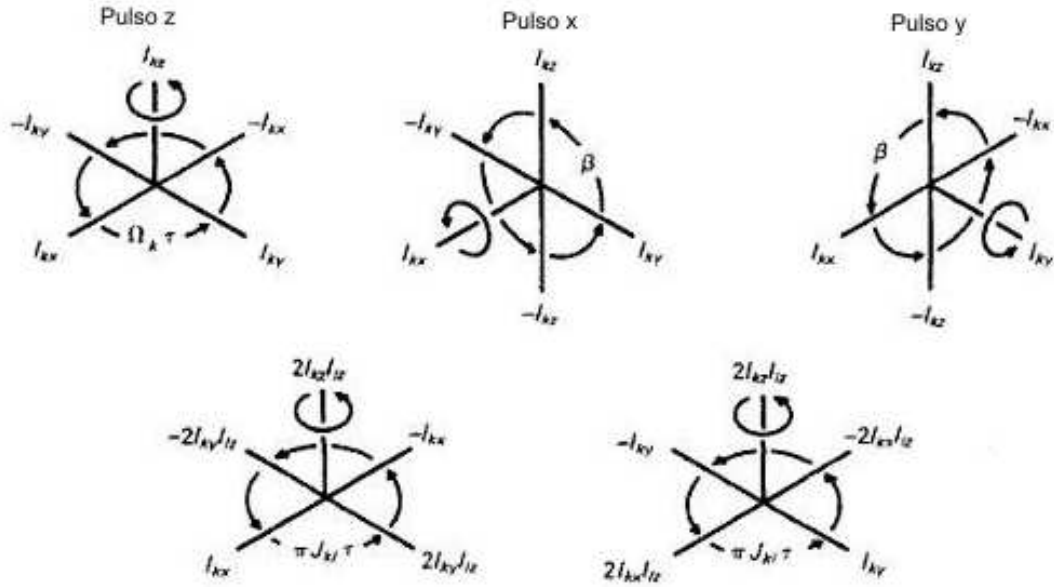
Estos operadores son particularmente útiles para el cálculo de la evolución del operador densidad para sistemas de espines acopados débilmente. El efecto de los términos del Hamiltoniano puede evaluarse como una transformación correspondiente a una rotación en algún subespacio tridimensional adecuado de operadores. Por ejemplo, la evolución bajo la acción de los términos de corrimientos químicos o pulsos de radio frecuencia, r.f, inducen rotaciones en el subespacio 3D con base el conjunto de los operadores momento angular individuales  $(I_{kx}, I_{ky}, I_{kz})$ .

$$I_{k\beta} \xrightarrow{\phi I_{k\alpha}} I_{k\beta} \cos(\phi) + I_{k\gamma} \sin(\phi)$$

donde  $\alpha, \beta, \gamma = x, y, z$  y sus permutaciones cíclicas. Esta transformación expresa una rotación de un ángulo  $\phi = -\gamma B_\alpha \tau$  alrededor del eje  $\alpha$ .

Por su parte, los términos del acople escalar inducen rotaciones en otros 4 subespacios tridimensionales:

$$\begin{aligned} & (I_{kx}, 2I_{ky}I_{lz}, 2I_{kz}I_{lz}) \\ & (2I_{kx}I_{lz}, I_{ky}, 2I_{kz}I_{lz}) \\ & (I_{lx}, 2I_{kz}I_{ly}, 2I_{kz}I_{lz}) \\ & (2I_{kz}I_{lx}, I_{ly}, 2I_{kz}I_{lz}) \end{aligned} \quad (1.4)$$



**Figura 1.2:** Rotaciones en subespacios expandidos por operadores productos cartesianos de espín. Las 3 imágenes superiores corresponden a rotaciones alrededor de  $I_{kz}$ ,  $I_{kx}$ ,  $I_{ky}$  respectivamente. Las imágenes inferiores representan evoluciones por los acoples  $2I_{kz}I_{lz}$ . (Reproducido desde Ref. [Ernst *et al.*, 1988]).

Estos subespacios son isomorfos al subespacio cartesiano  $(I_{kx}, I_{ky}, I_{kz})$ . Rotaciones en estos subespacios son mostradas esquemáticamente en la figura (1.2).

Para aplicar rotaciones bilineales es importante notar que

$$[2I_{k\alpha}I_{l\alpha'}, 2I_{k\beta}I_{l\beta'}] = 0$$

si  $\alpha \neq \beta$  y  $\alpha' \neq \beta'$  simultáneamente. Con esto tenemos la invariancia de ciertos términos bajo rotaciones correspondientes.

Es posible tener términos del Hamiltoniano que contengan términos de acoples con operadores de espín transversales, transformaciones de este tipo corresponden a rotaciones en otros subespacios adicionales en base a los operadores:

$$\begin{aligned}
 &(2I_{kx}I_{lx}, 2I_{ky}I_{ly}, I_{kz}) \\
 &(2I_{kx}I_{lx}, I_{ky}, 2I_{kz}I_{lz}) \\
 &(2I_{kx}I_{ly}, 2I_{ky}I_{ly}, I_{kz}) \\
 &(I_{kx}, 2I_{ky}I_{ly}, 2I_{kz}I_{lz}) \\
 &(2I_{kx}I_{lx}, 2I_{kx}I_{ly}, I_{lz}) \\
 &(2I_{kx}I_{lx}, I_{ly}, 2I_{kx}I_{lz}) \\
 &(2I_{ky}I_{lx}, 2I_{ky}I_{ly}, I_{lz}) \\
 &(I_{lx}, 2I_{ky}I_{ly}, 2I_{ky}I_{lz})
 \end{aligned} \tag{1.5}$$

que son todos isomorfos al  $(I_{kx}, I_{ky}, I_{kz})$ .

### 1.2.3. El significado espectroscópico de los operadores productos en términos de las señales observadas por espectroscopía Fourier

Los diferentes términos del operador densidad expandidos como productos de los operadores cartesianos  $I_{kx}$ ,  $I_{ky}$ ,  $I_{kz}$  tienen diferentes significados físicos, entre los cuales podemos distinguir:

#### a. Operadores de 1 espín

- a)  $I_{kz}$ : polarización del  $k$ -ésimo espín (magnetización en el eje  $z$ ). Este operador describe un estado donde todas las transiciones del espín  $k$  se encuentran con la misma diferencia de población.
- b)  $I_{kx}$ : coherencia  $x$  en fase del  $k$ -ésimo espín (magnetización en el eje  $x$ )
- c)  $I_{ky}$ : coherencia  $y$  en fase del  $k$ -ésimo espín (magnetización en el eje  $y$ )

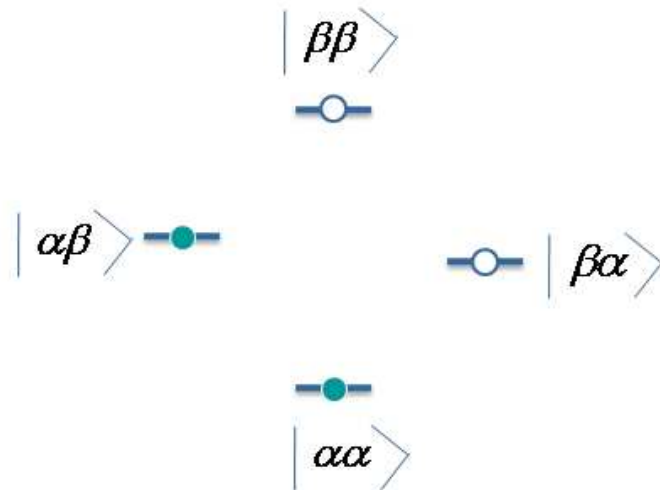
Los operadores transversales  $I_{kx}$ ,  $I_{ky}$  representan los multipletes del espín  $k$ -ésimo con todas las componentes de los multipletes en fase a lo largo de los respectivos ejes  $x$  o  $y$  del sistema rotante.

#### b. Productos de 2 operadores de espín

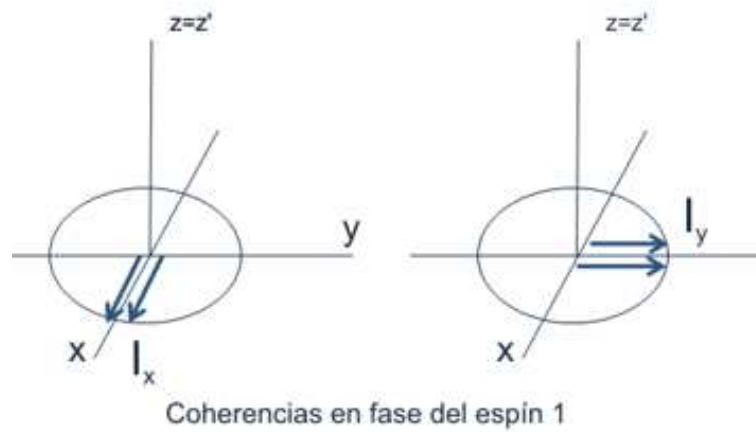
- a)  $2I_{kx}I_{lz}$ : coherencia  $x$  del  $k$ -ésimo espín en antifase con respecto al espín  $l$ . Representa multipletes donde las líneas individuales tienen fases opuestas dependiendo de la polarización ( $M_l = \pm\frac{1}{2}$ ) del espín al que está acoplado.
- b)  $2I_{ky}I_{lz}$ : coherencia  $y$  del  $k$ -ésimo espín en antifase con respecto al espín  $l$ .
- c)  $2I_{kx}I_{lx}$ ,  $2I_{ky}I_{ly}$ ,  $2I_{kx}I_{ly}$ ,  $2I_{ky}I_{lx}$ : coherencia de 2 espines,  $k$  y  $l$ . Consisten en superposiciones de coherencias cuánticas de orden 0 y  $\pm 2$ , se aprecian mejor mirados en la base de los operadores shift y se explicarán en el capítulo de Coherencias de Múltiples Cuantos, (MQC).
- d)  $2I_{kz}I_{lz}$ : orden longitudinal de los 2 espines  $k$  y  $l$ . Representa distribución de poblaciones de no-equilibrio, donde no hay polarización neta ni magnetización observable.

#### c. Productos de 3 operadores de espín

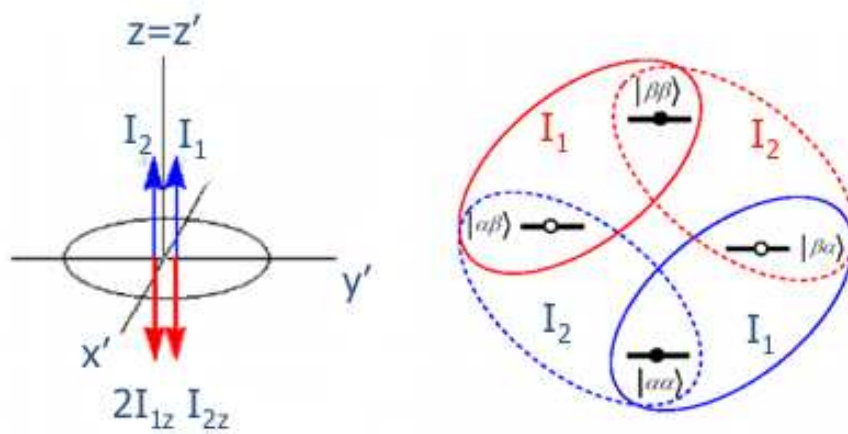
- a)  $4I_{kx}I_{lx}I_{mz}$ : coherencia  $x$  del  $k$ -ésimo espín en antifase con respecto a los espines  $l$  y  $m$ .
- b)  $4I_{kx}I_{lx}I_{mz}$ ,  $4I_{ky}I_{ly}I_{mz}$ , etc.: coherencia de 2 espines,  $k$  y  $l$  en antifase con respecto a espín  $m$ . Involucra coherencias de orden 0 y 2 de los 2 espines activos  $k$  y  $l$  con las componentes del multiplete en antifase dependiendo de la polarización del espín pasivo  $m$ .
- c)  $4I_{kx}I_{lx}I_{mx}$ ,  $4I_{ky}I_{ly}I_{my}$ , etc.: coherencia de 3 espines.
- d)  $4I_{kz}I_{lz}I_{mz}$ : orden longitudinal de 3 espines.



**Figura 1.3:** Representación gráfica de coherencias de 1 espín. Vemos la polarización del espín 1.



**Figura 1.4:** Representación gráfica de coherencias de 1 espín. Se muestran las coherencias en fase de un espín en los ejes x e y respectivamente.



**Figura 1.5:** Orden longitudinal de 2 espines. Distribuciones de población de no equilibrio, sin polarización neta y sin magnetización observable.

En las figuras (1.3, 1.4 y 1.5) vemos la representación gráfica de algunos operadores productos.

A pesar de que los operadores momento angular cartesianos y sus productos son muy útiles para describir experimentos de RMN que involucren gran cantidad de pulsos de  $rf$ , cuando se desea interpretar coherencias múltiples es más simple utilizar los operadores:

$$\begin{aligned} I_k^+ &= I_{kx} + iI_{ky} \\ I_k^- &= I_{kx} - iI_{ky} \end{aligned}$$

acompañados de los operadores  $I_{kz}$ , y la identidad  $1_k$ , ya que cada  $\pm$  puede interpretarse como un salto en  $p$ .

Es simple entender, por ejemplo, que para 2 espines  $1/2$  el operador  $I_k^+ I_l^+$  representa  $p = +2$ ,  $I_k^- I_l^-$  representa  $p = -2$ , y tendremos 2 coherencias de orden cero en  $I_k^+ I_l^-$  y  $I_k^- I_l^+$ . Mientras que para representar coherencia dobles entre 2 espines, o expresado adecuadamente, coherencias en fase de orden  $p = \pm 2$ , por los componentes cartesianos resulta:

$$\begin{aligned} \{2QT\}_x &= \frac{1}{2} (2I_{kx}I_{lx} - 2I_{ky}I_{ly}) = \frac{1}{2} (I_k^+ I_l^+ + I_k^- I_l^-) \\ \{2QT\}_y &= \frac{1}{2} (2I_{kx}I_{ly} + 2I_{ky}I_{lx}) = \frac{1}{2i} (I_k^+ I_l^+ - I_k^- I_l^-) \end{aligned}$$

mientras que las coherencias de orden cero entre 2 espines:

$$\begin{aligned} \{ZQT\}_x &= \frac{1}{2} (2I_{kx}I_{lx} + 2I_{ky}I_{ly}) = \frac{1}{2} (I_k^+ I_l^- + I_k^- I_l^+) \\ \{ZQT\}_y &= \frac{1}{2} (2I_{ky}I_{lx} - 2I_{kx}I_{ly}) = \frac{1}{2i} (I_k^+ I_l^- - I_k^- I_l^+) \end{aligned}$$

### 1.3. Evolución de un sistema.

La idea básica para estudiar como evoluciona un sistema de espines bajo la acción de un Hamiltoniano,  $\mathcal{H}$ , es considerar una matriz densidad inicial que represente el estado del sistema de espines y el operador de evolución  $U = \exp(-i\mathcal{H}t)$ .

Con la evolución de la matriz densidad como  $\rho(t) = U\rho(t')U^{-1}$ , uno puede obtener información del estado del sistema para cualquier tiempo de interés. En particular, podemos extraer información de los valores de los distintos órdenes de coherencia, magnetizaciones, o cualquier observable de interés.

Una ventaja de RMN es la posibilidad de manipular y modificar a voluntad los Hamiltonianos de espines nucleares para adaptarlos a las necesidades del problema.

La manipulación de los Hamiltonianos requiere de perturbaciones externas del sistema que pueden ser dependientes o independientes del tiempo, y se cuenta con distintas herramientas para modificar un Hamiltoniano.

Las perturbaciones independientes del tiempo cambian los parámetros que gobiernan al Hamiltoniano y producen modificaciones del espectro. Pueden ser cambios de temperatura, presión, campos estáticos, los que produzcan la alteración deseada, pero muchas no pueden ser aplicadas o removidas lo suficientemente rápido como para ser incorporadas a experimentos 2D.

Las perturbaciones dependientes del tiempo más importantes son las rotaciones de las muestras y la aplicación de campos de radiofrecuencia estacionarios o pulsados. Las

rotaciones rápidas llevan a una promediación espacial de los parámetros inhomogéneos o anisotrópicos de los Hamiltonianos. Los campos de radio frecuencia pueden ser aplicados continuamente; como trenes de pulsos periódicos; o como secuencias aperiódicas. En aquellos casos en que el efecto neto de una perturbación periódica puede ser descrita por un Hamiltoniano modificado independiente del tiempo es conveniente basar la descripción teórica en la teoría de Hamiltoniano Promedio, que nos lleva a resultados analíticos simples y es particularmente útil para el análisis de secuencias cíclicas multi pulsos.

### 1.3.1. Ecos de espín: secuencias de pulsos simples

Erwin Hahn generó una revolución con su importante descubrimiento de los ecos de espín dando un gran ímpetu al desarrollo de los métodos de pulsos en RMN. Cuando se aplica un pulso de  $\pi/2$  a un grupo de espines y se observa la señal libre de la inducción que la generó o FID (del inglés free induction decay, FID) que sigue al final del pulso se observa un decaimiento exponencial con una constante de tiempo  $T_2$  acorde a las ecuaciones de Bloch, que luego pasó a llamarse  $T_2^*$ . La diseminación de frecuencias de precesión inducida por las inhomogeneidades del campo causa que se desfasen las señales provenientes de distintas porciones de la muestra, resultando en un decaimiento de la señal total. Los tiempos de dicho decaimiento son del orden de  $1/(\gamma\Delta H)$  donde  $\Delta H$  es la dispersión de campo estático sobre la muestra. El importante descubrimiento de Hahn fue encontrar que al aplicar un segundo pulso de  $\pi/2$  a un tiempo  $\tau$  luego del primero aparece otra señal a un tiempo  $2\tau$  del pulso inicial. Él llamó a esta señal, eco de espín. Para producir esta señal los espines deben volver a estar en fase y Hahn pudo derivar su existencia a partir de las ecuaciones de Bloch.

En casos favorables el tiempo de relajación  $T_2$  puede ser obtenido simplemente midiendo el ancho de línea en  $Hz$ .

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

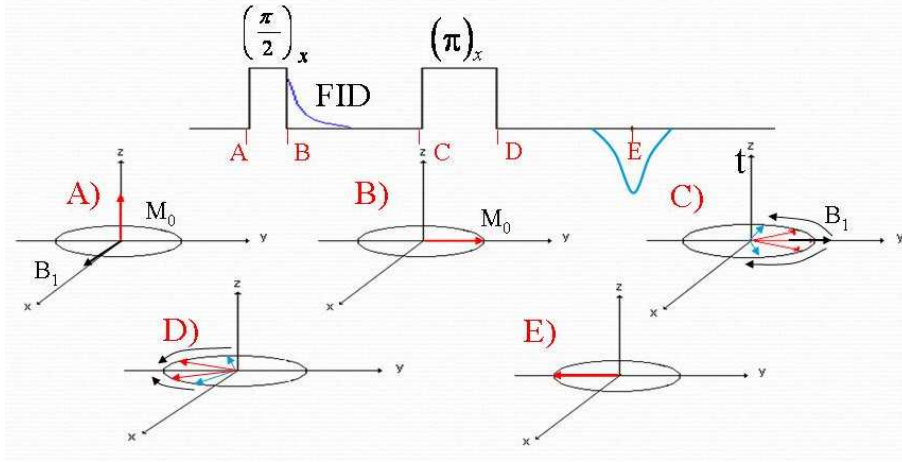
El decaimiento efectivo  $1/T_2^*$  es la suma de la relajación natural  $1/T_2$  y los ensanchamientos por inhomogeneidades  $1/T_2^+$  provenientes del hecho que diferentes partes de la muestra se ven afectadas por diferentes campos magnéticos  $H_0$ . El desfase resultante es reversible y puede ser refocalizado con una secuencia de pulsos.

Las ideas físicas esenciales de la refocalización pueden ser entendidas más fácilmente si analizamos la secuencia de pulsos de *Carr y Purcell* que consiste en un pulso de  $\pi/2$  y otro de  $\pi$ .

Si consideramos un conjunto de espines en equilibrio térmico en un campo magnético  $H$  en la dirección  $z$ , la magnetización  $M_0$  yace en la dirección de  $H$ . Asumimos que hay una cierta distribución de campos magnéticos sobre la muestra y tomamos  $H_0$  como el valor promedio. Aplicamos un campo magnético rotante  $H_1$  en la dirección  $y$ , en tiempo  $t = 0$ , con frecuencia  $\omega$  en resonancia con  $H_0$

$$\omega = \gamma H_0$$

y ajustando adecuadamente la duración del pulso podemos generar un pulso de  $\pi/2$  con lo cual  $M_0$  caerá al plano  $xy$  a lo largo del eje ( $+x$ ). Si no hubiera inhomogeneidad del campo estático todos los espines de la muestra precesarían a frecuencia  $\omega$ , ver figura (1.6). O visto



**Figura 1.6:** Secuencia del eco de espín con un pulso de refocalización y la correspondiente evolución de los vectores magnetización.

desde el sistema rotante significa que la magnetización de toda la muestra permanecería a lo largo del eje  $(+x)$ . La inhomogeneidad de campo hace que algunos espines roten a una frecuencia levemente mayor y otros a una levemente menor que  $\omega$ , introduciendo desfases entre los espines. La magnetización entonces permanecerá en el plano  $xy$  (despreciando procesos de  $T_1$ ) pero luego de un tiempo de evolución  $\tau$  estará dispersada con un ángulo de abertura  $\theta$  dado por

$$\theta = \gamma \delta H \tau$$

donde,  $\delta H = H - H_0$ , representa la inhomogeneidad del campo. Si aplicamos un nuevo pulso  $\pi$  de fase  $x$  la magnetización rotará y seguirá en el plano  $xy$ , pero ahora en posiciones simétricas espejadas respecto del eje  $x$ . Durante el siguiente intervalo de tiempo  $\tau$  la magnetización avanzará el mismo ángulo  $\theta$ , con lo cual refocalizará al tiempo  $2\tau$  sobre el eje  $(+x)$ .

Otra forma de lograr un eco es con la misma secuencia con los 2 pulsos en la misma fase. La idea es similar, sólo que el eco se refocaliza en el eje  $(-x)$  en lugar del original.

### 1.3.2. Ecos de espín usando matriz densidad

Derivamos ahora el eco de un grupo de espines no interactuantes usando la secuencia  $(\pi/2, \pi)$ . En tiempo  $0^-$  la matriz densidad en el sistema rotante tiene su valor inicial  $\rho_R(0^-)$ , que representa el equilibrio térmico en el sistema laboratorio. A tiempo  $t = 0$ , se enciende el campo  $H_1$  para comenzar el pulso  $\pi/2$ , produciendo un Hamiltoniano efectivo

$$\mathcal{H}_{eff} = -\gamma (h_0 I_z + H_1 I_x)$$

donde  $h_0 = H_0 - \omega/\gamma$ , y asumimos que  $\omega$  estará en resonancia cuando  $h_0 = 0$ .

Para un tiempo  $t_1$

$$\rho_R(t_1) = e^{-i\omega_1 t_1 I_x} \rho_R(0^+) e^{i\omega_1 t_1 I_x}$$

donde  $\omega_1 = \gamma H_1$ . Luego del tiempo  $t_1$  que dura el pulso de  $\pi/2$ ,  $H_1$  es apagado y tenemos

$$\rho_R(t_2) = e^{-i\gamma h_0 (t_2 - t_1) I_z} \rho_R(t_1) e^{i\gamma h_0 (t_2 - t_1) I_z}.$$



Si definimos:

$$X(\theta) = e^{-i\theta I_x}$$

$$T(t, h_0) = e^{-i\gamma h_0 t I_z}$$

y seleccionando los tiempos de modo que  $\omega_1 t_1 = \pi/2$  y  $\omega_1 (t_3 - t_2) = \pi$  y observando a tiempos mayores que  $t_3$  la matriz densidad queda

$$\begin{aligned} \rho_R(t, h_0) &= T(t - \tau, h_0) X(\pi) T(\tau, h_0) X(\pi/2) \rho_R(0^-) \\ &\quad X^{-1}(\pi/2) T^{-1}(\tau, h_0) X^{-1}(\pi) T^{-1}(t - \tau, h_0) \end{aligned}$$

utilizando identidades como  $X(\pi) X^{-1}(\pi) = 1$  y el hecho de que una rotación en  $\pi$  alrededor del eje  $x$  del operador  $I_z$  nos lleva a  $-I_z$  invirtiendo el operador  $T$ , llegamos a

$$\begin{aligned} \rho_R(t, h_0) &= X(\pi) T^{-1}(t - \tau, h_0) T(\tau, h_0) X(\pi/2) \rho_R(0^-) \\ &\quad X^{-1}(\pi/2) T^{-1}(\tau, h_0) T(t - \tau, h_0) X^{-1}(\pi) \end{aligned}$$

por lo tanto cuando  $t - \tau = \tau$ , o lo que es decir  $t = 2\tau$ ,

$$\begin{aligned} \rho_R(2t, h_0) &= X(\pi) X(\pi/2) \rho_R(0^-) X^{-1}(\pi/2) X^{-1}(\pi) \\ &= X(3\pi/2) \rho_R(0^-) X^{-1}(3\pi/2) \\ &= X(-\pi/2) \rho_R(0^-) X^{-1}(-\pi/2) \end{aligned}$$

donde vemos que la matriz densidad a  $t = 2\tau$  es independiente de  $h_0$  y por lo tanto tenemos un eco. Todas las partes de la muestra se han refocalizado y observamos que la matriz densidad a  $2\tau$  es la misma que observaríamos si en lugar de haber realizado la secuencia de dos pulsos hubiéramos aplicado un único pulso de  $-\pi/2$ .

Con lo analizado hasta este punto podemos asegurar que cuando un sistema se encuentra evolucionando, aún cuando la FID desaparece muy rápidamente, la información del estado del sistema no se ha perdido. El sistema guarda esa información en estados que no son observables por medio de la magnetización. Sin embargo es posible reobtener parte de la información mediante el uso de un eco. En adelante estudiaremos la transferencia de coherencias, esta idea de información codificada en transiciones no visibles, y en cómo transferirla para lograr observar otros procesos.

### 1.3.3. Teoría de Hamiltoniano promedio.

Es una noción inicialmente introducida en resonancia magnética por el trabajo de [Haeberlen and Waugh, 1968] para explicar los efectos de secuencias multi-pulsos y representar el *movimiento promedio* del sistema de espines. La idea básica subyacente es bastante simple, suponiendo que la evolución de un sistema está gobernado por un Hamiltoniano dependiente del tiempo  $\mathcal{H}(t)$ , nos preguntamos cuándo es posible describir la evolución efectiva dentro de un intervalo de tiempo  $t_c$ , por un Hamiltoniano promedio  $\overline{\mathcal{H}}$ .

Siempre podemos describir el movimiento global durante un intervalo  $t_1 < t < t_2$  en términos de un Hamiltoniano promedio que, por supuesto, dependa de los tiempos inicial y final,  $\overline{\mathcal{H}}(t_1, t_2)$ . Sólo obtendremos un Hamiltoniano promedio independiente del tiempo  $\overline{\mathcal{H}}$ , para observaciones repetidas si:

- El Hamiltoniano  $\mathcal{H}(t)$  es periódico;
- y la observación es estroboscópica y sincronizada con el período del Hamiltoniano.

Si se piensa en la situación en que un Hamiltoniano originalmente independiente del tiempo  $\mathcal{H}_0$  que es modificado introduciendo una perturbación dependiente del tiempo  $\mathcal{H}_1(t)$ , se tiene  $\mathcal{H}(t) = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1(t)$ . El propagador general  $U(t)$  puede ser expresado por

$$U(t) = T \exp \left\{ -i \int_0^t (\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1(t_1)) dt_1 \right\}$$

donde  $T$  es el operador de Dyson.

Para separar los efectos de  $\mathcal{H}_0$  y  $\mathcal{H}_1(t)$  dividimos el propagador en dos factores:

$$U(t) = U_1(t)U_0(t)$$

con

$$U_1(t) = T \exp \left\{ -i \int_0^t \mathcal{H}_1(t_1) dt_1 \right\} \quad (1.6)$$

$$U_0(t) = T \exp \left\{ -i \int_0^t \tilde{\mathcal{H}}_0(t_1) dt_1 \right\}$$

donde  $U_1(t)$  depende sólo de la perturbación  $\mathcal{H}_1(t)$  y expresa su efecto directo.  $\tilde{\mathcal{H}}_0(t)$  es el Hamiltoniano en la representación interacción dependiente del tiempo con respecto a  $\mathcal{H}_1(t)$ , a menudo llamada la terna rotante.

$$\tilde{\mathcal{H}}_0(t) = U_1(t)^{-1} \mathcal{H}_0 U_1(t) \quad (1.7)$$

Veremos que es de particular interés la situación en que la perturbación  $\mathcal{H}_1(t)$  es periódica en el tiempo con período  $t_h$

$$\mathcal{H}_1(t + nt_h) = \mathcal{H}_1(t) \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

y si además  $\mathcal{H}_1(t)$  es cíclica, en el sentido que  $U(t)$  sea periódica con período  $t_c$

$$U_1(t) = U_1(t + t_c) \quad (1.8)$$

En estas condiciones el período  $t_c$  será un múltiplo entero de  $t_h$  y dado que  $U_1(0) = 1$  obtenemos que para tiempos múltiplos del ciclo  $t_c$

$$U_1(Nt_c) = T \exp \left[ -i \int_0^{Nt_c} \mathcal{H}_1(t') dt' \right] = 1 \quad (1.9)$$

Podemos notar que la ecuación anterior podría satisfacerse, aunque no se satisfaga (1.8), para intervalos de tiempo más cortos que  $t_c$ , si esto ocurriera estaríamos en presencia de sub-ciclos de duración  $t_s$ .

Los Hamiltonianos con un término cíclico  $\mathcal{H}_1(t)$ , son el ámbito por excelencia para aplicar la teoría de Hamiltoniano promedio, ya que explotan el hecho de que  $U_1(t)$  transfiera su periodicidad a  $\tilde{\mathcal{H}}_0(t)$ . De (1.7) obtenemos:

$$\tilde{\mathcal{H}}_0(t + Nt_c) = \tilde{\mathcal{H}}_0(t) \quad \text{para } N \text{ entero}$$

y consecuentemente

$$U_0(Nt_c) = T \exp \left\{ -i \int_0^{Nt_c} \tilde{\mathcal{H}}_0(t_1) dt_1 \right\} = \left\{ T \exp \left[ -i \int_0^{t_c} \tilde{\mathcal{H}}_0(t_1) dt_1 \right] \right\}^N = [U_0(t_c)]^N$$

con lo que finalmente obtenemos para la matriz densidad

$$\rho(Nt_c) = [U_0(t_c)]^N \rho(0) [U_0^{-1}(t_c)]^N$$

lo cual nos permite obtener el estado del sistema para cualquier tiempo múltiplo entero del ciclo  $t_c$  si conocemos la evolución a tiempos cortos sobre un ciclo. El propagador es simplemente la potencia  $N$ -ésima de  $U_0(t_c)$ .

Para obtener el resultado como una exponencial simple

$$\rho(Nt_c) = \exp[-iFNt_c] \rho(0) \exp[iFNt_c]$$

es conveniente aplicar la expansión de Magnus [Haeberlen, 1976] a  $U_0(t_c)$ :

$$\begin{aligned} U_0(t) &= T \exp \left\{ -i \int_0^t \tilde{\mathcal{H}}_0(t_1) dt_1 \right\} \\ &= \exp[-iFt_c] \\ &= \exp \left[ -i \left( \bar{\mathcal{H}}^{(0)} + \bar{\mathcal{H}}^{(1)} + \bar{\mathcal{H}}^{(2)} + \dots \right) t_c \right] \end{aligned}$$

donde:

$$\bar{\mathcal{H}}^{(0)} = \frac{1}{t_c} \int_0^{t_c} \tilde{\mathcal{H}}_0(t') dt', \quad (1.10)$$

$$\bar{\mathcal{H}}^{(1)} = \frac{-i}{2t_c} \int_0^{t_c} dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 \left[ \tilde{\mathcal{H}}_0(t_2), \tilde{\mathcal{H}}_0(t_1) \right], \quad (1.11)$$

$$\begin{aligned} \bar{\mathcal{H}}^{(2)} &= \frac{-1}{6t_c} \int_0^{t_c} dt_3 \int_0^{t_3} dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 \left\{ \left[ \tilde{\mathcal{H}}_0(t_3), \left[ \tilde{\mathcal{H}}_0(t_2), \tilde{\mathcal{H}}_0(t_1) \right] \right] \right. \\ &\quad \left. + \left[ \left[ \tilde{\mathcal{H}}_0(t_3), \tilde{\mathcal{H}}_0(t_2) \right], \tilde{\mathcal{H}}_0(t_1) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (1.12)$$

donde el Hamiltoniano en el sistema rotante  $\tilde{\mathcal{H}}_0(t)$  está dado por las ecuaciones (1.7) y (1.6).

Dado que cada uno de los términos de esta expansión es Hermitiano, truncar la expansión en cualquier término nos deja con un Hamiltoniano legítimo.

El Hamiltoniano promedio de orden cero,  $\overline{\mathcal{H}}^{(0)}$  es simplemente el promedio temporal del Hamiltoniano de la terna rotante  $\tilde{\mathcal{H}}_0(t)$ . Lograr anular los términos de orden más alto  $\overline{\mathcal{H}}^{(1)}$ ,  $\overline{\mathcal{H}}^{(2)}$ , ... es necesario para lograr una supresión eficiente de las interacciones no deseadas. Muchas de las secuencias multi-pulsos han sido diseñadas de manera de conseguir eso, por ejemplo lograr que los conmutadores entre los operadores Hamiltonianos a diferentes tiempos, presentes en  $\overline{\mathcal{H}}^{(1)}$ , sean minimizados o anulados. Esos términos son menores cuanto más cortos sean los ciclos  $t_c$ , por lo cual una secuencia multipulsos rápida será más eficiente para la promediación.

Para tener alguna idea de la importancia de los términos de corrección  $\overline{\mathcal{H}}^{(1)}$ ,  $\overline{\mathcal{H}}^{(2)}$ , ... consideremos el caso más desfavorable en que  $\overline{\mathcal{H}}^{(0)}$ ,  $\overline{\mathcal{H}}^{(1)}$ , ... no tengan ninguna promediación específica, en ese caso el  $\overline{\mathcal{H}}^{(0)}$  será del mismo orden de magnitud que el Hamiltoniano  $\mathcal{H}_0$  representando las interacciones espín-espín de la red sólida, y una medida de su magnitud es  $\langle \Delta\omega^2 \rangle^{1/2}$ , la raíz del segundo momento de la línea de resonancia. De la forma de las ecuaciones (1.11), (1.12), se espera que las tasas de decaimiento de los términos  $\overline{\mathcal{H}}^{(n)}$ , sean del orden  $\langle \Delta\omega^2 \rangle^{1/2} (t_c \langle \Delta\omega^2 \rangle^{1/2})^n$ , que se van rápidamente a cero al crecer  $n$  si  $t_c \langle \Delta\omega^2 \rangle^{1/2}$  es apreciablemente menor que 1. Debemos entonces realizar ciclos tan pequeños como sean posibles, aunque en la práctica nos encontramos con limitaciones que nos impiden hacer  $t_c$  tan corto como uno querría.

Un caso especial que es comunmente utilizado es  $\tilde{\mathcal{H}}_0(t) = \tilde{\mathcal{H}}_0(t_c - t)$ , ciclos que generen esta propiedad se dicen simétricos. Para estos ciclos, simétricos, todos los términos de corrección  $\overline{\mathcal{H}}^{(k)}$ , con  $k$  impar, se anulan. [Mansfield, 1970, Wang and Ramshaw, 1972],

Para el cálculo del Hamiltoniano promedio asumamos que  $\mathcal{H}(t)$  es constante a trozos en intervalos de tiempo sucesivos

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

en la práctica esta condición es generalmente satisfecha en el sistema rotante adecuado.

El operador densidad puede ser entonces expresado como

$$\sigma(t_c) = U(t_c)\sigma(0)U(t_c)^{-1}$$

donde

$$U(t_c) = \exp(-i\mathcal{H}_n\tau_n)\dots\exp(-i\mathcal{H}_1\tau_1)$$

y

$$\tau_c = \sum_{k=1}^n \tau_k.$$

Dado que un producto de transformaciones unitarias es también una transformación unitaria, es posible expresar la secuencia completa por una única transformación bajo un Hamiltoniano promedio  $\overline{\mathcal{H}}(t_c)$

$$U(t_c) = \exp(-i\overline{\mathcal{H}}(t_c)t_c)$$

Este Hamiltoniano promedio sólo sirve para el tiempo de observación al que fué calculado,  $t = t_c$ . Sin embargo, si  $t_c$  corresponde al período del Hamiltoniano periódico  $\mathcal{H}(t)$ ,  $\overline{\mathcal{H}}(t_c)$

también describe el movimiento sobre períodos de tiempo extendidos, siempre que la observación sea estroboscópica y sincronizada

$$U(nt_c) = U(t_c)^n = \exp(-i\overline{\mathcal{H}}(t_c)nt_c)$$

La expansión conocida como Baker-Campbell-Hausdorff da una expresión explícita para  $\overline{\mathcal{H}}(t_c)$  para dos intervalos de tiempo secuenciales  $\tau_1, \tau_2$

$$\begin{aligned} \overline{\mathcal{H}}(t_c) = & \frac{i}{t_c} \left\{ -i(\mathcal{H}_1\tau_1 + \mathcal{H}_2\tau_2) - \frac{1}{2} [\mathcal{H}_2\tau_2, \mathcal{H}_1\tau_1] \right. \\ & + \frac{1}{12} (i [\mathcal{H}_2\tau_2, [\mathcal{H}_2\tau_2, \mathcal{H}_1\tau_1]] \\ & + i [[\mathcal{H}_2\tau_2, \mathcal{H}_1\tau_1], \mathcal{H}_1\tau_1]) \\ & \left. + \dots \right\} \end{aligned}$$

que para Hamiltonianos que conmutan entrega el resultado obvio y exacto

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

Expresiones análogas pueden ser obtenidas para Hamiltonianos constantes a trozos. El Hamiltoniano promedio puede ser dividido en contribuciones de diferentes órdenes

$$\overline{\mathcal{H}}(t_c) = \overline{\mathcal{H}}^{(0)} + \overline{\mathcal{H}}^{(1)} + \overline{\mathcal{H}}^{(2)} + \dots$$

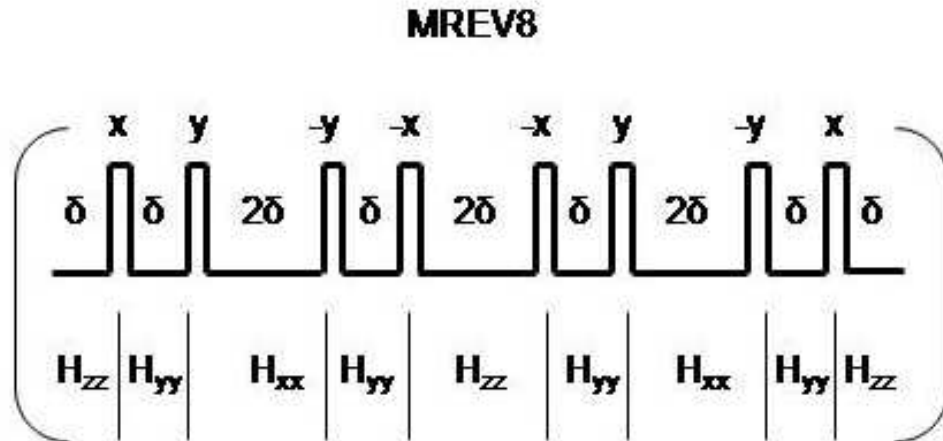
donde:

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

### 1.3.4. Desacople de espines, secuencia MREV8

Como ejemplo de la utilización de la Teoría de Hamiltoniano promedio presentamos ahora los resultados que arroja para la secuencia de pulsos MREV8, diseñada por Mansfield e implementada por Rhim, Elleman y Vaughan, la cual fue una de las secuencias utilizadas para la evolución de los sistemas en nuestras experiencias. La secuencia MREV8 (figura 1.7) es una secuencia repetitiva de pulsos diseñada para manipular la interacción dipolar, en particular con ella se intenta el desacople dipolar homonuclear entre los espines [Mansfield *et al.*, 1973]. Consiste de 8 pulsos y duración  $12\delta$  y compensa tanto la duración de pulso finito como los efectos de inhomogeneidades de r.f. [Rhim *et al.*, 1973].

En la figura también se muestran los aportes en cada intervalo de tiempo del Hamiltoniano dipolar rotado, los cuales cuando aplicamos el Hamiltoniano promedio resultan



**Figura 1.7:** Esquema de la secuencia MREV8 para desacople homonuclear. Todos los pulsos son de  $\pi/2$  y sus fases se muestran encima de cada uno.

en anular los aportes tanto del orden 0 como del orden 1, es decir:  $\overline{\mathcal{H}}_d^{(0)} = 0$ ,  $\overline{\mathcal{H}}_d^{(1)} = 0$ . Recién a segundo orden obtenemos:

$$\overline{\mathcal{H}}_d^{(2)} = -\frac{2\delta^2}{9} [\mathcal{H}_{zz} - \mathcal{H}_{xx}, [\mathcal{H}_{zz}, \mathcal{H}_{yy}]]$$

Respecto a los aportes del Hamiltoniano de corrimiento químico, si bien la secuencia no logra anular completamente los aportes de orden 0 y orden 1, si los escala por un factor  $\sqrt{2}/3$  y rota la dirección del eje principal sacándolos del eje  $z$ :  $\overline{\mathcal{H}}_{CS}^{(0)} = \frac{\sqrt{2}}{3} \hbar \delta \Delta \omega I_{-101}$ ,  $\overline{\mathcal{H}}_{CS}^{(1)} = \frac{\sqrt{2}}{3} \hbar \delta \Delta \omega^2 I_{101}$

---

## Capítulo 2

# Decoherencia e irreversibilidad

A lo largo de la historia se han generado diferentes ideas para entender como surge la irreversibilidad manifiesta de los procesos que ocurren en la naturaleza. La termodinámica se desarrolló con el fin de describir el comportamiento macroscópico de la materia y plasmó la irreversibilidad en su Segundo Principio. Éste, establece que todos los sistemas físicos evolucionan hacia un estado de máxima entropía. Con el tiempo surgieron conceptos estadísticos que permitieron construir la Termodinámica a partir de una descripción microscópica de la materia. Boltzmann introdujo por primera vez el concepto de probabilidad en las leyes de la física, junto con la hipótesis de caos molecular. Logró dar argumentos para entender cómo surge la irreversibilidad a partir de las leyes reversibles de la física molecular [Boltzmann, 1896]. La hipótesis de caos molecular asume que las partículas pierden su memoria (correlación) luego de cada colisión, dando aparición al concepto de caos como herramienta para describir el comportamiento de sistemas complejos. Una interesante discusión de estas ideas es presentada por Lebowitz en [Lebowitz, 1993, Lebowitz, 1994, Halliwell *et al.*, 1994]. Sin embargo han surgido grandes controversias y objeciones hechas por los contemporáneos de Boltzmann [Loschmidt, 1876, Zermelo, 1896].

Desde entonces han pasado más de 100 años y la Física ha experimentado un gran avance, principalmente debido al desarrollo de revolucionarias teorías tales como la Mecánica Cuántica y la Teoría de la Relatividad, que incorporan conceptos que han cambiado nuestra visión de la naturaleza en forma radical y desafían nuestra intuición. Sin embargo el origen de la irreversibilidad continúa siendo tema de debate, en gran medida debido a que es la Mecánica Cuántica y no la Física Clásica la teoría adecuada para describir el comportamiento microscópico de la materia.

Como su nombre lo indica el significado intuitivo de irreversibilidad es que existen dinámicas que no pueden ser revertidas. Una manifestación del concepto clásico de caos es el ejemplo de la gota de tinta. Ciertas evoluciones dinámicas pueden ser preparadas fácilmente mientras que es extremadamente difícil preparar la evolución en sentido contrario. Preparar agua entintada colocando una gota de tinta en un vaso de agua es muy sencillo pero es imposible preparar un vaso de agua entintada de manera que al cabo de un cierto tiempo se forme una gota de tinta en su seno. La dificultad radica en el hecho de 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. La falta de precisión en la reconstrucción de las correlaciones no es sólo un problema relacionado con la precisión finita de los instrumentos sino también con la incerteza natural que originan los grados de libertad no controlados (ambiente) que juegan un importante

rol puesto que es imposible aislar perfectamente un sistema de su entorno.

En el ámbito de la Mecánica Cuántica la descripción de los procesos irreversibles aparece como una tarea más compleja. Para estudiar cómo surge la irreversibilidad en dicha teoría experiencias de inversión de la dinámica pueden realizarse en sistemas de espines nucleares con interacción dipolar que responden a las ecuaciones de la Mecánica Cuántica. Es posible revertir la dinámica del sistema mediante el control de ciertos parámetros. Se prepara al sistema, se permite que evolucione un cierto tiempo y luego se revierte la dinámica para que el sistema evolucione al estado inicial. La irreversibilidad se manifiesta a través de la imposibilidad de recuperar el estado inicial y se atribuye ese comportamiento a la imposibilidad de controlar los parámetros dinámicos del sistema con suficiente precisión.

Una de las características más sobresalientes de la dinámica cuántica es la presencia de fenómenos de interferencia espaciales o temporales, que dan lugar a propiedades que no pueden ser explicadas en un contexto clásico. El estudio de la coherencia cuántica se ha vuelto un problema crucial debido a las importantes aplicaciones tecnológicas del desarrollo de la física de nano-dispositivos. Éstos 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 [Zurek, 1981, Zurek, 1982, Joos and Zeh, 1985, Zurek, 1991]. 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 ambiente, el cual aparece inevitablemente debido a que la evolución unitaria de la Mecánica Cuántica establece rápidas correlaciones y entrelazamiento (entanglement) entre las variables del sistema y las del ambiente.

En el contexto de las ideas semiclásicas, decoherencia no significa irreversibilidad. Ésta simplemente permite recuperar las leyes clásicas [Zurek, 1991] que posteriormente pueden utilizarse para describir un comportamiento irreversible. En este sentido, ha sido reconocida [Zurek and Paz, 1994, Zurek and Paz, 1995, Pattanyak and Brumer, 1997] la importancia de la decoherencia en el caos cuántico [Casati *et al.*, 1987, Izrailev, 1990, Haake, 1992], un tema de gran interés ya que 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.

Al ser la Mecánica Cuántica una teoría ondulatoria, la dinámica de los sistemas cuánticos es susceptible de presentar efectos de interferencias, fenómeno de notables consecuencias en casi todas las ramas de la Física y particularmente en la Física del estado sólido. Esto ha tenido un gran impacto en el área del transporte electrónico, particularmente en los llamados sistemas mesoscópicos. En estos sistemas, la longitud de coherencia, i.e. 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 algunos de los cuales 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.

El interés del desarrollo de experimentos que permitan profundizar el entendimiento de la dinámica de muchos cuerpos dió lugar a trabajos como los de S. Zhang, B. Meier y R.R Ernst (ZME) [Zhang *et al.*, 1992b, Zhang *et al.*, 1992a] quienes 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 ha tenido un gran impacto en el área de la computación cuántica [DiVincenzo, 1995, Cory *et al.*, 1997, Gershenfeld and Chuang, 1997].

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 [Loschmidt, 1876] 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 fin 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) [Lebowitz, 1993]. Esta discusión académica permaneció en el dominio de los experimentos pensados por mas 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.

Se introduce un concepto nuevo, la idea del Diablillo 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 diablillo de Loschmidt no necesita conocer la 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. De este modo, cuando se invierte el signo de  $\mathcal{H}$ , el sistema evoluciona hacia atrás en el tiempo recuperando el estado inicial.

El estudio del Eco de Loschmidt comenzó en 1995 con los experimentos de RMN en sistemas de muchos cuerpos [Levstein *et al.*, 1998, Usaj *et al.*, 1998, Pastawski *et al.*, 2000]. Se ha encontrado una hipersensibilidad en la reversión temporal frente a perturbaciones, con un tiempo de decoherencia característico que es aproximadamente independiente de la perturbación. En estos experimentos, la irreversibilidad cuántica es monitoreada a través de la atenuación en la cantidad recuperada de una excitación local a través de la reversión temporal de su evolución cuántica, es decir, el eco de Loschmidt. Su expresión matemática es muy sencilla,

$$LE(t) = \left| \langle \phi | e^{i(\mathcal{H}_0 + \Sigma)t/\hbar} e^{-i\mathcal{H}_0 t/\hbar} | \phi \rangle \right|^2 \quad (2.1)$$

Donde  $|\phi\rangle$  es un estado inicial del sistema,  $\mathcal{H}_0$  su Hamiltoniano, y  $\Sigma$  la perturbación. El primer intento para explicar los resultados experimentales se basa en que tal sistema de muchos cuerpos puede asumirse caótico. Esta idea ha sido reforzada debido a que el tiempo de decoherencia hallado resulta ser proporcional a la única escala dinámica del sistema. Utilizando resultados analíticos de la teoría semiclassical, Jalabert y Pastawski [Jalabert and Pastawski, 2001] predijeron que si la reversión temporal fuese realizada en un sistema clásicamente caótico, el Eco de Loschmidt se atenuaría exponencialmente. Notablemente su tasa de decaimiento está únicamente determinada por el exponente de Lyapunov asociado al sistema clásico. Una gran cantidad de aplicaciones numéricas se han desarrollado desde entonces. Utilizando diferentes sistemas, métodos y perturbaciones explorando los límites de la teoría. Los resultados principales han sido obtenidos en ejemplos típicos de caos clásico. Más detalles pueden encontrarse en [Cucchietti *et al.*, 2002]

Para poder realizar un experimento de reversión temporal debemos buscar sistemas en los que sea posible controlar el signo del Hamiltoniano. El primer gran paso en este sentido fue debido a [Hahn, 1950], 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, como se muestra en el Capítulo 1. 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. Ésto 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 and Kesselmeier, 1971, Rhim *et al.*, 1970, Rhim *et al.*, 1971], 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 de Hahn, 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 mientras que en los ecos mágicos, 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.

Posteriormente Zhang, Meier y Ernst [Zhang *et al.*, 1992b, Zhang *et al.*, 1992a] combinaron el experimento de ecos mágicos con su forma de crear y detectar una polarización local de manera de invertir la evolución de éste. Así, la excitación local inicial evoluciona durante un tiempo  $t_R$  con un Hamiltoniano dado,  $\mathcal{H}$  y luego continúa con otro,  $\mathcal{H}' = -2\mathcal{H}$ . Al tiempo  $t \cong t_R + \frac{1}{2}t_R$  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.

Un paso más en la comprensión de estos temas son dados al estudiar la complejidad del estado cuántico alcanzado por el sistema luego de su evolución bajo la acción de un Hamiltoniano dado. Esa complejidad es estudiada mediante la recuperación de la distribución de los múltiples órdenes de coherencias cuánticas alcanzados, los cuales no son en principio observables de manera directa por las técnicas convencionales de la RMN. Para ello fue necesario el desarrollo de RMN para la espectroscopía de múltiples cuantos para estado sólido que son aplicadas a redes extensas de acoplamientos donde la interacción dipolar puede ser usada para crear coherencias de órdenes altos. Trabajos demostrando que coherencias de múltiples cuantos pueden ser preparadas y detectadas en sólidos siempre que una reversión temporal sea usada para contrarrestar los efectos de los desfases dipolares son los realizados por [Yen and Pines, 1983, Rhim *et al.*, 1970, Rhim *et al.*, 1971, Schneider and Schmiedel, 1969, Pines *et al.*, 1972]. El desarrollo progresivo de las coherencias de múltiples cuantos en el tiempo depende de la formación de correlaciones de múltiples espines, fenómeno que acompaña el normal decaimiento de la FID en un sólido. El desarrollo de las distribuciones de coherencias observadas puede ser tratado estadísticamente con el sistema de espines descrito por un operador densidad dependiente del tiempo. Con este enfoque se puede tratar a la distribución de coherencias de múltiples cuantos como gaussiana y caracterizar el espectro obtenido para un tiempo de preparación dado por su varianza. La varianza de la distribución puede asociarse con el número de espines efectivamente interactuando y su mantenido crecimiento temporal refleja la expansión continua del sistema bajo la acción de la interacción dipolar. Resultados experimentales al respecto se muestran en los trabajos [Baum *et al.*, 1985, Baum and Pines, 1986, Suter *et al.*, 1987, Munowitz *et al.*, 1987, Cho *et al.*, 2005].

A continuación presentamos un capítulo sobre las coherencias de múltiples cuantos, su generación y detección.



---

## Capítulo 3

# Coherencias de múltiples cuantos en Resonancia Magnética Nuclear

### 3.1. Transiciones múltiples

En el pasado las transiciones cuánticas múltiples fueron ignoradas a favor de las simples, más accesibles. Con el advenimiento de la espectroscopía de Fourier [Ernst *et al.*, 1988] se estableció como una de sus leyes básicas que sólo coherencias simples podían ser observadas directamente. Pero pronto se encontraron esquemas de detección indirecta (espectroscopía 2-D) que permiten la observación de todos los órdenes de coherencias de múltiples cuantos.

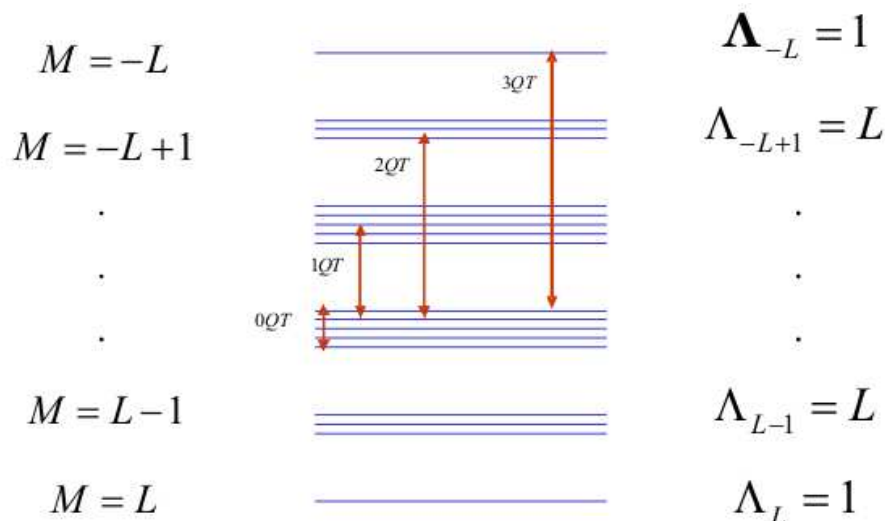
Experimentalmente no hay un observable asociado con las coherencias de cualquier orden diferente de  $\pm 1$  por lo cual se deben implementar métodos bidimensionales para separar y decodificar las amplitudes de los diferentes órdenes de coherencia.

#### **Algunas propiedades básicas que hacen deseable su observación:**

- Caracterización de redes de acoplamiento
- Información menos compleja que la contenida en transiciones simples, ya que hay menos transiciones de órdenes altos.
- Observación de características espectrales normalmente enmascaradas por interacción cuadrupolar.
- Relajación: Las transiciones múltiples pueden revelar correlaciones entre los mecanismos de relajación que actúan en núcleos diferentes.
- Desacople: Transiciones cuánticas dobles son importantes para desacoplar núcleos cuadrupolares eficientemente con una potencia limitada.

Nuestra motivación para el estudio y observación de las coherencias múltiples es el origen de la decoherencia.

Cuando observamos el decaimiento de la FID, hemos aprendido, vía el estudio de los ecos, que no se ha perdido toda la correlación en el sistema, aún existe coherencia por lo tanto la información puede ser recuperada.



**Figura 3.1:** Esquema de los niveles de energía de un sistema multi-espín donde se muestran ejemplos de transiciones de orden cero, transiciones simples y múltiples.

También hemos aprendido que la interacción dipolar es reversible y vía secuencias de pulsos adecuadas podemos generar Hamiltonianos promedios bajo los cuales evolucionar y revertir dicha evolución.

### Número de transiciones

En un sistema de  $N$  espines con  $\Lambda$  niveles de energía, la interacción Zeeman da la contribución dominante a la energía, cada autoestado  $|\alpha\rangle$  puede caracterizarse por su número cuántico magnético total:

$$M = -L, -L + 1, \dots, L - 1, L$$

definido como la componente  $Z$  del operador de espín total.

El número posible de transiciones entre  $\Lambda$  niveles es  $\binom{\Lambda}{2}$  que pueden clasificarse según el cambio en el número cuántico magnético:  $p_{ab} = M_a - M_b$ , llamado el orden de la transición.

Las transiciones con  $p = \pm 1$  son conocidas como las transiciones simples,  $1QT$ . Correspondientemente definimos las transiciones cuánticas dobles como  $2QT$  y respectivamente  $pQT$ . Para el tipo especial de transiciones dentro del grupo de niveles con el mismo número cuántico magnético  $M$  tenemos las transiciones de orden 0, ó  $0QT$ .

En la figura (3.1), vemos un esquema de los niveles de energía de un sistema multi-espín. Se muestran ejemplos de transiciones de orden cero, transiciones simples y múltiples.

En un sistema de espines débilmente acopados, el número cuántico  $M_k$  del operador  $I_{kz}$  del espín  $k$ -ésimo es un buen número cuántico y las transiciones entre autoestados  $|\alpha\rangle$  y  $|\beta\rangle$  pueden ser caracterizadas por un vector  $\{\Delta M_1, \Delta M_2, \dots, \Delta M_k, \dots, \Delta M_N\}$ . En este caso podemos distinguir combinaciones de líneas a las cuales nos referiremos como *coherencias de orden  $p$  entre  $q$  espines*, donde  $q$  es el número de espines involucrados de manera activa, es decir con  $\Delta M_k \neq 0$  y donde el cambio global del número cuántico magnético es  $p = \sum \Delta M_k$ . Para un sistema de espines  $1/2$  se cumple la relación:  $q = p, p + 2, p + 4, \dots$

El número de transiciones  $Z_p$  de un dado orden  $p$  en un sistema de  $N$  espines  $\frac{1}{2}$  no equivalentes, está dado por:

$$Z_p = \sum_{M=-L}^{L-p} \Lambda_M \Lambda_{M+p} = \binom{2N}{N-p}$$

Para  $p = 1, 2, \dots, 2L$ . Pero si  $p = 0$

$$Z_0 = \sum_{M=-L+1}^{L-1} \binom{\Lambda_M}{2} = \frac{1}{2} \left\{ \binom{2N}{N} - 2^N \right\}.$$

Como ya dijimos en el capítulo 1, una descripción conveniente de la dinámica de estos sistemas cuánticos es vía el operador densidad. Recordemos que dada la Ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo,

$$\frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = -iH(t) |\psi(t)\rangle$$

la función de onda puede expandirse

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

y el operador densidad se define como el promedio en el ensamble

$$\rho(t) = \sum_k p^k |\psi^k(t)\rangle \langle \psi^k(t)| = \sum_i \sum_j \overline{c_i(t) c_j^*(t)} |i\rangle \langle j|$$

Los elementos de matriz en la base ortonormal

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

son simplemente productos de los coeficientes de la expansión de la función de estado. Una interpretación particularmente simple de la matriz densidad se da en la autobase del Hamiltoniano, los elementos de la diagonal son la probabilidad de que el sistema se encuentre en el autoestado dado por

$$\rho_{rr} = \langle r | \rho(t) | r \rangle = \overline{|c_r(t)|^2} = P^r,$$

es decir, la población del estado  $r$ -ésimo.

Los elementos fuera de la diagonal,

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

indican la superposición coherente de autoestados en la función de estado:

$$c_r(t) |r\rangle + c_s(t) |s\rangle$$

en el sentido de que la dependencia temporal y la fase de los varios miembros del ensamble están correlacionadas con respecto a  $|r\rangle$  y  $|s\rangle$ . El elemento de matriz es la amplitud compleja de la coherencia expresada por el operador  $|r\rangle \langle s|$ .

	$ +++ \rangle$	$ ++- \rangle$	$ +-+ \rangle$	$ --+ \rangle$	$ +-- \rangle$	$ --+ \rangle$	$ --- \rangle$	
$\langle +++  $	$\rho_{11}$	$\rho_{12}$	$\rho_{13}$	$\rho_{14}$	$\rho_{15}$	$\rho_{16}$	$\rho_{17}$	$\rho_{18}$
$\langle ++-  $	$\rho_{21}$	$\rho_{22}$	$\rho_{23}$	$\rho_{24}$	$\rho_{25}$	$\rho_{26}$	$\rho_{27}$	$\rho_{28}$
$\langle +-+  $	$\rho_{31}$	$\rho_{32}$	$\rho_{33}$	$\rho_{34}$	$\rho_{35}$	$\rho_{36}$	$\rho_{37}$	$\rho_{38}$
$\langle -++  $	$\rho_{41}$	$\rho_{42}$	$\rho_{43}$	$\rho_{44}$	$\rho_{45}$	$\rho_{46}$	$\rho_{47}$	$\rho_{48}$
$\langle +--  $	$\rho_{51}$	$\rho_{52}$	$\rho_{53}$	$\rho_{54}$	$\rho_{55}$	$\rho_{56}$	$\rho_{57}$	$\rho_{58}$
$\langle -+-  $	$\rho_{61}$	$\rho_{62}$	$\rho_{63}$	$\rho_{64}$	$\rho_{65}$	$\rho_{66}$	$\rho_{67}$	$\rho_{68}$
$\langle --+  $	$\rho_{71}$	$\rho_{72}$	$\rho_{73}$	$\rho_{74}$	$\rho_{75}$	$\rho_{76}$	$\rho_{77}$	$\rho_{78}$
$\langle ---  $	$\rho_{81}$	$\rho_{82}$	$\rho_{83}$	$\rho_{84}$	$\rho_{85}$	$\rho_{86}$	$\rho_{87}$	$\rho_{88}$

**Figura 3.2:** Los elementos diagonales de la matriz densidad representan poblaciones, mientras que los elementos no diagonales representan transiciones de distintos órdenes

Esa coherencia puede ser asociada con la transición entre los dos estados.

Si esa transición tiene diferencia de número cuántico magnético  $M_r - M_s = \pm 1$ , la coherencia  $\rho_{rs}$  está relacionada con las componentes de magnetización transversal:

$$M^{\pm(rs)} = M_x^{(rs)} \pm iM_y^{(rs)}$$

En general, el elemento de matriz  $\rho_{rs}$  que representa una coherencia de orden  $p \neq \pm 1$ , no conduce a magnetización observable y sólo puede ser detectado indirectamente.

### Excitación y detección de las coherencias de múltiples cuantos

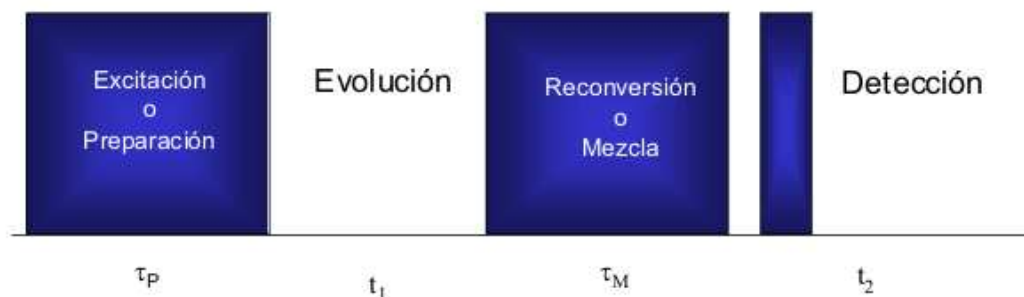
Las transiciones múltiples son detectadas indirectamente en un proceso de 4 pasos:

- a. Excitación de las coherencias múltiples
- b. Evolución libre, normalmente en ausencia de perturbaciones de radio frecuencia
- c. Reconversión de las MQC en coherencias simples
- d. Detección.

Esto nos lleva naturalmente a la forma básica de la espectroscopía bidimensional. Ver figura (3.3).

El esquema básico en RMN nos propone un Propagador,  $U_p$ , que durante el período de preparación excita las coherencias de múltiples cuantos, es decir, transforma la polarización Zeeman en coherencias de múltiples cuantos. Éstas precesan libremente durante un período de evolución  $t_1$ , y posteriormente, otro Propagador  $U_m$  de reconversión o mezcla transforma las coherencias de múltiples cuantos en polarización Zeeman con alguna codificación para poder separar luego los distintos órdenes de coherencia. La polarización





**Figura 3.3:** Secuencia esquemática para la excitación de coherencias de múltiples cuantos y su posterior detección

longitudinal modulada por la evolución  $t_1$  es convertida en observable (magnetización transversal) por un pulso de lectura que, según el esquema de ciclado de fases, permite la detección selectiva de algún camino particular.

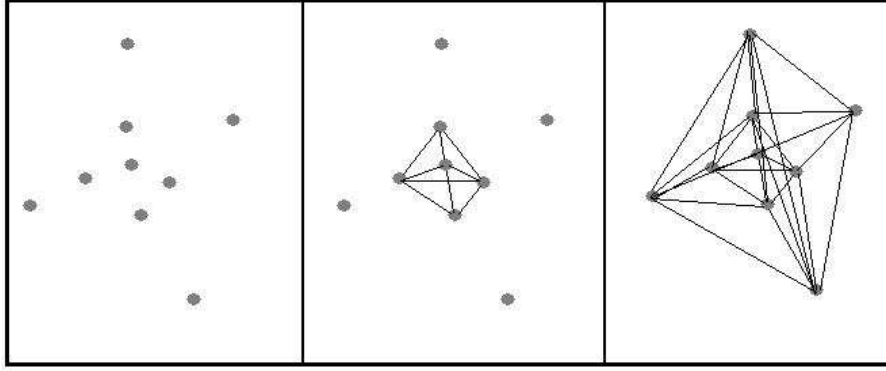
### El concepto de transferencia de coherencia

La idea de *Coherencia* es una extensión de la noción de magnetización transversal. Un estado coherente ( $rs$ ) es un no-autoestado, que evoluciona con la misma dependencia temporal en los distintos miembros del ensamble. Es importante distinguir de un ensamble estadístico de espines en cualquiera de los 2 autoestados separados  $r$  o  $s$ .

La transferencia de coherencia transforma esa evolución temporal coherente de los estados, de una transición ( $rs$ ) a otra. Esto involucra un intercambio de elementos no-diagonales en la matriz densidad, los que conectaban los estados coherentes iniciales a los nuevos estados coherentes. Diseñando adecuadamente el propagador se pueden transferir coherencias a transiciones correspondientes incluso a distintos espines.

## 3.2. Secuencias de pulsos diseñadas para la observación de coherencias de múltiples cuantos

Los métodos desarrollados en RMN para la observación de coherencias cuánticas múltiples en estado sólido se aplican a redes de acoplos extendidas donde la interacción dipolar crea coherencias de órdenes realmente altos (del orden de los cientos). El desarrollo progresivo de las coherencias depende de la formación de correlaciones entre múltiples espines, un fenómeno que también acompaña al decaimiento de la señal (coherencias simples) inducida en el sólido. Tanto el tiempo de desarrollo de las coherencias como su distribución observada pueden ser descriptos estadísticamente. Uno de los enfoques es tratar el espectro de coherencias de múltiples cuantos como Gaussiano, y caracterizarlo por la varianza para cada tiempo de preparación dado. Esta varianza, está rudimentariamente, asociada al número de espines acoplados que efectivamente interactúan, y su evolución temporal refleja la expansión continua del sistema bajo la acción de la interacción dipolar. En la figura (3.4) se muestra una representación simbólica del crecimiento de los acoplos con el tiempo.



**Figura 3.4:** Representación simbólica del crecimiento de la red de acoplamientos con el tiempo. Reproducción de Ref. [Baum *et al.*, 1985]

Las transformaciones inducidas en el operador densidad por pulsos de r.f. pueden describirse por :

$$\sigma(0_+) = \exp \{-i\beta G_\nu\} \sigma(0_-) \exp \{i\beta G_\nu\}$$

o en notación abreviada

$$\sigma(0_-) \xrightarrow{\beta G_\nu} \sigma(0_+)$$

donde  $\beta$  es el ángulo de rotación,  $\nu = x, y$  indican la fase del pulso r.f. y la forma del operador  $G$  caracteriza la selectividad del mismo.

Los pulsos no selectivos afectan a todas las transiciones, con lo cual

$$G_\nu = \sum_k I_{k\nu}$$

donde la suma se extiende a todos los espines nucleares de la misma especie

$$\exp \left\{ -i\beta \sum_k I_{k\nu} \right\} = \prod_k \exp \{ -i\beta I_{k\nu} \}$$

dado que los correspondientes operadores para los distintos espines  $k$ -ésimos conmutan.

Si se pretende dar un pulso con fase arbitraria  $\phi$  definida como el desplazamiento desde el eje  $x$  hacia el  $y$ , puede ser representado por la transformación:

$$\begin{aligned} \sigma(t_+) &= \exp \left\{ -i\beta \sum_k [I_{kx} \cos(\phi) + I_{ky} \sin(\phi)] \right\} \sigma(t_-) \dots \\ &\dots \exp \left\{ i\beta \sum_k [I_{kx} \cos(\phi) + I_{ky} \sin(\phi)] \right\} \\ &= \exp \left\{ -i\phi \sum_k I_{kz} \right\} \exp \left\{ -i\beta \sum_k I_{kx} \right\} \exp \left\{ +i\phi \sum_k I_{kz} \right\} \sigma(t_-) \dots \\ &\dots \exp \left\{ -i\phi \sum_k I_{kz} \right\} \exp \left\{ +i\beta \sum_k I_{kx} \right\} \exp \left\{ +i\phi \sum_k I_{kz} \right\} \end{aligned}$$

entonces el efecto puede ser calculado como una evolución en tres pasos:

$$\sigma(t_-) \xrightarrow{-\phi \sum_k I_{kz}} \xrightarrow{\beta \sum_k I_{kx}} \xrightarrow{\phi \sum_k I_{kz}} \sigma(t_+)$$

La primera operación corresponde a un pulso en el eje  $z$  con ángulo de rotación  $-\phi$ , la segunda a un pulso en  $x$  con ángulo  $\beta$  y finalmente un pulso en  $z$  de ángulo  $\phi$ .

### 3.2.1. Secuencia de 2 pulsos

$$P = [(\pi/2)_x - \tau - (\pi/2)_{-x}]$$

La secuencia más simple consiste de dos pulsos de  $\pi/2$  de fases contrarias ( $x$  y  $-x$  por ejemplo), separados por un intervalo  $\tau$  en el cual el sistema evoluciona bajo la acción dipolar. Este período constituye la preparación del sistema y genera una transformación de las coherencias simples en fase creadas por el primer pulso en coherencias en antifase que son luego convertidas en coherencias múltiples por el pulso al final del intervalo  $\tau$ . Una buena descripción puede ser obtenida si se formula el efecto de la secuencia en términos de rotaciones bilineales

$$\begin{aligned} \sigma(\tau_+) &= \exp \left\{ i \frac{\pi}{2} \sum I_{ix} \right\} \exp \{ -i \mathcal{H}_{zz} \tau \} \exp \left\{ -i \frac{\pi}{2} \sum I_{ix} \right\} \sigma(0_-) \dots \\ &\dots \exp \left\{ i \frac{\pi}{2} \sum I_{ix} \right\} \exp \{ i \mathcal{H}_{zz} \tau \} \exp \left\{ -i \frac{\pi}{2} \sum I_{ix} \right\} \end{aligned}$$

donde llamamos  $\mathcal{H}_{\alpha\alpha} = \sum_{j < k} b_{jk} \frac{1}{2} (1 - 3 \cos^2 \theta) [3I_{j\alpha} I_{k\alpha} - \mathbf{I}_j \cdot \mathbf{I}_k]$  y  $\alpha$  puede valer  $x, y$  o  $z$ . En el caso  $\alpha = z$ ,  $\mathcal{H}_{zz}$  es el Hamiltoniano dipolar secular. Si calculamos el Hamiltoniano promedio que resulta de la secuencia anterior, observamos que será una simple rotación del  $\mathcal{H}_{zz}$  alrededor del eje  $x$ , con lo cual obtenemos que nuestro sistema está evolucionando bajo la acción de  $\mathcal{H}_{yy}$ .

Como vemos la rotación del término que involucra  $2I_{jz}I_{kz}$  puede obtenerse recordando las rotaciones de los subespacios isomorfos al  $(x, y, z)$ , ver (1.4) y (1.5), que analizamos anteriormente cuando estudiamos los operadores productos.

$$\begin{aligned} &\exp \left\{ i \frac{\pi}{2} (I_{jx} + I_{kx}) \right\} (2I_{jz}I_{kz}) \exp \left\{ -i \frac{\pi}{2} (I_{jx} + I_{kx}) \right\} \\ &= \exp \left\{ i \frac{\pi}{2} I_{kx} \right\} (2I_{jy}I_{kz}) \exp \left\{ -i \frac{\pi}{2} I_{kx} \right\} \\ &= 2I_{jy}I_{ky} \end{aligned}$$

La parte isotrópica ( $\mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j$ ) no se ve alterada por la rotación, por lo cual la evolución resulta:

$$\sigma(0_-) \xrightarrow{\sum d_{ij} (3I_{iy}I_{jy} - \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j) \tau} \sigma(\tau)$$

Para un sistema de dos espines inicialmente en estado de equilibrio se obtiene luego de aplicar la secuencia

$$\sigma(\tau) = (I_{iz} + I_{jz}) \cos \left( \frac{3}{2} d_{ij} \tau \right) + (2I_{ix}I_{jy} + 2I_{iy}I_{jx}) \sin \left( \frac{3}{2} d_{ij} \tau \right).$$

Esto nos muestra que la polarización es convertida en coherencias dobles a medida que el tiempo transcurre. En particular uno puede encontrar un tiempo  $\tau$  óptimo para el cual  $\cos\left(\frac{3}{2}d_{ij}\tau\right) = 0$  y tenemos conversión completa. En la práctica se encuentran distribuciones desconocidas de constantes de acoples para los diferentes pares de espines  $ij$  y la dependencia sinusoidal de la ecuación complica la excitación uniforme. Además, como no todos los espines estarán exactamente en resonancia, está presente el corrimiento químico (chemical shift). Este puede compensarse introduciendo en la mitad de la secuencia un pulso de  $\pi$  que revierta ese corrimiento químico.

A continuación se puede permitir al sistema evolucionar durante un tiempo  $t_1$ . En el caso más básico usamos  $t_1 \approx 0$  evitando la evolución de las coherencias generadas durante el período de preparación, sólo nos interesa ver que se han generado. Posteriormente analizaremos algunos casos en que evolucionaron durante  $t_1$  bajo la acción de diferentes Hamiltonianos.

El período de reconversión (mixing) consiste de la misma secuencia de 2 pulsos separados por  $\tau$ , pero ahora con fases ( $y$  y  $-y$ ). Esto consigue transferir y guardar la información de las coherencias múltiples, dobles en este ejemplo, al eje  $z$ . Una vez logrado esto se aplica un pulso de adquisición que lleva la polarización al plano  $xy$  y la adquirimos como señal.

$$\begin{aligned} \sigma(\tau) & \xrightarrow{\sum d_{ij}(3I_{ix}I_{jx} - \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j)\tau} \sigma(2\tau) \\ \sigma(\tau) & = (I_{iz} + I_{jz}) \cos\left(\frac{3}{2}d_{ij}\tau\right) + (2I_{ix}I_{jy} + 2I_{iy}I_{jx}) \sin\left(\frac{3}{2}d_{ij}\tau\right) \\ \sigma(2\tau) & = (I_{iz} + I_{jz}) \cos^2\left(\frac{3}{2}d_{ij}\tau\right) - (2I_{iy}I_{jx} + 2I_{ix}I_{jy}) \cos\left(\frac{3}{2}d_{ij}\tau\right) \sin\left(\frac{3}{2}d_{ij}\tau\right) + \\ & + (2I_{ix}I_{jy} + 2I_{iy}I_{jx}) \sin\left(\frac{3}{2}d_{ij}\tau\right) \cos\left(\frac{3}{2}d_{ij}\tau\right) + \\ & + (I_{iz} + I_{jz}) \sin^2\left(\frac{3}{2}d_{ij}\tau\right) \\ & = I_{iz} + I_{jz} \end{aligned}$$

Observamos que se consigue un eco de la situación inicial del sistema. El sistema ha evolucionado con un Hamiltoniano  $\mathcal{H}$  durante un tiempo  $\tau$  y luego ha realizado la reversión con  $-\mathcal{H}$  para volver a la situación inicial.

En una segunda adquisición se repite todo el proceso con la única diferencia que las fases de los 2 pulsos de la preparación cambian de ser ( $x$  y  $-x$ ) a ser ( $y$  y  $-y$ ), no se alteran las fases del mixing. O lo que es completamente equivalente no alterar el período de preparación y sí cambiar las fases de los pulsos de reconversión de  $y$  a  $x$ . Al momento de receptar la señal de esta segunda adquisición, ésta se adquiere en contrafase respecto a la primera, lo que hace que las señales no se sumen, sino que se resten.

Para esta segunda experiencia obtenemos entonces:

$$\sigma(\tau) = (I_{iz} + I_{jz}) \cos\left(\frac{3}{2}d_{ij}\tau\right) + (2I_{ix}I_{jy} + 2I_{iy}I_{jx}) \sin\left(\frac{3}{2}d_{ij}\tau\right)$$

$$\sigma_{2do}(\tau) \xrightarrow{\sum d_{ij}(3I_{iy}I_{jy} - \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j)\tau} \sigma(2\tau)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{2do}(2\tau) &= (I_{iz} + I_{jz}) \cos^2\left(\frac{3}{2}d_{ij}\tau\right) + (2I_{ix}I_{jy} + 2I_{iy}I_{jx}) \cos\left(\frac{3}{2}d_{ij}\tau\right) \sin\left(\frac{3}{2}d_{ij}\tau\right) + \\ &+ (2I_{ix}I_{jy} + 2I_{iy}I_{jx}) \sin\left(\frac{3}{2}d_{ij}\tau\right) \cos\left(\frac{3}{2}d_{ij}\tau\right) + \\ &- (I_{iz} + I_{jz}) \sin^2\left(\frac{3}{2}d_{ij}\tau\right) \\ &= (I_{iz} + I_{jz}) \cos(3d_{ij}\tau) + (2I_{ix}I_{jy} + 2I_{iy}I_{jx}) \sin(3d_{ij}\tau) \end{aligned}$$

Al adquirir la segunda señal,  $\sigma_{2do}$ , en contrafase, lo que obtenemos es la resta de las señales correspondientes a  $\sigma(2\tau)$  y a  $\sigma_{2do}(2\tau)$ .

Para adquirir las señales uno aplica un pulso de adquisición  $(\pi/2)_x$  y adquiere la señal del plano. Entonces observaremos para la primera adquisición

$$\begin{aligned} \sigma(2\tau_+) &= \exp\left\{-i\frac{\pi}{2}I_{kx}\right\} \sigma(2\tau) \exp\left\{i\frac{\pi}{2}I_{kx}\right\} \\ &= -I_{iy} - I_{jy} \end{aligned}$$

todo esto es señal observable, tenemos un eco de la señal a tiempo cero, intensidad total 1. Mientras que para la segunda adquisición

$$\sigma_{2do}(2\tau_+) = \exp\left\{-i\frac{\pi}{2}\sum I_{kx}\right\} \sigma(2\tau) \exp\left\{i\frac{\pi}{2}\sum I_{kx}\right\} \quad (3.1)$$

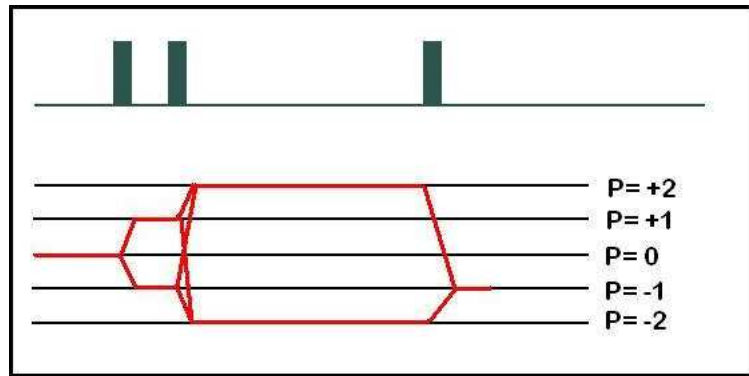
$$= -(I_{iy} + I_{jy}) \cos(3d_{ij}\tau) + (2I_{ix}I_{jz} + 2I_{iz}I_{jx}) \sin(3d_{ij}\tau) \quad (3.2)$$

De aquí sólo es observable el primer término, ya que las coherencias en antifase no son detectables. Por lo tanto la señal adquirida en este segundo barrido es sólo de intensidad correspondiente a la parte que no fue convertida en otras coherencias cuánticas por el período de preparación, ya que de allí se generaron las coherencias en antifase no detectables.

La resta de las dos señales adquiridas en las sucesivas adquisiciones representará entonces una medida de la intensidad de la señal que sí fue transferida a coherencias cuánticas durante la preparación.

Dicho de otro modo, debemos notar que la parte de la información que se mantuvo como población durante la preparación del sistema, es la que estamos restando. Mientras que el resto de la señal inicial (que no fue adquirido en el 2do barrido ya que no retorna a magnetización detectable), es la parte del total que fue transferido a coherencias. Esa intensidad es la que en definitiva se mide indirectamente como resta de las detectables. Debemos tener cuidado de notar que el ángulo argumento de las funciones trigonométricas en este resultado, es el ángulo doble del que originalmente evolucionamos y pretendíamos detectar, por lo cual esta medición experimental, para representar la evolución bajo la acción del hamiltoniano  $(H_{yy} - H_{xx})$  durante el tiempo que se pretendía detectar, requiere que experimentalmente se evolucione un tiempo mitad al deseado.

Este cambio de fase de la segunda adquisición respecto de la primera es lo que marca la información para poder separar los distintos órdenes de coherencia. La secuencia mapea



**Figura 3.5:** Caminos de las coherencias al ser transferidas en un típico experimento 2-dimensional.

todos los órdenes pares en la magnetización final que adquirimos, esto es lo que está almacenado luego de la primera adquisición. Pero para poder separar los distintos órdenes de coherencias 0, 2, 4, etc, se requiere el marcado con diferentes secuencias de cambio de fases para seleccionar el orden de interés.

### 3.2.2. Selección de la trayectoria de las coherencias

Para comprender mejor el destino de las coherencias en el transcurso de un experimento con secuencias de pulsos es útil describir su paso por los diferentes órdenes de coherencias.

En RMN con campos altos ya hemos establecido que el número cuántico magnético  $M_z$  es un buen número cuántico para caracterizar al sistema y definido el orden de coherencia como el salto de ese número cuántico en una transición  $|t\rangle \langle u|$  es decir,  $p_{tu} = M_t - M_u$ .

En el transcurso de una precesión libre las coherencias  $p_{tu}$  se conservan, mientras que los pulsos de r.f. pueden introducir cambios en los órdenes de coherencias  $p_{tu} \rightarrow p_{rs}$  al transferir coherencias  $|t\rangle \langle u|$  en  $|r\rangle \langle s|$ .

Para describir un experimento con pulsos en términos de las trayectorias a través de los varios órdenes de coherencias se clasifica al operador densidad en términos de los órdenes  $p$

$$\sigma(t) = \sum_{p=-2L}^{2L} \sigma^p(t)$$

donde  $L$  es la suma de los números cuánticos de espín de todos los núcleos componentes, y  $\sigma^p$

$$\sigma^p = \sum_{a,b} \sigma_{ab} |a\rangle \langle b| \tag{3.3}$$

Aquí la suma se extiende sobre los pares  $(a, b)$  con  $p_{ab} = p$ .

Es clarificadora la representación de la secuencia de eventos que ocurren durante un experimento con un gráfico de los recorridos de las coherencias que van siendo transferidas a cada paso, ver figura (3.5).

Todas las trayectorias comienzan en la situación de equilibrio térmico,  $p = 0$ , y deben terminar en coherencias de orden  $\pm 1$  para ser detectables. Si uno elige la detección en cuadratura de una señal compleja tendremos que la señal resulta:

$$\begin{aligned}
 s^+(t) &= s_x(t) + i s_y(t) \\
 &= \text{tr} \{ \sigma(t) F_x \} + i \text{tr} \{ \sigma(t) F_y \} \\
 &= \text{tr} \{ \sigma(t) F^+ \}
 \end{aligned}$$

con lo cual concluimos que sólo las componentes del operador densidad proporcionales a  $I^-$  con  $p = -1$  pueden contribuir a la señal. Las trayectorias que no concluyan en  $p = -1$  serán desechadas.

Las coherencias pueden ser transferidas entre los diferentes órdenes a través de la aplicación de un operador  $U$  que representa a la secuencia de pulsos que se aplique. Una dada secuencia estará representada por una dada sucesión de operadores  $U_i$  que representen las distintas etapas del experimento.

$$\sigma(0) \xrightarrow{U_1} \xrightarrow{U_2} \dots \xrightarrow{U_n} \sigma(t)$$

cada operador  $U_i$  puede causar la transferencia de cada particular orden de coherencia en otros numerosos diferentes órdenes, dando lugar a la ramificación de las trayectorias de las coherencias

$$U_i \sigma^p(t_i^-) U_i^{-1} = \sum_{p'} \sigma^{p'}(t_i^+) \quad (3.4)$$

donde  $t_i^-$  y  $t_i^+$  se refieren a los momentos justo antes y después de aplicar  $U_i$ .

Por lo tanto la selección adecuada de operadores  $U_i$  que constituyan la propagación y los correspondientes al período de reconversión (mixing) logrará seleccionar la medición de los órdenes de coherencia de interés, como ya vimos anteriormente en el ejemplo de la secuencia de 2 pulsos, donde logramos limpiar la información del orden 2.

Una coherencia de orden  $p$  tiene un comportamiento característico al ser transformada por una rotación en  $z$ ,

$$\begin{aligned}
 \exp \{ -i\varphi F_z \} |a\rangle \langle b| \exp \{ i\varphi F_z \} &= \exp \{ -i\varphi M_a \} |a\rangle \langle b| \exp \{ i\varphi M_b \} \\
 &= |a\rangle \langle b| \exp \{ -ip_{ab}\varphi \}
 \end{aligned}$$

y recordando ec.3.3

$$\exp \{ -i\varphi F_z \} \sigma^p \exp \{ i\varphi F_z \} = \sigma^p \exp \{ -ip\varphi \}$$

esta propiedad hace posible la separación de los órdenes de coherencia, la clave es el uso de operadores  $U_i(\varphi)$  que estén corridos en fase

$$U_i(\varphi) = \exp \{ -i\varphi_i F_z \} U_i(0) \exp \{ i\varphi_i F_z \}.$$

Con estos propagadores corridos en fase, la transformación de ec.3.4 se modifica

$$U_i(\varphi_i) \sigma^p(t_i^-) U_i(\varphi_i)^{-1} = \sum_{p'} \sigma^{p'}(t_i^+) \exp \{ -i\Delta p_i \varphi_i \}$$

donde

$$\Delta p_i = p'(t_i^+) - p(t_i^-)$$

corresponde al cambio de orden bajo el operador  $U_i$ . Por lo tanto la modificación respecto de la evolución con  $U_i(\varphi = 0)$  será

$$\sigma(\Delta p_i, \varphi_i) = \sigma(\Delta p_i, \varphi_i = 0) \exp\{-i\Delta p_i \varphi_i\}. \quad (3.5)$$

Este cambio se reflejará en la contribución de este orden a la señal obtenida con los propagadores corridos en fase de modo que

$$s(\Delta p_i, \varphi_i, t) = s(\Delta p_i, \varphi_i = 0, t) \exp\{-i\Delta p_i \varphi_i\}$$

y la señal total adquirida se construirá como

$$\begin{aligned} s(\varphi_i, t) &= \sum_{\Delta p_i} s(\Delta p_i, \varphi_i, t) \\ &= \sum_{\Delta p_i} s(\Delta p_i, \varphi_i = 0, t) \exp\{-i\Delta p_i \varphi_i\}. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Para restringir la transferencia de coherencia a un cambio particular  $\Delta p_i$  bajo el propagador  $U_i$  serán necesarios  $N_i$  experimentos con sistemáticos incrementos de la fase de r.f.  $\varphi_i$  del propagador

$$\varphi_i = k_i 2\pi / N_i, \quad k_i = 0, 1, \dots, N_i - 1$$

Cada una de las  $N_i$  señales observadas,  $s(\varphi_i, t)$  en la detección, consistirá de una superposición de la forma de la ec. (3.6). Esa superposición puede ser desentrañada por un análisis de fourier con respecto a la fase  $\varphi_i$

$$s(\Delta p_i, t) = \frac{1}{N_i} \sum_{k_i=0}^{N_i-1} s(\varphi_i, t) \exp\{i\Delta p_i \varphi_i\}. \quad (3.7)$$

Esta combinación lineal pesada de las señales mantendrá sólo las contribuciones asociadas con los órdenes de coherencia que hayan sufrido un salto  $\Delta p_i$  bajo el propagador  $U_i$ , sin embargo, el procedimiento no rechaza automáticamente todos los otros caminos. haciendo una serie de  $N_i$  experimentos, uno selecciona una serie de valores

$$\Delta p_i^{(seleccionado)} = \Delta p_i^{(deseado)} \pm n N_i, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Esta situación es una reminiscencia del aliasing en el dominio de las frecuencias del análisis Fourier y es consecuencia del teorema de muestreo. Claramente para seleccionar un *único*  $\Delta p_i$  se debería hacer  $N_i$  suficientemente grande con lo que  $\Delta\varphi = 2\pi/N_i$  se hace simultáneamente muy pequeño.

Uno opta entonces por realizar un número de experimentos suficientes como para que el aliasing superponga sobre el orden de coherencia deseado, órdenes de coherencias de contribución irrelevante, es decir, de nula o muy poca excitación para la experiencia diseñada.

### 3.2.3. Detección de múltiples órdenes de coherencias simultáneamente, experimentos 2D

Para poder observar las señales de coherencias múltiples de un sólido donde existe una red extensa de acoples dipolares uno debe asegurarse de que las contribuciones a un dado



orden son generadas con la misma fase, de otra manera las interferencias atenuarían la señal. La intensidad y fase de las diferentes líneas que contribuyen a las coherencias están determinadas por la historia del sistema de espines bajo la acción de los propagadores de los períodos de preparación,  $U(\tau)$ , evolución y reconversión  $V(\tau')$ , hasta el momento de la detección.

$$S(\tau, t_1, \tau') = Tr \{ I_z V^\dagger \exp(-iH_{int}t_1) U^\dagger(\tau) I_z U(\tau) \exp(iH_{int}t_1) V(\tau') \}$$

Con el objetivo de manipular los factores de fase asociados a cada transición es que se elige al propagador  $V$  de manera que sólo difiera de  $U^\dagger$  por un factor de fase  $\chi$ ,

$$V = \exp(-i\chi I_z) U^\dagger \exp(i\chi I_z)$$

para lograr que la señal se reduzca a una serie de Fourier con coeficientes reales

$$S(\tau, t_1, \tau') = \sum_n \sum_{ij} |P_{ij}|^2 \exp(in\chi) \exp(-i(\omega_i - \omega_j)t_1) \quad (3.8)$$

donde  $P_{ij} = \langle i | U^\dagger I_z U | j \rangle$ . Con esto se asegura que todas las líneas de un dado orden tengan la misma fase y las correspondientes a órdenes sucesivos difieran en  $\pm\chi$ . Los requerimientos de que  $U$  y  $V$  sean Hermitianos conjugados se satisfacen si los Hamiltonianos de preparación y reconversión son iguales en magnitud pero opuestos en signo.

Coherencias de órdenes pares pueden ser creadas con diferentes Hamiltonianos, en particular analizaremos dos que usamos en nuestro trabajo experimental.

Uno de ellos es un Hamiltoniano promedio no secular de la forma:

$$\begin{aligned} \overline{\mathcal{H}}^{(0)} &= \frac{1}{3} (\mathcal{H}_{yy} - \mathcal{H}_{xx}) \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{i < j} d_{ij} (I_i^+ I_j^+ + I_i^- I_j^-) \\ &= \mathcal{H}_{DQ}. \end{aligned} \quad (3.9)$$

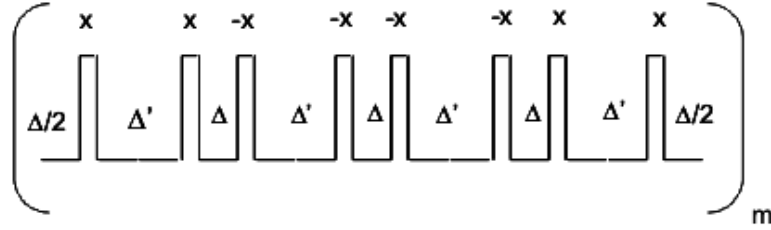
Este Hamiltoniano,  $\mathcal{H}_{DQ}$ , lo llamaremos de coherencias dobles (*Double Quantum*). Experimentalmente puede obtenerse como promedio con una variedad de trenes de pulsos de fases  $x$  y  $-x$  intercalados con evoluciones de duración  $\Delta$  y  $\Delta'$ . La secuencia completa puede compensar inhomogeneidades de campo y los efectos del corrimiento en la resonancia con la adecuada combinación de subciclos.

Una de las secuencias diseñadas para generar coherencias de múltiples cuantos en sólidos se muestra en la figura (3.6).

Ciclos de 8 pulsos de  $\pi/2$  de duración  $t_p$ , separados por tiempos  $\Delta = d - t_p$  y  $\Delta' = 2d - t_p$ . El ancho finito de los pulsos es considerado en la duración de los retardos, dando una duración total al ciclo  $\tau_c = 12d$ .

Para encontrar el Hamiltoniano promedio que resulta de esta secuencia debemos considerar los siguientes resultados:

- En principio el sistema en equilibrio térmico evoluciona bajo su Hamiltoniano interno, habrá evolución por corrimiento químico  $\mathcal{H}_z$ , y la interacción dipolar secular,  $\mathcal{H}_{zz}$ .



**Figura 3.6:** Secuencia de pulsos para generar el Hamiltoniano promedio de coherencias dobles,  $\tilde{\mathcal{H}}(0) = \mathcal{H}_{DQ}$ .

- Al considerar el tren de pulsos y evoluciones vemos rotaciones de esos Hamiltonianos por lo cual habrá evoluciones también bajo  $\mathcal{H}_y$  y  $\mathcal{H}_{yy}$ .
- Necesitamos también recordar que  $\mathcal{H}_{xx} + \mathcal{H}_{yy} + \mathcal{H}_{zz} = 0$ , con lo cual podemos reconocer  $-\mathcal{H}_{xx} = \mathcal{H}_{yy} + \mathcal{H}_{zz}$ .

El Hamiltoniano promedio será entonces la combinación de esta secuencia de Hamiltonianos actuando durante diferentes intervalos de tiempos:

$$\begin{array}{cccccccccc}
 \Delta/2 & \Delta' & \Delta & \Delta' & \Delta & \Delta' & \Delta & \Delta' & \Delta/2 \\
 \mathcal{H}_z & \mathcal{H}_{-y} & \mathcal{H}_{-z} & \mathcal{H}_{-y} & \mathcal{H}_z & \mathcal{H}_y & \mathcal{H}_{-z} & \mathcal{H}_y & \mathcal{H}_z \\
 \mathcal{H}_{zz} & \mathcal{H}_{yy} & \mathcal{H}_{zz} & \mathcal{H}_{yy} & \mathcal{H}_{zz} & \mathcal{H}_{yy} & \mathcal{H}_{zz} & \mathcal{H}_{yy} & \mathcal{H}_{zz}
 \end{array}$$

con lo cual se consigue  $\mathcal{H}_{DQ}\tau_c = \frac{\tau_c}{3} (\mathcal{H}_{yy} - \mathcal{H}_{xx})$ , donde  $\tau_c$  es el tiempo total que involucra el ciclo de pulsos.

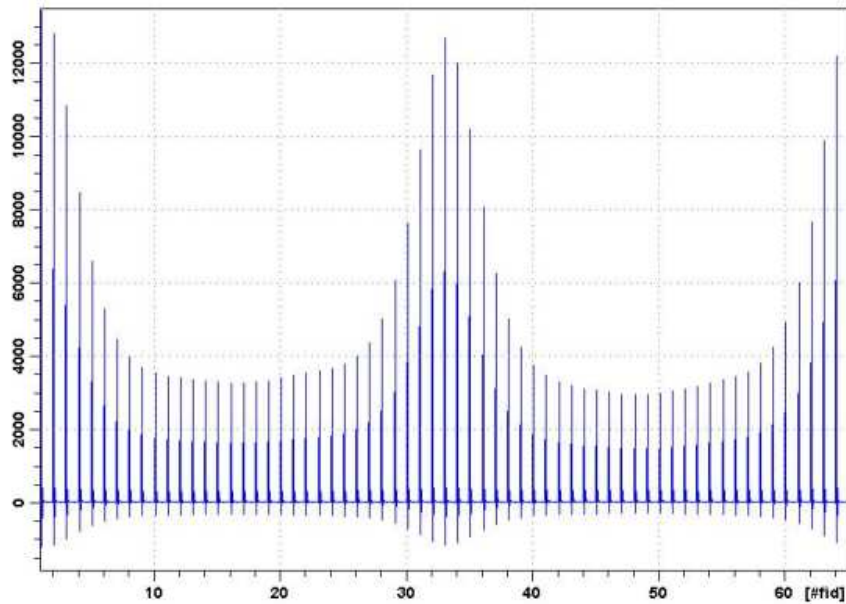
El operador densidad preparado luego de este período contiene coherencias de orden par, a pesar de que algunos órdenes impares pueden generarse por imperfecciones en los pulsos. Esto puede ser solucionado ciclando las fases de los pulsos y promediando las señales.

Por su parte, para generar el propagador del período de reconversión sólo se requiere un corrimiento de fase de  $90^\circ$  en cada uno de los 8 pulsos de la secuencia, obteniendo

$$-\bar{\mathcal{H}}^{(0)} = -\frac{1}{3} (\mathcal{H}_{yy} - \mathcal{H}_{xx}).$$

Para obtener la información de los diferentes órdenes de coherencia desarrollados a un tiempo de preparación dado se realiza una serie de mediciones que luego del análisis Fourier decodificarán la distribución de coherencias alcanzada.

El procedimiento consiste en realizar  $N$  experimentos completos (preparación, evolución y reconversión), cada uno de ellos con la única diferencia en el operador de preparación  $U_j$  que es una rotación  $\varphi_j$  del primero  $U_0$ ,  $U_j = \exp\{-i\varphi_j I_z\} U_0 \exp\{i\varphi_j I_z\}$ . Los operadores de reconversión  $V$  no son rotados, son idénticos para todos los experimentos. El número  $N$  estará determinado por el mayor orden de coherencia que se quiera resolver,  $n_{\text{máx}}$ ,



**Figura 3.7:** Ejemplo de archivo de datos 2D obtenido para separar las MQC. Sólo la fase ha cambiado entre una fid y otra. Se muestra la intensidad de las fids obtenidas para cada una de las fases. En este ejemplo  $N = 64$ .

dato por la relación  $N = 2.n_{\text{máx}}$ , y las rotaciones de los operadores  $U_j$  serán  $\varphi_j = j2\pi/N$ ,  $j = 0, 1, \dots, N - 1$ . Todo este proceso introduce corrimientos de fase que marcan a los diferentes órdenes de coherencia para poder decodificarlos con la transformada de Fourier.

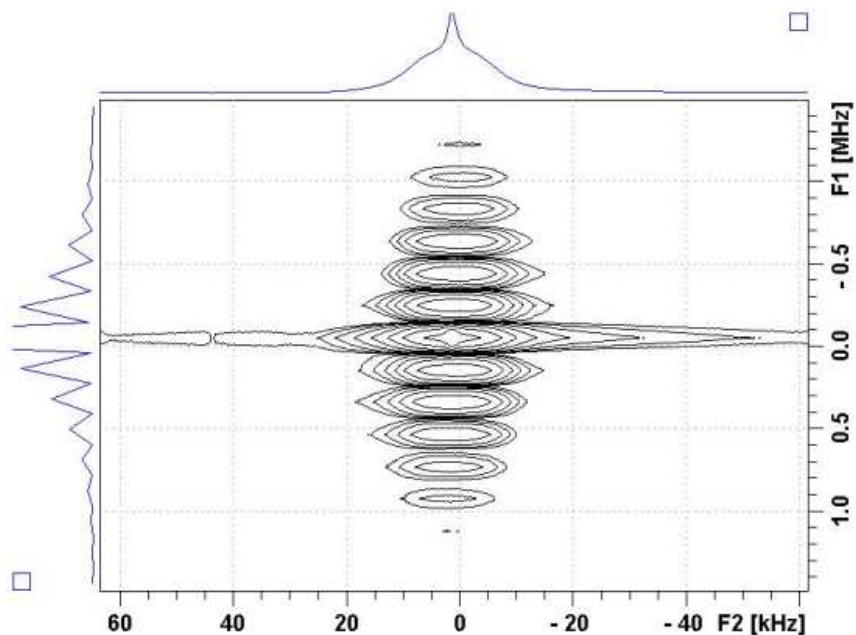
Se guardan las  $N$  señales adquiridas, cada una de ellas es del tipo de la ecuación (3.8), sólo van cambiando las fases con las que se relacionan  $U_i$  con  $V$ . Se obtiene un archivo 2D como el que se muestra en la figura (3.7).

Luego de un análisis de Fourier se obtiene la distribución de los órdenes de coherencia como se observa en el eje vertical (lateral izquierdo) de la figura (3.8).

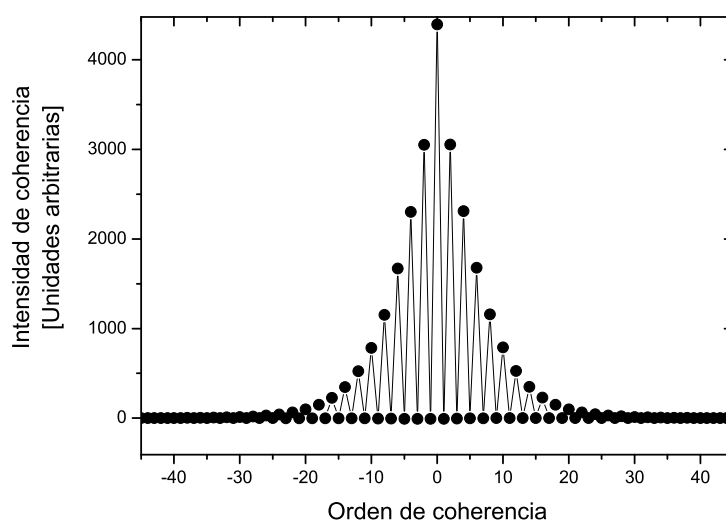
Otro ejemplo de esa distribución de coherencias es mostrado en la figura (3.9).

Lo que allí se observa es una distribución de la intensidad de excitación de cada orden de coherencia entre  $-n_{\text{máx}}$  hasta  $n_{\text{máx}}$ . Como las coherencias  $+n$  y  $-n$  son igualmente probables, el espectro es simétrico respecto de  $n = 0$ . Dado que estamos usando un Hamiltoniano que sólo genera coherencias de orden par, se observan los diferentes órdenes pares con amplitudes distribuidas aproximadamente en una forma Gaussiana. Sin embargo los órdenes impares no se han desarrollado, sus amplitudes son aproximadamente cero.

Son posibles diferentes interpretaciones estadísticas de la dinámica de excitación de las coherencias cuánticas, [Baum *et al.*, 1985, Munowitz, 1988]. En el trabajo de Baum y colaboradores [Baum *et al.*, 1985] se muestra que la evolución bajo la influencia de un Hamiltoniano de correlación durante el período de preparación,  $\mathcal{H}_p$ , convierte los espines inicialmente independientes del sistema en un cluster de espines acoplados, que sirven



**Figura 3.8:** Transformada FFT 2D para los datos experimentales 2D. Separa el espectro en frecuencia para cada fid y los diferentes órdenes de coherencias.



**Figura 3.9:** Distribución de la intensidad espectral de los órdenes de coherencia. Dado un tiempo de preparación, se logra estimular los distintos órdenes de coherencias pares. Notar que no hay desarrollo de los órdenes impares con este Hamiltoniano.

como un modelo de registro cuántico. La expansión en serie del operador densidad

$$\begin{aligned} \rho(t) = & \exp(-i\mathcal{H}_p\tau)\rho(0)\exp(i\mathcal{H}_p\tau) \approx \rho(0) + i\tau [\rho(0), \mathcal{H}_p] \\ & + \frac{i^2\tau^2}{2!} [[\rho(0), \mathcal{H}_p], \mathcal{H}_p] + \dots \end{aligned}$$

contiene términos de órdenes altos que consisten de productos de muchos espines acoplados. Al incrementar la duración  $\tau$ , se incrementa la contribución de los términos con muchos espines. Para lograr experimentalmente diferentes tiempos de contacto de los espines y poder analizar el crecimiento del cluster, se varía el número,  $L_1$  de veces que se repite la secuencia de 8 pulsos de duración  $\tau_c$ , logrando un tiempo de preparación  $\tau = L_1\tau_c$ .

Para medir el tamaño del registro cuántico puede usarse un método desarrollado por Baum y colaboradores [Baum *et al.*, 1985]. El modelo estadístico asume que dentro del cluster que es generado, todos los órdenes de coherencias permitidos son excitados con la misma probabilidad durante el tiempo de preparación  $\tau$ . Bajo este supuesto, la amplitud de la señal en el espectro de distribución de las coherencias, figura (3.9), está directamente relacionada con el número de elementos de la matriz densidad con orden de coherencia  $n$ . El número  $I$  de posibles elementos de orden  $n$ , en la matriz densidad que describe un sistema de  $N$  espines 1/2 correlacionados, está dado por la distribución binomial como

$$I(N, n) = \frac{(2N)!}{(N+n)!(N-n)!}$$

que cuando  $N$  es suficientemente grande, se aproxima a la distribución Gaussiana

$$I(N, n) \approx 2^{2N} (N\pi)^{-1/2} \exp\left(-\frac{n^2}{N}\right) \quad (3.10)$$

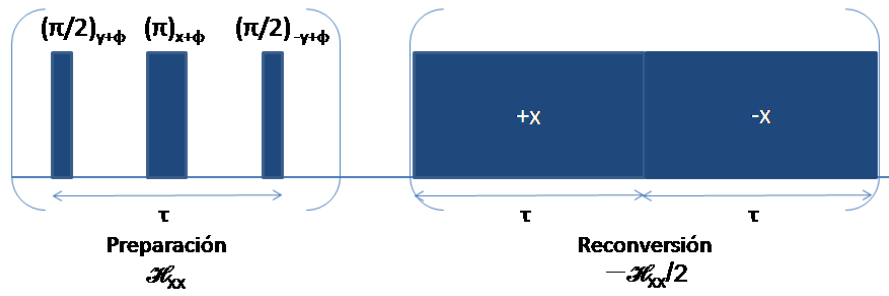
De la varianza de esa distribución Gaussiana se puede obtener entonces el número medio de espines acoplados en el sistema. Haciendo un estudio de esas distribuciones en función del tiempo de excitación  $\tau$ , se puede extraer la información de la evolución del tamaño del cluster (registro cuántico).

Obviamente esa evolución depende del Hamiltoniano de excitación de las coherencias, es decir, de la secuencia usada para el período de preparación. Además del  $\mathcal{H}_{DQ}$ , otro posible Hamiltoniano que genera coherencias pares y al cual sabemos invertir para el período de reconversión es el dipolar rotado  $\mathcal{H}_{Dip}^{xx} = \mathcal{H}_{xx}$

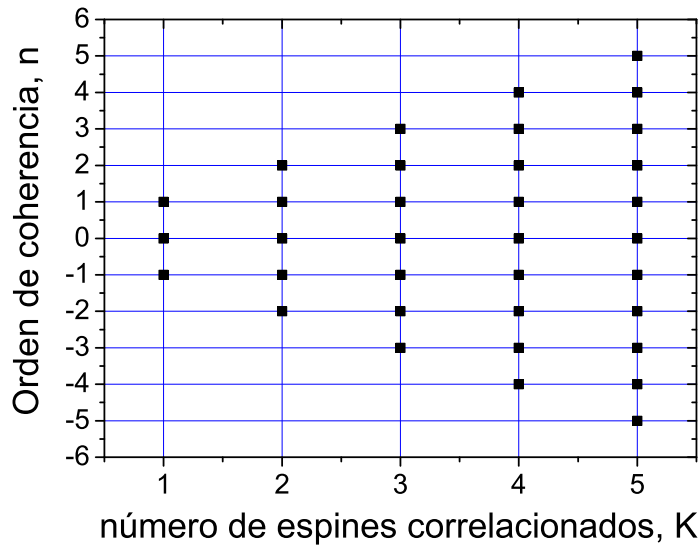
$$\mathcal{H}_{Dip}^{xx} = \sum_{j>k} D_{jk} (2I_{jx}I_{kx} - I_{jy}I_{ky} - I_{jz}I_{kz})$$

La evolución dipolar rotada en el eje  $x$  se obtiene con la secuencia mostrada en figura (3.10) para el período de preparación. Su inversión para implementar en la reconversión se logra con un spin lock que produce un Hamiltoniano mitad, por ello es que la reconversión requiere un tiempo de  $2\tau$  [Slichter, 1992]. Además se realiza en dos etapas con  $+x$  y  $-x$  para compensar evoluciones de corrimiento químico.

Para lograr una mejor comprensión del camino dinámico que describe la expansión de la red de acoplamientos del sistema se realiza una reducción del espacio de Liouville donde viven los estados del sistema [Munowitz, 1988, Munowitz *et al.*, 1987]. Esta reducción se realiza agrupando modos según el número de operadores de espín,  $K$ , y el número de



**Figura 3.10:** Secuencia de pulsos para generar la correlación con  $\mathcal{H}_{xx}$  y el spin-lock que logra la reconversión con  $-\mathcal{H}_{xx}/2$



**Figura 3.11:** Proyección del espacio de Liouville en el plano donde cada punto representa a una familia de operadores de  $K$ -espines y orden  $n$ .

orden,  $n$ . En un sistema de 3 espines, por ejemplo, los 6 operadores siguientes:  $I_{+1}I_{z2}$ ,  $I_{z1}I_{+2}$ ,  $I_{+1}I_{z3}$ ,  $I_{z1}I_{+3}$ ,  $I_{+2}I_{z3}$ ,  $I_{z2}I_{+3}$ , son considerados equivalentes a una coherencia de 2-espines de orden 1, y son todos representados en un punto de la proyección del espacio de Liouville en un plano 2 Dimensional,  $K - n$ , donde cada punto representa a una familia de operadores de  $K$  espines y orden  $n$ . Ver figura (3.11).  $K$  corre de 1 hasta  $N$ , el número total de espines, y  $|n|$  corre entre 0 y  $K$  para cada conjunto. Cada uno de los operadores de la familia, puede representarse por  $|Knp\rangle = |s_1\alpha_1\rangle |s_2\alpha_2\rangle \dots |s_K\alpha_K\rangle$ , donde el orden  $n$  es la suma algebraica de los  $\alpha$  ( $= 1, 0, -1$  o equivalentemente,  $+, z, -$ ) para cada espín, y  $p$  es el número de operadores en la familia  $K, n, p = 6$  en el ejemplo anterior. Si todas las coherencias son consideradas igualmente probables, determinar el número de operadores que contribuyen a un punto particular del plano es un problema combinatorial que depende de los valores  $K, n$  y  $N$ .

Las reglas de selección y las tasas de crecimiento que controlan la migración a través del espacio de Liouville se derivan del Hamiltoniano bajo el cual el sistema se está correla-

cionando. Dado que la matriz densidad puede expresarse como una combinación lineal de los vectores  $|Knp\rangle$  en el espacio de Liouville y considerando su evolución según la ecuación de Liouville-von Neumann, podemos reformular la ecuación como

$$\frac{d}{dt} |\rho(t)\rangle = -i\widehat{\mathcal{H}} |\rho(t)\rangle,$$

donde:

$$|\rho(t)\rangle = \sum_{K=0}^N \sum_{n=-K}^K \sum_p g_{Knp}(t) |Knp\rangle$$

y  $\widehat{\mathcal{H}}$  es un superoperador definido por el conmutador del Hamiltoniano con el operador al cual sea aplicado el superoperador,  $\widehat{\mathcal{H}} = [\mathcal{H}, \dots]$ . Los detalles de la definición de los estados de Liouville pueden encontrarse en Apéndice A de Ref. [Munowitz *et al.*, 1987].

Usando las relaciones de conmutación

$$[I_z, I_{\pm}] = I_{\pm}$$

y

$$[I_+, I_-] = 2I_z$$

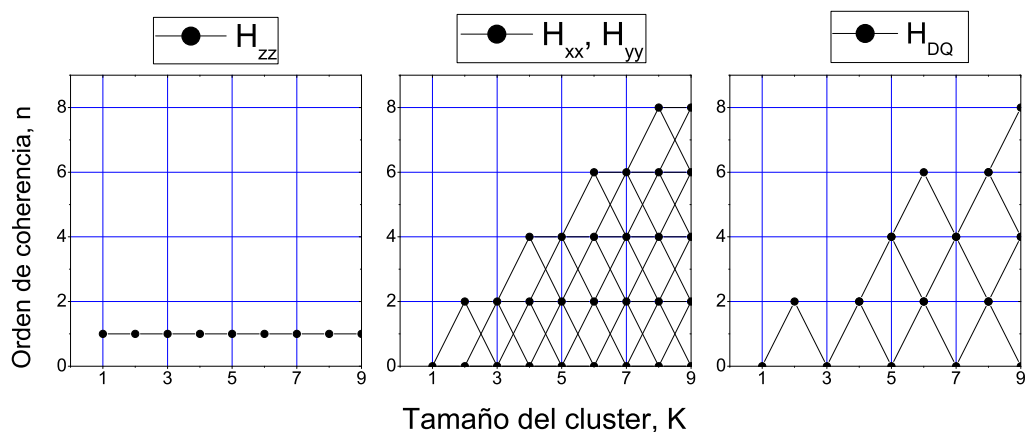
la evaluación de los coeficientes  $g_{Knp}(t)$  que definirán el recorrido permitido en el espacio de Liouville, requieren el cálculo de

$$\Omega_{Knp;K'n'p'} = \frac{\langle Knp | \widehat{\mathcal{H}} | K'n'p' \rangle}{\langle Knp | K'n'p' \rangle}.$$

Se puede mostrar rigurosamente que cada modo  $g_{K_n}$  puede desarrollarse, según el Hamiltoniano en cuestión, en los nuevos modos  $g_{K_{\pm 1}, n_{\pm q}}$ , con las reglas de selección:

$$\begin{aligned} \Delta K &= \pm 1, & \Delta n &= \pm 2 & (\mathcal{H}_{DQ}) \\ \Delta K &= \pm 1, & \Delta n &= 0, \pm 2 & (\mathcal{H}_{xx}, \mathcal{H}_{yy}) \\ \Delta K &= \pm 1, & \Delta n &= 0 & (\mathcal{H}_{zz}) \end{aligned}$$

Dichas reglas de selección permiten transferencia sólo entre puntos conectados por ellas y obviamente, puntos permitidos por la norma  $|n| \leq K$ . Las rutas abiertas a un sistema evolucionando bajo los tres Hamiltonianos anteriores se muestran en la figura (3.12), para la situación inicial  $\rho(0) = I_z$ , para los Hamiltonianos no seculares. Pero se muestra  $\rho(0) = I_+$  para el caso del  $\mathcal{H}_{zz}$ .



**Figura 3.12:** Rutas permitidas para las coherencias a través del espacio de Liouville bajo los diferentes Hamiltonianos. La condición inicial es  $I^+$  para el Hamiltoniano secular,  $H_{zz}$  y  $I_z$  para los no-seculares. (fig. de ref. [Munowitz, 1988])



---

## Capítulo 4

# Experimentos preliminares con MQC: conteo de espines y evolución de coherencias

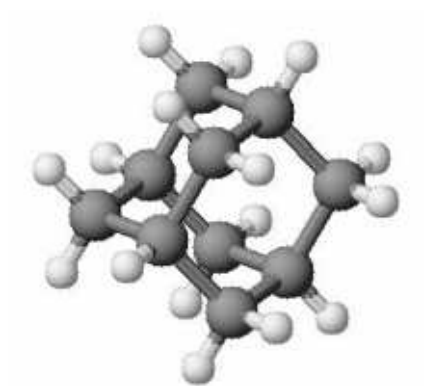
En este capítulo presentamos los primeros trabajos que realizamos con las MQC y que no sólo nos enseñaron a tratar con las mediciones de las coherencias de múltiples cuantos sino que dieron lugar a importantes resultados. Uno de ellos es básicamente un conteo de espines correlacionados para observar el tiempo que tarda el sistema, Ferroceno, en correlacionar espines fuera del anillo. El otro estudio trata diferentes evoluciones de las coherencias previamente generadas en un sistema preparado en un estado inicial fijo.

En la primera sección presentamos todos los sistemas en los que se trabajó en las diferentes experiencias. En todo el presente trabajo se realizaron mediciones experimentales en el Laboratorio Nacional de Investigación y Servicios de Resonancia Magnética en Sólidos, LaNAIS de RMS, de FAMAf de la UNC. Trabajamos con un espectrómetro Bruker Avance II operando a 300 MHz en protones,  $^1H$ .

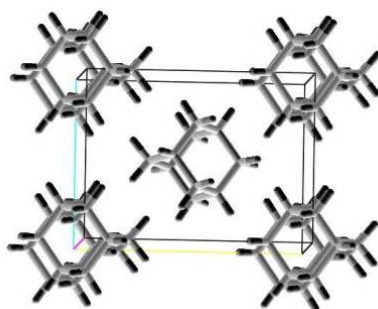
### 4.1. Los sistemas utilizados

Las diferentes mediciones realizadas fueron hechas en sistemas de protones (espín 1/2) de las siguientes muestras:

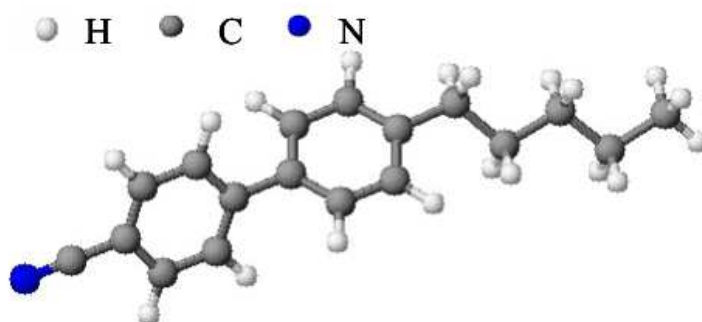
- Adamantano policristalino: ( $C_{10}H_{16}$ ), forma un cristal plástico empaquetado en una red FCC, donde cada molécula de estructura cercana a una esfera rota rápida e isotrópicamente en su fase sólida. Los movimientos promedian todos los acoples dipolares intramoleculares a cero y sólo sobrevive un acople neto entre pares de moléculas, constituyendo así un sistema infinito de protones  $^1H$  [Schnell and Spiess, 2001, Baum *et al.*, 1985]. Cada molécula de adamantano está rodeada por 12 primeros vecinos a una distancia de  $6,68 \text{ \AA}$  y 6 segundos vecinos a distancia  $9,44 \text{ \AA}$  (ver figuras 4.1 y 4.2) [Amoureux *et al.*, 1980].
- 5CB: 4-pentyl-4'-cyanobiphenyl, es un cristal líquido usado en su mesofase nemática, controlando la temperatura a 300 °K, con sus moléculas mayormente alineadas con el campo magnético externo. La rotación y difusión de las moléculas eliminan las interacciones dipolares intermoleculares, y las oscilaciones alrededor del eje de alineación



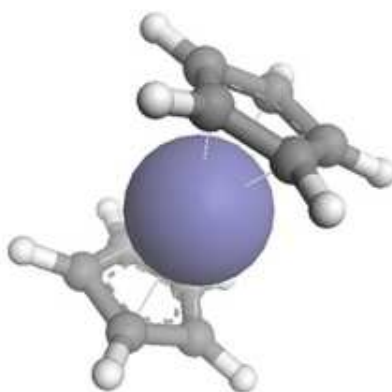
**Figura 4.1:** Molécula de adamantano



**Figura 4.2:** Estructura del cristal de adamantano



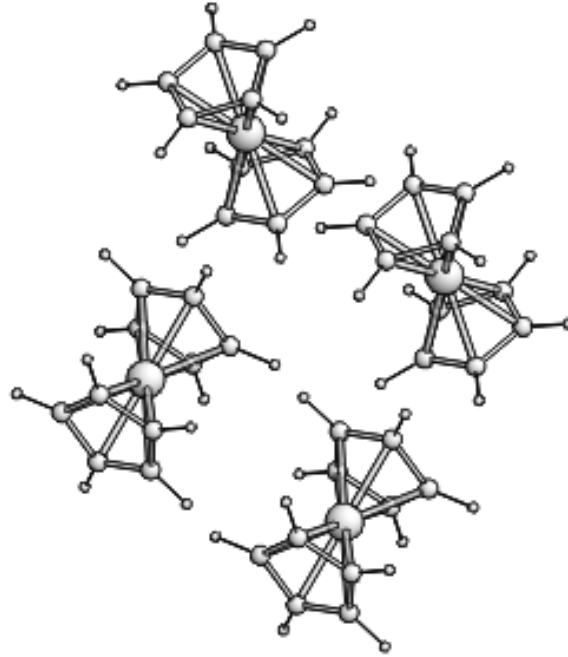
**Figura 4.3:** Los 2 anillos aromáticos y la cadena que constituyen el 5CB.



**Figura 4.4:** Molécula de ferroceno,  $(C_5H_5)_2Fe$ .

(*tumbling*) de las moléculas promedian parcialmente los acoplos intramoleculares. El 5CB puede entonces ser pensado como un sistema finito compuesto de 19 protones [Stevenson *et al.*, 2001, Baum and Pines, 1986, Segnorile *et al.*, 2009, Dong, 1997], [Ciampi *et al.*, 1997, Sinton and Pines, 1980]. Los principales acoplos ocurren entre los protones del mismo anillo aromático con  $D/2\pi \simeq 3,9$  kHz, y entre los protones del grupo metileno en la cadena, con  $D/2\pi \simeq 4,9$  kHz (ver figura 4.3).

- Ferroceno:  $(C_5H_5)_2Fe$ , molécula constituida por dos anillos ciclopentadienilos enfrentados y separados por un Fe, figura (4.4), que conforman un cristal con 2 moléculas no equivalentes por celda unidad, figura (4.5). Los anillos rotan rápidamente alrededor del eje de simetría de la molécula, dando lugar a una interacción dipolar promedio, donde todos los protones  $^1H$  pueden ser considerados equivalentes con una interacción a primeros vecinos dada por  $D_{12}(\theta)/2\pi = 1,576(3 \cos^2(\theta) - 1)$  kHz donde  $\theta$  es el ángulo entre el eje de simetría y el campo magnético. La interacción a segundos vecinos  $D_{13} \sim 0,24D_{12}$ , y para interacciones entre anillos  $D_{IR} \sim -0,27D_{12}$  [Seiler and Dunitz, 1979]. Para las mediciones se usaron muestras policristalinas de este sistema.



**Figura 4.5:** Estructura cristalina del Ferroceno,  $(C_5H_5)_2Fe$ .

## 4.2. Conteo de espines, generación de las coherencias

Usando Resonancia Magnética Nuclear observamos coherencias de múltiples cuantos de orden par en los protones de ferroceno policristalino [Sánchez and Levstein, 2006]. Se realizaron experimentos de conteo de espines basados en secuencias bidimensionales en función del tiempo de preparación de las coherencias, con el objetivo de analizar el crecimiento del sistema intercorrelacionado (cluster). Los resultados demuestran un efectivo crecimiento del número de espines correlacionados y que los tiempos para los cuales la polarización se mantiene dentro del anillo de 5 espines bajo la influencia de un Hamiltoniano  $\mathcal{H}_{DQ}$ , son inferiores a  $115 \mu s$ . El hecho que a este tiempo ya se observen coherencias de orden seis indica que por lo menos seis espines están correlacionados evidenciando que la dinámica trascendió los límites de un único anillo. Esto se compara con los resultados de Zhang et al. [Zhang *et al.*, 1992b] donde la evolución de la polarización bajo el Hamiltoniano dipolar secular *parecía* indicar que se mantenía restringida al anillo aún a tiempos superiores a los  $600 \mu s$ .

La secuencia usada en sólidos para el estudio de las MQC está basada en el procedimiento de reversión temporal. El período de *preparación* consiste en un propagador generado por  $m$  ciclos de 8 pulsos de  $\pi/2$  con duración  $t_p$  y espaciamentos  $\Delta$  y  $\Delta'$  que producen un Hamiltoniano promedio a orden cero  $\mathcal{H}_{DQ}$  (ecuación 3.9), al tiempo  $\tau_c$ . Esta misma secuencia se utiliza en el período de *reconversión* con la fase de los pulsos rotados  $90^\circ$  logrando un Hamiltoniano promedio igual a  $-\mathcal{H}_{DQ}$ , como ya se explicó anteriormente (ver figura 3.6). La secuencia de 8 pulsos se repite  $m$  veces para obtener los distintos tiempos de *preparación* y *reconversión*,  $\tau = m\tau_c$ .

Para realizar conteo de espines, es decir cuantificar el número de espines correlaciona-

dos a un dado tiempo  $\tau$  de *preparación*, no es necesario implementar *evolución* alguna entre el período de *preparación* y el de *reconversión* (i.e. puede mantenerse  $t_1 = 0$  en la figura 3.3). Esto es porque las coherencias son generadas durante el período de *preparación* y la *evolución* sólo produce el decaimiento de las mismas. Luego de la *reconversión* ó *mezcla*, la señal deseada está en la forma de poblaciones (magnetización longitudinal). Por eso, tras un tiempo de espera suficiente para eliminar toda magnetización en el plano  $xy$ , se aplica un pulso de lectura de  $\pi/2$  y se detecta el decaimiento de la señal inducida ya en ausencia de radiofrecuencia (free induction decay o FID) durante el tiempo  $t_2$ .

Para separar los órdenes de coherencias es necesario realizar una codificación en fase que puede realizarse sobre el período de preparación o el de reconversión de cada una de las  $2n_{\text{máx}}$  señales. Esto se implementa mediante el procedimiento de incremento de la fase descrito anteriormente. Si se desean observar hasta el orden de coherencia  $n_{\text{máx}}$  se deberán adquirir  $2n_{\text{máx}}$  señales. Para cada una de ellas, el período de *preparación* consiste de la repetición de  $m$  secuencias de 8 pulsos con fases  $x$  y  $-x$ . Por su parte, durante el período de *reconversión* los pulsos difieren en fase una cantidad  $\Delta\phi = \pi/n_{\text{máx}}$  respecto de los usados en la señal anterior.

Con la información obtenida en función de la fase se realiza una transformada de Fourier y se obtiene el espectro en función del orden de las coherencias cuánticas.

El espectro en función del orden de coherencia corresponde a un valor fijo del tiempo de preparación  $\tau = m\tau_c$ , donde  $\tau_c = 12(\Delta + t_p)$  es el tiempo de un ciclo de 8 pulsos. Este procedimiento se repite para distintos valores de  $m$  entre 1 y 10 y posteriormente se analiza cada orden de coherencia por separado versus el tiempo  $\tau$ .

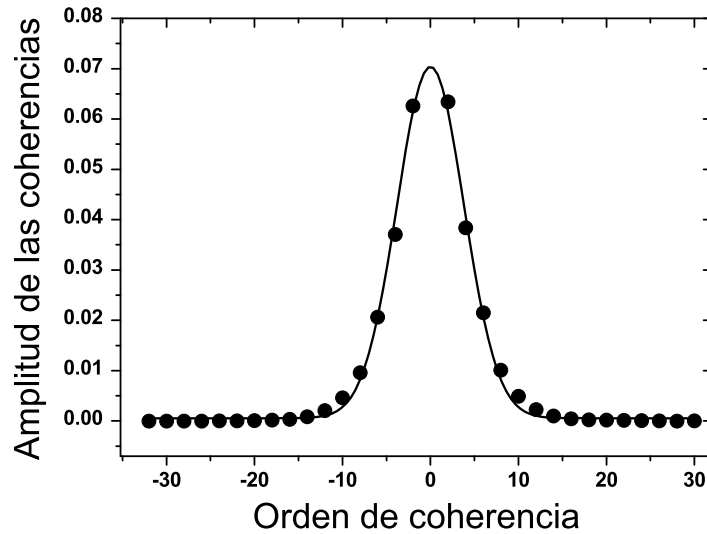
### 4.2.1. Detalles experimentales

La experiencia bidimensional se implementó en un espectrómetro Bruker Avance II operando a 300MHz en protones. Los pulsos de  $\pi/2$  fueron calibrados con  $t_p = 2,75 \mu\text{s}$ , y las esperas  $\Delta = 2,05 \mu\text{s}$  y  $\Delta' = 6,85 \mu\text{s}$ , resultando un tiempo de ciclo  $\tau_c = 57,6 \mu\text{s}$ . Cada FID es el resultado de 8 (para  $m \leq 5$ ) ó 16 ( $6 \leq m \leq 10$ ) barridos tomados cada 90 segundos. Este tiempo es aproximadamente cuatro veces el tiempo de relajación espín-red del  $^1\text{H}$  en ferroceno, que a la frecuencia de trabajo es  $T_1 = 21$  s, asegurando el retorno al equilibrio de la magnetización. La detección se realizó en cuadratura, con un tiempo de adquisición de 4,146 ms y digitalización  $4 \mu\text{s}$ . Para analizar los datos se realizó una doble transformada de Fourier de 1024 puntos en la dimensión de la FID (F2) y  $2n_{\text{max}} = 64$  puntos en la dimensión indirecta (F1). Esto genera los espectros de frecuencia en la dimensión F2 y la distribución de intensidades de los órdenes de coherencia en la dimensión F1, como se ejemplificó en la figura (3.8).

Las intensidades de los distintos órdenes de coherencia fueron obtenidas calculando la suma de las proyecciones de los espectros en frecuencia en un intervalo de 120 puntos. Esto corresponde aproximadamente al 85 % del area del espectro de  $^1\text{H}$ . La normalización fue realizada para todos los experimentos con el valor de la fid de referencia la cual representa el valor de la intensidad total a tiempo 0.

### 4.2.2. Resultados

Un ejemplo de los espectros de coherencias obtenidos para protones en ferroceno a temperatura ambiente y con  $m = 4$  ciclos,  $\tau = 230,4 \mu\text{s}$ , se muestra en la figura (4.6).



**Figura 4.6:** Espectro de coherencias obtenido con la repetición de  $m = 4$  ciclos en el período de preparación a través de FFT 2D. La curva continua es un ajuste gaussiano de los datos sin considerar el orden cero.

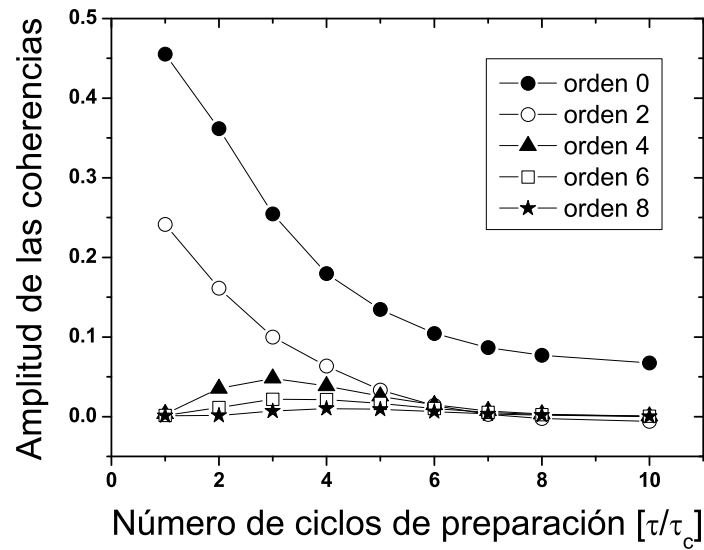
En la figura (4.7) se observan las coherencias pares de hasta orden 8 que se excitaron con tiempos de preparación de hasta 10 ciclos ( $\tau = 576 \mu s$ ). Se observa que para  $m = 2$  ciclos las coherencias de orden 2 y 4 son apreciables, indicando que se han correlacionado espines de un anillo. Incluso se aprecia que ya aparece el orden 6 lo cual requiere de espines de otro anillo. Para tiempos mayores comienzan a desarrollarse órdenes superiores evidenciando que se correlacionaron más de 5 espines. Para  $m = 3$  ya son apreciables las coherencias 6 y 8 con lo cual espines de distintos anillos están actuando en forma colectiva.

Debido a su baja intensidad, en la figura (4.8) se grafican por separado las coherencias de órdenes 10 hasta 20. Puede observarse que aparecen recién luego de 3 o 4 ciclos, el máximo se logra para tiempos cada vez más largos a medida que el orden crece y para  $m = 10$  todos los órdenes desaparecen con excepción del orden 0.

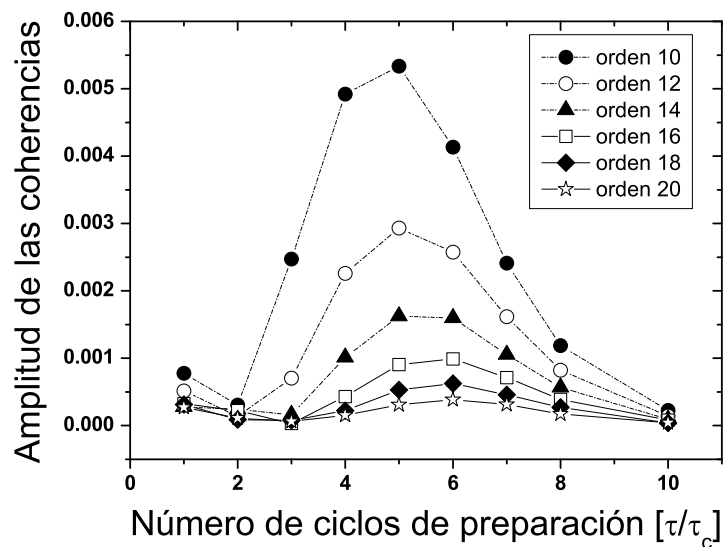
Según un modelo estadístico, el número de espines correlacionados a un tiempo dado puede calcularse del ancho  $\sigma$ , del ajuste gaussiano del espectro de coherencias (figura 4.6) [Baum and Pines, 1986]. Haciendo un conteo de las posibles configuraciones que aportan a cada orden de coherencia, suponiendo todas igualmente probables, se encuentra una distribución para los órdenes de coherencia que puede ser bien aproximada por una gaussiana, exceptuando al orden cero, que más adelante mostraremos cómo nuestros resultados explican por qué el orden cero no se espera que pertenezca a la gaussiana a causa de que la acumulación de errores experimentales se superponen en el orden 0. Si el ajuste se realiza con una gaussiana de la forma:

$$I = I_0 + A \exp\left(-\frac{n^2}{2\sigma^2}\right) \quad (4.1)$$

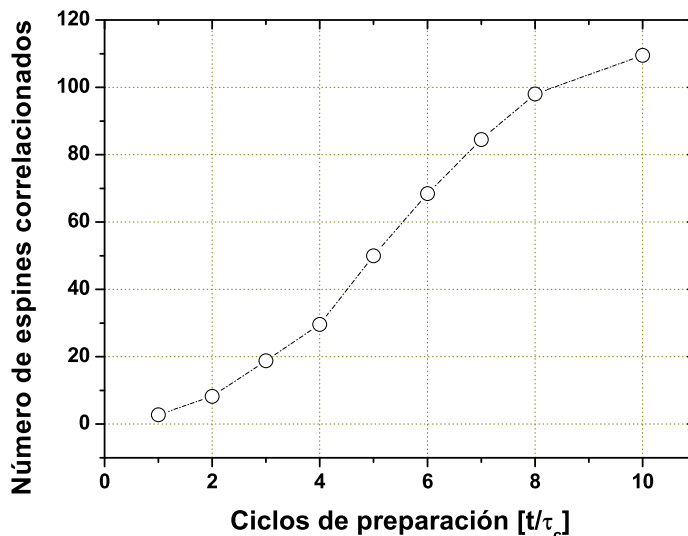
el número de espines correlacionados se calcula como  $N(\tau) = 2\sigma^2$ . La cantidad de espines correlacionados para distintos valores de  $m$ , usando este modelo, se muestra en la figura (4.9).



**Figura 4.7:** Desarrollo de los distintos órdenes de coherencias versus el tiempo de preparación. Los órdenes superiores se desarrollan a costa de las coherencias de orden más bajo, pero además hay una pérdida global de coherencia.



**Figura 4.8:** Coherencias más altas se desarrollan a tiempos posteriores y con intensidades mucho menores.



**Figura 4.9:** Número de espines correlacionados obtenidos de la varianza del ajuste gaussiano del espectro de coherencias en función del tiempo de preparación.

Puede notarse que para tiempos del orden de  $173 \mu\text{s}$  ( $m = 3$ ) se tienen 20 espines correlacionados, lo cual asegura que se han correlacionado espines de diferentes moléculas de ferroceno, y no sólo del anillo. Esto contrasta con sugerencias previas [Zhang *et al.*, 1992b] donde se interpretó que para tiempos superiores a los  $600 \mu\text{s}$  la polarización, originalmente localizada en un protón, aún se mantenía confinada dentro del anillo. En ese trabajo la idea se sustentaba en el hecho de que la polarización de un protón se estabilizara en un plateau a 0,2 del valor inicial, lo cual llevó a pensar en una equidistribución de la misma entre los 5 protones del anillo.

Se ha podido entonces realizar por este método un conteo del número de espines correlacionados en función del tiempo en que se someten a la acción de un Hamiltoniano de correlación, basado en las interacciones dipolares de los espines involucrados. Sin recurrir a modelos, la presencia de coherencias de orden 6 a tiempos de preparación de aproximadamente  $115 \mu\text{s}$  indica sin lugar a dudas que al menos seis espines están correlacionados a ese tiempo, es decir hay por lo menos uno que no pertenece al mismo anillo ciclopentadienilo. Los resultados de este trabajo están en excelente acuerdo con trabajos previos [Levstein *et al.*, 1998, Pastawski *et al.*, 1996, Pastawski *et al.*, 1995] donde polarización inicialmente localizada en un protón de un anillo de ferroceno evolucionando con un Hamiltoniano dipolar  $\mathcal{H}_{zz}$ , “sale” del anillo en tiempos menores que  $150 \mu\text{s}$ . En cualquier caso, la técnica de conteo de espines usada en el presente trabajo da la respuesta inequívoca de la manera más directa.

### 4.3. Estudio de la evolución de las coherencias

En dinámica cuántica el tiempo está siempre ligado a la Energía a través del operador  $\mathcal{H}t$ , y el propagador  $e^{-i\mathcal{H}t}$ . La manipulación del Hamiltoniano, con algunas de las he-



ramentas discutidas previamente (teoría de Hamiltoniano promedio), produce un efecto equivalente a alterar la evolución del tiempo. El escaleo de un Hamiltoniano, puede ser interpretado alternativamente como una ralentización del tiempo. La promediación de un Hamiltoniano a cero puede entenderse como haber detenido el tiempo. Finalmente cambiar el signo algebraico de  $\mathcal{H}$  se hace dinámicamente equivalente a revertir la evolución temporal.

La anulación del Hamiltoniano produce que el sistema no pueda evolucionar y prolonga la duración de su estado. La eliminación del  $\mathcal{H}_{Dip}$  logra que un sistema puramente dipolar no evolucione, prolongando la FID. Mas allá de las imperfecciones atribuibles a los errores en las secuencias de pulsos, cualquier atenuación o decaimiento será debida a otros Hamiltonianos no anulados o a procesos disipativos no controlados.

Cuando un sistema evoluciona en RMN, los espines individuales se correlacionan unos con otros durante el tiempo de evolución a través de sus acoples dipolares. De esta manera las reglas de selección Zeeman usuales pueden ser sorteadas y pueden excitarse transiciones de las llamadas *prohibidas*. Experimentalmente estas coherencias de múltiples cuantos (MQC) pueden generarse a través de la aplicación de secuencias de pulsos de  $rf$  adecuadas que fuerzan a los espines a actuar colectivamente. La polarización no es conservada debido a transiciones entre estados de diferente proyección de espín,  $M$ . La matriz densidad presentará elementos no diagonales que indican la superposición entre estados de diferente número cuántico  $M$ .

En esta sección mostraremos resultados de coherencias entre  $^1H$  de hasta orden 16 excitadas en una muestra de ferroceno policristalino  $(C_5H_5)_2Fe$  y de hasta orden 32 en adamantano  $(C_{10}H_{16})$ . El estudio de sus evoluciones en diferentes condiciones:

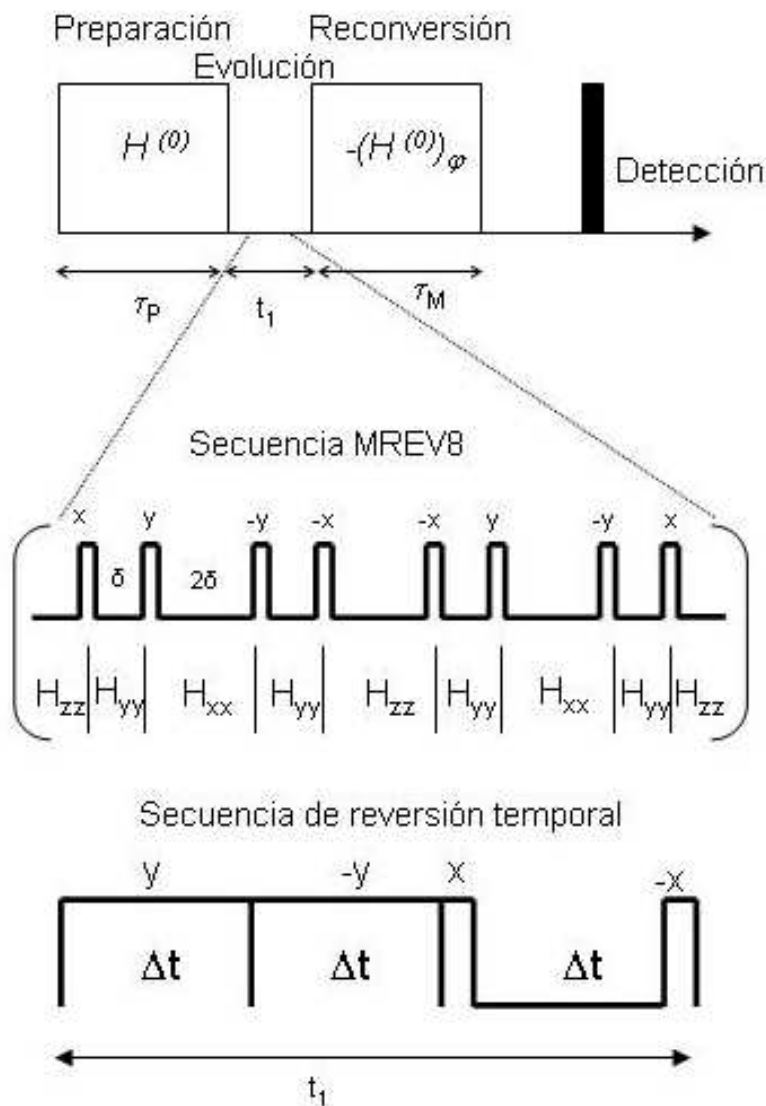
- bajo la acción del Hamiltoniano dipolar natural,  $\mathcal{H}_{zz}$ , evolución libre del sistema,
- con  $\mathcal{H}_{zz}$  cancelado por reversión temporal o eco mágico,
- con  $\mathcal{H}_{zz}$  cancelado utilizando la secuencia MREV8 descrita al final del capítulo 1.

Los resultados muestran que cuando uno cancela la evolución dipolar,  $\mathcal{H}_{zz}$ , las coherencias decaen con tiempos característicos que superan en más de un orden de magnitud a los correspondientes bajo la evolución libre. Se observa además que coherencias de orden mayor se degradan más rápidamente que las de órdenes menores.

La experiencia comienza con un sistema de espines en equilibrio térmico en presencia de un campo magnético externo en que los espines nucleares están descorrelacionados. Los espines interactúan a través de acoples dipolares magnéticos que pueden ser descritos por el Hamiltoniano dipolar truncado

$$\mathcal{H}_{zz} = \sum_{j,k} d_{jk} \left\{ 2I_j^z I_k^z - \frac{I_j^+ I_k^- + I_j^- I_k^+}{2} \right\}$$

donde los  $d_{ij}$  son las constantes de acoplamiento y los operadores  $I^\pm = I^x \pm iI^y$ . Para crear un cluster de espines altamente correlacionados se requiere una interacción entre ellos que no commute con el operador densidad, esto puede lograrse usando una secuencia de pulsos que genere un Hamiltoniano promedio con acoples dipolares modificados [Haeberlen, 1976], y un procedimiento bidimensional de reversión temporal [Baum *et al.*, 1985], [Yen and Pines, 1983], [Baum and Pines, 1986].



**Figura 4.10:** Esquema del experimento para detección de MQC con diferentes períodos de evolución. La secuencia MREV8: con pulsos cuyas fases se muestran sobre cada uno y espaciados  $\delta$  y  $2\delta$  respectivamente. En la segunda secuencia de reversión temporal  $\Delta t = (t_1 - 2t_p) / 3$ . Donde  $t_1$  es el tiempo total del período de evolución y  $t_p$  es la duración de los pulsos de fase  $\pm x$ .

La secuencia esquematizada en la figura (4.10) consiste de 4 períodos: *preparación*, que correlaciona los espines creando las coherencias durante el tiempo  $\tau$ ; *evolución*, donde los espines evolucionan bajo diferentes Hamiltonianos que producen pérdida de correlación (decaimiento de las coherencias), durante el tiempo  $t_1$ ; *reconversión o mezcla*, que decoherencia las coherencias a ser medidas transfiriéndolas a polarización Zeeman; y la *detección* como coherencias simples. Los órdenes de coherencia están marcados por una fase  $\phi$  introducida en el período de preparación. Un off-set artificial es introducido durante la evolución a través del método que regularmente incrementa las fases de los pulsos de preparación. Los diferentes órdenes de coherencia son separados a través de una transformada de Fourier 2D [Baum and Pines, 1986, Baum *et al.*, 1985].

Durante el período de *preparación*, una secuencia de 8 pulsos es aplicada  $m$  veces al sistema, el cual evoluciona bajo el Hamiltoniano promedio de orden cero:

$$\tilde{\mathcal{H}}^{(0)} = \frac{1}{3} (\mathcal{H}_{yy} - \mathcal{H}_{xx}) = -\frac{1}{2} \sum_{i < j} d_{ij} (I_i^+ I_j^+ + I_i^- I_j^-)$$

al cual hemos llamado el Hamiltoniano de coherencias dobles,  $\mathcal{H}_{DQ}$ . Durante la *reconversión*, se aplica el Hamiltoniano  $-\tilde{\mathcal{H}}^{(0)}$ . Esto se logra también mediante la aplicación de la misma secuencia de pulsos de la preparación pero donde todos los pulsos tienen un desfase de  $90^\circ$ .

En esta experiencia las muestras son sistemas de protones de adamantano y ferroceno policristalino.

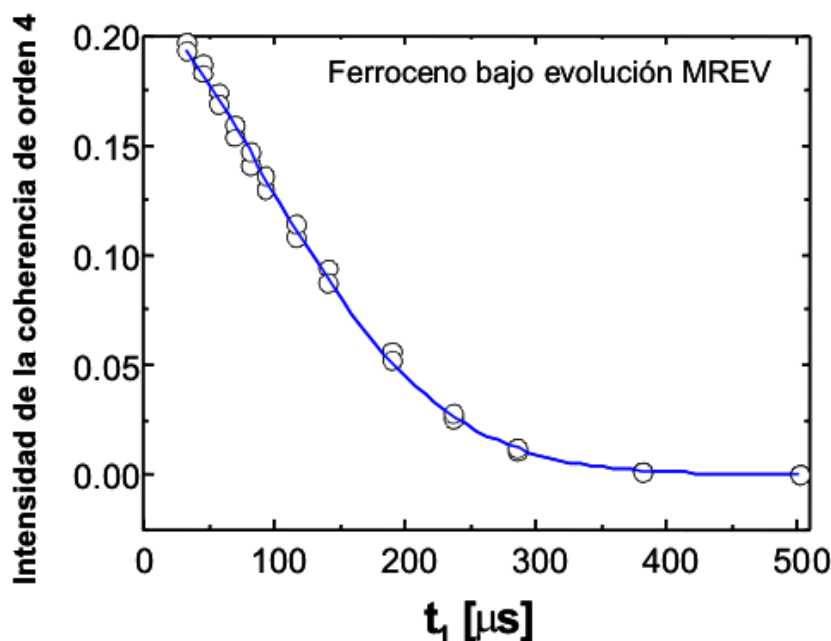
Durante la experiencia con ferroceno, los pulsos de  $\pi/2$  fueron de duración  $t_p = 2,55 \mu\text{s}$  y los tiempos entre pulsos  $\Delta = 2,26 \mu\text{s}$  y  $\Delta' = 2\Delta + t_p$ , dando para la duración del ciclo de 8 pulsos  $\tau_c = 4\Delta + 4\Delta' + 8t_p = 12(\Delta + t_p) = 57,72 \mu\text{s}$ .

Durante el período de *preparación* se genera el tamaño efectivo del *cluster* de espines excitados o “registro cuántico” [Krojanski and Suter, 2006], que fue fijado usando  $m = 4$  ciclos en el período de preparación produciendo una duración total para la *preparación* de  $\tau = 4\tau_c = 230,88 \mu\text{s}$ . Para el caso del Adamantano,  $t_p = 3 \mu\text{s}$ ,  $\Delta = 3 \mu\text{s}$  y  $m = 6$  ciclos dando por resultado  $\tau = 6\tau_c = 432 \mu\text{s}$ .

Una vez concluido el período de preparación, para cada muestra medimos el decaimiento bajo evolución libre (acción del Hamiltoniano dipolar), y bajo otras 2 diferentes evoluciones logradas con secuencias de pulsos que desacoplan los espines y deberían suspender (*quenchear*) la evolución del registro cuántico. Una de ellas es la tradicional secuencia MREV8 [Mehring, 1983, Slichter, 1992, Haeberlen, 1976, Ernst *et al.*, 1988, Rhim *et al.*, 1973], y la otra una reversión temporal basada en los ecos mágicos [Rhim *et al.*, 1971] ó el eco de polarización [Levstein *et al.*, 1998, Zhang *et al.*, 1992b], como se muestra en la figura (4.10). En el caso de la evolución libre, la interacción dominante, ya sea entre los espines del registro cuántico como con el ambiente, es la interacción dipolar magnética. Durante el período de *evolución* se puede observar que las amplitudes de los diferentes órdenes de coherencia decaen dependiendo del Hamiltoniano que opera durante este tiempo.

Primero estudiamos la tasa de decaimiento para los diferentes órdenes de coherencia bajo la evolución libre durante  $t_1$ , posteriormente bajo las secuencias MREV8 y el eco de polarización (reversión temporal o Eco Mágico).

La figura (4.11) muestra el decaimiento del orden 4 en Ferroceno bajo la evolución con secuencia MREV8 y el ajuste gaussiano que nos permite obtener un tiempo característico de decaimiento  $\tau_c = 138 \mu\text{s}$ .



**Figura 4.11:** Decaimiento de la amplitud de coherencia del orden 4 en Ferroceno como función de la evolución bajo la secuencia MREV. El ajuste gaussiano da un tiempo característico de  $\tau_c = 138 \mu\text{s}$ .

El decaimiento de los diferentes órdenes de coherencia fue ajustado con curvas gaussianas produciendo tiempos característicos de decoherencia  $\tau_c$ . En la figura (4.12) se muestra una comparación de los decaimientos de los diferentes órdenes de coherencia,  $nQC$ , en ferroceno, bajo la evolución libre versus MREV8.

Es notable que los tiempos característicos obtenidos usando las secuencias de desacople durante  $t_1$  son un orden de magnitud mayores que los correspondientes a la evolución libre, ver también la figura (4.13). Además puede notarse que la tasa de decoherencia es mayor para los órdenes mayores, lo cual también fue observado para la evolución libre en adamantano [Krojanski and Suter, 2004]. Podemos agregar que lo mismo se observó en ferroceno, donde no sólo existen acoples intermoleculares sino también intramoleculares. Además, lo mismo puede ser observado usando las secuencias de desacople, aunque en un rango temporal diferente. Es decir, parece bastante generalizado el hecho de que los órdenes mayores de coherencias son más frágiles o sensibles a las interacciones con el entorno. Esto puede interpretarse pensando en que los órdenes mayores requieren indispensablemente correlaciones de al menos un número de espines igual a ese orden, y superiores. Con esto entendemos que la fragilidad de la coherencia no es debido al orden de coherencia sino al número de espines correlacionados del cluster que contribuye a ese orden de coherencia. Esta contribución, igual de frágil, también aporta a los órdenes bajos, pero éstos otros, poseen además, contribuciones de correlaciones entre menos espines (clusters menores, más estables) que logran sustentar por más tiempo la estabilidad de la correlación. Es por ésto, que a medida que uno cambia el tiempo de preparación, también observa cómo los tiempos de los órdenes bajos van corriéndose hacia los que anteriormente correspondían a órdenes más altos, ya que el tamaño de los clusters va incrementándose y simultáneamente la fragilidad de las correlaciones de los distintos órdenes de coherencia

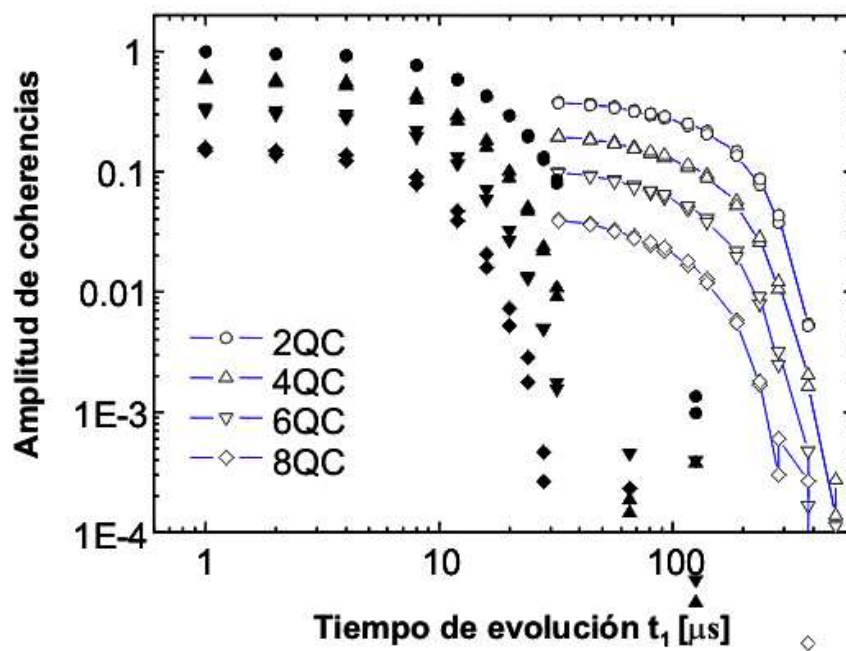


Figura 4.12: Comparación de las amplitudes de diferentes órdenes  $nQC$  bajo evolución libre (símbolos llenos) y evolución MREV-8 (símbolos vacíos).

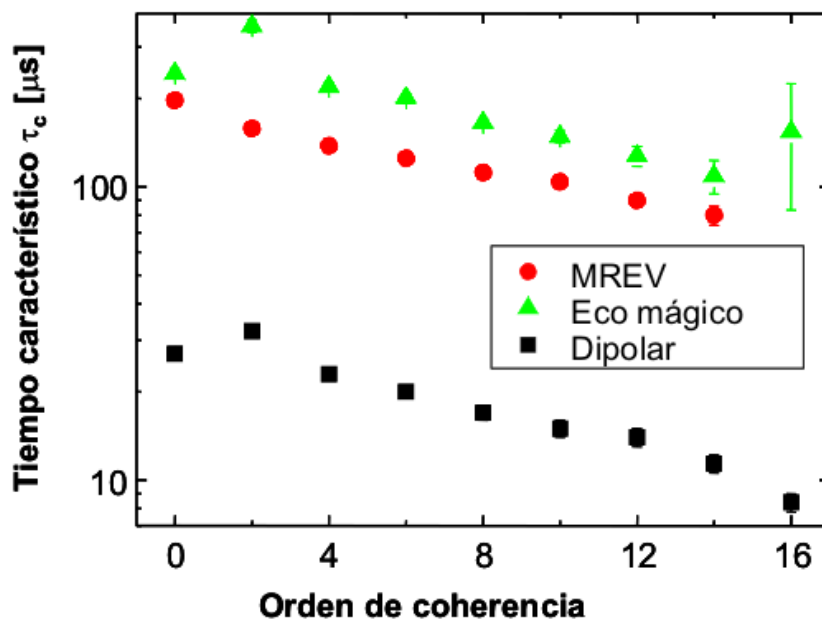
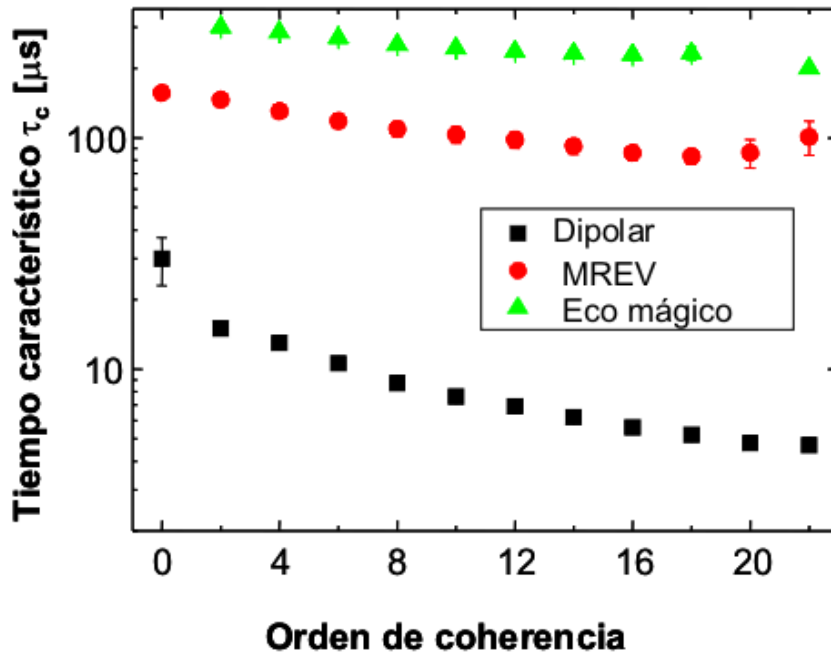


Figura 4.13: Tiempos característicos de decaimiento de los distintos órdenes de coherencia en ferroceno bajo la acción de las diferentes evoluciones  $t_1$ .



**Figura 4.14:** Tiempos característicos de decaimiento de los distintos órdenes de coherencia en adamantano bajo la acción de las diferentes evoluciones  $t_1$ .

en los cuales participan.

En la figura (4.14) se muestra la dependencia de los tiempos característicos de de-coherencia como función del orden de coherencia para adamantano. Se observa un comportamiento similar al de ferroceno, sólo que más suave, tal vez debido a la ausencia de acoples intramoleculares.

En el trabajo [Krojanski and Suter, 2006], se estudia la evolución de registros cuánticos de diferentes tamaños con y sin el desacople con la secuencia MREV. En nuestro trabajo [Sánchez *et al.*, 2007], el sistema se encuentra *preparado* en un estado fijo de alta correlación inicial, pero es marcado con fases de *rf* para analizar por separado el decaimiento de los diferentes órdenes de coherencia. Las conclusiones son básicamente las mismas, cuanto mayor el tamaño del cluster, más rápidamente decae. Sin embargo, con nuestras mediciones podemos agregar que los órdenes altos van siempre a la vanguardia de los decaimientos, ya que los aportes a sus correlaciones están constituidos principalmente por clusters de mayor tamaño. Esos mismos clusters aportan a los órdenes bajos, pero estos últimos poseen además otros aportes de clusters de menor tamaño, que aún no se han desarrollado, y por lo tanto son más estables en sus correlaciones. A medida que estos crecen, es que van modificando la estabilidad de los diferentes órdenes de coherencia. Los órdenes altos de coherencia no contienen aportes de correlaciones de clusters de pequeña dimensión, ya que para lograr una correlación de un orden dado  $n$ , es necesario contar, como mínimo, con un cluster de tamaño  $n$ , o superior. Es un hecho bien conocido que a medida que se incrementa el tiempo de preparación, los órdenes de coherencias altos se desarrollan a expensas de los más bajos [Baum *et al.*, 1985, Baum and Pines, 1986].

En ambos trabajos se puede observar que la aplicación de secuencias de desacople

---

durante la evolución incrementa los tiempos de decaimientos en más de un orden de magnitud. En nuestro trabajo mostramos además que la secuencia de reversión temporal de la evolución dipolar es más eficiente para preservar la coherencia que la secuencia MREV-8. Existe, sin embargo un límite en el tiempo de coherencia que es aparentemente muy difícil de superar en ambos sistemas, de alrededor de los  $400 \mu s$ . Esto también fue anteriormente observado cuando se estudió la atenuación de los ecos de polarización en ferroceno [Levstein *et al.*, 1998, Pastawski *et al.*, 2000]. Esto parece indicar, que aún cuando uno cuenta con las herramientas para revertir la evolución dipolar, cuando el número de espines correlacionados es demasiado grande, el tamaño del espacio de Hilbert efectivo es muy grande y el espaciamiento entre niveles se hace tan pequeño, que cualquier perturbación es eficiente para mezclar los diferentes estados, arruinando la reversión temporal.





---

# Capítulo 5

## Dinámica de las MQC: experimentos y simulaciones

En base a los resultados obtenidos con las experiencias anteriormente presentadas notamos lo complejo de la comparación de los diferentes sistemas, sus correlaciones, evoluciones y pérdidas de coherencia. Nos propusimos el estudio detallado de la dinámica de las correlaciones de cada sistema bajo la acción de dos Hamiltonianos: el  $\mathcal{H}_{DQ}$  y  $\mathcal{H}_{xx}$ . Además, con las ideas adquiridas nos propusimos el modelado de las evoluciones, implementando códigos de simulación que nos proveen conjuntos de datos para confrontar con los experimentales y lograr verificar o rechazar nuestras hipótesis sobre la evolución de los sistemas.

### 5.1. Simulaciones numéricas

Para analizar los resultados obtenidos en los diferentes experimentos realizamos simulaciones numéricas de las evoluciones de los diferentes sistemas bajo la acción de los Hamiltonianos usados. Estos datos permiten visualizar los comportamientos de cada sistema de manera ideal con un modelo simplificado, y constatar en cuánto coinciden o difieren de los resultados experimentales. Para ello desarrollamos códigos específicos, con filosofías distintas, que son útiles en diferentes aplicaciones. Uno de ellos consiste en representar al sistema por su matriz densidad, hacerla evolucionar en el tiempo con el operador evolución  $U$  y finalmente extraer la información del estado del sistema mirando los elementos de la matriz densidad evolucionada a tiempo  $t$ . Otro código diferente fue pensado en base a un modelo Markoviano, donde se plantea el estado inicial del sistema representado por la población en equilibrio térmico dentro del campo magnético. El Hamiltoniano de evolución se establece mediante los caminos de correlaciones que se permiten al sistema. Finalmente, parámetros de probabilidad de crecimiento de clusters caracterizan al sistema.

#### 5.1.1. Evolución de la matriz densidad

Desarrollamos un código de simulación que calcula la evolución de la matriz densidad partiendo de una situación inicial, como puede ser de equilibrio en el campo externo. Cualquier estado posterior puede conocerse usando la ecuación que rige su evolución bajo

la acción de un dado Hamiltoniano. Los distintos órdenes de coherencia en función del tiempo de evolución se obtienen de los elementos de matriz.

Para representar a cada sistema, el código consta de los acoples dipolares  $d_{ij}$  entre los diferentes espines  $^1H$  que lo conforman. Esta información fue obtenida de bibliografía (ver referencias en la sección donde se describen los sistemas utilizados).

Los Hamiltonianos de evolución que se implementaron fueron los Hamiltonianos promedio de las secuencias de pulsos que se utilizaron experimentalmente,  $\mathcal{H}_{DQ}$  el Hamiltoniano de evolución de coherencias dobles, que sólo genera evolución de órdenes pares de coherencias, y el  $\mathcal{H}_{xx}$  que es la evolución dipolar rotada.

Dado que el programa trabaja con la información de la matriz densidad y su evolución uno puede extraer la información que desee del estado del sistema a todo tiempo, pero a causa del gran tamaño de los vectores y matrices que se deben manejar, uno debe decidir qué información va a guardar y cuál será desechada. No es posible seguirle el rastro a todas las variables para todo tiempo. Es por esto, que al momento de arrancar el programa uno debe decidir qué observable quiere extraer como resultado. También queda acotado el tamaño del sistema que podemos simular. En nuestro caso simulamos sistemas de hasta 10 espines.

Inicialmente realizamos simulaciones en sistemas simples, como cadenas lineales, *donde uno tiene resultados teóricos* para contrastar y validar el buen funcionamiento del código. Luego se hicieron las simulaciones correspondientes a los sistemas de interés experimental, en este caso adamantano, 5CB y ferroceno.

Dado lo limitado del tamaño del sistema que podemos simular, este programa no logra predecir bien el comportamiento de sistemas como el adamantano, sistema infinito que rápidamente correlaciona gran cantidad de espines. Pero sí obtiene muy buen acuerdo con el comportamiento del 5CB, sistema cerrado que luego de un transitorio inicial con oscilaciones entre los órdenes de coherencias, presenta un comportamiento asintótico donde cada orden se estabiliza en un valor muy similar al obtenido mediante la simulación.

El adamantano, como ya presentamos, es un sistema abierto, homogéneo, infinito en una red con 12 primeros vecinos, 6 segundos vecinos, luego 16 más, etc [Baum *et al.*, 1985]. Con nuestra simulación de 10 espines no logramos seguir la evolución ni siquiera de los primeros vecinos, por lo cual a tiempos muy tempranos nuestros datos numéricos se desvían de los experimentales, los cuales hemos observado que en apenas 800  $\mu s$  ya consisten de clusters de cientos de espines correlacionados.

Para el caso del 5CB, el seguimiento de los 8 espines de los anillos aromáticos mas los 2 primeros correspondientes al  $C_\alpha$  de la cadena alifática es suficiente para lograr modelar adecuadamente la evolución de las coherencias cuánticas de este sistema que puede ser considerado como restringido a un conjunto de 19 espines [Sánchez *et al.*, 2009a].

Los resultados de estas simulaciones se muestran en la sección siguiente comparados con los datos experimentales. Una copia del Código de simulación se encuentra en los Apéndices al final de esta Tesis.

### 5.1.2. Modelo Markoviano

Otro enfoque dado al seguimiento de las coherencias de múltiples cuantos a través del tiempo fue pensado probabilísticamente, donde una parte de una población que representa el estado térmico inicial del sistema descorrelacionado y ésta, va alimentado con cierta probabilidad la generación de coherencias de distintos órdenes y con un número de

espines creciente. El vector que representa el estado del sistema consta del porcentaje de la población inicial que se ha correlacionado con un cierto número de espines,  $q$ , tamaño del cluster, y a su vez, subdividido en aportes a coherencias de distintos órdenes, desde orden 0 hasta orden  $\pm q$  como máximo. No podemos tener entre  $q$  espines correlacionados, coherencias mayores a orden  $q$ .

El programa calcula a cada paso la amplitud de cada variable del vector que representa el estado del sistema, en base a los valores del paso anterior.

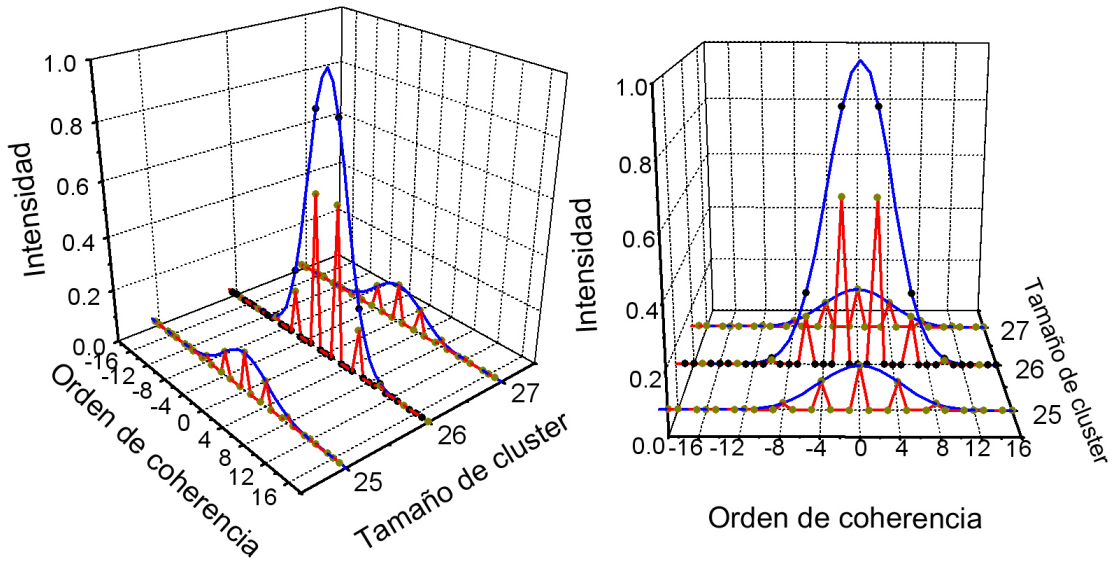
Los distintos sistemas son modelados por los valores puestos a las probabilidades de correlacionar un espín más desde el paso anterior. Estas probabilidades son las que determinan cuanto cuesta correlacionar un nuevo espín, y por lo tanto cuánto tiempo (número de pasos en las variables del programa) le llevará al cluster crecer. Esta concepción del sistema ya no contiene la identificación de las correlaciones que cada espín tiene, sino que representa la evolución de un cluster promedio en el ensamble, donde sólo se lleva la cuenta del tamaño del cluster y del aporte porcentual a los distintos órdenes de coherencia.

En el código, además debemos modelar cuál es la evolución del sistema, es decir los pasos dinámicos que describen la expansión de la red de acoplamientos. El Hamiltoniano de la evolución está representado por las reglas de selección, esto es, las correlaciones que se permiten y los caminos, en el espacio de Liouville, que tienen permitidos y prohibidos las coherencias al evolucionar de un paso a otro [Munowitz, 1988]. Una gran simplificación del espacio de Liouville puede realizarse agrupando estados según el número de espines correlacionados,  $q$ , y distinguiendo el número de espines que contribuyen a las coherencias de orden  $n$ . Por ejemplo, en un sistema de 3 espines, los operadores  $I_{+1}I_{z2}$ ,  $I_{z1}I_{+2}$ ,  $I_{+1}I_{z3}$ ,  $I_{z1}I_{+3}$ ,  $I_{+2}I_{z3}$ ,  $I_{z2}I_{+3}$ , serán representados por un sólo estado del vector, que representa coherencia de orden  $n = 1$  entre  $q = 2$  espines. Estos estados aglomerados, estarán rotulados por las variables  $q$  y  $n$  y representando a diferentes familias de operadores de espín, constituyendo una proyección en el plano  $q - n$ , del espacio completo de Liouville. Tendremos entonces una grilla bidimensional de estados, donde  $q$  corre desde 1 hasta  $N$ , el número total de espines del sistema, y  $|n|$  toma valores entre 0 y  $q$ . Con todas las coherencias pesadas por igual, encontrar el número de operadores que contribuyen a un estado particular, es un problema combinatorio dependiente de las variables  $q$ ,  $n$ , y  $N$ .

El Hamiltoniano bilineal "double quantum",  $\mathcal{H}_{DQ}$ , va sumando o restando un espín por vez y conecta estados que difieren en  $n = 2$ . Bajo su acción un dado estado  $(q, n)$  sólo puede cambiar al paso siguiente a 4 estados, los conectados mediante  $\Delta q = \pm 1$ , y  $\Delta n = \pm 2$ . Estas reglas de selección permiten que las coherencias sean transferidas sólo entre puntos conectados por el Hamiltoniano y además puntos admisibles, es decir:  $|n| \leq q$ . Por su parte, el Hamiltoniano dipolar secular  $\mathcal{H}_{zz}$ , sólo admite  $\Delta q = \pm 1$ , y  $\Delta n = 0$ , mientras que sus rotaciones  $\mathcal{H}_{xx}$ , y  $\mathcal{H}_{yy}$ , conectan  $\Delta q = \pm 1$ , y  $\Delta n = 0, \pm 2$ . En la figura (3.12) se muestran los caminos abiertos al sistema evolucionando bajo la acción de estos Hamiltonianos, dado un estado inicial  $\rho(0)$ .

En la bibliografía se expresa que los datos extraídos de este modelo son genéricos y sólo se esperan modificaciones por el escaleo temporal, sin posibilidad de distinguir a distintos sistemas. Sin embargo, aún con la gran simplificación del espacio de Liouville, es posible realizar un modelado del sistema.

La forma de trabajar con esta simulación es básicamente guardar en matrices la cantidad de espines que están correlacionados en clusters de tamaños dados, y para cada uno de esos clusters, la distribución gaussiana con que aportan a la intensidad de los diferentes órdenes de coherencia. Así, por ejemplo en la variable  $C(0, 7)$  tenemos la información de la



**Figura 5.1:** Esquema de la transferencia de coherencias entre clusters de diferentes tamaños. De la cantidad total de espines involucrados en clusters de tamaño  $q$ , en este ejemplo  $q = 26$ , se extrae una fracción que se redistribuye en contribuciones a clusters de tamaños vecinos 25 y 27 ( $\Delta q = \pm 1$ ), con las correspondientes modificaciones a los órdenes de coherencia,  $\Delta n = \pm 2$ .

intensidad de coherencia de orden 0 con que aportan los clusters formados por 7 espines.

Con un parámetro que representa la dificultad (o facilidad) del sistema para correlacionar el siguiente tamaño de cluster se extrae una fracción de la cantidad total de espines correlacionados en el cluster de tamaño  $q$  y se incrementa la cantidad de espines en clusters de tamaños vecinos  $q \pm 1$ . La intensidad de los diferentes órdenes de coherencias de un dado cluster se representa por la distribución gaussiana que le corresponde al mismo, descrita en ecuación (3.10). Dado que los órdenes de coherencia son una variable discreta, la fracción que se extrae de cada elemento de matriz es la integral de la gaussiana en el entorno del orden correspondiente. Esta intensidad se distribuye en las correspondientes a los clusters de tamaño vecino según las reglas de selección establecidas por el Hamiltoniano de evolución, lo cual fue descrito en el capítulo anterior y una representación gráfica puede observarse en la figura (3.12). Así, por ejemplo si estamos trabajando con el  $\mathcal{H}_{DQ}$ , la fracción extraída del elemento  $C(0, 7)$  sólo puede alimentar a los órdenes de coherencia  $\pm 2$  de los clusters de 6 u 8 espines. Una representación gráfica de este proceso se muestra en la figura (5.1), donde pueden observarse las contribuciones a la intensidad de coherencias provenientes de clusters de 26 espines, curva en azul, de donde se extraen las fracciones con las que se alimentará a los clusters de 25 y 27 espines. Observar cómo los clusters de 26 espines tienen contribuciones a coherencias de órdenes  $2 \pm 4n$ , disminuídas respecto de la gaussiana original por la fracción que se extrajo, mientras que los clusters de tamaño 25 y 27 están contribuyendo a órdenes  $\pm 4n$ .

Este modelo simplificado de la evolución del sistema puede ser útil para representar el comportamiento de muestras como el adamantano, donde todos los espines son iguales en la red infinita y uniforme del cristal. Luego del análisis de los datos experimentales se asignaron valores a las probabilidades de correlacionar cada tamaño de cluster para representar adecuadamente las mediciones del sistema. Esto será comparado y discutido

en el capítulo de discusión de resultados.

Para representar un sistema como ferroceno, donde uno espera una fácil correlación inicial entre los espines del anillo y posteriormente las correlaciones hacia espines externos al anillo, se puede ponderar diferente las tasas de hopping genérico de los primeros espines respecto de los espines subsiguientes, considerándolos más dificultosos de acoplar.

La importancia de este modelo es que no sólo puede entregar la distribución de las coherencias para la comparación directa con los datos experimentales sino que también nos permite un estudio de la descomposición de esas señales en los aportes provenientes de diferentes tamaños de clusters presentes en el sistema completo, dando así un entendimiento más amplio del estado de correlación del sistema.

Los resultados extraídos de este modelo tienen una escala temporal arbitraria. Un sistema será mejor o peor descrito mediante el escaleo de las tasas expandiendo o contrayendo la escala temporal, sin alterar la forma básica de la solución una vez que se han establecido las proporciones entre los parámetros.

Resultados de estas simulaciones y sus respectivos parámetros se muestran en el capítulo de discusión de resultados para su comparación con los datos experimentales. Una copia del Código de simulación se encuentra en los Apéndices al final de esta Tesis.

### 5.1.3. Simulaciones de decoherencia

Los programas para el cálculo de la evolución de un sistema de espines bajo la acción de un Hamiltoniano discutidos en las secciones anteriores, tienen en cuenta la interacción dipolar de los espines en la molécula, su conectividad y el tipo de Hamiltoniano que da la dinámica. Sin embargo, en esta cuenta idealizada, las evoluciones sólo cambian la distribución del aporte de cada espín a los diferentes órdenes de coherencia, manteniendo el LE, que es la señal total, suma de todas las coherencias, igual a su valor inicial.

La idea básica que incluye la simulación de decoherencia, es la implementación de una probabilidad de colapso de los espines a medida que van evolucionando bajo la acción del Hamiltoniano correspondiente. Ese colapso es el responsable de la pérdida de información en la señal de salida, con lo cual ya no obtenemos por respuesta una señal del 100 % de la amplitud inicial, sino que se va degradando a medida que pasa el tiempo.

El colapso se implementa mediante una nueva probabilidad, que compite con las de generar otros órdenes de coherencias en clusters de tamaños vecinos, al momento de la transferencia de coherencia. La intensidad sumada de todos los órdenes de coherencias va entonces disminuyendo en el tiempo debido a la fracción que colapsó y no generó al paso siguiente nuevos órdenes. Como este efecto está representando a una perturbación introducida al sistema de espines, que puede afectar aleatoriamente a cualquier espín del sistema, claramente los estados altamente correlacionados, que incluyen correlación de fases de muchos espines individuales, son probabilísticamente más afectados que los menos correlacionados. Ésto se traduce en una tasa de disminución más rápida en los órdenes de coherencias altos, los cuales sólo tienen aportes de los estados con correlación de un número de espines mayor al orden en cuestión.

Simulaciones considerando estas pérdidas también fueron realizadas para representar las intensidades de los Ecos de Loschmidt que obtenemos experimentalmente. Comparaciones se muestran en el capítulo 6.

## 5.2. Los Ecos de Loschmidt y el conteo de espines

Para estudiar la decoherencia que ocurre durante la evolución de un sistema de muchos espines acoplados dipolarmente, usamos como cuantificador de la pérdida de información al Eco de Loschmidt [Jalabert and Pastawski, 2001]. Los LEs son aquellos generados al revertir la evolución temporal del sistema. En este capítulo nos focalizamos en la implementación experimental de los LE en los diferentes sistemas de espines y revirtiendo la evolución bajo la acción de diferentes Hamiltonianos [Zhang *et al.*, 1992b, Krojanski and Suter, 2006, Krojanski and Suter, 2004]. Estas diferentes implementaciones de los LE pueden proveer información que nos permita diferenciar la “decoherencia intrínseca”, es decir, aquella que es inducida por las propias interacciones del sistema, de la decoherencia proveniente de imperfecciones experimentales [Levstein *et al.*, 1998].

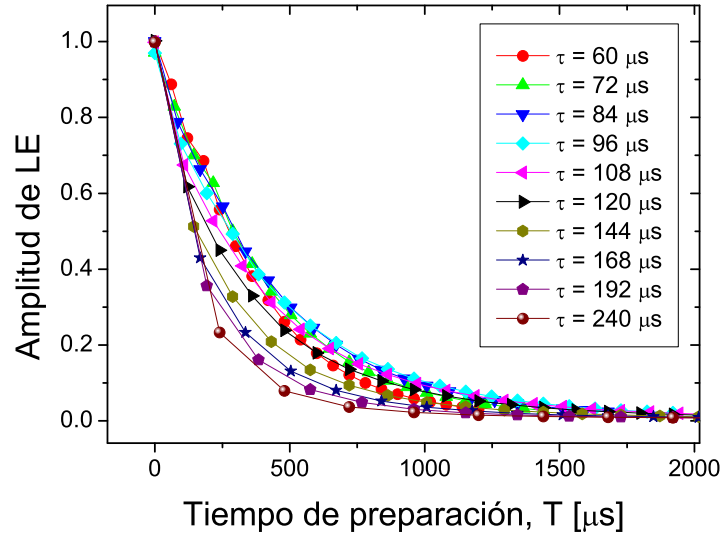
Realizamos experiencias básicamente con dos Hamiltonianos, el Hamiltoniano dipolar rotado  $\mathcal{H}_{xx} = \sum_{j < k} d_{jk} \{2I_j^x I_k^x - I_j^z I_k^z - I_j^y I_k^y\}$  y el Hamiltoniano de coherencias dobles  $\mathcal{H}_{DQ}$ , en tres sistemas de espines que mostrarán comportamientos diferentes: el adamanatano, que involucra una red infinita de espines 1/2 que sólo interactúan dipolarmente; el cristal líquido 5CB en su fase nemática, donde sólo sobreviven interacciones intramoleculares, dando lugar a un sistema cerrado con un número finito de espines; y el ferroceno, que presenta tanto interacciones de los espines dentro de la molécula como interacciones entre diferentes moléculas. La dinámica es analizada comparando la evolución de las coherencias de múltiples cuantos, MQC [Ernst *et al.*, 1988, Baum *et al.*, 1985].

### 5.2.1. Mediciones en 5CB

#### Experiencias con $\mathcal{H}_{DQ}$

La medición experimental del LE requiere un estudio cuidadoso de cómo implementar de manera óptima el Hamiltoniano promedio  $\mathcal{H}_{DQ}$ , es decir, tomar la decisión de cuáles parámetros de duración de pulsos y espaciamientos son los que optimizan nuestra medición. Según la teoría de Hamiltoniano promedio nuestra elección sería la de construir el Hamiltoniano promedio en un tiempo tan corto como sea posible. Eso implicaría pulsos de duración infinitesimal, lo cual no puede lograrse experimentalmente, y espaciamientos muy pequeños, lo cual experimentalmente también tiene sus límites dados por las especificaciones del equipamiento. Se comienza entonces a intentar armar el Hamiltoniano promedio con los valores límites que el equipo permite para la implementación. Pero hemos observado que esa no es la mejor elección para la implementación experimental. Comprimir demasiado el tiempo  $\tau_c$ , del bloque que constituye el Hamiltoniano promedio implica que al momento de medir tiempos largos  $\tau = l \cdot \tau_c$ , repitiendo  $l$  veces el bloque  $\tau_c$  la cantidad de pulsos crezca considerablemente introduciendo errores experimentales más importantes. Debemos encontrar entonces una relación de compromiso entre espaciamientos interpulsos suficientemente pequeños para lograr una buena aproximación del Hamiltoniano promedio, y suficientemente grandes para no tener que aumentar enormemente la cantidad de pulsos.

Para el sistema 5CB se realizó un análisis de la dependencia del LE en función del tiempo y del tamaño del ciclo básico de la secuencia de 8 pulsos que se repite  $l$  veces para generar el  $\mathcal{H}_{DQ,l}$  a tiempo  $\tau = l \cdot \tau_c$ . Para encontrar la situación de compromiso óptima entre un buen Hamiltoniano promedio y no introducir demasiado error por la



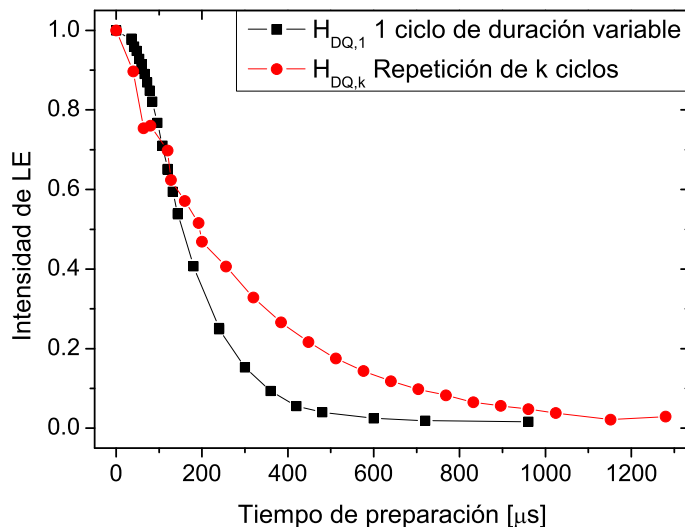
**Figura 5.2:** Curvas de Eco de Loschmidt en 5CB obtenidas con  $\mathcal{H}_{DQ,l}$  para ciclos de diferente duración. En el cuadro de referencias:  $\tau$  es la duración del ciclo de 8 pulsos para cada curva. Ese ciclo se repite  $l$  veces para lograr los diferentes tiempos de preparación.

presencia de muchos pulsos en la secuencia, se compararon las diferentes curvas obtenidas y se eligió trabajar con la que se logra la mejor señal de LE para la mayor parte de los tiempos. Los tiempos del bloque básico de 8 pulsos estudiados variaron entre  $\tau_c = 60 \mu s$  (correspondiente al parámetro experimental  $D3 = 5 \mu s$  valor mínimo permitido para un trabajo sin riesgo en el equipo,  $\tau_c = 12.D3$ ) y  $\tau_c = 240 \mu s$  ( $D3 = 20 \mu s$ ). También se midió una curva del LE que se obtiene al implementar el  $\mathcal{H}_{DQ,1}$  con sólo 1 ciclo de tamaño variable para obtener la duración  $\tau$  requerida. Es decir  $\tau = 1.\tau_c$ , donde se varía el tamaño de  $\tau_c$  modificando el parámetro experimental  $D3$ .

En la figura (5.2) se observa que para tiempos cortos el ciclo que mejor conserva la señal de LE es el de tamaño mínimo,  $\tau_c = 60 \mu s$ , como se esperaba, pero a medida que crecen los tiempos ( $T > 300 \mu s$ ), las mejores señales son las correspondientes a  $\tau_c = 84 \mu s$  o  $\tau_c = 96 \mu s$ . Es notable también cómo cae rápidamente la intensidad del LE obtenido con un solo ciclo, constatando el hecho de que se ha degradado la calidad del promedio al armar el Hamiltoniano con pulsos demasiado espaciados. En la figura (5.3) se observa la comparación del LE obtenido con 1 ciclo de 8 pulsos de duración variable con el LE armado con los datos provenientes de las mediciones elegidas con  $\tau_c = 60 \mu s$  y  $\tau_c = 96 \mu s$ .

Una vez realizado este estudio se decidió realizar la experiencia completa para el análisis de la distribución de coherencias, con los ciclos considerados óptimos para la mayor parte de los tiempos, esto es  $\tau_c = 84 \mu s$  y  $\tau_c = 96 \mu s$  y también con  $\mathcal{H}_{DQ,1}$  un sólo ciclo de duración variable.

Es importante destacar una ventaja de esta medición con 1 ciclo frente a la obtenida con la repetición de  $l$  bloques  $\tau_c$ . Cuando obtenemos  $\mathcal{H}_{DQ,l}$  para un tiempo  $\tau = l.\tau_c$ , repitiendo  $l$  veces el ciclo, los tiempos que podemos medir son sólo múltiplos del tamaño del ciclo. Esto hace que los datos estén con un espaciamiento temporal que muchas veces



**Figura 5.3:** Comparación del LE en 5CB obtenido con 1 ciclo de duración variable (curva negra) y el LE obtenido con los datos provenientes de las mediciones con  $\tau_c = 60 \mu\text{s}$  y  $\tau_c = 96 \mu\text{s}$  (curva roja).

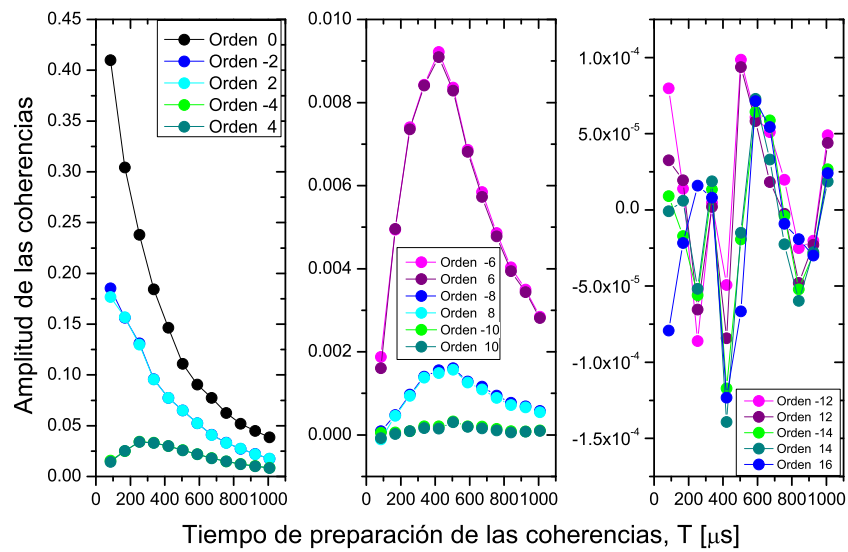
nos hace perder el detalle de las evoluciones rápidas en las oscilaciones en los órdenes de coherencias, principalmente notables a tiempos cortos. Es en ese rango temporal donde tiene importancia realizar mediciones con espaciamientos temporales más pequeños y para ello es necesario cambiar lentamente el tamaño del ciclo, logrando intercalar información a la lograda con  $l \cdot \tau_c$ . Ejemplificaremos esto más adelante.

Los resultados obtenidos para el desarrollo de los órdenes de coherencias en función del tiempo se presentan en las figuras (5.4). Realizamos la experiencia para observar coherencias hasta orden 16 pero sólo se desarrollan detectablemente hasta orden 10. Las coherencias de órdenes superiores sólo detectan ruido, como se observa en el tercer inset de la figura (5.4).

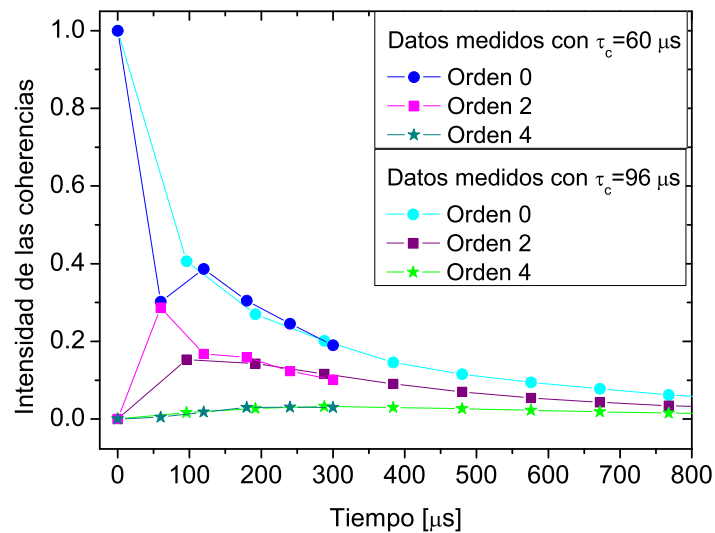
En el análisis de los distintos órdenes de coherencia se ve que solapan suavemente las curvas correspondientes a distintos tamaños de ciclos  $\tau_c$  donde se superponen ( $\tau \leq 300 \mu\text{s}$ ). Es decir, podemos interpretar todos esos datos como una sola colección de la evolución temporal del sistema, independientemente de con qué valor de ciclo básico  $\tau_c$  fué logrado cada tiempo  $\tau$ . Esto puede observarse en las figuras (5.5 y 5.6) donde se muestran en diferentes colores los puntos provenientes de distintas mediciones.

Los comportamientos son suaves, se observa que las coherencias comienzan su desarrollo, crecen hasta algún valor pico y luego decaen. La decoherencia, hace que a medida que el sistema evoluciona, se pierda intensidad de señal hasta que finalmente no obtenemos señal del Eco. Esto obviamente lleva a la correspondiente pérdida de la intensidad en la distribución de los diferentes órdenes de coherencia produciendo la caída en la intensidad de las mismas. Dado que nuestro interés es el estudio de la distribución de los diferentes órdenes, y no su valor absoluto, realizamos una renormalización, dividiendo por el valor del LE correspondiente a cada tiempo de medición, esto tiene su justificación en el hecho de que el valor del LE representa precisamente la suma de todos los órdenes de coherencia

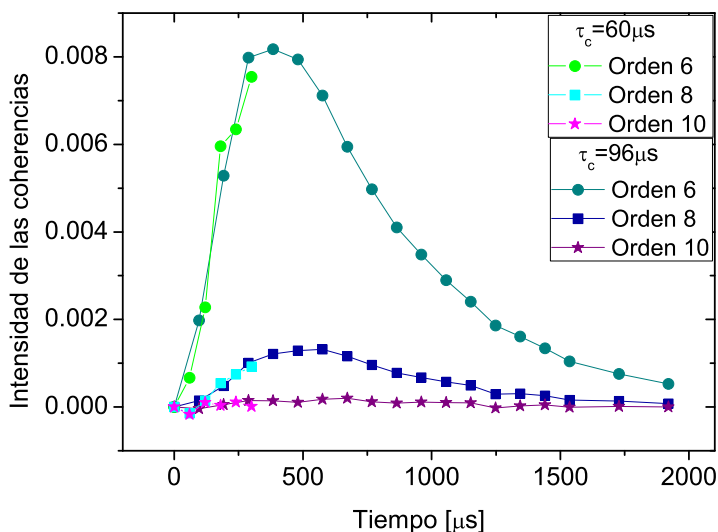




**Figura 5.4:** Comportamiento de los diferentes órdenes de coherencia en 5CB en función del tiempo de preparación bajo  $\mathcal{H}_{DQ}$ .



**Figura 5.5:** Órdenes de coherencia 0, 2 y 4 en función del tiempo para 5CB. Datos provenientes de dos conjuntos de mediciones bajo  $\mathcal{H}_{DQ,k}$  que superponen adecuadamente. Notar cómo al realizar la medición con ciclos de  $60 \mu s$  vemos una oscilación entre los órdenes 0 y 2 que se pierde en la medición con ciclos de  $96 \mu s$ .



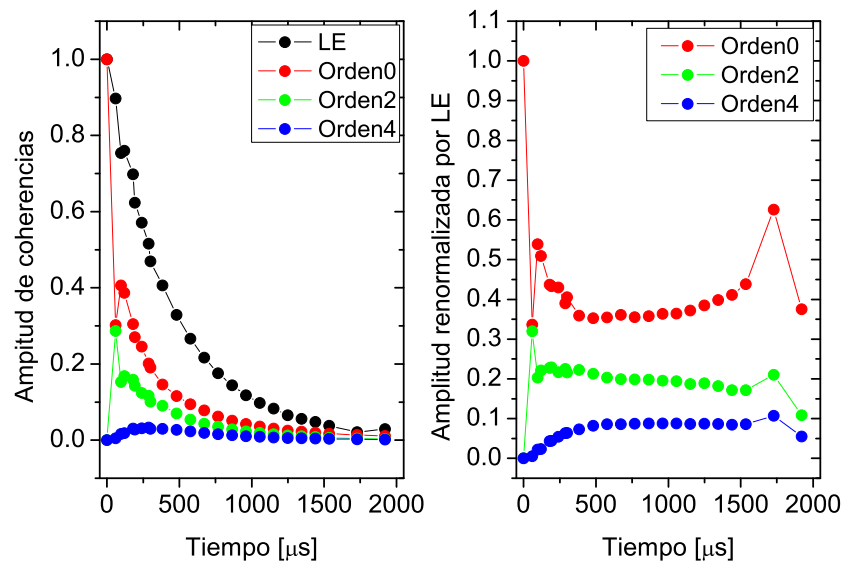
**Figura 5.6:** Órdenes de coherencia 6, 8 y 10 en función del tiempo para 5CB. Datos provenientes de dos conjuntos de mediciones bajo  $\mathcal{H}_{DQ,k}$  que superponen adecuadamente.

que se han desarrollado. A través de los experimentos 2D y usando transformadas de Fourier es que descomponemos ese LE en la distribución de coherencias que deseamos analizar. Con esta renormalización, lo que se obtiene es el aspecto de cómo observaríamos la evolución temporal de las coherencias si fuéramos capaces de medir el LE con la misma intensidad para todo tiempo, en lugar de la curva que experimentalmente obtenemos que rápidamente pierde intensidad, ver figura (5.3). Los cambios a tiempos cortos son pequeños, ya que en esos casos el LE es aproximadamente 1 y los valores de las coherencias casi no varían. Las modificaciones a tiempos largos son notables, a medida que LE decrece, la normalización devuelve valores muy cambiados para los diferentes órdenes de coherencia.

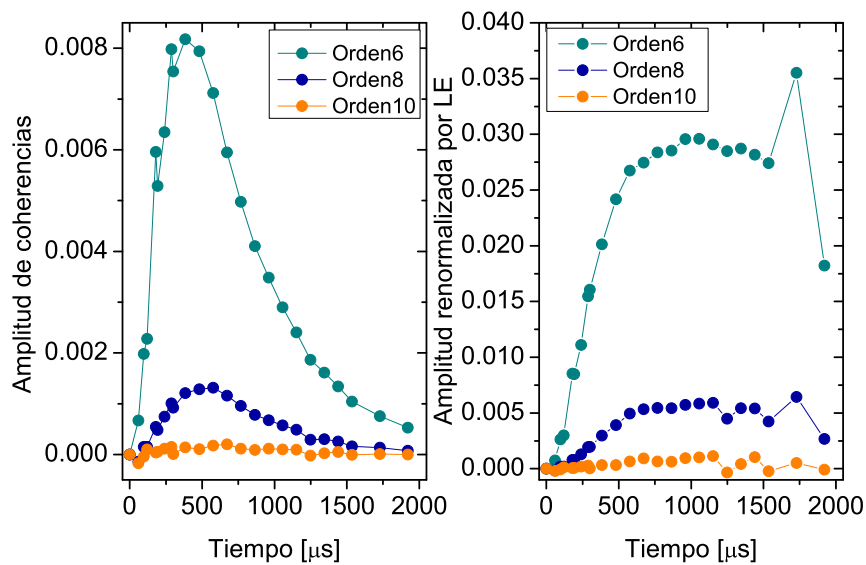
Cuando se analizan los órdenes de coherencias normalizados por LE, se obtienen las figuras (5.7, 5.8 y 5.9) donde se observan las nuevas dependencias de los órdenes de coherencia en función del tiempo. Para los órdenes bajos, notamos que luego de presentar oscilaciones iniciales, aparece un comportamiento asintótico que ya no decae a cero. Los diferentes órdenes se estancan en valores específicos y las distribuciones ya no cambian. El orden 0 se establece alrededor del valor 0.4, el orden 2 cercano a 0.2 y el orden 4 en 0.1. Asimismo notamos que los datos de tiempos largos tienen mucho ruido, lo cual es esperable dado que estamos dividiendo para su normalización por un LE que ya llegó prácticamente a 0.

Todo esto indica que el sistema se está estancando en su evolución. Dado el carácter de molécula aislada del 5CB, el sistema sólo puede correlacionar los espines dentro de la molécula, cuando eso se logra el sistema ya no puede crecer.

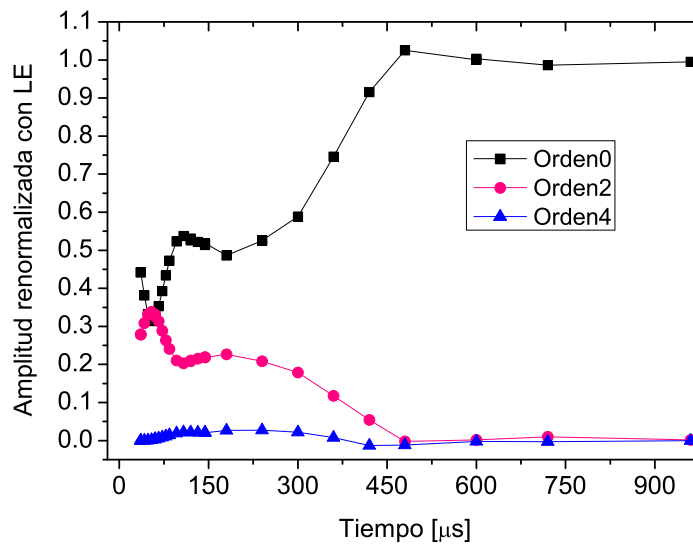
En la figura (5.9) se muestran los órdenes de coherencia renormalizados con LE obtenidos con la medición  $H_{DQ,1}$ , con el Hamiltoniano obtenido con 1 ciclo de duración variable. Las curvas coinciden con las observadas en la figura (5.7) obtenidas con  $\mathcal{H}_{DQ,l}$ ,



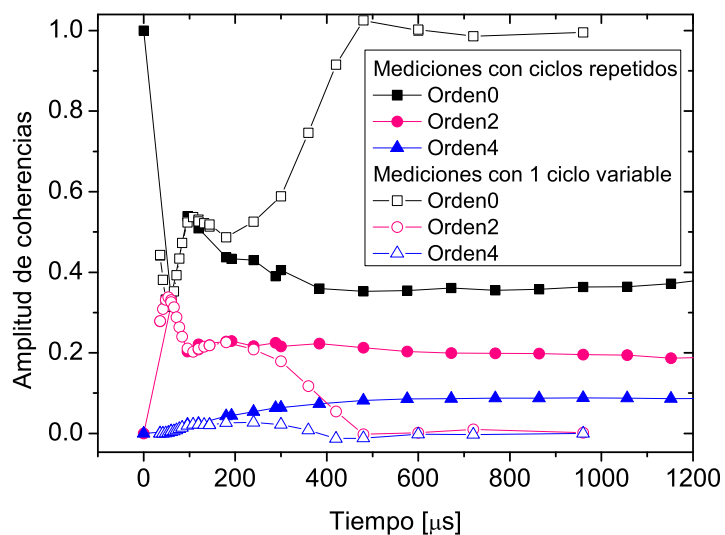
**Figura 5.7:** A la derecha se muestran las curvas renormalizadas al dividir las por el LE de los órdenes de coherencia en 5CB que se muestran a la izquierda. Datos de las mediciones con repetición de ciclos de duración  $60 \mu$ s y  $96 \mu$ s.



**Figura 5.8:** A la derecha se muestran las curvas renormalizadas al dividir las por el LE de los órdenes de coherencia en 5CB que se muestran a la izquierda. Datos de las mediciones con repetición de ciclos de duración  $60 \mu$ s y  $96 \mu$ s.



**Figura 5.9:** Renormalización de los órdenes de coherencia en 5CB al dividirlos por el LE. Datos de la medición con 1 ciclo de duración variable .

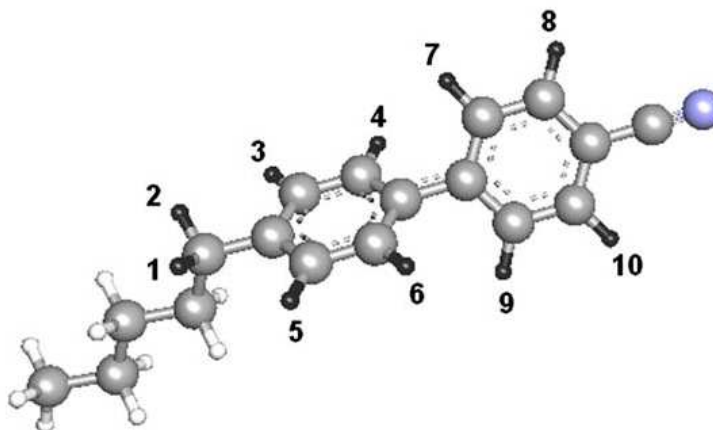


**Figura 5.10:** Renormalización de los órdenes de coherencia al dividirlos por el LE. Datos comparados de la medición con 1 ciclo de duración variable versus la medición con repetición de ciclos fijos en 5CB.

pero contamos con muchos más detalles de las oscilaciones de tiempos cortos. Por otro lado, al mirar el comportamiento a tiempos largos, la información de  $\mathcal{H}_{DQ,1}$  ya no es útil. Todas las coherencias colapsan a cero excepto el orden 0 que acumula toda la información. Esto es precisamente la muestra de que en esa medición hemos perdido toda información de las fases, sólo estamos midiendo poblaciones. Las poblaciones sólo aportan al orden cero. Toda información de fases, que se traduce via una transformada de Fourier en las demás coherencias, se ha perdido. La experiencia no fue efectiva en su reversión temporal, es decir, el Hamiltoniano  $\mathcal{H}_{DQ,1}$  no sirve en ese rango temporal,  $\tau_c > 200 \mu s$ . Ambos gráficos se ven superpuestos en la figura (5.10). Notar que esa pérdida de información se ve también en la curva obtenida para el Eco de Loschmidt que vemos ha caído a cero en esos tiempos. Figura (5.3).

Para comparar con el comportamiento que se espera teóricamente en un sistema cerrado como 5CB, realizamos simulaciones numéricas de la evolución de la matriz densidad de este sistema, (*ver detalles del programa de simulación en Apéndice correspondiente*). Nuestra simulación no incluye decoherencia por lo tanto nuestra señal de LE siempre es 1. Nuestro programa nos permitió obtener resultados para sistemas de no más de 10 espines, dado los enormes requerimientos de procesamiento y memoria para seguir la evolución de la matriz densidad.

El 5CB fue simulado sólo por los 8 espines pertenecientes a los 2 anillos y los 2 primeros espines de la cola. Los valores de los acoplos fueron obtenidos de [Ciampi *et al.*, 1997, Segnorile *et al.*, 2009] y se transcriben en la tabla (5.1).



**Figura 5.11:** molécula de 5CB con la numeración de los espines correspondientes a los acoplos dipolares de tabla 5.1

Se parte de la situación inicial de equilibrio térmico, y se evoluciona la matriz densidad bajo la acción de  $\mathcal{H}_{DQ}$ . El estudio de la evolución del sistema y sus coherencias presenta un comportamiento cualitativamente en todo de acuerdo con nuestras mediciones experimentales renormalizadas con el LE, ver figura (5.12). Una vez que el sistema logra correlacionar todos los espines de la molécula, la distribución de coherencias queda establecida, manteniendo los valores de los diferentes órdenes de coherencia constantes.

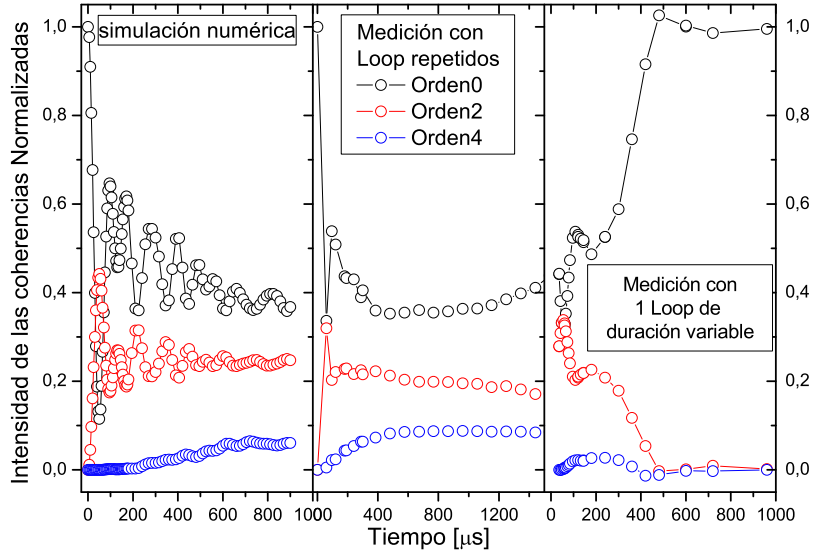
Es importante notar que la información experimental de tiempos largos ha sido obtenida de señales donde el valor del LE ya ha caído al 10% de la señal inicial. Aún así la

**Cuadro 5.1:** Acoples dipolares para una molécula promedio de 5CB utilizados en el programa de simulación. La numeración de los espines se muestra en la figura 5.11. Los acoples están dados en Hz y fueron extraídos de Ref. [Segnorile *et al.*, 2009].

$d(1,2)$	= 5482.1		
$d(1,3)$	= 42.0	$d(2,3)$	= -1121.0
$d(1,4)$	= -212.0	$d(2,4)$	= -383.0
$d(1,5)$	= -1121.0	$d(2,5)$	= 100.5
$d(1,6)$	= -383.0	$d(2,6)$	= -192.1
$d(1,7)$	= -170.7	$d(2,7)$	= -228.9
$d(1,8)$	= -76.9	$d(2,8)$	= -90.6
$d(1,9)$	= -161.3	$d(2,9)$	= -125.2
$d(1,10)$	= -74.6	$d(2,10)$	= -65.4
$d(3,4)$	= -4418.3		
$d(3,5)$	= 401.9	$d(4,5)$	= 74.7
$d(3,6)$	= 71.0	$d(4,6)$	= 395.5
$d(3,7)$	= -414.5	$d(4,7)$	= -1741.0
$d(3,8)$	= -156.8	$d(4,8)$	= -407.7
$d(3,9)$	= -120.5	$d(4,9)$	= 170.1
$d(3,10)$	= -89.4	$d(4,10)$	= -120.2
$d(5,6)$	= -4477.9		
$d(5,7)$	= -119.3	$d(6,7)$	= 173.0
$d(5,8)$	= -89.5	$d(6,8)$	= -119.3
$d(5,9)$	= -406.6	$d(6,9)$	= -1741.0
$d(5,10)$	= -156.3	$d(6,10)$	= -409.7
$d(7,8)$	= -4396.8	$d(8,9)$	= 72.4
$d(7,9)$	= 395.0	$d(8,10)$	= 399.8
$d(7,10)$	= 70.8	$d(9,10)$	= -4391.5

información obtenida coincide con la esperada, es confiable. El estudio de la distribución de coherencias contiene toda la información correspondiente. Los datos que se extraen con sólo el 10 % de la señal son aún confiables. Es decir, se ha perdido cantidad de señal, pero no calidad. La información perdida no es indispensable para el estudio de este tipo de sistema, ya que sólo es información repetida de la que ya se adquiere en ese 10 % [Sánchez *et al.*, 2009a, Sánchez *et al.*, 2009b, Sánchez *et al.*, 2009c]. Por supuesto que a medida que el LE disminuye,  $LE \ll 1$ , el ruido se hace importante frente a la señal detectada hasta hacerla inservible. Es efectivamente lo que observamos para los últimos tiempos medidos, donde los órdenes de coherencia caen a cero y el orden 0 acumula toda la señal del LE, lo cual refleja la completa pérdida de la información de las fases.

Con esto se refuerza la confiabilidad del programa de simulación y se pueden extraer conclusiones analizando los datos de la simulación. Esto es útil para analizar la forma en que están constituidos los órdenes de coherencia a un tiempo dado, es decir, mirar las contribuciones de correlaciones entre muchos espines o estados que involucren poca correlación. Ese estudio no puede hacerse experimentalmente, pero numéricamente podemos



**Figura 5.12:** Comparación de los datos obtenidos para 5CB con  $\mathcal{H}_{DQ}$  y las simulaciones numéricas realizadas para la evolución de la matriz densidad. Los valores asintóticos donde estabilizan los diferentes órdenes de coherencia medidos con  $\mathcal{H}_{DQ,i}$  concuerdan con los simulados. La medición con  $\mathcal{H}_{DQ,1}$  a tiempos largos no es fiable.

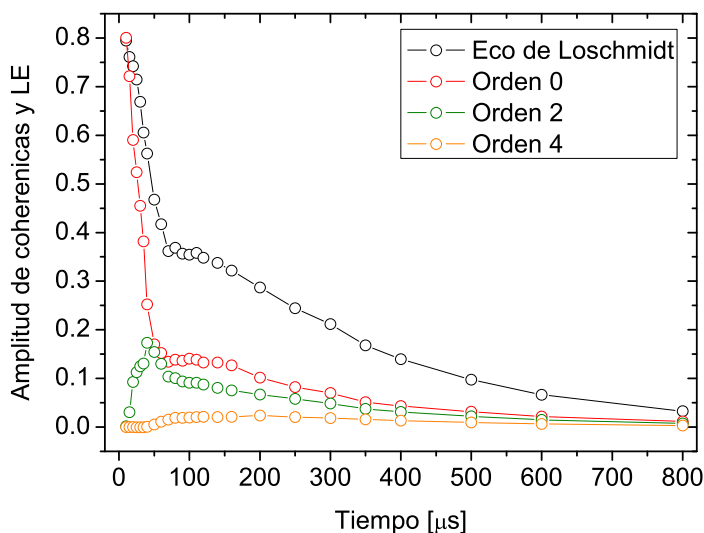
intentar mirar los elementos de la matriz densidad a un dado tiempo y ver su comportamiento. Esto con la idea de respaldar la hipótesis de que el orden 2 que inicialmente crece por una rápida correlación entre apenas 2 espines, a medida que pasa el tiempo deja de tener esa contribución para ser formado por correlaciones entre estados que representan a varios (10 o más según el tiempo en que se observe) espines correlacionados, (i.e. ya no aportan a los elementos de matriz donde sólo hay 2 espines correlacionados). Generalizando, a medida que el sistema se va haciendo colectivo no sólo genera órdenes altos sino que cambia las contribuciones a los órdenes bajos también. Es por esto que la fragilidad de un orden dado no es constante sino que a medida que pasa el tiempo su tasa de decoherencia es cada vez mayor, pasando sucesivamente por las tasas de decoherencia que inicialmente tenían los órdenes 6, 8 10 etc. que fueron generados recién cuando más de 6, 8 o 10 espines se correlacionaron.

Finalmente, cuando el sistema llega a tiempos en que todos los espines de la molécula están correlacionados, todas las moléculas muestran la misma información, 19 espines correlacionados aportando a los diferentes órdenes de coherencia, y construyendo una función de distribución. El mismo cluster construye todos los aportes a los diferentes órdenes de coherencia. La fragilidad de ese cluster a la decoherencia es manifestada en todos los órdenes por igual, ya que si un cluster se descorrelaciona se pierde toda la información que éste aportaba a todos los diferentes órdenes. Pero los demás clusters idénticos (las demás molécula de 5CB), siguen aportando con la misma distribución original. Sólo tenemos menos intensidad de señal, al haber perdido algunas moléculas por descorrelación, pero no ha cambiado la distribución. Es por esto que una señal del 10% aún contiene la misma

información que el total. Tener esto presente, ya que no ocurrirá lo mismo en sistemas infinitos, que no estancan su evolución a un tamaño de cluster máximo, como veremos más adelante para el Adamantano.

### Experiencias con $\mathcal{H}_{xx}$

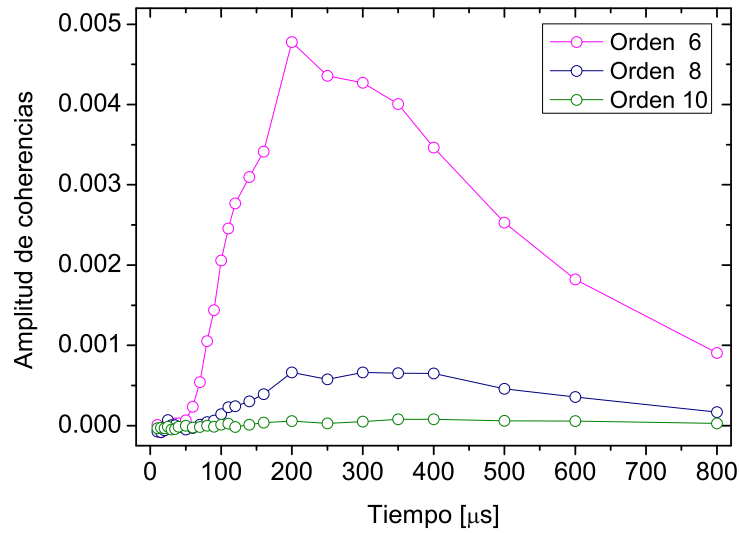
Otra medición que realizamos en 5CB fue la de medir el Eco de Loschmidt bajo la evolución dipolar rotada  $\mathcal{H}_{xx}$ . Como ya se analizó, este Hamiltoniano permite otros recorridos en el espacio de Liouville para el desarrollo de los diferentes órdenes de coherencias, con otras reglas de selección, ver figura (3.12). Es de esperar entonces que la evolución temporal de las correlaciones que se irán generando no coincidan con las obtenidas bajo la evolución  $\mathcal{H}_{DQ}$ . Las curvas obtenidas en este caso se muestran en las figuras (5.13) y (5.14).



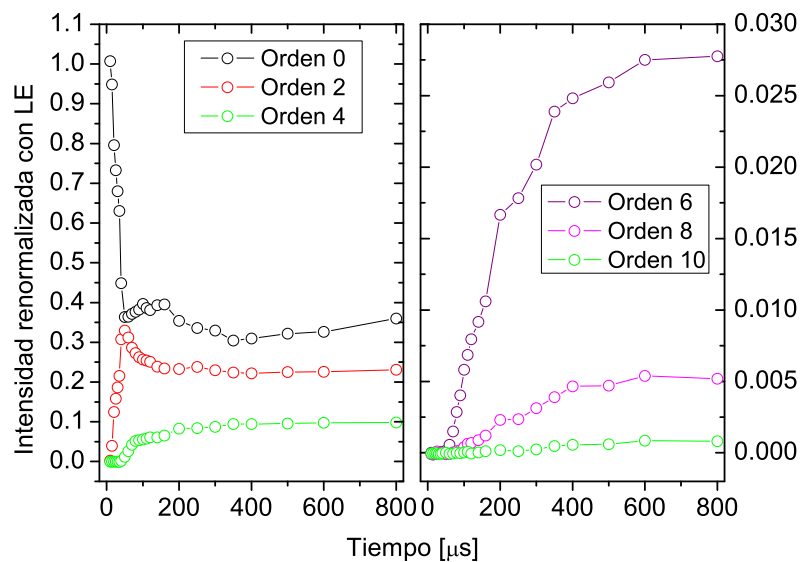
**Figura 5.13:** Eco de Loschmidt y coherencias de orden 0, 2 y 4 en función del tiempo en 5CB con el Hamiltoniano dipolar rotado  $\mathcal{H}_{xx}$ .

Dado el tipo de sistema cerrado con el que estamos trabajando, es de esperar que finalmente también se estanque en una situación donde todos los espines están correlacionados y presente una función de distribución de coherencias constante para tiempos largos. Eso es efectivamente lo que observamos en las curvas renormalizadas por el LE, figura (5.15). Nuevamente, la comparación con los resultados simulados numéricamente por la evolución de la matriz densidad bajo la acción de  $\mathcal{H}_{xx}$  coinciden satisfactoriamente con los observados experimentalmente, figura (5.16). Las diferencias numéricas de los valores a los que saturan las coherencias son esperables ya que la simulación fue realizada con una molécula de 10 espines en lugar de la representación completa del 5CB. Pero la idea general es la adecuada a la experiencia que tenemos y las conclusiones son las esperadas.

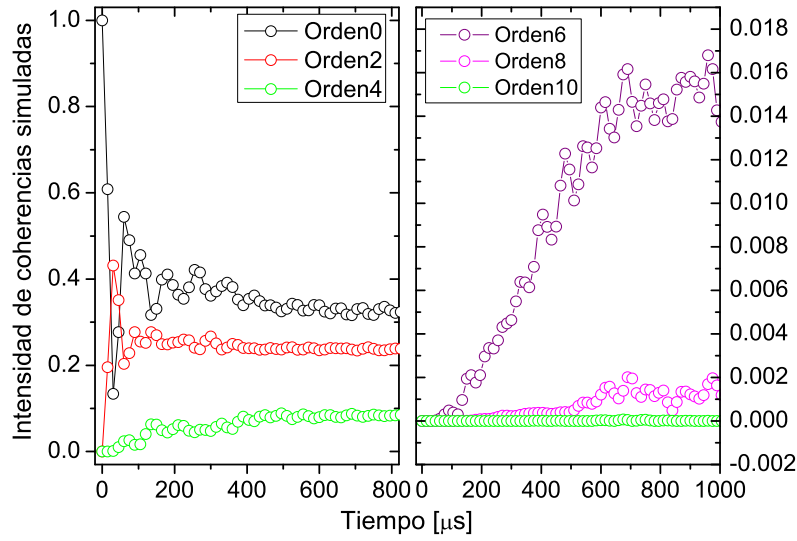




**Figura 5.14:** Coherencias de orden 6, 8 y 10 en función del tiempo en 5CB con el Hamiltoniano dipolar rotado  $\mathcal{H}_{xx}$ .



**Figura 5.15:** Coherencias renormalizadas con LE en 5CB con el Hamiltoniano dipolar rotado  $\mathcal{H}_{xx}$ .

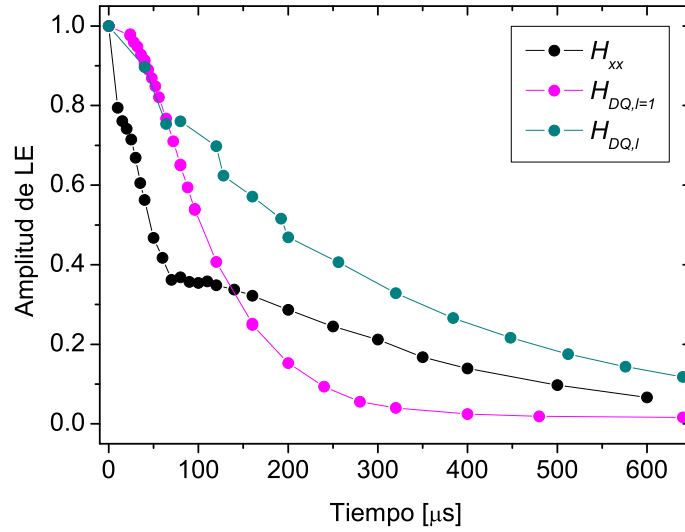


**Figura 5.16:** Coherencias simuladas con matriz densidad para 10 espines con el Hamiltoniano dipolar rotado  $\mathcal{H}_{xx}$  y los valores de acoplamiento de tabla (5.1).

Existe un detalle que debemos comentar respecto de la escala temporal que debe asignársele a las evoluciones del sistema bajo la acción de los diferentes Hamiltonianos para poder ser comparadas. Dado que los Hamiltonianos de evolución son obtenidos de diversas maneras como hamiltonianos promedios de distintas secuencias de pulsos y otras secuencias para los hamiltonianos de reconversión, los tiempos asociados a los diferentes conjuntos de datos experimentales deben ser escaleados para poder compararlos.

Las observaciones que debemos tener en cuenta son por un lado la construcción del  $\mathcal{H}_{DQ}$  con la secuencia de 8 pulsos. El tiempo que efectivamente transcurre durante la experiencia de 8 pulsos con repetición de  $l$  ciclos es  $\tau = l \cdot \tau_c$ , y la evolución es bajo el Hamiltoniano promedio  $1/3(\mathcal{H}_{yy} - \mathcal{H}_{xx})$ . Como la evolución está dada por  $\exp(i\tau\mathcal{H}) = \exp(i\frac{\tau}{3}(\mathcal{H}_{yy} - \mathcal{H}_{xx}))$ , podemos pensar que el sistema evolucionó un tiempo  $\tau/3$  bajo la acción del  $(\mathcal{H}_{yy} - \mathcal{H}_{xx})$ .

Otra manera de generar el  $H_{DQ}$  es con la secuencia de 2 pulsos, estudiada en el capítulo 4 donde la señal para la evolución del sistema bajo la acción del  $(H_{yy} - H_{xx})$  se obtenía como resta de dos señales producidas luego de que el sistema evolucione un tiempo  $\tau'$  bajo dos Hamiltonianos diferentes: una evolución de duración  $\tau'$  bajo  $H_{yy}$ , y otra evolución durante el mismo  $\tau'$  bajo la acción de  $H_{xx}$ . Como consecuencia la evolución bajo el Hamiltoniano  $(H_{yy} - H_{xx})$  requiere entonces una evolución del sistema durante el tiempo  $\tau'$ . La suma de señales sólo es equivalente a repetir adquisiciones para mejorar la señal, no implica una evolución más larga del sistema. Por otro lado, cuando se analiza la secuencia de 2 pulsos en el capítulo 4, se encuentra que el resultado de una medición corresponde efectivamente a la amplitud de coherencias generadas a un tiempo que es el doble del evolucionado, a causa de que aparece el seno del ángulo doble, ver ecuación (3.2). Esto significa que para poder tener la medición experimental de la amplitud de coherencia que corresponde a evolucionar bajo la acción de  $(\mathcal{H}_{yy} - \mathcal{H}_{xx})$  debemos realizar la experiencia



**Figura 5.17:** Comparación de las señales del LE obtenido en 5CB bajo la acción de los diferentes Hamiltonianos de preparación. Los tiempos de los  $\mathcal{H}_{DQ}$  han sido adaptados para su comparación con  $\mathcal{H}_{xx}$ .

con un tiempo de evolución  $\tau'/2$  para poder comparar con los resultados de la otra experiencia. Concluimos que para poder comparar los resultados debemos considerar  $\tau/3 = \tau'/2$ , ó lo que es lo mismo,  $\tau' = 2\tau/3$ . Es decir que para poder comparar los resultados de la evolución de un sistema bajo la acción del Hamiltoniano DQ obtenido experimentalmente con la secuencia de 8 pulsos, con los resultados de la evolución del mismo sistema bajo la acción del mismo Hamiltoniano, pero obtenido experimentalmente con la secuencia de 2 pulsos, los tiempos que debemos asignar a las evoluciones del sistema deben escalearse de modo que  $\tau' = 2\tau/3$ . Un estudio detallado de este tema puede encontrarse en referencias [Saalwächter, 2007, Voda *et al.*, 2005].

La comparación de la calidad de los resultados obtenidos con los diferentes Hamiltonianos se muestra en la figura (5.17). En esta figura podemos observar que a tiempos cortos implementar el  $\mathcal{H}_{DQ}$  con tamaño de ciclo variable nos permite realizar mediciones de puntos más cercanos y obtener coincidencia con los datos adquiridos por repetición de ciclos más cortos. Pero esta curva de LE rápidamente se degrada a causa de no tener una buena generación de Hamiltoniano promedio. Realizar la medición con  $H_{DQ,l}$  repitiendo bloques de  $\tau = 96 \mu s$  logra un LE de intensidad mucho mejor y podemos obtener información para tiempos más largos, lo cual también se observó en las figuras (5.7 y 5.8).

### Conteo de espines

Se puede extraer más información de los datos si se analizan las distribuciones de coherencias para cada tiempo de preparación. Estas distribuciones responden a un comportamiento gaussiano descrito en la ecuación (3.10)

$$I(N, n) \approx 2^{2N} (N\pi)^{-1/2} \exp\left(-\frac{n^2}{N}\right) \quad (5.1)$$

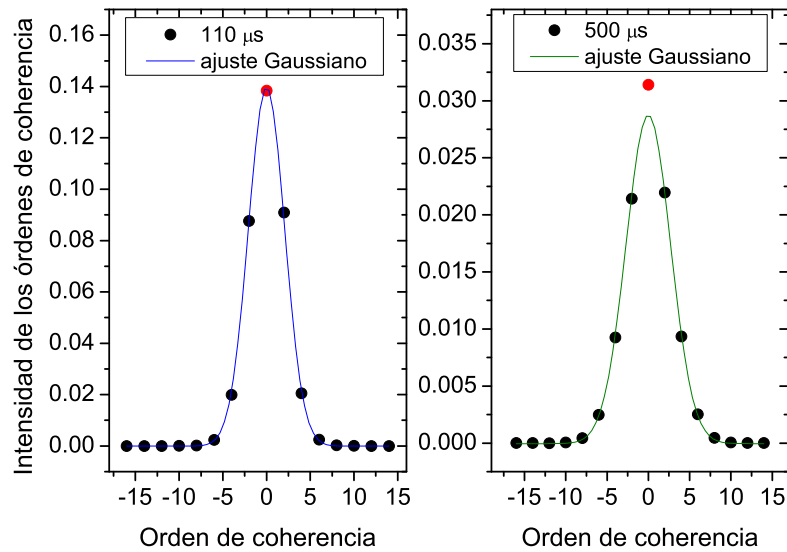
que describe la intensidad de la coherencia de orden  $n$  cuando hay  $N$  espines correlacionados en el sistema. Los datos experimentales fueron ajustados con ecuaciones gaussianas de la forma:

$$y = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} \exp\left(-2\frac{(x - x_0)^2}{w^2}\right) \quad (5.2)$$

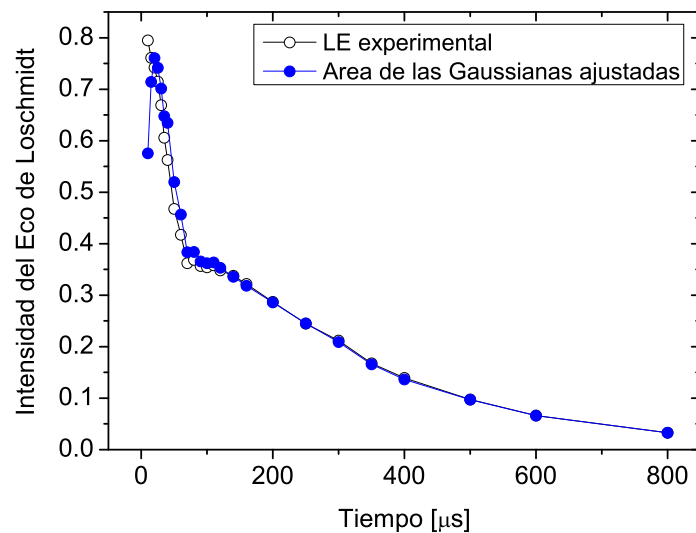
cuyos parámetros de ajuste están relacionados con el estado de correlación del sistema:  $x$  representa el orden de las coherencias, la variable  $n$  de la ecuación (5.1),  $x_0$  representa el centro de la gaussiana, y ese parámetro está fijo en la coherencia de orden 0, el punto donde la gaussiana es simétrica,  $w$ , el ancho de la curva, está relacionado con el número de espines correlacionados en el sistema,  $N$ , a través de la relación  $N = w^2/2$ , la cual se deduce de comparar los exponentes de las ecuaciones (5.1 y 5.2). El parámetro  $y_0$  representa el nivel de ruido de la medición y finalmente,  $A$ , el área de la gaussiana, está relacionada con el valor del LE, el cual refleja la suma de todos los órdenes de coherencias excitados a ese tiempo.

Para realizar estos ajustes es necesario considerar algunos detalles. Para tiempos cortos, donde la implementación del Hamiltoniano promedio funciona adecuadamente, los ajustes gaussianos representan bien a todos los órdenes de coherencia, en particular el orden 0. A estos tiempos, los pocos órdenes de coherencias que se desarrollan tienen buena relación señal/ruido para pesar el ajuste gaussiano. Ver figura (5.18-izq.) para una evolución de  $110 \mu\text{s}$  bajo la acción del Hamiltoniano dipolar  $\mathcal{H}_{xx}$ . Sin embargo, a medida que el tiempo crece, el LE pierde intensidad y se observa que la amplitud de la coherencia de orden 0 comienza a comportarse de forma muy diferente que el resto de las coherencias. Las gaussianas de ajuste ya no pueden contener al orden cero y representar bien a los demás órdenes. Se encontró que ajustar el resto de los órdenes de coherencia representa bien el comportamiento del sistema, mientras que el orden 0 se dispara a intensidades superiores a la esperada. Esto es porque al perderse la información de las fases en la reconversión de las coherencias los errores se acumulan como población, y esto pasa a contribuir al orden 0, el cual aparece con una intensidad suma de la que le correspondía por el estado de correlación del sistema, más la acumulación de errores que cuando son detectados pasan al orden cero via la transformada de Fourier. Es a estos tiempos largos entonces, donde la información del orden cero deja de ser representativa de la correlación del sistema para pasar a tener información de la calidad de la reversión. Los ajustes de los datos para estos tiempos se realizaron sin considerar el orden 0. Se observa un apartamiento de los ajustes para la intensidad del orden 0, y éste queda por encima de la gaussiana que representa al sistema. Ver ejemplo de esto en figura (5.18-der.) correspondiente a una evolución de  $500 \mu\text{s}$  bajo  $\mathcal{H}_{xx}$ , donde la intensidad del LE es aproximadamente el 10% del valor inicial (ver figura 5.17).

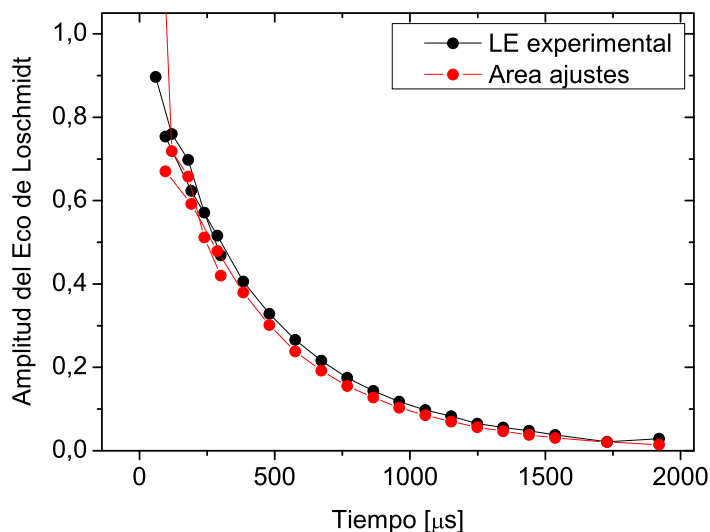
Una vez realizados los ajustes gaussianos correspondientes a cada tiempo encontramos que el parámetro  $A$  es el doble del LE. Esto se debe a que como las curvas experimentales tienen sólo los órdenes pares estimulados, (fig. 3.9), la intensidad de los impares es cero. Mientras que en el ajuste gaussiano esto no es así, duplicando el área de la misma. En las figuras (5.19) y (5.20) se muestran los LE bajo la acción de los Hamiltonianos  $\mathcal{H}_{xx}$  y  $\mathcal{H}_{DQ}$  respectivamente, comparados con las curvas obtenidas con la mitad de las áreas de los ajustes gaussianos. Como puede observarse, el acuerdo es muy bueno y esto nos permite concluir que si realizáramos el ajuste gaussiano a las distribuciones de coherencia renormalizadas con la división por LE se obtendría una curva de área 2 con  $w$  como la



**Figura 5.18:** Distribución de coherencias en 5CB bajo  $\mathcal{H}_{xx}$ . En la figura de la izquierda vemos que para tiempos cortos el orden 0 debe usarse en el ajuste gaussiano, mientras que a la derecha observamos que para tiempos largos el orden 0 no debe usarse en el ajuste gaussiano.



**Figura 5.19:** Comparación entre los resultados obtenidos para las áreas ajustadas de las gaussianas y el valor del LE en 5CB bajo la acción del  $\mathcal{H}_{xx}$ .

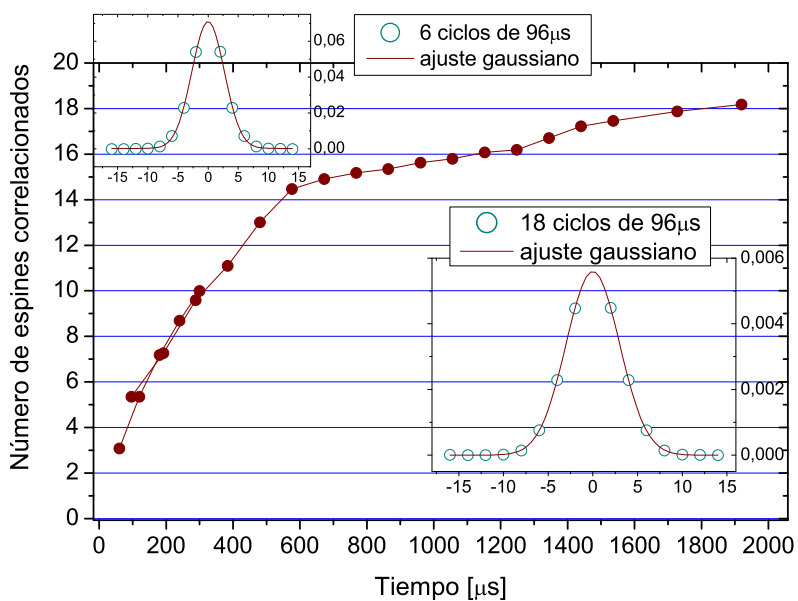


**Figura 5.20:** Comparación entre los resultados obtenidos para las áreas ajustadas de las gaussianas y el valor del LE en 5CB bajo la acción del  $\mathcal{H}_{DQ}$ .

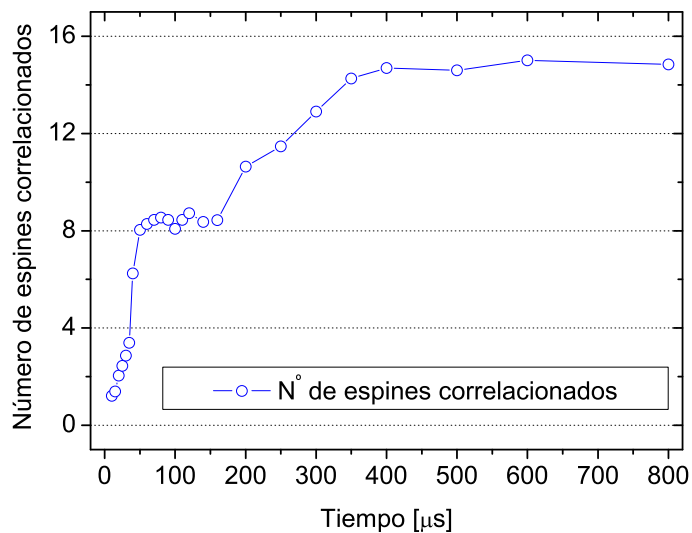
única variable de ajuste una vez que se ha establecido el nivel de ruido de la señales.

En realidad el parámetro  $A$  sólo vale 2 para los tiempos cortos en que el orden 0 está incluido en el comportamiento gaussiano general. Para los tiempos largos, donde el orden 0 comienza a presentar acumulación de errores, la gaussiana será una curva de área menor y esa diferencia será representativa del apartamiento del orden cero respecto del valor que toma sobre la gaussiana.

Con los ajustes realizados para cada uno de los tiempos se obtiene la información del crecimiento del cluster bajo la acción del Hamiltoniano  $\mathcal{H}_{DQ}$  que se muestra en la figura (5.21), mientras que la figura (5.22) muestra el crecimiento del sistema bajo la acción de  $\mathcal{H}_{xx}$ . Para el caso del  $\mathcal{H}_{DQ}$ , la evolución de este sistema se da en 2 pasos, una correlación inicial que alcanza alrededor de 14 espines, con un posterior crecimiento más lento hasta alcanzar cerca de 18 espines. El hecho de que no se alcance el valor de 19 espines que son los presentes en la molécula de 5CB puede deberse a que los órdenes más altos de coherencia están en el nivel de ruido de la medición experimental, lo que puede provocar variaciones en el ajuste de la curva de distribución de las coherencias que modifican el ancho  $w$  de la curva y consecuentemente, el número de espines correlacionados. En la figura del  $\mathcal{H}_{xx}$  se observa un marcado crecimiento rápido hasta los 8 espines donde el sistema permanece estacionario por aproximadamente 200 , hasta lograr continuar su crecimiento que se estanca alrededor de los 15 espines.



**Figura 5.21:** Conteo de espines correlacionados en 5CB en función del tiempo de preparación de las coherencias con  $\mathcal{H}_{DQ}$ .

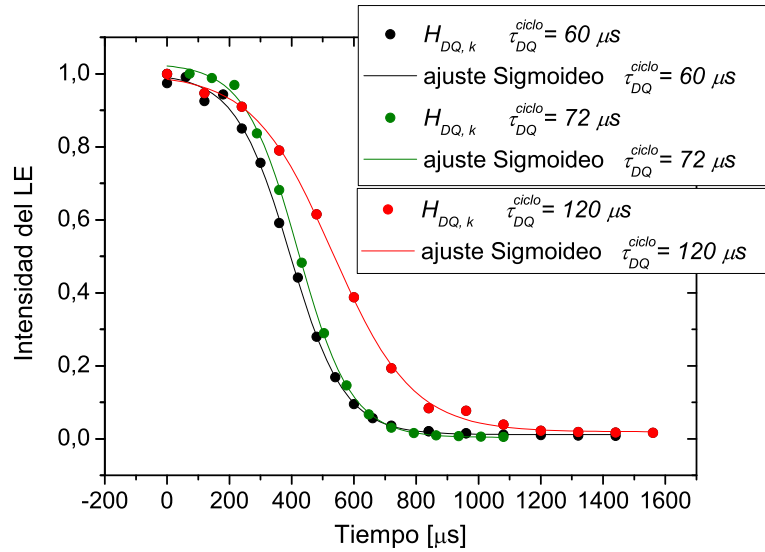


**Figura 5.22:** Conteo de espines correlacionados en 5CB en función del tiempo de preparación de las coherencias con  $\mathcal{H}_{xx}$ .

### 5.2.2. Mediciones en Adamantano

#### Experiencias con $\mathcal{H}_{DQ}$

Las mediciones del Eco de Loschmidt en adamantano entregaron los datos de figura (5.23) para el LE bajo la evolución  $\mathcal{H}_{DQ}$  con diferentes tamaños del ciclo básico de 8 pulsos. Los datos experimentales fueron ajustados con una curva sigmoideal que describe muy bien el tiempo en que el Hamiltoniano se deteriora y comienza una abrupta caída del LE.



**Figura 5.23:** Ecos de Loschmidt obtenidos para adamantano con  $\mathcal{H}_{DQ}$  construido con secuencia de 8 pulsos con diferentes tamaños del ciclo básico.

El ajuste fue realizado con la curva:

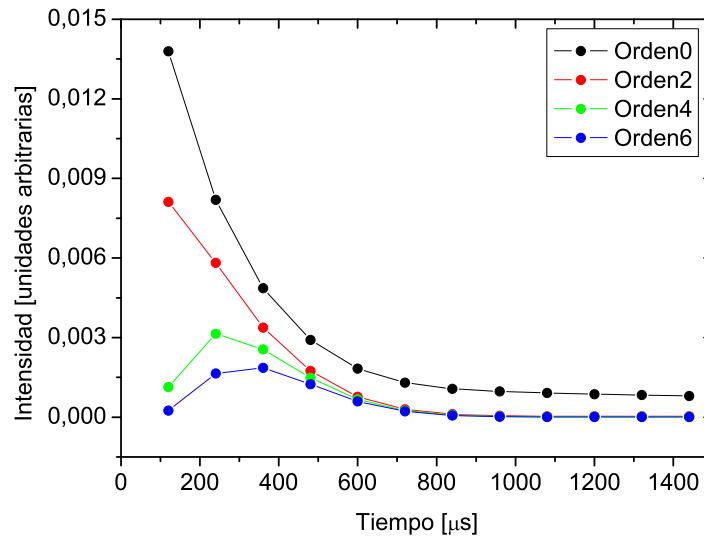
$$y = A2 + \frac{A1 - A2}{1 + \exp\left(\frac{t-t_0}{\vartheta_c}\right)}$$

donde  $A1$  y  $A2$  representan los valores de la señal antes y después de la caída. El parámetro  $t_0$  representa el centro o punto de inflexión de la curva, donde la pendiente de la recta tangente, derivada primera de la función, está relacionada con el valor del parámetro  $\vartheta_c$  a través de  $y'(t_0) = (A2 - A1)/4\vartheta_c$ . Es decir  $\vartheta_c$  es una constante temporal que describe la rapidez de la caída de LE.

Se observa que la medición que mejor consigue mantener el Hamiltoniano promedio para el caso de la evolución  $\mathcal{H}_{DQ}$  es la que repite ciclos de  $120 \mu s$ . Para este caso la curva Sigmoidea ajusta con los siguientes parámetros:  $A1 = 1,00$ ;  $A2 = 0,019$ ;  $t_0 = 532$  y  $\vartheta_c = 128$

Una vez elegido el ciclo de  $120 \mu s$ , se realizaron las mediciones para el experimento 2D y se obtuvieron los resultados mostrados en figuras (5.24) y (5.25), donde se muestran las intensidades,  $I$ , de las coherencias en unidades arbitrarias, no han sido normalizadas con la FID. Esa normalización sólo cambia la escala pero no el aspecto de las curvas. La

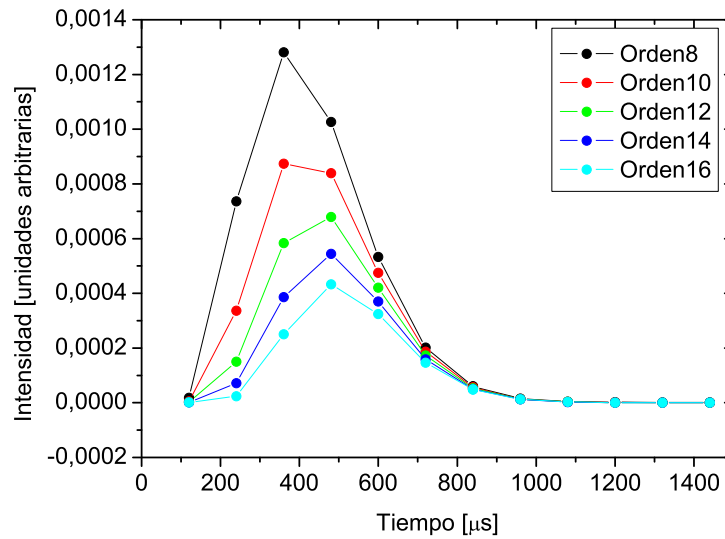




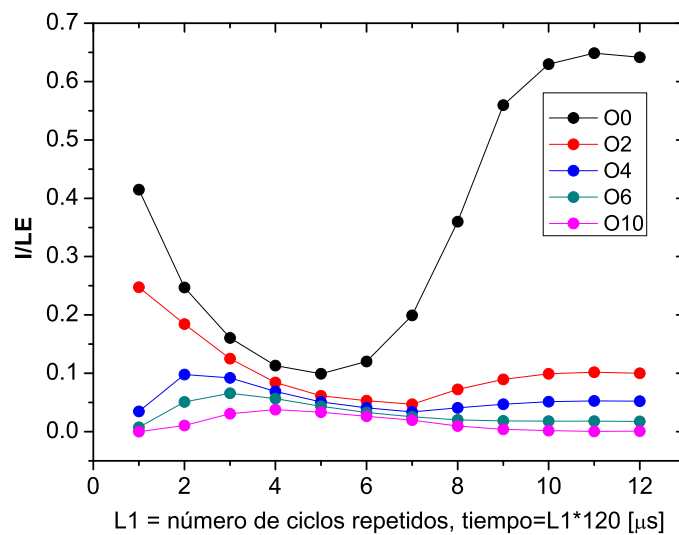
**Figura 5.24:** Desarrollo de los órdenes de coherencia para adamantano bajo la acción de  $\mathcal{H}_{DQ}$

evolución de los diferentes órdenes de coherencia presenta curvas que llegan hasta algún valor máximo a partir del cual decaen inexorablemente a cero. Es importante notar que el orden cero es el único que presenta un comportamiento diferente presentando a tiempos largos un valor superior a la suma de todas las demás contribuciones. Allí está la señal que se acumula a causa de la mala reconstrucción del Hamiltoniano promedio a tiempos largos. El decaimiento a cero de los órdenes de coherencia es esperado ya que la señal total está perdiendo intensidad. Debemos destacar que cuanto mayor es el orden de las coherencias, más tarde ocurre el máximo en el desarrollo, lo cual dice que efectivamente el cluster va creciendo. A tiempos cortos sólo unos pocos órdenes se desarrollan y a medida que el sistema evoluciona va creciendo mostrando intensidades para órdenes más y más altos. En estas mediciones de adamantano logramos observar señal para órdenes de coherencia superiores a 100 para tiempos de preparación de alrededor de los 1000  $\mu\text{s}$ .

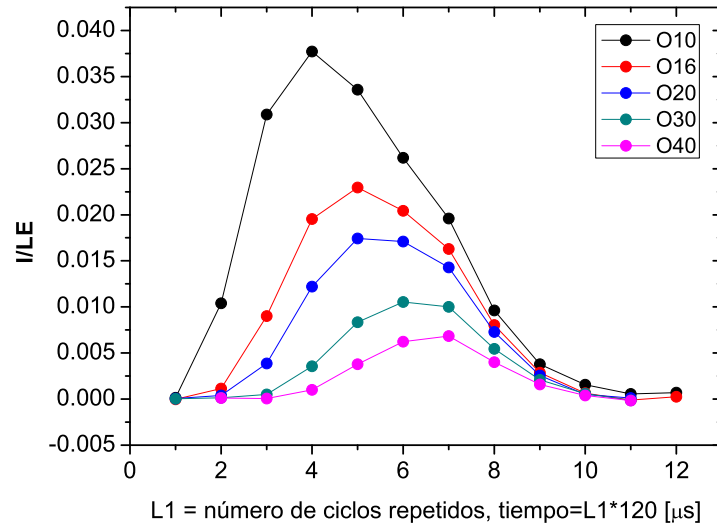
Como se hizo para el 5CB, las intensidades,  $I$ , de las coherencias se renormalizan dividiéndolas por la intensidad del Eco de Loschmidt para distinguir su comportamiento a tiempos largos independizándolos de la intensidad del LE. Esto se muestra para algunos órdenes de coherencia en las figuras (5.26,5.27,5.28). Es notable como el orden 0 tiene un comportamiento diferenciado creciendo a tiempos largos. Eso representa la acumulación de señales que no son debidas a la evolución del sistema, son los errores acumulados por el mal rendimiento del Hamiltoniano promedio. Para tiempos cortos, repetición de unos pocos ciclos  $L1 < 4$ , comienzan a desarrollarse los órdenes bajos de coherencia y sucesivamente van creciendo órdenes cada vez mayores. Para tiempos medios, correspondientes a  $L1$  entre 6 y 8 ciclos se han desarrollado muchos órdenes diferentes logrando observar coherencias de órdenes superiores a 100. Para tiempos largos,  $L1$  mayores a 9 ciclos, vemos como se pierde la información de los órdenes mayores a 10, mientras que los órdenes inferiores se establecen en valores asintóticos diferentes. A continuación presentamos una explicación de estos comportamientos diferenciados en base al estudio del crecimiento



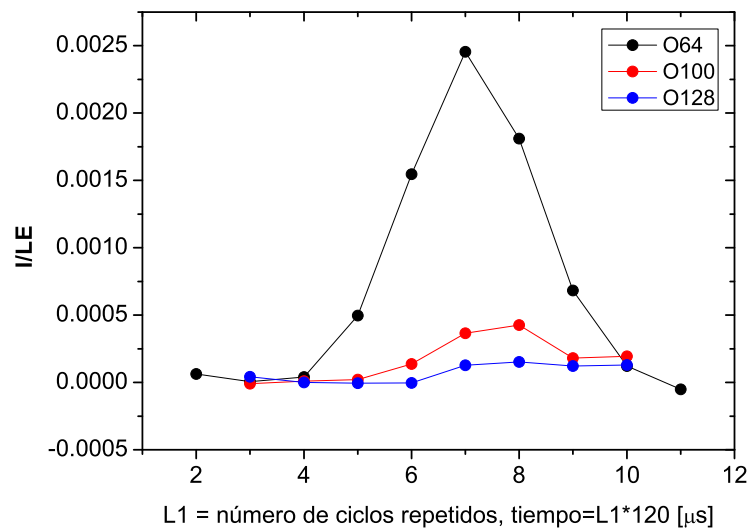
**Figura 5.25:** Desarrollo de los órdenes de coherencia para adamantano bajo la acción de  $\mathcal{H}_{DQ}$



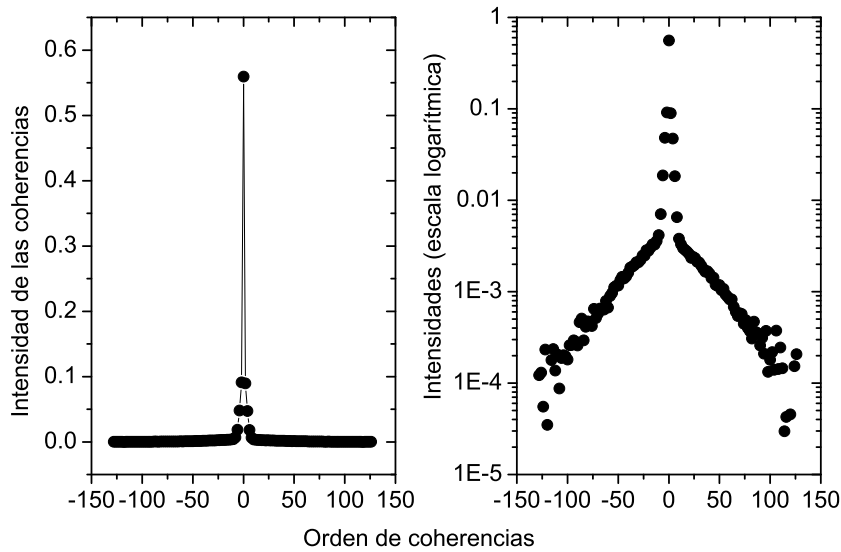
**Figura 5.26:** Desarrollo de los órdenes de coherencia para adamantano bajo la acción de  $\mathcal{H}_{DQ}$  renormalizados con LE.



**Figura 5.27:** Desarrollo de los órdenes de coherencia para adamantano bajo la acción de  $\mathcal{H}_{DQ}$  renormalizados con LE.



**Figura 5.28:** Desarrollo de los órdenes de coherencia para adamantano bajo la acción de  $\mathcal{H}_{DQ}$  renormalizados con LE.

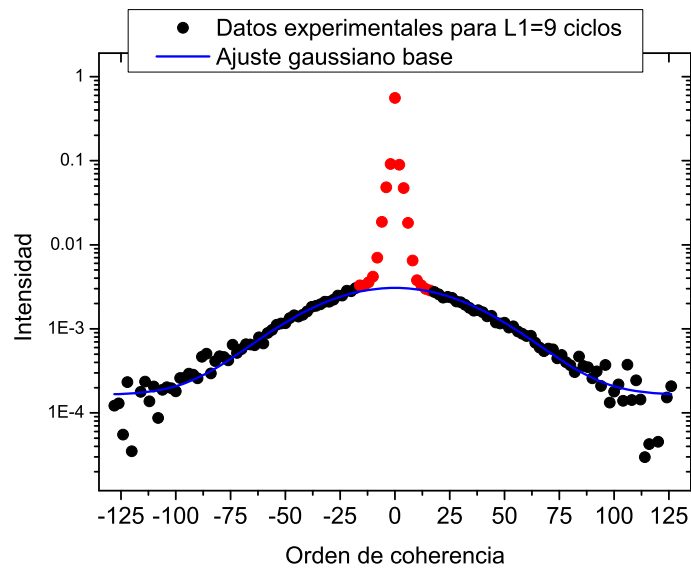


**Figura 5.29:** Ejemplo de la distribución de coherencias obtenida en adamantano para preparación con repetición de 9 ciclos de  $120 \mu\text{s}$ . Observe el detalle del gráfico en escala logarítmica, la distribución de las coherencias no presenta un comportamiento gaussiano.

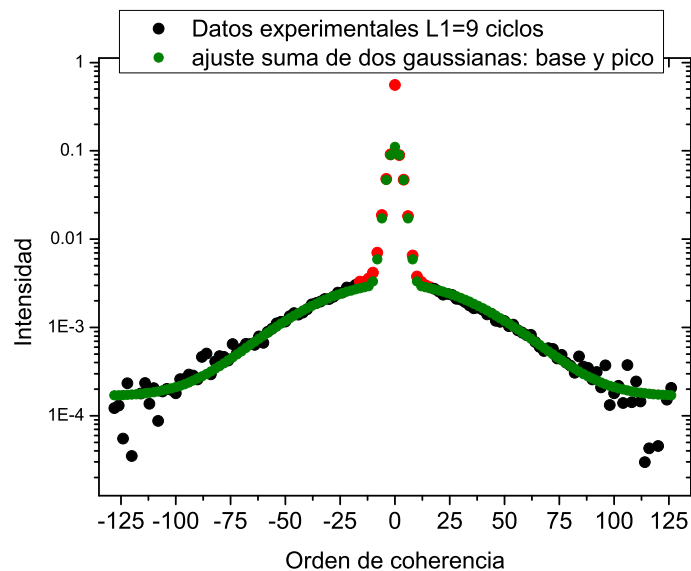
del cluster y los ajustes de la distribución de las coherencias a cada tiempo. Cuando se analiza la distribución de coherencias a un tiempo fijo y se quiere realizar el ajuste gaussiano planteado para 5CB, se encuentra la dificultad que las gaussianas no representan bien el comportamiento del sistema. Se observan distribuciones como la mostrada en la figura (5.29) que parece presentar 2 comportamientos diferentes superpuestos. Esto es claramente observado cuando realizamos la gráfica de la distribución de coherencias calculando el logaritmo de las intensidades para los diferentes órdenes. Se encuentra una distribución de órdenes altos con un comportamiento gaussiano pero muy diferente del observado para los órdenes bajos, donde se observa un quiebre de la curva de distribución. Se realizó un estudio diferenciado del comportamiento de los órdenes de coherencia: un ajuste de las intensidades con una curva gaussiana donde no intervienen las intensidades de los órdenes bajos de coherencia, al que llamaremos *ajuste base*, y otra gaussiana que ajusta el comportamiento de la diferencia entre los datos experimentales y el ajuste base, llamado *ajuste pico*. Ver figuras (5.30 y 5.31)

Una vez realizado esto, el acuerdo con los datos experimentales es muy bueno, salvo para el orden 0, que queda por encima del ajuste realizado, mostrando lo que ya discutimos con anterioridad en 5CB, que el orden cero acumula los errores del Hamiltoniano que se va degradando en su capacidad de reversión. Ese comportamiento de la distribución de coherencias en adamantano se repite para los diferentes tiempos de medición. Cuando observamos como van evolucionando estas distribuciones de coherencias con el tiempo encontramos las figuras (5.32,5.33).

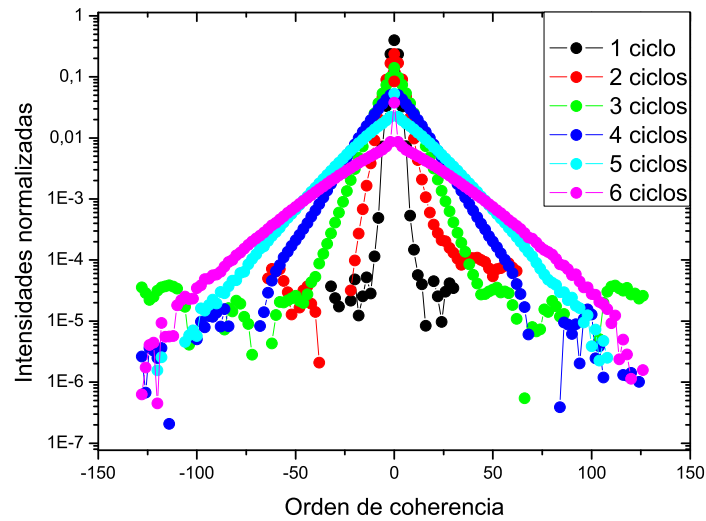
En ellas se observa como la gaussiana base, que representa el comportamiento de los órdenes altos de coherencias, se va ensanchando, contando con contribuciones de órdenes



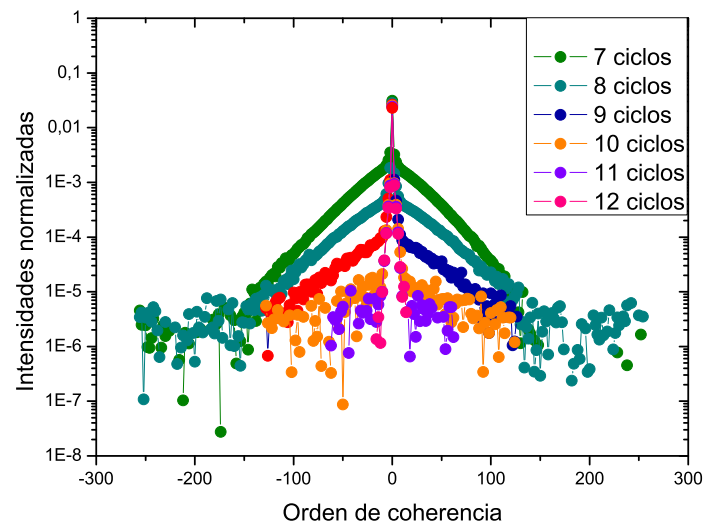
**Figura 5.30:** La distribución de las coherencias no presenta un comportamiento gaussiano en adamantano. La curva azul es el ajuste de una gaussiana al comportamiento de los órdenes altos de coherencias. Los puntos rojos también son datos experimentales no ajustados por la gaussiana base.



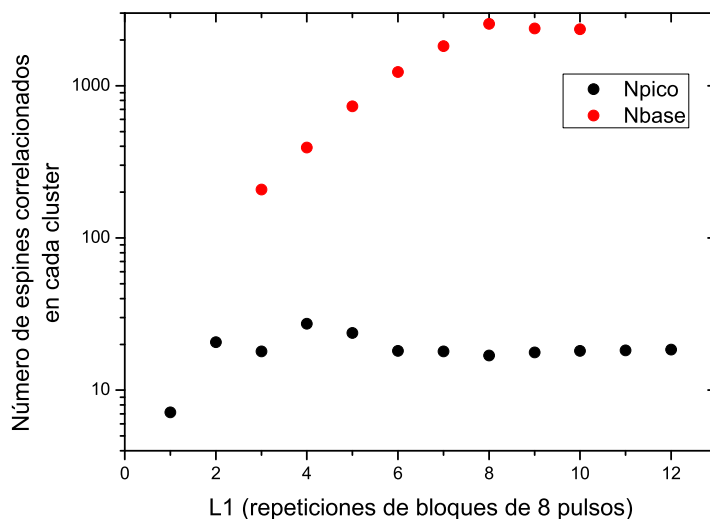
**Figura 5.31:** La distribución de las coherencias no presenta un comportamiento gaussiano en adamantano. En verde observamos el ajuste resultado de la superposición de dos gaussianas.



**Figura 5.32:** Comparación de las distribuciones de coherencias obtenidas en adamantano a distintos tiempos en escala logarítmica bajo la acción de  $\mathcal{H}_{DQ}$ . Note que se observan intensidades de coherencias en 5 órdenes de magnitud.



**Figura 5.33:** Comparación de las distribuciones de coherencias obtenidas en adamantano a distintos tiempos en escala logarítmica bajo la acción de  $\mathcal{H}_{DQ}$ .



**Figura 5.34:** Número de espines que están correlacionados en cada cluster para los diferentes tiempos de preparación de las coherencias en adamantano bajo  $\mathcal{H}_{DQ}$ .

cada vez mayores. Observar la curva verde de la figura (5.32) correspondiente a 3 ciclos, a la que contribuyen órdenes de hasta alrededor de 50 antes de entrar en el nivel de ruido de nuestras señales. En cambio la curva violeta, correspondiente a 6 ciclos contiene contribuciones de órdenes de hasta alrededor de 100. Claramente la gaussiana base se ha ensanchado. A la vez podemos notar cómo eso también produce una disminución de la intensidad de señal de cada orden de coherencia. En la figura (5.33) esto es notable, la gaussiana base se va metiendo en el nivel de ruido, produciendo la pérdida de la información de la evolución del sistema. Esto era algo esperado ya que por un lado sabemos que los órdenes de coherencias mayores se van generando en base a los órdenes más bajos, pero además tenemos **la pérdida en la señal detectada total**. Esto se refleja en el valor del Eco de Loschmidt, que a tiempos largos cae a intensidad cero.

La distribución de coherencias en adamantano para cada tiempo requiere entonces un ajuste de dos gaussianas, como se mostró para el ejemplo de 9 ciclos de las figuras (5.30 y 5.31). Luego de realizar todos los ajustes de las gaussianas para los diferentes tiempos obtenemos datos que reflejan esos comportamientos diferentes. Interpretamos estos datos como la evolución de un sistema compuesto de dos clases de clusters de tamaños diferentes. Unos que crecen continuamente, representados por la gaussiana base, y otros que están prácticamente estancados, representados por la gaussiana pico. Cuando calculamos el tamaño de estos clusters con la variable del ancho de las gaussianas obtenemos la figura (5.34).

A tiempos cortos se observa una distribución de coherencias que sí corresponden a una sola clase de clusters de tamaño creciente (curva negra), la cual presenta las primeras correlaciones entre los espines vecinos. A medida que el sistema evoluciona, tiene una región temporal, la correspondiente a 3 repeticiones de ciclos de 8 pulsos, tiempos alrededor de  $360 \mu\text{s}$ , donde el ajuste de una gaussiana falla y comienza a requerirse la presencia del ajuste base diferenciado. En esa etapa las intensidades de los órdenes de coherencias

comienzan a compartirse entre las dos gaussianas haciendo los ajustes gaussianos complicados. Para tiempos más largos ya cada comportamiento está bien diferenciado y se puede notar la tendencia clara de clusters pequeños de alrededor de 18 espines, y otros que crecen continuamente de manera exponencial (curva roja). Es claro que a medida que el tiempo es mayor, las señales detectadas son cada vez más pequeñas y, como podemos observar en la figura (5.33), las intensidades de las coherencias de órdenes altos se degradan entrando al nivel de ruido, curvas naranja y violeta. Esto tiene un efecto muy importante en la calidad de información del cluster grande, ajuste base, del cual comenzamos a observar su degradación que se manifiesta en el estancamiento del crecimiento del número de espines representados, hasta que finalmente para 12 ciclos no tenemos ninguna información del cluster grande. Por otro lado, el cluster pequeño, sigue mostrando su correlación de 18 espines.

Dada nuestra interpretación del ajuste gaussiano, es que ahora al tener una suma de dos tamaños de clusters, podemos relacionar las variables áreas,  $A$ , de nuestro ajuste con alguna relación de proporción de presencia de los diferentes clusters. Estamos diciendo que en nuestro modelo, la señal de adamantano es la superposición de una cantidad  $c_1$  de señal proveniente de espines participando de clusters pequeños más una cantidad  $c_2$  proveniente de clusters grandes:

$$I(K, n) \approx c_1 \exp\left(-\frac{n^2}{K_1}\right) + c_2 \exp\left(-\frac{n^2}{K_2}\right)$$

A la vez, esas señales fueron ajustadas como la suma de gaussianas:

$$y \approx y_0 + \frac{A_1}{w_1 \sqrt{\pi/2}} \exp\left(-2 \frac{(x - x_0)^2}{w_1^2}\right) + \frac{A_2}{w_2 \sqrt{\pi/2}} \exp\left(-2 \frac{(x - x_0)^2}{w_2^2}\right)$$

Es con esta identificación que podemos relacionar la información de los valores  $c_1$  y  $c_2$  mediante la comparación de los parámetros:

$$c_1 \approx \frac{A_1}{w_1 \sqrt{\pi/2}}$$

$$c_2 \approx \frac{A_2}{w_2 \sqrt{\pi/2}}$$

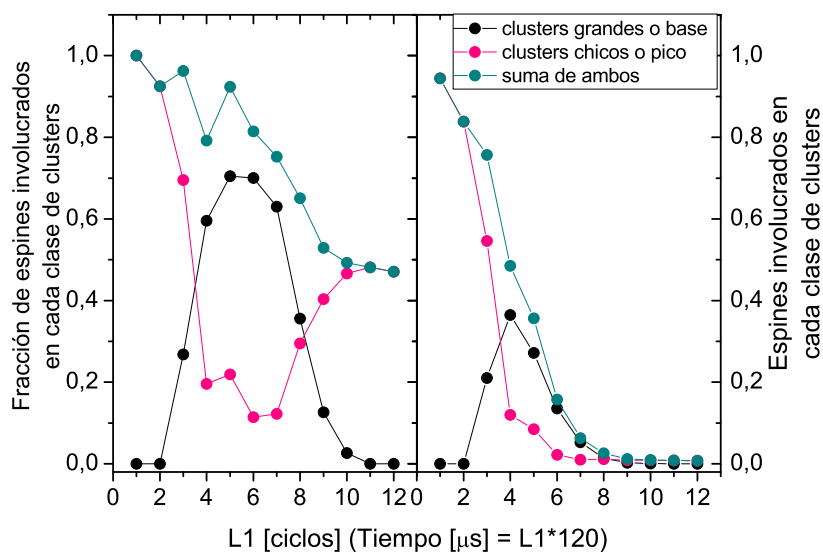
Recordando la interpretación dada a las áreas, al relacionarlas con el LE, ahora podemos entenderlas como el número de espines participando en clusters de cada tamaño. Además como el tamaño de cada cluster es  $K_i = w_i^2/2$  obtenemos el número medio de clusters de cada tamaño como:

$$C_{K1} \approx \frac{A_1}{K_1}$$

$$C_{K2} \approx \frac{A_2}{K_2}$$

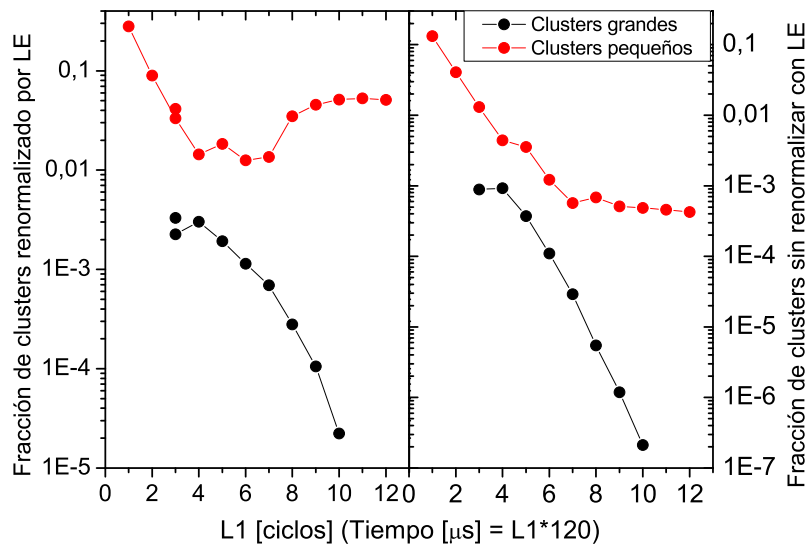
Es importante notar que si los datos experimentales están normalizados referenciados a la fid, estos números de espines y número de clusters se convierten en fracciones o proporciones de espines. Es decir: el área de cada gaussiana representa el número de espines involucrados en clusters de ese tamaño, dividido el número total de espines detectados a tiempo cero (fid). Por lo tanto representa una fracción de espines involucrados en clusters





**Figura 5.35:** Áreas de los ajustes gaussianos obtenidos para los dos clusters típicos de adamantano. a) Áreas renormalizadas por LE, esto representa la fracción de los espines detectados que están involucrados en cada clase de cluster. b) Áreas sin renormalización por LE, esto muestra el número de espines involucrados en cada clase de cluster.

de cada tamaño respecto del total de espines iniciales. Pero si se hace la renormalización de los datos con LE, los datos ahora estarán referenciados no al número total de espines detectados a tiempo cero, sino respecto al número total de espines detectados al mismo tiempo que estamos observando. Entonces estas áreas renormalizadas con LE representarán la fracción de espines participando en cada cluster referenciadas al número total de espines detectados. Con esta renormalización, la gráfica de la intensidad total de todos los órdenes de coherencia (LE) vs tiempo es una constante 1 para todo tiempo. Como estamos interpretando nuestros ajustes gaussianos donde los parámetros  $A$ , las áreas de las gaussianas de ajuste, representan el valor del LE, esperaríamos obtener también una curva constante como la representación de la suma de las áreas de las gaussianas para todo tiempo. Pero debemos recordar que los ajustes gaussianos están representando mal la intensidad del orden cero, ya que éste contiene superpuesta información de los errores acumulados por la mala reconstrucción del sistema. Es por esto que al sumar las áreas de los ajustes gaussianos nos encontramos con la curva de la figura (5.35-a) donde el area total (curva verde) cae a medida que el tiempo crece. Esa diferencia respecto del valor 1 es una medida de la importancia que tiene, en la señal del orden cero, la suma de los errores experimentales, es decir, el exceso del valor del orden 0 por encima del ajuste de las gaussianas. Mirando el resultado para tiempos largos, donde la pérdida de área es del 50%, entendemos que de la señal detectada en el LE, el 50% era información de acumulación de errores en el orden 0, el otro 50% era información de distribución de coherencias pero sólo del cluster pequeño, ya que el cluster grande para esos tiempos ya entró en el nivel de ruido y no puede observarse el ajuste de la gaussiana correspondiente, esto se vé en el



**Figura 5.36:** Fracción de clusters: a) Fracción de clusters de diferentes tamaños, calculados con  $A_i$  renormalizadas por LE, b) Fracción de clusters, calculados con las áreas de los ajustes sin renormalización por LE.

valor de  $A_2 = 0$  (curva negra) que cae a cero. Para los tiempos iniciales, el área total suma 1, con lo cual nos dice que el 100 % de la información es útil, pero toda correspondiente al cluster pequeño, que recién está comenzando a desarrollarse. Para tiempos intermedios, la información está compartida, hay un porcentaje de información del cluster pequeño, otro del grande que ya comenzó a desarrollarse y puede ser ajustado. Ese porcentaje de los valores de los parámetros  $A_i$ , no representa la cantidad de clusters de cada clase presentes en el sistema. Ya establecimos cómo calcular  $C_{K_i}$ . Se obtienen una cantidad  $C_{K_1}$  de clusters pequeños y  $C_{K_2}$  de clusters grandes. Las mismas aclaraciones respecto de las fracciones que se obtienen al normalizar con la fid o renormalizar por LE hechas para las áreas son válidas aquí. En particular, obtenemos las curvas de la figura (5.36) para las fracciones de clusters de cada tamaño en función del tiempo.

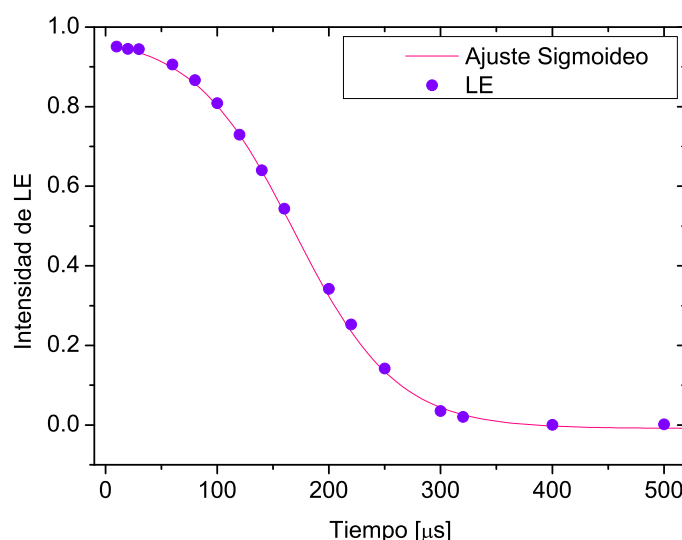
Como se puede observar en la figura (5.36-b), el número de clusters pequeños inicialmente decrece por dos razones: primero por la pérdida global de señal ya estudiada al mirar la caída del LE, pero además los clusters pequeños son los que alrededor del tiempo correspondiente a 3 ciclos ( $360 \mu s$ ) dan origen a los clusters más grandes que aparecen para continuar creciendo (en tamaño, no en número). Respecto de los clusters grandes, inicialmente no existen, luego aparecen y comienzan rápidamente a decrecer en número debido a las pérdidas globales de señal y a que estas señales son las más difíciles de detectar por mezclarse con el nivel de ruido y por ser los clusters dinámicos (están en constante crecimiento) y allí es donde se produce mayormente la decoherencia. Para tiempos largos los pocos clusters pequeños, estancados en tamaño, son los que conservamos en la detección. Al mirar la figura (5.36-a) donde la información está renormalizada por LE para independizarnos de las pérdidas globales, vemos la información porcentual o fraccionaria. Inicialmente toda la información es de clusters pequeños. En tiempos inter-

medios baja la fracción de clusters pequeños para ceder lugar a cierto porcentaje de los clusters más grandes. Pero debido a que las pérdidas de señal son mucho más importantes en los clusters grandes para tiempos largos la fracción de clusters pequeños aumenta.

La información se entiende más claramente mirando directamente las áreas de las gaussianas ajustadas. En definitiva lo que estamos diciendo es que los valores de las áreas,  $A_i$ , de los ajustes gaussianos son una medida del porcentaje de espines involucrados en clusters pequeños y grandes. Volvamos entonces al análisis de la figura (5.35). A tiempos cortos el 100 % de los espines está involucrado en correlacionarse y formar clusters pequeños, que a medida que crecen van correlacionando más y más espines. A tiempos medios vemos como un gran porcentaje de los espines está formando clusters grandes, máximo de la curva de área del *ajuste base*. Esta curva cae drásticamente a cero produciendo un crecimiento del área del ajuste pico, pero no porque los espines estén volviendo a formar clusters pequeños, sino porque la señal de los clusters grandes es frágil y se perdió en el nivel de ruido. El crecimiento del porcentaje de la señal de clusters chicos es simplemente un reflejo de que esa es la única señal que detectamos a tiempos largos. La información del sistema es incompleta, la mayoría de los espines no pudo ser correctamente refocalizado en el LE.

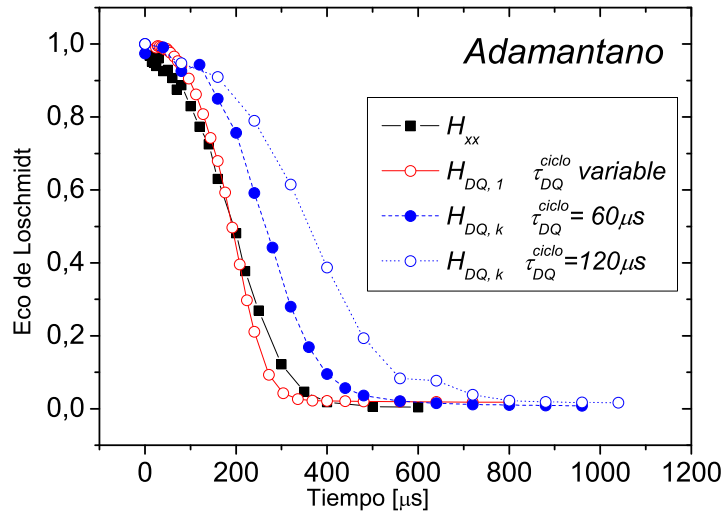
### Experiencias con $\mathcal{H}_{xx}$

El adamantano también fue medido bajo la evolución dipolar  $\mathcal{H}_{xx}$ . La curva de LE detectado se muestra en la figura (5.37). Como se observa el comportamiento decae también como una curva sigmoidea, como en el caso del hamiltoniano  $\mathcal{H}_{DQ}$ , mostrando también la pérdida de información a tiempos largos.



**Figura 5.37:** LE de adamantano bajo  $\mathcal{H}_{xx}$  y el ajuste sigmoideo.

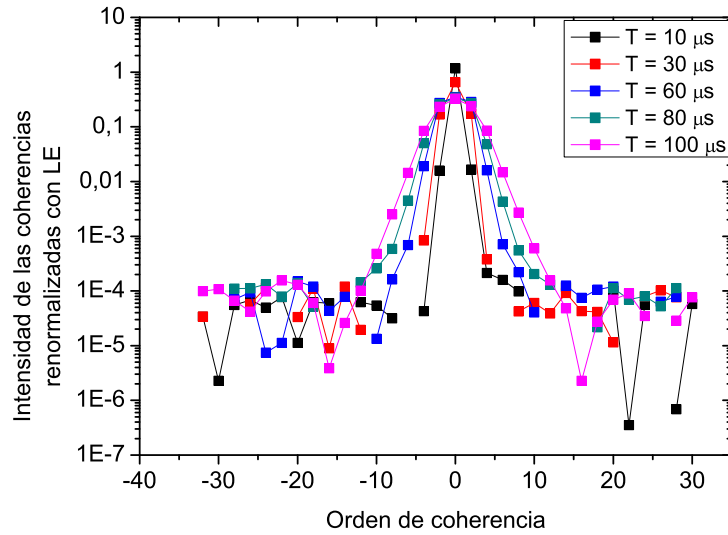
En la figura (5.38) se muestra una comparación de las curvas del Eco de Loschmidt para adamantano con las diferentes mediciones realizadas. La escala temporal de las mediciones



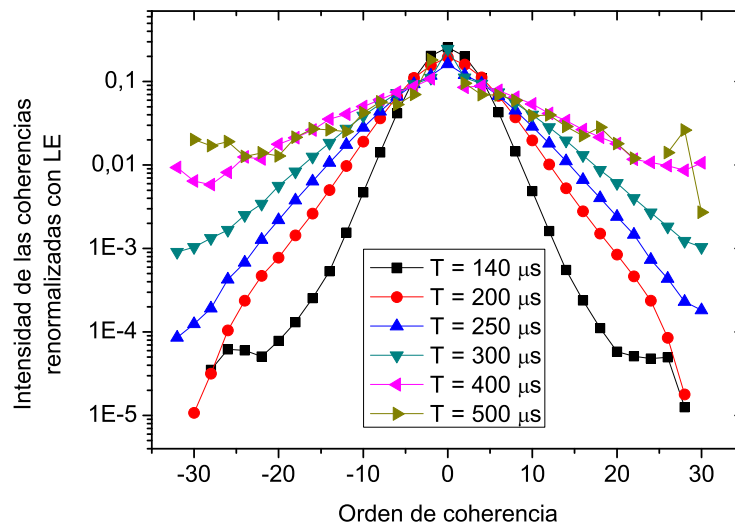
**Figura 5.38:** LE obtenidos para adamantano con los diferentes Hamiltonianos implementados.

bajo  $\mathcal{H}_{DQ}$  ha sido modificada según lo explicado anteriormente para la figura (5.17) correspondiente a los datos de 5CB.

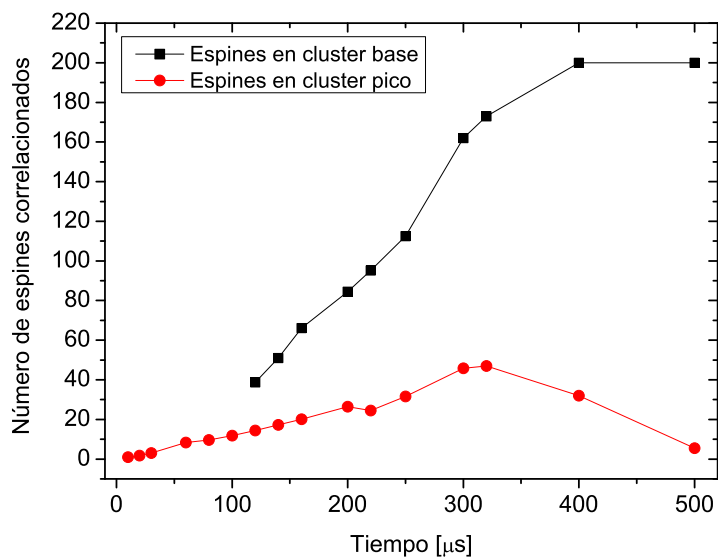
Distribuciones de los órdenes de coherencia para diferentes tiempos con la evolución  $\mathcal{H}_{xx}$  se muestran en las figuras (5.39,5.40). Se observa cómo a tiempos largos la distribución se aplana, haciéndose todos los órdenes de amplitudes comparables, representando distribuciones más anchas (de muchos espines). El ajuste de las mismas dá como resultado un crecimiento del sistema mostrado en la figura (5.41). El sistema va correlacionando espines en clusters de tamaño creciente. Luego de los 100  $\mu s$  se pueden ajustar dos tamaños de clusters diferenciados, uno que se mantiene de tamaño inferior a los 40 espines y otro que crece rápidamente, como habíamos observado bajo la evolución  $\mathcal{H}_{DQ}$ . Para una completa interpretación de la evolución del sistema, en la figura (5.42) se muestran las curvas del porcentaje de espines inclucrados en clusters de tamaño pequeño (cluster pico, como lo hemos llamado) y en clusters de tamaño grande (cluster base). Lo que entendemos de éstas dos representaciones del sistemas es que inicialmente el sistema comienza a correlacionar espines en clusters de tamaño pequeño, de menos de 20 espines. A medida que el tiempo crece, aparecen clusters más grandes que comienzan a ocupar un porcentaje creciente de los espines detectados, haciendo que disminuya el porcentaje de espines en clusters pequeños. Este comportamiento se mantiene hasta alrededor de los 400  $\mu s$ , donde el 90 % de los espines está conformando clusters grandes. Esto hace que casi no existan espines libres o en pequeños clusters, todo el sistema está conectado en los clusters grandes. El comportamiento de los 500  $\mu s$  debe entenderse cuidadosamente. El hecho del que el cluster grande no parezca crecer se debe a que a esos tiempos la información de los órdenes de coherencia ya es muy baja (intensidad del LE casi en cero), eso hace que la curva de la distribución de coherencias esté muy mezclada con el ruido en la señal de detección, por lo cual los órdenes más altos no se observan y eso disminuye tanto el ancho como el area de la gaussiana ajustada a la base de la distribución de coherencias,



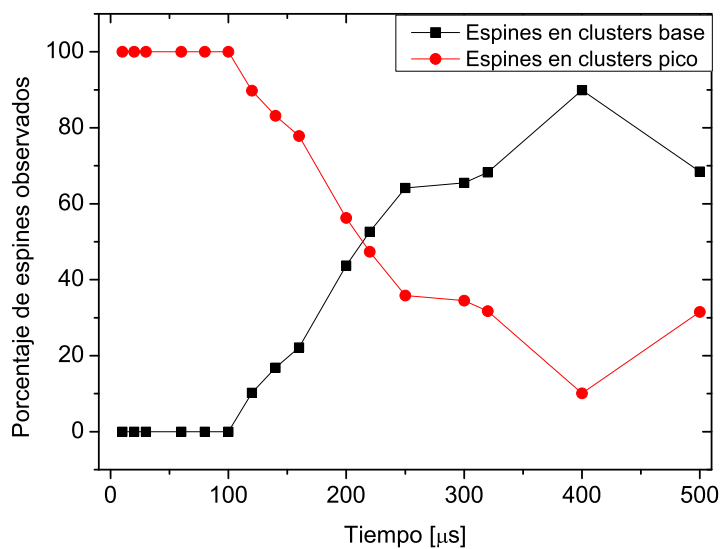
**Figura 5.39:** Distribución de órdenes de coherencias en adamantano bajo  $\mathcal{H}_{xx}$  para tiempos cortos.



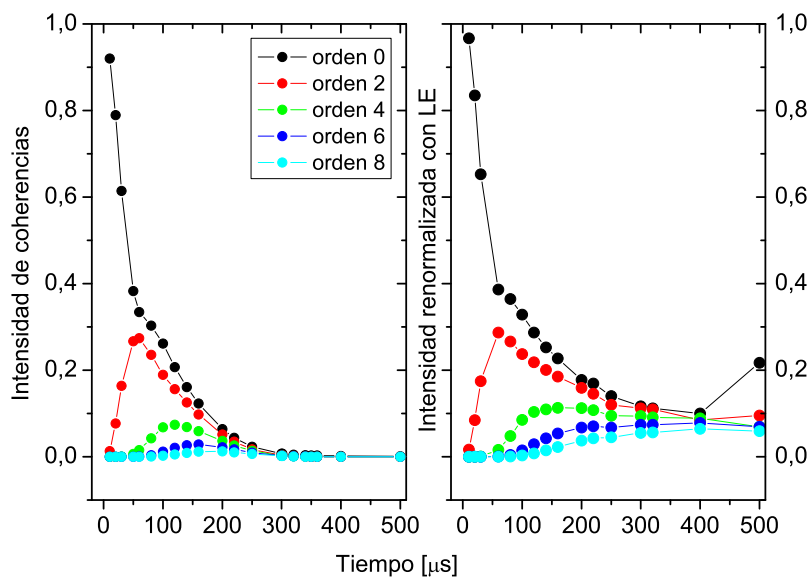
**Figura 5.40:** Distribución de órdenes de coherencias en adamantano bajo  $\mathcal{H}_{xx}$  para tiempos largos.



**Figura 5.41:** Número de espines correlacionados en función del tiempo en adamantano bajo  $\mathcal{H}_{xx}$ . Se observan dos clusters de tamaños diferentes, uno de los cuales crece rápidamente mientras que el otro permanece con pocos espines



**Figura 5.42:** Porcentaje de espines involucrados en los clusters de diferentes tamaños del adamantano bajo  $\mathcal{H}_{xx}$ .



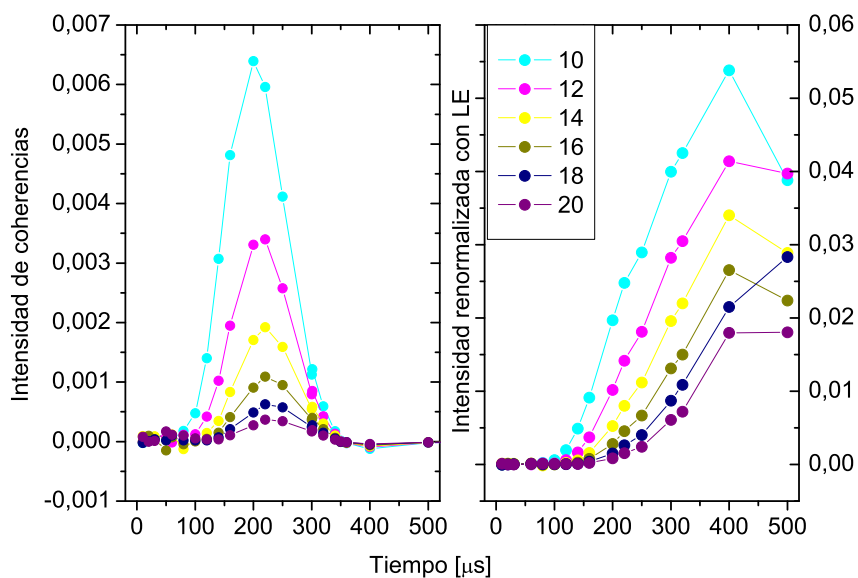
**Figura 5.43:** Evolución de las coherencias en adamantano bajo  $\mathcal{H}_{xx}$ . Inicialmente, todo el sistema se encuentra descorrelacionado, sólo se observa coherencia de orden 0, población de los diferentes estados del sistema. Gradualmente comienzan a desarrollarse los sucesivos órdenes de coherencia haciendo la proporción de intensidades más equilibrada.

mostrando un estancamiento en el tamaño del cluster. Esto también es consistente con el hecho de que el porcentaje de espines detectados del cluster grande cae al 70%. Esto no significa que el sistema esté volviendo a armar clusters pequeños, sino que estamos perdiendo la información del cluster grande, la cual involucra las coherencias de órdenes altos. Mientras que la información del cluster pequeño está mejor conservada ya que la representan las coherencias bajas con mejor intensidad.

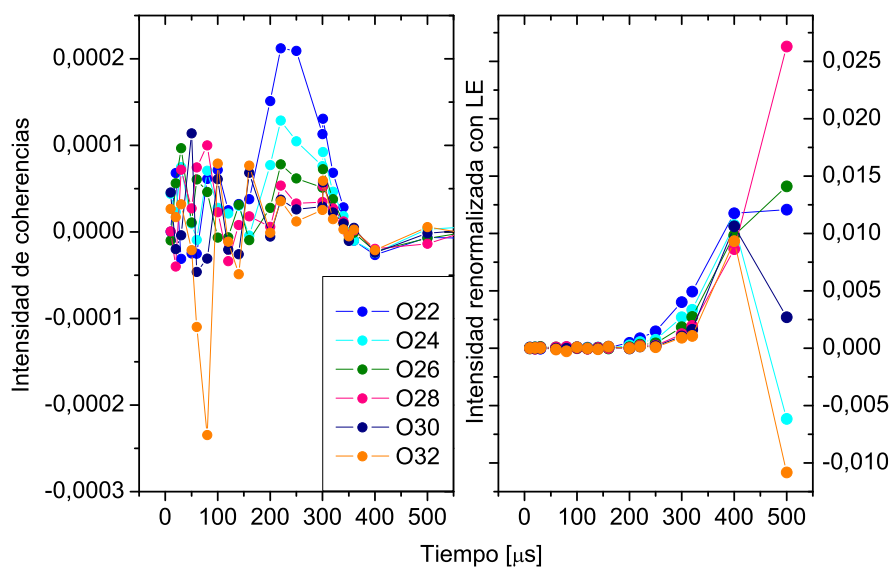
Al analizar la evolución de los diferentes órdenes de coherencia en función del tiempo nuevamente se observa cómo los diferentes órdenes van apareciendo en forma sucesiva, desarrollándose y alcanzando sus máximos desplazados. En las figuras (5.43,5.44,5.45) se muestran las coherencias en función del tiempo con sus intensidades medidas, (gráfica de la izquierda), y a la derecha las intensidades renormalizadas con LE. También es notable en estas curvas cómo la información correspondiente a los 500  $\mu\text{s}$  ya no es representativa, sino que tiene muchísimo ruido. La pérdida de información del sistema es total.

### Errores experimentales

Durante el trabajo experimental se presentan distintos problemas que es necesario corregir para lograr un buen conjunto de datos. En el caso particular de este sistema medido bajo la acción del hamiltoniano  $\mathcal{H}_{xx}$ , contamos con otro conjunto de mediciones que son un ejemplo de algunas posibles consecuencias de los errores experimentales durante una medición y un análisis de los mismos. Para aquella persona interesada en la discusión, se presentan estos resultados en el Apéndice A de página 131.



**Figura 5.44:** Evolución de las coherencias en adamantano bajo  $\mathcal{H}_{xx}$ . Desarrollo de órdenes de coherencias intermedias, tardan más de  $80 \mu s$  en aparecer.



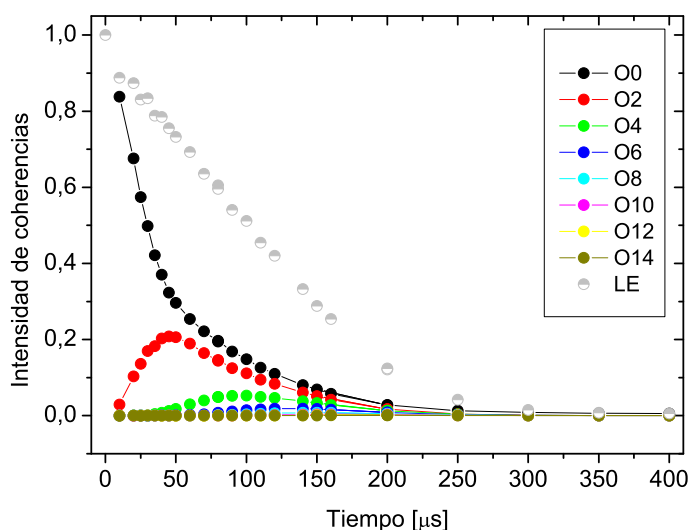
**Figura 5.45:** Evolución de las coherencias en adamantano bajo  $\mathcal{H}_{xx}$ . A tiempos cortos estos órdenes altos de coherencias no se han desarrollado, es por esta razón que la señal consiste sólo de ruido por debajo de los  $150 \mu s$ . Luego aparece la información del desarrollo de las mismas, pero rápidamente desaparecen a causa de los errores de refocalización y la pérdida de señal dentro de los errores experimentales de detección.



### 5.2.3. Mediciones en Ferroceno

#### Experiencias con $\mathcal{H}_{xx}$

Con el sistema de ferroceno realizamos las mismas experiencias que con 5CB y adaman-tano. El LE y los órdenes de coherencias en función del tiempo de preparación bajo la acción de  $\mathcal{H}_{xx}$  se muestran en la figura (5.46). Como se observa para  $300 \mu\text{s}$  ya no tenemos casi información del sistema, la intensidad del LE ha caído a cero.

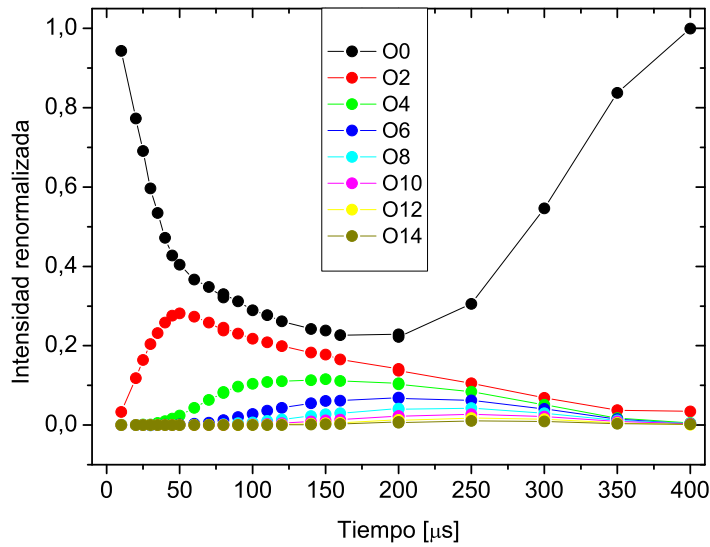


**Figura 5.46:** Eco de Loschmidt y órdenes de coherencia en función del tiempo bajo la acción de  $\mathcal{H}_{xx}$  en ferroceno.

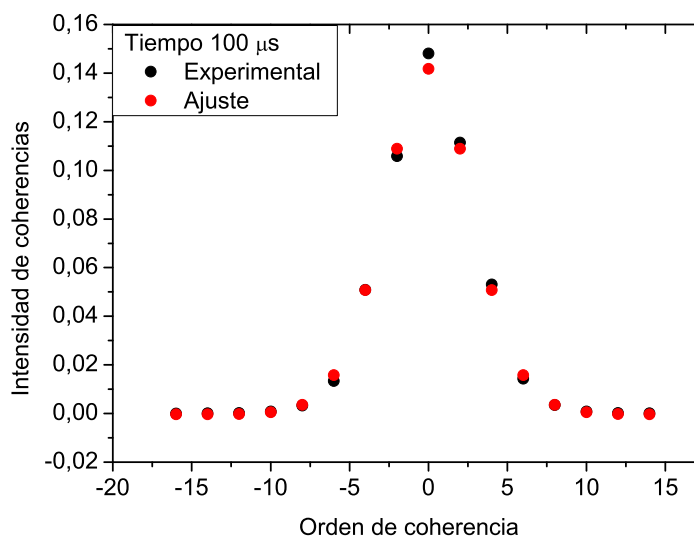
Cuando observamos esas mismas coherencias pero renormalizadas, es decir divididas por el valor del LE, obtenemos las curvas de la figura (5.47). Se observa el problema del orden cero que tiene superpuesta señales que no corresponden a la evolución, lo cual es notable al ver su rápido crecimiento.

Distribuciones de coherencias para distintos tiempos pueden observarse en las figuras (5.48) y (5.49) correspondientes a  $100 \mu\text{s}$  y  $300 \mu\text{s}$  respectivamente. Para tiempos cortos vemos que la intensidad del orden 0 está acorde al comportamiento general de la distribución, mientras que para tiempos largos el valor del orden cero no corresponde a la distribución representada, tiene superpuesta señales que via FFT se acumulan en ese dato. Ese valor del orden 0 está participando de la intensidad del LE. Por lo tanto al renormalizar se está dividiendo por un LE mayor al que corresponde a la distribución representada por la evolución del sistema. Ésto produce la caída de todos los órdenes de coherencias en la figura (5.47) a tiempos largos, mientras el orden 0 rebota a 1.

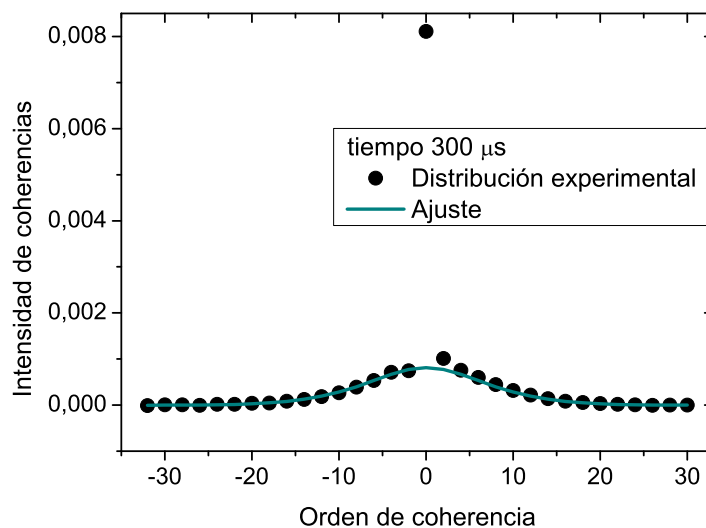
Para evitar este error se puede realizar una renormalización con un LE corregido de la siguiente manera: realizar el ajuste gaussiano de los clusters presentes para cada tiempo para obtener la distribución ajustada, la cual coincide correctamente con la distribución experimental, excepto en el orden 0 a tiempos largos, ver figura (5.49). De esos ajustes extraer la intensidad que corresponde al orden 0 y utilizarla para recalculer el valor de LE como suma de todos los órdenes de coherencias experimentales más el orden 0 ajustado



**Figura 5.47:** Órdenes de coherencia renormalizados por LE en función del tiempo bajo la acción de  $\mathcal{H}_{xx}$  en ferroceno.



**Figura 5.48:** Distribución de los órdenes de coherencia en ferroceno bajo  $\mathcal{H}_{xx}$  para 100  $\mu\text{s}$  y ajuste de la misma. El orden 0 ajustado no difiere notablemente del experimental.



**Figura 5.49:** Distribución de los órdenes de coherencia para 300  $\mu\text{s}$  en ferroceno bajo  $\mathcal{H}_{xx}$  y ajuste de la misma. El valor del orden 0 de este ajuste se utiliza para la corrección de las curvas renormalizadas por LE.

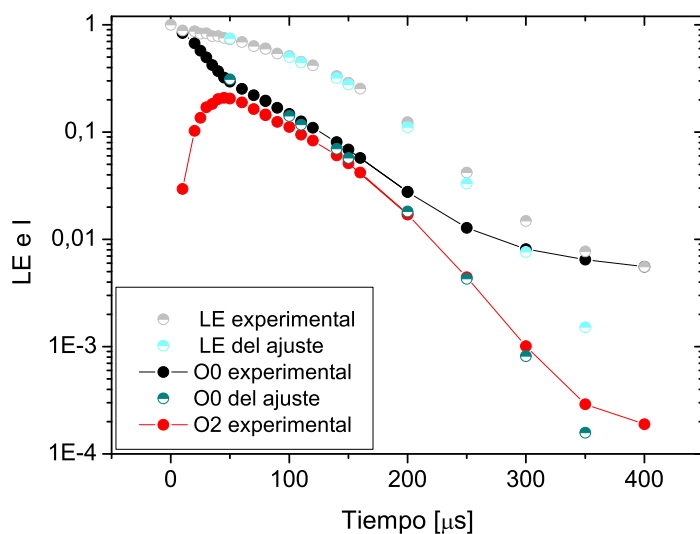
(que reemplaza al valor experimental), y hacer la renormalización con este nuevo valor de LE al que llamaremos  $LE^*$ .

En la figura (5.50) se muestran las curvas para LE, orden 0 y orden 2 experimentales, las cuales se ven en la figura (5.46), pero ahora mostradas en escala log-lineal para hacer notable las diferencias a tiempos largos con las curvas ajustadas del orden 0 y  $LE^*$ . Para tiempos cortos no hay modificaciones ya que las distribuciones de coherencias no tienen el orden cero fuera de la curva.

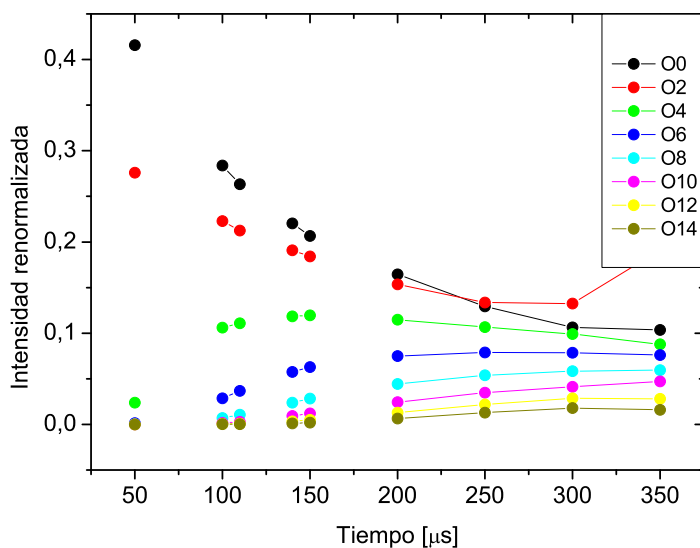
Una vez que corregimos los valores del orden 0 y LE y renormalizamos los órdenes de coherencias, el comportamiento a tiempos largos de las curvas de la figura (5.47) se modifican como se observan en la figura (5.51). Ya no vemos una caída de todos los órdenes de coherencias y un crecimiento desmedido del orden 0 sino que hay una tendencia de todos los órdenes a estabilizarse.

Esta corrección es relevante sólo si uno está interesado en el estudio de la evolución de los diferentes órdenes de coherencia en función del tiempo. Pero es irrelevante para el análisis del tamaño de los clusters en que se va desarrollando el sistema, ya que esa información se extrae del ancho de las gaussianas ajustadas, las cuales entregarán la misma información independientemente de la normalización realizada.

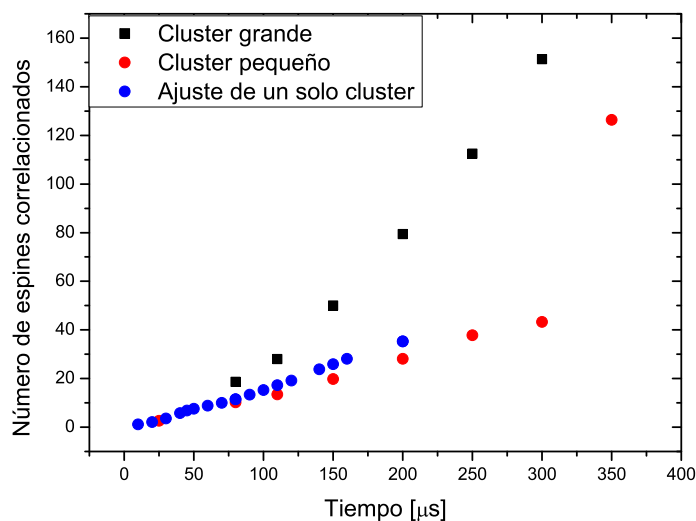
Si analizamos la evolución del tamaño de cluster formado durante el desarrollo de las coherencias encontramos que a tiempos cortos se comienzan a correlacionar los espines en clusters pequeños de tamaño creciente. A partir de los 80  $\mu\text{s}$  o 100  $\mu\text{s}$  se puede seguir ajustando un solo tamaño de cluster pero comienzan a distinguirse dos comportamientos diferentes, por lo que también realizamos el ajuste de dos tamaños de clusters. A partir de los 150  $\mu\text{s}$  ya es notable la necesidad de analizar clusters de dos tamaños diferentes. Unos se mantienen en tamaño pequeño pero involucran cada vez menos espines. Mientras que los otros son clusters de tamaño cada vez mayor y parecen abastecerse de los espines



**Figura 5.50:** Eco de Loschmidt y Orden 0 experimentales en ferroceno y los obtenidos de los ajustes. Notar la desviación para tiempos largos, superiores a 200  $\mu\text{s}$ . El ajuste para 400  $\mu\text{s}$  no pudo lograrse porque los datos están en el nivel de ruido de las señales.



**Figura 5.51:** Órdenes de coherencia renormalizados por LE\* bajo la acción de  $\mathcal{H}_{xx}$  en ferroceno. Las curvas tienden a estabilizarse.

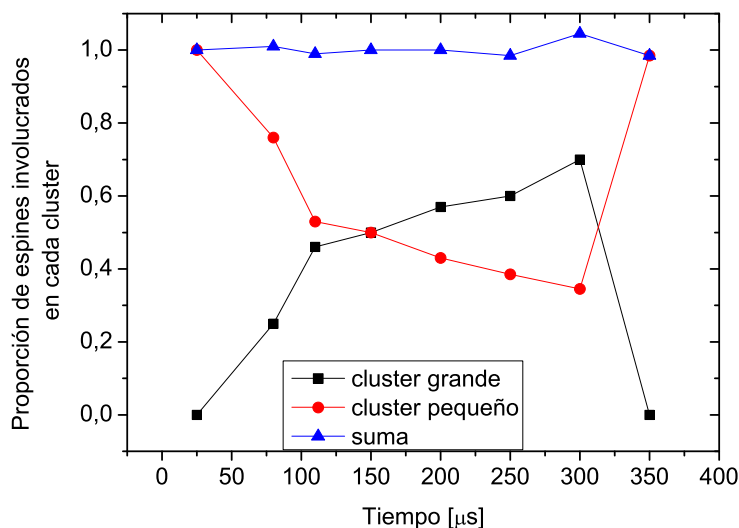


**Figura 5.52:** Evolución del conteo de espines en ferroceno bajo  $\mathcal{H}_{xx}$ . Esto muestra el tamaño de los diferentes clusters en función del tiempo.

que proveen los clusters pequeños. En la figura (5.52) se muestra el comportamiento del tamaño de los diferentes clusters en función del tiempo. El cluster pequeño (curva roja) y el cluster grande (curva negra). Además, en la misma figura se muestran los resultados obtenidos al realizar un análisis con una única gaussiana (curva azul). Como puede observarse, esa curva azul presenta un comportamiento muy similar al del cluster pequeño, el cual contiene la información de los órdenes bajos de coherencia, los cuales tienen mayor intensidad y prácticamente ignora la información del cluster grande.

De esos mismos ajustes se extrae la proporción de espines del sistema involucrados en clusters de tamaño pequeño y grande. Esas curvas se observan en la figura (5.53). Puede observarse un sostenido crecimiento de la fracción de espines involucrados en conformar clusters cada vez mayores.

En las dos figuras anteriormente referidas, el ajuste correspondiente a 350  $\mu\text{s}$ , presenta una ruptura en el comportamiento observado hasta ese tiempo. Esto se debe a que la información de ese tiempo es extraída de un ajuste de una sola gaussiana que representa todos los órdenes de coherencias. A esos tiempos vemos que las señales para los órdenes de coherencias más altos que aportan al cluster grande se pierden en el nivel de ruido, esto hace que no podamos distinguir el ancho de esa gaussiana base y no podamos sustraer de la distribución total el aporte de ese cluster grande a las intensidades de las coherencias de órdenes bajos. Consecuentemente, la única gaussiana ajustada tiene una mezcla de información dando un ajuste que refleja un número de espines intermedio. Vemos que el tamaño del cluster correspondiente a 350  $\mu\text{s}$  está en un punto intermedio a los valores que esperaríamos para los dos clusters presentes en ese tiempo. Por su parte, al observar el gráfico donde se muestran las áreas, que representan la fracción de espines en cada clase de clusters, obtenemos para ese tiempo todos los espines en un solo tamaño de cluster, el único que pudimos ajustar. Esos datos ya no son representativos del comportamiento total del sistema, las pérdidas de información son selectivas y la señal adquirida ya no es



**Figura 5.53:** Proporción de espines formando clusters pequeños y grandes en ferroceno bajo  $\mathcal{H}_{xx}$ .

representativa del sistema.

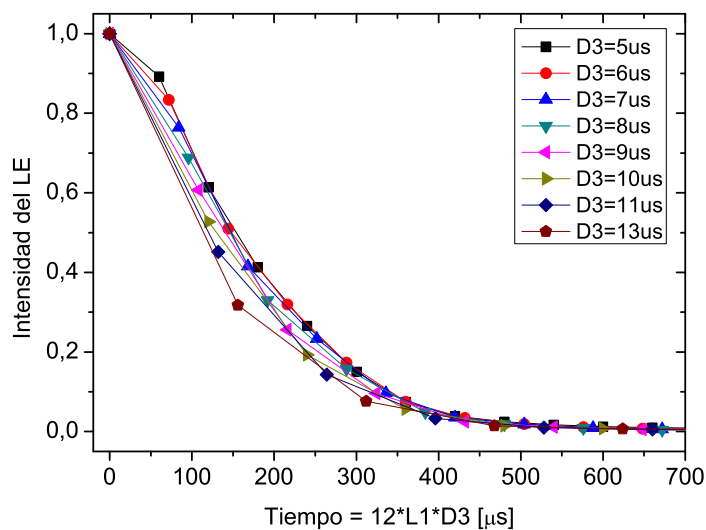
### Experiencias con $\mathcal{H}_{DQ}$

Ya hemos mencionado que tenemos diferentes opciones para generar el  $\mathcal{H}_{DQ}$  experimentalmente. Una de ellas es mediante la secuencia de 8 pulsos con repeticiones de ciclos de diferente duración. Para optimizar el tamaño del ciclo a utilizar medimos la curva del LE repetidamente para diferentes valores del parámetro  $D3$ , el cual define la duración del ciclo,  $\tau = 12 * D3$ . Los resultados se muestran en la figura (5.54). El tiempo experimental de la medición está dado por la duración del ciclo multiplicado por el parámetro  $L1$  que representa al número de veces que el ciclo se repite.

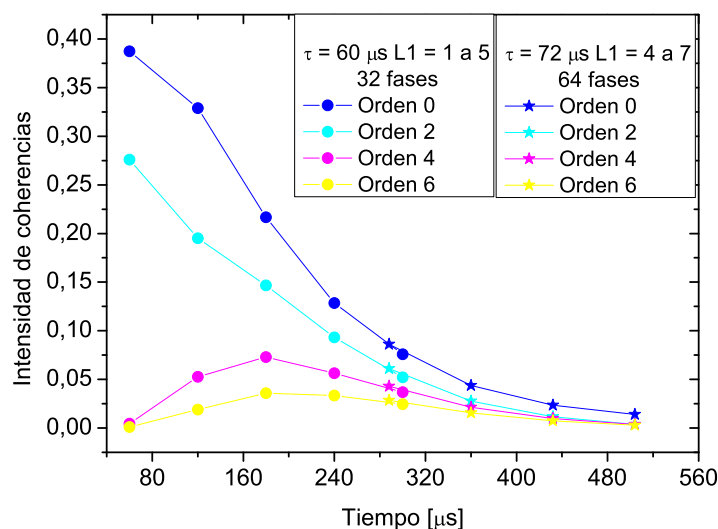
En función de las curvas obtenidas en la figura (5.54) se realizó la experiencia para la separación de las coherencias múltiples con repeticiones de ciclos de  $60 \mu\text{s}$  y  $72 \mu\text{s}$ . Las curvas obtenidas para órdenes bajos, hasta 6, se muestran en la figura (5.55). Las mediciones con  $\tau = 60 \mu\text{s}$  hasta 5 repeticiones de ciclos, se realizaron con 32 fases diferentes lo cual permite separar coherencias de hasta orden 16. Se observó que a esos tiempos,  $300 \mu\text{s}$ , era necesario trabajar con más fases para la detección de órdenes superiores. Las mediciones con  $\tau = 72 \mu\text{s}$  se hicieron con 64 fases. En la figura (5.56) se muestran coherencias de orden 8, 10 y 12.

Si analizamos los datos renormalizados por LE se observan las curvas de la figura (5.57).

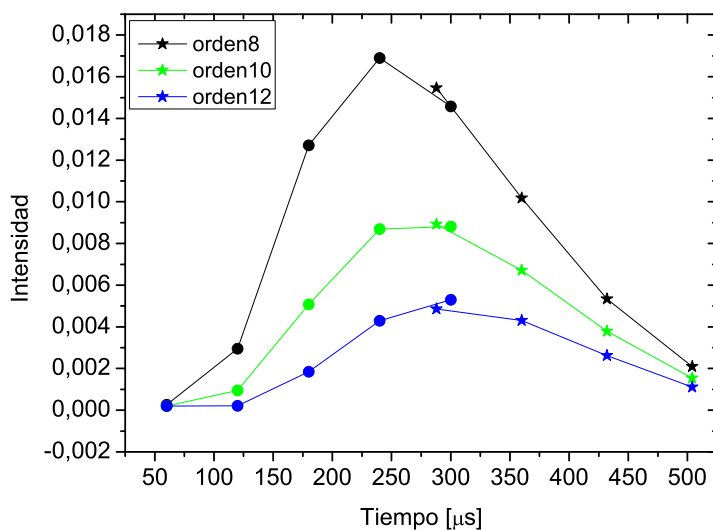
Cuando analizamos la distribución de las coherencias para un tiempo dado, nuevamente nos encontramos, como en el caso de adamantano, con la presencia de dos tamaños de clusters. Unos grandes, que involucran coherencias de órdenes altos y constituyen la base de la distribución, a los que llamaremos clusters base y se muestra su ajuste en figura (5.58). Otros más pequeños que dan cuenta de las altas intensidades de coherencias de



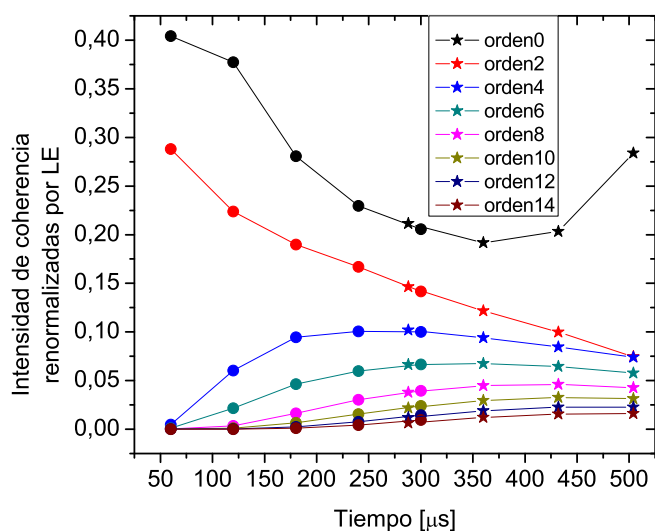
**Figura 5.54:** Ecos de Loschmidt medidos con la secuencia de 8 pulsos para diferentes tamaño de ciclo en ferroceno. Las curvas que mejor parecen conservar la información son las de valores de  $D3$  de  $5 \mu s$ ,  $6 \mu s$  y  $7 \mu s$ , dando ciclos de duración  $\tau = 12 * D3$  de  $60 \mu s$ ,  $72 \mu s$  y  $84 \mu s$  respectivamente.



**Figura 5.55:** Órdenes de coherencias bajos en función del tiempo para ferroceno con  $\mathcal{H}_{DQ}$  generadas por secuencia de 8 pulsos con ciclos repetidos. Alrededor de los  $300 \mu s$  observamos como solapan suavemente los datos obtenidos con ciclos de  $60 \mu s$  (círculos) y  $72 \mu s$  (estrellas) respectivamente.

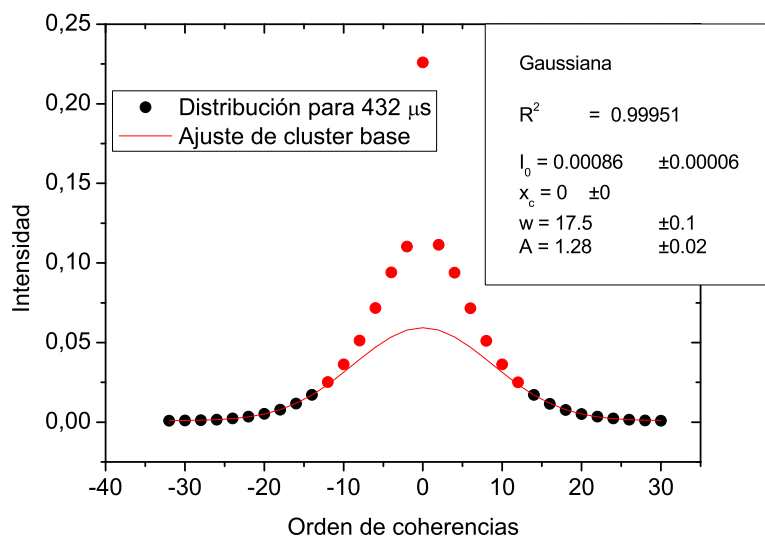


**Figura 5.56:** Órdenes de coherencias de ferroceno en función del tiempo con  $\mathcal{H}_{DQ}$  generadas por secuencia de 8 pulsos con ciclos repetidos. Alrededor de los  $300 \mu\text{s}$  observamos como solapan suavemente los datos obtenidos con ciclos de  $60 \mu\text{s}$  (círculos) y  $72 \mu\text{s}$  (estrellas) respectivamente.



**Figura 5.57:** Órdenes de coherencias de ferroceno en función del tiempo con  $\mathcal{H}_{DQ}$  renormalizadas por LE, generadas por secuencia de 8 pulsos con ciclos repetidos. Alrededor de los  $300 \mu\text{s}$  observamos como solapan suavemente los datos obtenidos con ciclos de  $60 \mu\text{s}$  (círculos) y  $72 \mu\text{s}$  (estrellas) respectivamente.





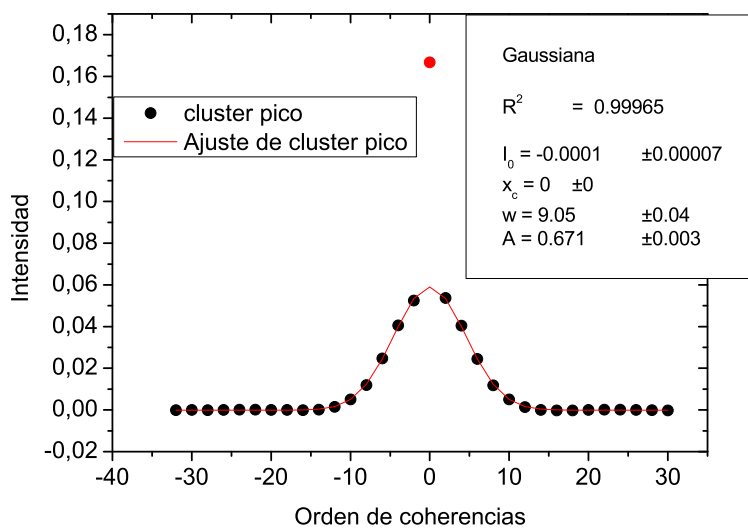
**Figura 5.58:** Distribución de órdenes de coherencias en ferroceno con 6 ciclos de  $72 \mu s$  dando un tiempo de preparación de  $432 \mu s$  con  $\mathcal{H}_{DQ}$ . El ajuste del cluster base ignora la intensidad de las coherencias de órdenes bajos (puntos rojos) ajustando adecuadamente la distribución de coherencias altas (puntos negros).

órdenes bajos en la zona central (pico) de la distribución de coherencias, que llamaremos cluster pico. Ver figura (5.59).

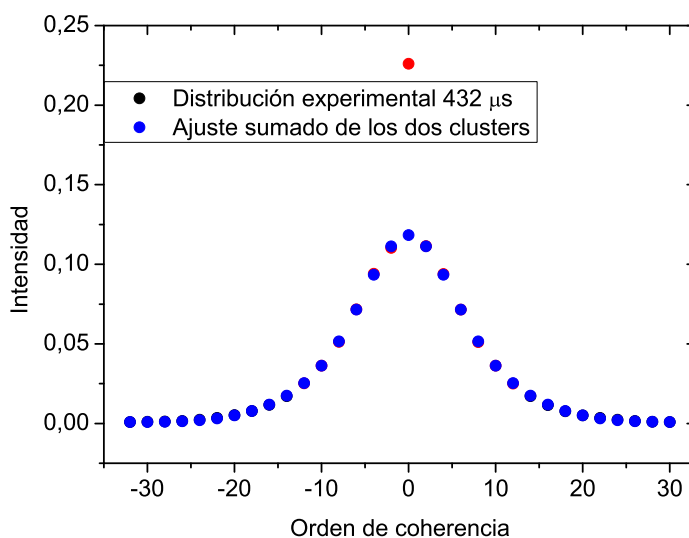
En la figura (5.60) se muestra la distribución experimental a  $432 \mu s$  superpuesta al ajuste de la misma con la suma de los dos clusters. Como se observa la representación es excelente, quedando sólo el orden 0 fuera de la curva de ajuste (punto rojo). Eso ya lo hemos explicado y es esperado.

De la información de los ajustes descriptos se extrae el tamaño de los clusters representados por cada uno. La curva de evolución del tamaño de los clusters en el tiempo que se obtuvo en este caso se muestra en la figura (5.61). En ella se observa un rápido crecimiento del cluster base que se aleja rápidamente del cluster pequeño. Los datos a  $300 \mu s$  que observamos se salen de la curva fueron medidos con 32 fases, las cuales no eran suficientes para desplegar la distribución en todos los órdenes de coherencias necesarios. Podemos ver que los datos para  $288 \mu s$ , que fueron adquiridos con una experiencia de 64 fases sí logran representar adecuadamente el comportamiento esperado para ese rango temporal.

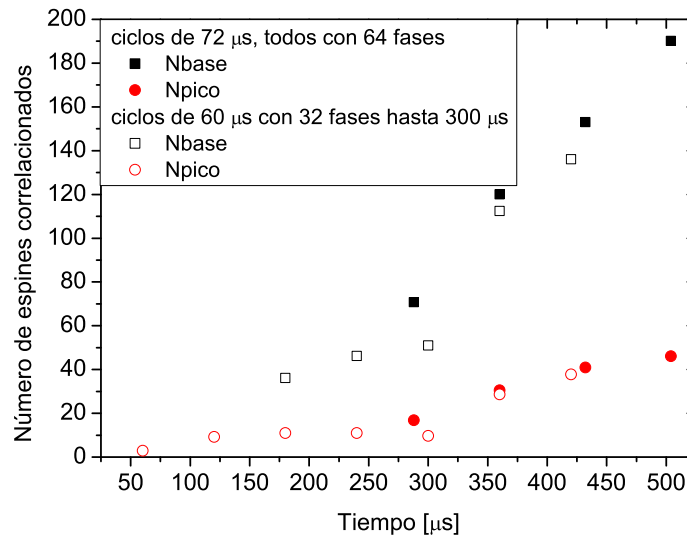
Cuando comparamos las áreas de las gaussianas ajustadas a cada cluster observamos que luego de una rápida formación de los clusters pequeños que van cediendo espines a los clusters de mayor tamaño obtenemos una tendencia a permanecer con una distribución estable, al menos hasta los tiempos observados, de cerca del 40 % para los clusters pequeños y poco más del 60 % para los clusters grandes, figura (5.62).



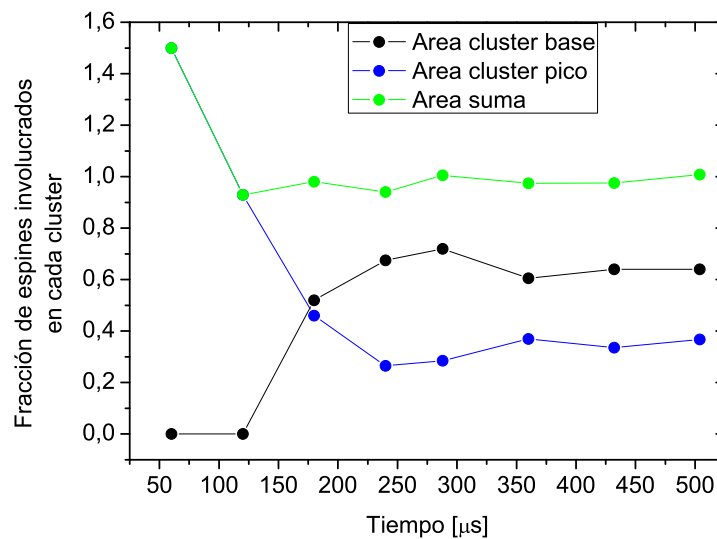
**Figura 5.59:** Distribución de órdenes de coherencias habiendo restado el ajuste del cluster base, en ferroceno con 6 ciclos de  $72 \mu s$  dando un tiempo de preparación de  $432 \mu s$  con  $\mathcal{H}_{DQ}$ . El ajuste del cluster pico da cuenta de las coherencias de órdenes bajos.



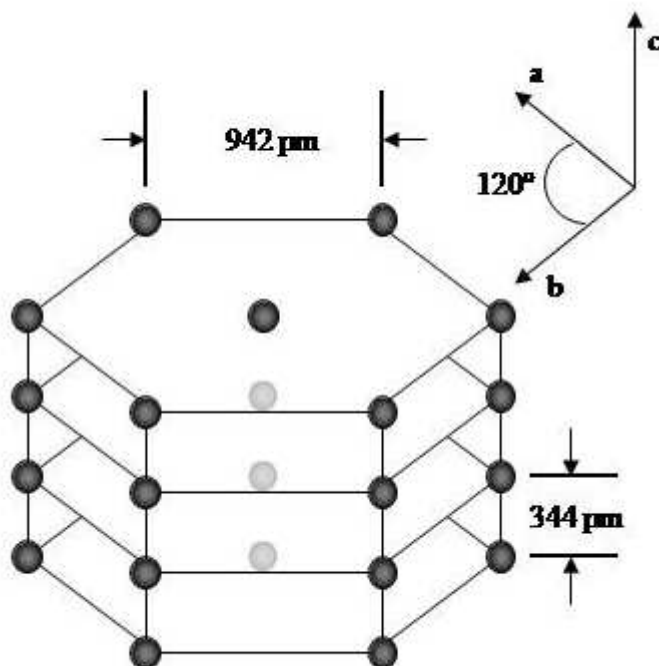
**Figura 5.60:** Distribución de órdenes de coherencias en ferroceno con 6 ciclos de  $72 \mu s$  dando un tiempo de preparación de  $432 \mu s$  con  $\mathcal{H}_{DQ}$ . El ajuste de la distribución es suma de las dos gaussianas de los dos clusters anteriormente descriptos.



**Figura 5.61:** Número de espines correlacionados en ferroceno con  $\mathcal{H}_{DQ}$ . Los puntos rellenos son de experiencias realizadas por repeticiones de ciclos de  $72 \mu\text{s}$  todas con 64 fases, mientras que los puntos huecos son de experiencias con ciclos de  $60 \mu\text{s}$ , con 32 fases hasta los  $300 \mu\text{s}$  y luego con 64 fases.



**Figura 5.62:** Áreas de las gaussianas ajustadas para representar los clusters de distintos tamaños en ferroceno bajo  $\mathcal{H}_{DQ}$ . Dan una idea de la fracción de espines involucrados en cada tipo de clusters. La suma de ambas se mantiene alrededor de 1 mostrando que efectivamente los ajustes son aceptablemente representativos de la experiencia. La gaussiana ajustada para  $60 \mu\text{s}$  no tiene aún un buen desarrollo de las coherencias por lo que su ajuste no es muy bueno dando lugar a un Area mayor a 1.



**Figura 5.63:** Esquema idealizado del arreglo de los protones en HAp. Éstos se muestran en círculos negros formando columnas lineales. En círculos blancos se muestran los mismos protones pero detrás de los hexágonos en el plano a - b. Extraído de [Rufeil-Fiori, 2009].

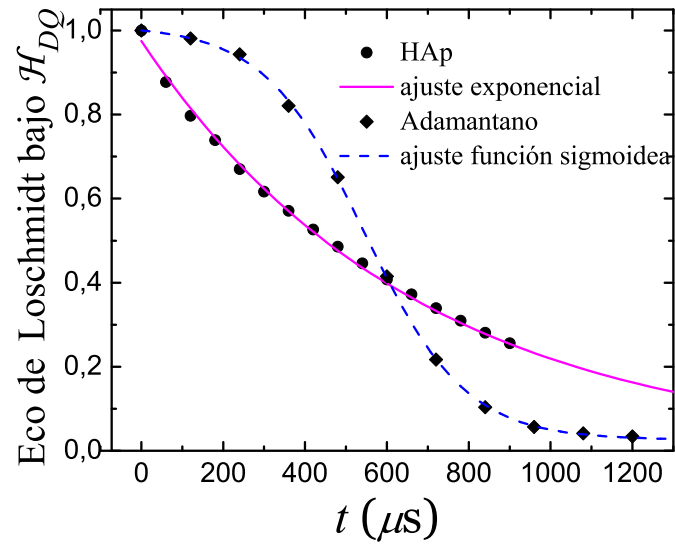
#### 5.2.4. Hidroxiapatita, HAp

El policristal de hidroxiapatita hexagonal,  $Ca_5(PO_4)_3OH$ , es un sistema que se comporta como una cadena uni-dimensional de espines  $1/2$ . Los espines de  $^1H$  de esta muestra están ordenados como una cadena lineal en la dirección c de un arreglo hexagonal ( $a=b,c$ ) [Cho and Yesinowski, 1993]. Figura (5.63).

En cadenas uni-dimensionales homogéneas de espines nucleares  $1/2$ , todos los espines tienen la misma energía y acoples. Si se los somete a la acción del  $\mathcal{H}_{DQ}$  restringidos a primeros vecinos existen métodos para dar expresiones analíticas para las intensidades de las coherencias de múltiples cuantos [Doronin *et al.*, 2000].

A pesar de que  $\mathcal{H}_{DQ}$  excita todos los órdenes de coherencias pares, puede mostrarse que en sistemas uni-dimensionales sólo los órdenes de coherencias 0 y 2 son permitidos [Doronin *et al.*, 2000, Cho *et al.*, 2006, Rufeil-Fiori *et al.*, 2009].

En nuestro laboratorio fueron realizadas mediciones en HAp bajo la acción de  $\mathcal{H}_{DQ}$  [Rufeil-Fiori *et al.*, 2009]. A diferencia de los comportamientos observados en los sistemas antes presentados, la baja conectividad espacial de HAp que restringe la dinámica, lleva a la obtención de una curva para el LE con una apariencia de un suave decaimiento exponencial, lo cual puede observarse en la figura (5.64). Un análisis más completo de las coherencias desarrolladas en HAp puede encontrarse en el trabajo de Tesis [Rufeil-Fiori, 2009]. Aquí sólo presentamos la información del comportamiento del Eco de Loschmidt ya que esta información será relevante en el capítulo siguiente donde realizamos el análisis global



**Figura 5.64:** Eco de Loschmidt obtenido para HAp bajo la acción de  $\mathcal{H}_{DQ}$  y su comparación con la curva que se obtiene para Adamantano.

de lo obtenido en los distintos sistemas estudiados y completamos nuestro modelo de cómo entendemos que se desarrolla un sistema y se producen las pérdidas de coherencia. Con esas conclusiones se realizaron las simulaciones numéricas cuyos resultados se comparan a los experimentales.



---

# Capítulo 6

## Discusión de resultados

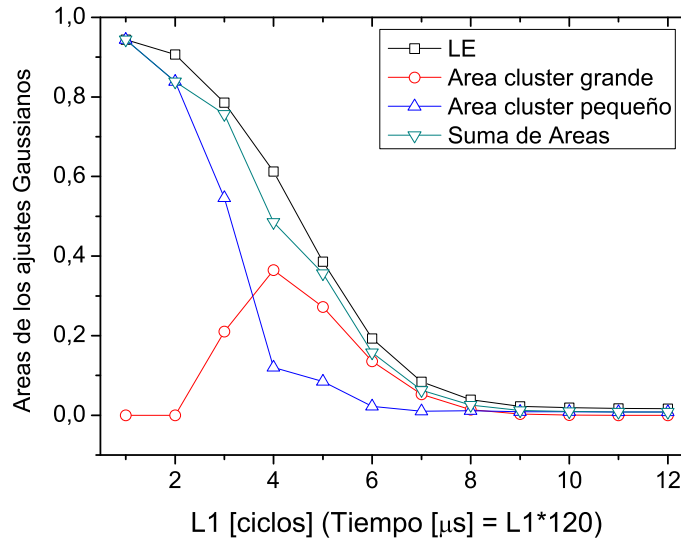
Habiendo analizado los datos extraídos de las mediciones en los diferentes sistemas podemos ahora proponernos su comparación.

Para el 5CB con cualquiera de sus Hamiltonianos de preparación, obtenemos un desarrollo de los diferentes órdenes de coherencias que culminan en la formación de clusters de tamaño finito, acotado por los espines presentes en la molécula. Estos clusters no pueden correlacionar más espines ya que la interacción con espines de otras moléculas se encuentra promediada a cero. No ocurre lo mismo para los sistemas abiertos como adamantano y ferroceno donde se observa la formación de clusters de tamaño creciente.

La distribución de los órdenes de coherencia obtenidos para adamantano, nos revelan la posibilidad de descomponer la señal del sistema como una superposición de información proveniente de distintos clusters y no como una distribución gaussiana única. Al poder correlacionar tal cantidad de espines, los clusters pueden ser representados en diferentes grupos, cada uno de ellos con una gaussiana representativa, media, de esa región de tamaños de clusters. El área de la gaussiana provee información de la cantidad de espines involucrados en el grupo y su ancho da información del tamaño medio de los clusters representados.

Para el caso de adamantano bajo la acción de  $\mathcal{H}_{DQ}$  la presencia de clusters de diferentes tamaños es evidente con solo observar la distribución de coherencias. Los clusters grandes crecen de manera exponencial, involucrando cada vez mayor proporción de espines del sistema. Eso deja una pequeña fracción de espines para formar clusters pequeños, no mayores a 20 espines, los cuales tal vez estén constituidos por primeros y segundos vecinos de la red. Finalmente, a tiempos largos cuando la detección de los órdenes altos de coherencias es muy pobre, la pérdida de información sobre el crecimiento del cluster grande es notable y sólo podemos detectar en las señales experimentales los espines conformando los pocos clusters pequeños que quedan.

El problema de la detección de los clusters grandes se debe a que la distribución de los órdenes de coherencias debe cubrir cada vez una región más ancha (órdenes de coherencias cada vez más altos), por lo tanto la intensidad de cada orden de coherencia va disminuyendo, aún si pudiéramos medir sin decoherencia, lo cual conservaría el área de la gaussiana ajustada incrementando sólo el ancho de la misma. Además, la decoherencia produce una disminución extra de la intensidad de las coherencias produciendo simultáneamente pérdida neta de área de las gaussianas. Los órdenes altos de coherencia, por encontrarse en los extremos de las gaussianas tienen la menor intensidad y cuando esas intensidades entran en el nivel de ruido de nuestra medición comienza la pérdida

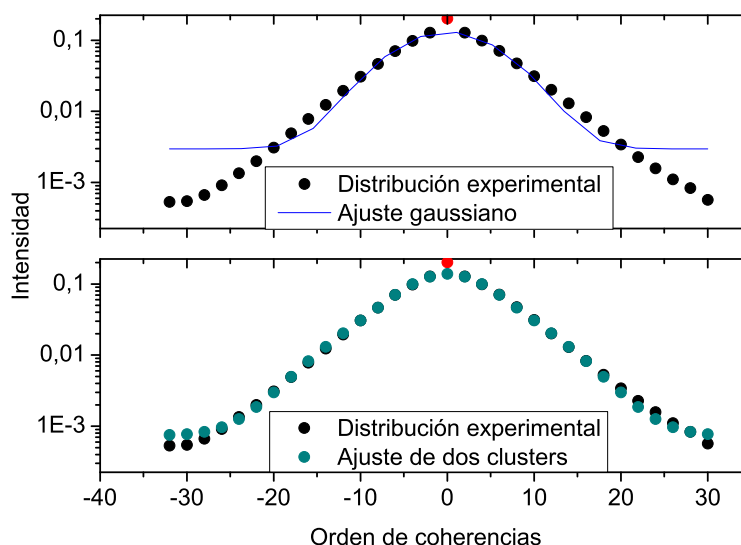


**Figura 6.1:** Comportamiento de las áreas de los ajustes gaussianos para las distribuciones de coherencias en adamantano. Representan la fracción de los espines detectados que participan en los distintos clusters.

selectiva de información en el experimento. Cuando esto ocurre, los ajustes gaussianos de los clusters grandes comienzan a perder información, dando un cluster medio menor al correspondiente para ese tiempo de evolución, hasta que finalmente llegamos al extremo de sólo detectar la distribución de los clusters pequeños. Esto puede observarse en la figura (5.33) donde las distribuciones para tiempos largos, mayores a  $1300 \mu s$  (11 y 12 ciclos de repetición para la preparación) tienen pérdida completa de la información del cluster grande, mientras que las distribuciones correspondientes a 9 y 10 ciclos presentan pérdida parcial de información. Sólo los órdenes más altos de coherencia están en el nivel de ruido y eso se refleja en la figura (5.34) produciendo un estancamiento en el tamaño del cluster grande que repentinamente abandona su crecimiento exponencial. Simultáneamente podemos observar el comportamiento de las áreas ajustadas a los diferentes clusters en la figura (6.1). Se observa que la cantidad total de espines detectados va disminuyendo, esto es la caída del LE. Pero dentro de la señal total del LE podemos distinguir los aportes de los diferentes clusters con las curvas de las áreas del cluster base (el cluster grande que ajusta los órdenes altos de coherencias) y del cluster pico (el pequeño). Para tiempos cortos, donde el cluster grande aún no se ha desarrollado, toda la señal proviene de espines participando en clusters pequeños. Cuando comienzan a desarrollarse los clusters grandes se nota una rápida caída de la información proveniente de los clusters pequeños, los cuales quedan con una pequeña fracción del total de espines detectados, siendo un gran porcentaje de la señal la que describe a los clusters grandes. La información de los clusters grandes es la que a tiempos largos finalmente entra en el límite de detección de nuestras señales y es perdida selectivamente, quedándonos para esos tiempos sólo la señal de los pocos clusters pequeños detectados.

Habiendo entendido esta superposición de información en el adamantano, la misma se implementó en ferroceno, logrando también distinguir los distintos aportes.





**Figura 6.2:** La distribución experimental de las coherencias en ferroceno no puede representarse adecuadamente con una sola gaussiana que de cuenta de las contribuciones de los órdenes altos. Arriba ajuste gaussiano. Abajo suma de dos gaussianas.

El caso del ferroceno es una situación intermedia. No se vé tan claramente de las distribuciones de coherencias la presencia de clusters de diferentes tamaños, aunque cuando se pretende ajustar una única gaussiana a esas distribuciones los resultados son pobres, ajustando bien sólo los órdenes bajos de coherencia e ignorando las contribuciones de coherencias de órdenes superiores como puede observarse en la parte superior de la figura (6.2). En la parte inferior de la figura se muestra el ajuste logrado con dos gaussianas que representan la presencia de clusters de diferentes tamaños.

Los tamaños de los clusters en ferroceno también se van separando con uno de los clusters permaneciendo en la región de unos pocos espines mientras que el otro crece rápidamente aunque de manera lineal y no exponencialmente como observamos en adamantano. Esto puede observarse en la figura (5.61). Otra diferencia que observamos en ferroceno, para el caso de  $\mathcal{H}_{DQ}$ , es la estabilización de las fracciones de espines involucrados en clusters de los diferentes tamaños, figura (5.62). Esto está en consonancia con el hecho de que en ese caso el tamaño de los clusters pequeños también crece.

Siendo capaces de distinguir estos diferentes aportes a las señales es posible relacionar el crecimiento de los sistemas con información de las interacciones entre los espines. Es por esto que se puede confeccionar un código de simulación donde el sistema quede representado aún con las simplificaciones hechas en la reducción del espacio de Liouville. Lo que debe considerarse son las posibilidades abiertas que tiene el sistema de poder crecer una vez que ha logrado cierto estado de correlación. Esto es fácilmente distinguible entre adamantano y 5CB. Cuando el 5CB ha correlacionado todos los espines de una molécula sus chances de crecer son nulas. Esta información es clave al momento de simular cada sistema y es la que produce la diferencia entre los resultados. Diferencias más sutiles pueden incorporarse: conociendo los diferentes acoples entre los espines del sistema, pro-

pusimos diferentes dificultades para correlacionar clusters de tamaños específicos en 5CB. Correlacionar 2 espines tiene un dado valor del parámetro de correlación que representará un promedio de la probabilidad de correlacionar dos espines dentro de un anillo, o dos espines pertenecientes a la cola, dos espines cualesquiera. Ahora bien, el paso a tener 3 espines correlacionados tendrá un parámetro diferente, que debe representar la dificultad de crecer: si el cluster de 2 espines originales son de un anillo, las magnitudes de los acoples dipolares entre los protones 1 y 3 de la molécula son la quinta parte del acople entre los protones 1 y 2. Si los 2 espines originalmente correlacionados son de la cola, correlacionar un tercero cercano (de la cola) será aún más difícil dado que los acoples disminuyen notablemente. Una representación global de lo que ocurre dentro del 5CB puede pensarse como que inicialmente los clusters crecen correlacionando los espines de los anillos y acoplar espines de la cola de la molécula, ocurrirá luego de haber correlacionado los anillos, es por esto que el paso al cluster de 9 espines se propone más dificultoso. Obviamente el parámetro para correlacionar más espines que los que contiene la molécula estará pesado con 0. Es con este tipo de información que modelamos al 5CB de manera muy diferente al adamantano. En adamantano, todos los espines son equivalentes en la red y no es esperable ese tipo de trabas en los parámetros de correlación de nuevos clusters. Un espín correlacionará inicialmente alguno de sus primeros vecinos de la red y a continuación verá la posibilidad de crecer al siguiente cluster sin la dificultad expresada en 5CB. Sí es posible pensar que puede presentarse algún retraso al sobrepasar el tamaño de la cantidad de primeros o segundos vecinos de la red, y esto irá modelando la distribución de tamaños de clusters del sistema. Para el caso del ferroceno este modelo debe considerar las siguientes etapas: el anillo (conteniendo 5 espines), la molécula (dos anillos separados por el  $Fe$ ) y posteriormente la salida a otras moléculas, cada una de las cuales presenta las mismas dificultades.

Respecto de la pérdida de intensidad o decaimiento del Eco de Loschmidt y sus diferentes formas funcionales en los sistemas que hemos utilizado, una observación importante es la siguiente: *La pérdida de información en el LE no ocurre sobre todos los espines correlacionados en el sistema, sino sólo sobre aquellos cuyo cluster está cambiando, ya sea creciendo e intentando incorporar un nuevo espín en la correlación o decreciendo y acomodándose a las nuevas correlaciones del cluster con un espín menos. Esta transferencia de las correlaciones entre los espines al nuevo cluster tiene posibilidades de fallar. Cada espín participante puede producir un error que evite la conformación de las correlaciones del nuevo cluster, dando como resultado la pérdida de la señal en las coherencias a las que aportarían.* Un indicio de esto aparece en la forma funcional del decaimiento del LE en adamantano, que no es exponencial como sería si se perdiera información sobre el porcentaje total de los espines detectados sobre cualquier cluster, sino que tiene forma sigmoidea (ajustes de funciones Boltzmann) que está mostrando pérdidas mucho más importantes a partir de un tiempo crítico  $\vartheta_c$ . Otro indicio de esta afirmación es el aspecto del LE para 5CB bajo  $\mathcal{H}_{xx}$ , ver figura (5.13), donde se puede hacer una correlación entre las distintas etapas de la caída de intensidad del LE con la gráfica del crecimiento del tamaño del cluster, figura (5.22). Ambas figuras se muestran unificadas en la figura (6.3) donde se enfatizan las correlaciones mencionadas. Como puede observarse, el número de espines correlacionados en el cluster crece rápidamente hasta 8 espines y queda estacionario en ese tamaño durante un período de tiempo. De manera similar, el LE tiene una rápida pérdida de señal inicial quedando estacionario mientras el cluster no crece. Posteriormente, cuando el cluster continúa correlacionando más espines, comienza otra etapa de pérdida de señal

en la curva del LE, la cual presenta una inflexión al momento de que el número de espines correlacionados comienza a saturar por el tamaño finito de la molécula.

Otro resultado consistente con estas ideas es el aspecto de caída exponencial del LE que se obtiene para la Hidroxiapatita bajo  $\mathcal{H}_{DQ}$ . Este sistema que puede pensarse como una cadena con interacciones exclusivamente entre primeros vecinos, permanecerá con clusters de sólo 2 espines. No puede presentar crecimiento. Por lo tanto su tasa de descorrelación pesará siempre esos clusters y no habrá pérdidas diferentes a tiempos largos de las que había en tiempos cortos. Esto da como resultado un decaimiento exponencial en lugar del aspecto sigmoideo del adamantano.

Para poner en práctica esta idea en el código de simulación de la decoherencia se implementó una variable que representa la probabilidad de cada espín en un cluster que está migrando hacia el vecino, de fallar al momento de conformar el nuevo cluster y por lo tanto de perder esa información para el paso siguiente.

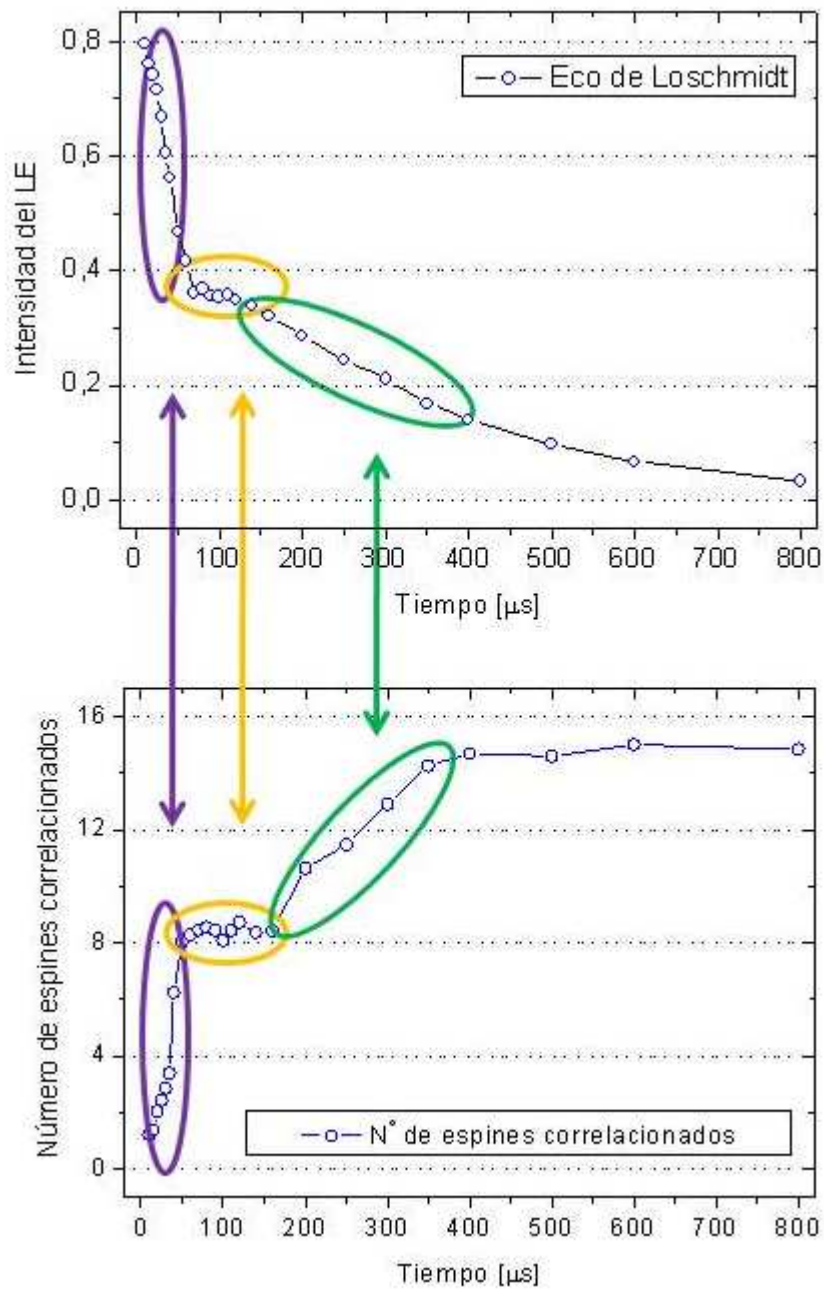
A continuación mostramos algunos resultados obtenidos con este código de simulación. Su acuerdo con los resultados experimentales nos hace pensar que estas ideas parecen representar adecuadamente lo que ocurre durante la correlación de espines de un sistema.

De las simulaciones de 5CB con el modelo Markoviano para la evolución con el  $\mathcal{H}_{DQ}$  obtenemos las figuras (6.4 y 6.5). La comparación parece aceptable con las figuras (5.7 y 5.8) que muestran los datos experimentales.

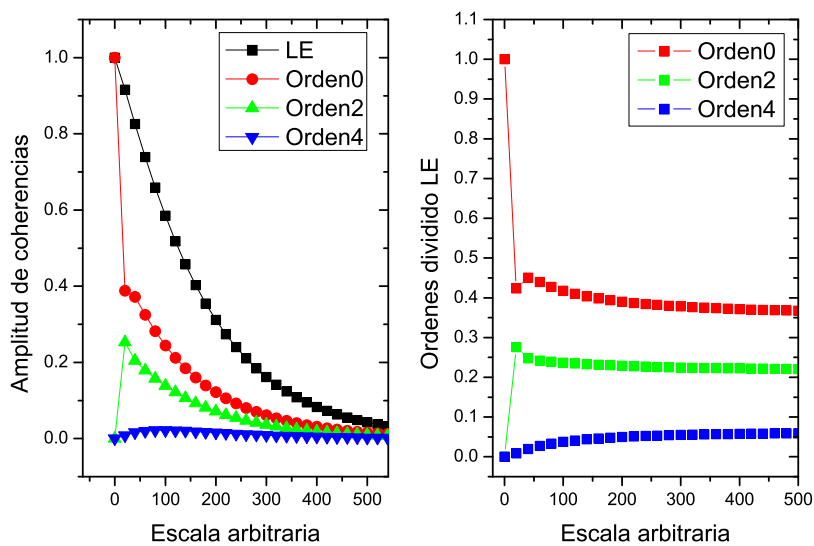
Con este acuerdo podemos interpretar que la simulación es confiable y extraer de ella más información. Como experimentalmente los datos para 5CB ajustaron aceptablemente una gaussiana media representativa del tamaño del sistema total para cada tiempo, no tenemos entonces el comportamiento de las áreas de los diferentes tamaños de clusters. Sin embargo, de la simulación podemos extraer el comportamiento de tamaños diferenciados. En particular, calculamos la evolución de tres grupos de clusters en el tiempo: los clusters menores a 8 espines se agruparon en la variable *Area Inferior* de la figura (6.6). El comportamiento temporal de los clusters de entre 9 y 15 espines se muestra en la variable *Area Media* y el de los clusters mayores a 16 en *Area Superior*. En ellas se observa cómo al iniciar la evolución tenemos clusters principalmente pequeños, que van dando lugar a tamaños intermedios para finalmente tender a quedarse con el sistema correlacionado en clusters grandes (recordar que en 5CB eso significa hasta 19 espines). Desaparecen los clusters de menos de 8 espines. Como podemos observar ese estado del sistema con clusters mayoritariamente grandes ocurre a tiempos posteriores a los límites de detección experimentales. En las figuras (6.4 y 6.5) podemos establecer nuestra equivalencia con el comportamiento de los datos experimentales con el eje de las abscisas cercano al valor 500 de la escala arbitraria. Mientras que la figura (6.6) muestra que mucho más tarde se alcanza el estado donde los clusters menores han dejado lugar a los mayores. Esto concuerda con el hecho que la curva experimental no llegue a saturar, aún está creciendo.

Comparamos a continuación resultados simulados para adamantano. En la figura (6.7) mostramos la curva del LE, la cual debe compararse con las curvas experimentales de figura (5.23).

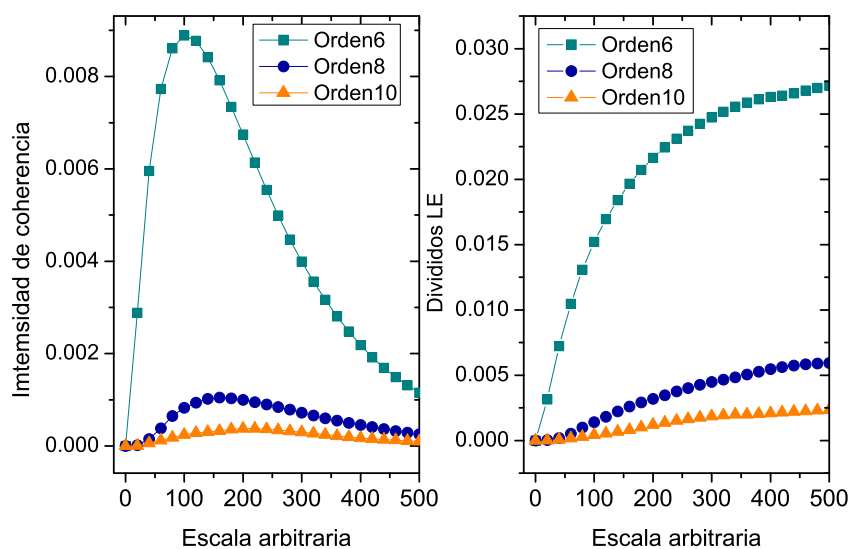
Para la comparación de la distribución de las coherencias a diferentes tiempos obtenemos la figura (6.8) que debe compararse con los datos experimentales mostrados en figuras (5.32 y 5.33). Para obtener estos resultados la simulación de adamantano fue modelada con los parámetros del sistema indicando que el crecimiento del cluster es cada vez más probable. Esta idea se basa en que dado que todos los espines son idénticos, una vez elegida una probabilidad de correlación de los primeros espines para el paso siguiente tenemos



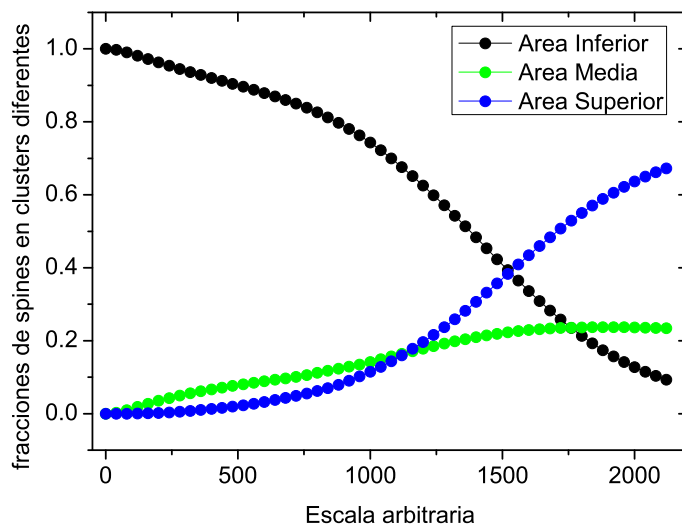
**Figura 6.3:** Eco de Loschmidt y crecimiento de las correlaciones (Conteo de espines - CS) del sistema 5CB bajo el  $\mathcal{H}_{xx}$ . Comparación de etapas de comportamiento.



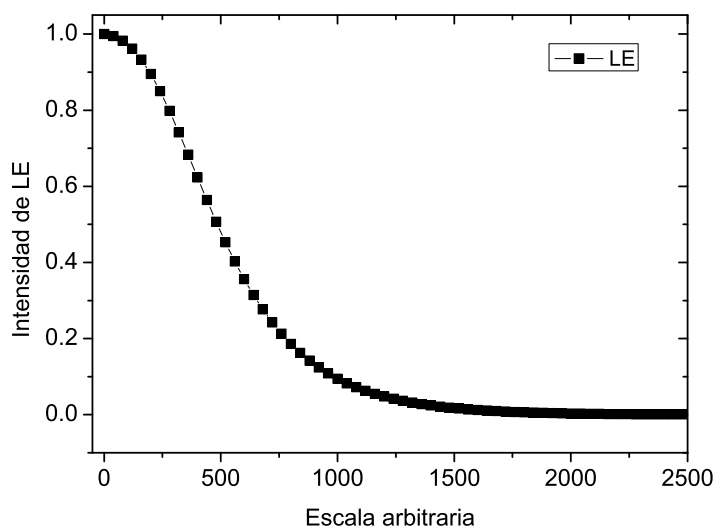
**Figura 6.4:** Evolución temporal de los órdenes de coherencia 0, 2 y 4 en 5CB. Datos provenientes de simulación Markoviana de evolución bajo  $\mathcal{H}_{DQ}$ .



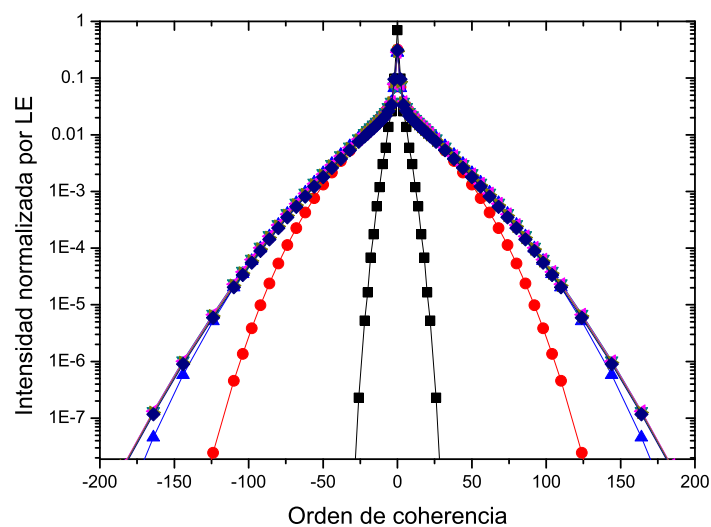
**Figura 6.5:** Evolución temporal de los órdenes de coherencia 6, 8 y 10 en 5CB. Datos provenientes de simulación Markoviana de evolución bajo  $\mathcal{H}_{DQ}$ .



**Figura 6.6:** Evolución temporal de fracciones de clusters de diferentes tamaños en 5CB. Datos provenientes de simulación Markoviana de evolución bajo  $\mathcal{H}_{DQ}$ .



**Figura 6.7:** Eco de Loschmidt para adamantano. Datos provenientes de simulación Markoviana de evolución bajo  $\mathcal{H}_{DQ}$ .

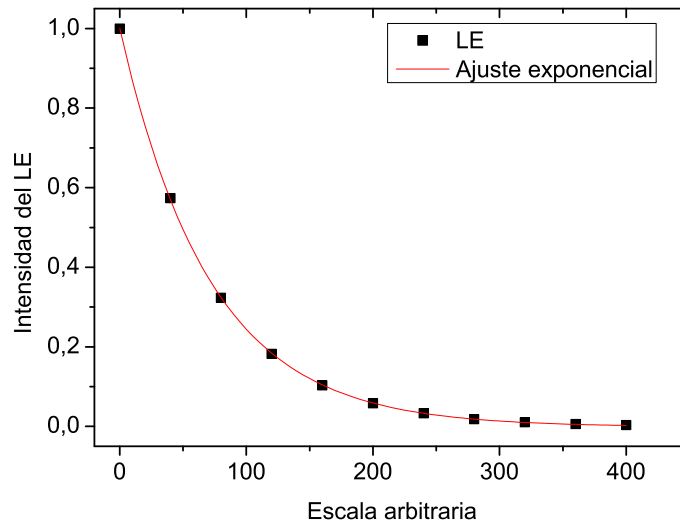


**Figura 6.8:** Distribución de órdenes de coherencia a distintos tiempos en escala log-lineal. Datos provenientes de simulación Markoviana de evolución bajo  $\mathcal{H}_{DQ}$ .

un espectro un poco más grande de espines a los cuales acceder, esto es, los cercanos a cada uno de los espines ya correlacionados. Esas tasas de correlación fueron incrementadas para este conjunto de resultados en particular con la raíz  $i$ -ésima de la tasa de correlación inicial.

La simulación con ese mismo programa pero acomodando las variables para expresar la conectividad de hidroxiapatita, la cual sólo tiene correlación a primeros vecinos, por lo cual no pueden armarse clusters de más de 2 espines, entrega la curva de figura (6.9) para el LE.

Como vemos, sólo el modelar al sistema entrega el tipo de caída del LE correspondiente, obteniendo una curva con caída exponencial para Hydroxiapatita mientras que se observan caídas sigmoideas para adamantano. Esto nos lleva a confirmar la hipótesis de que la decoherencia se produce al momento de la transferencia de coherencias (cambiar de cluster el conjunto de espines). Por lo tanto no es una decoherencia que afecte a los espines cuyas correlaciones simplemente se están manteniendo, aún cuando sean correlaciones entre muchos espines.



**Figura 6.9:** Eco de Loschmidt obtenido para Hydroxiapatita. Se observa que efectivamente es una caída exponencial. Datos provenientes de simulación Markoviana.

## 6.1. El modelo completo para el análisis de las correlaciones de un sistema

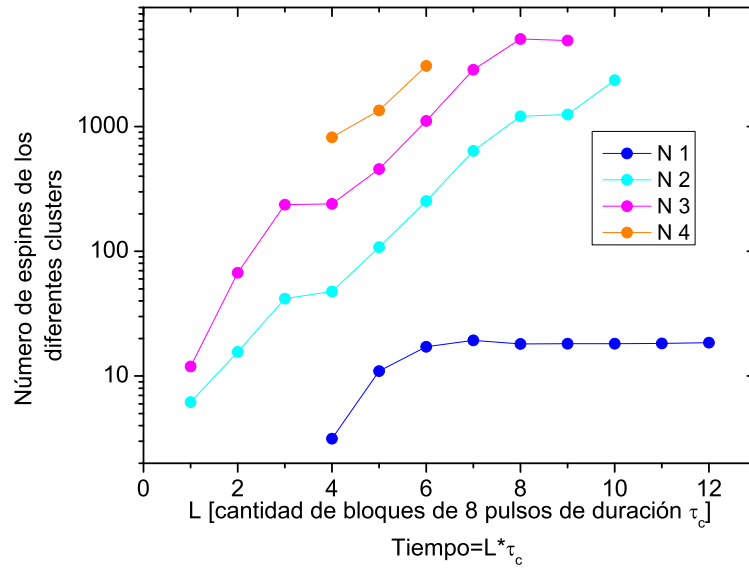
Hemos presentado un modelo para el análisis de las distribuciones de coherencias que consiste en una suma de gaussianas que representen a diferentes tamaños de cluster. Por simplicidad se lo presentó como una suma de dos gaussianas para explicar la idea general y entender las correlaciones físicas que se asignan a cada parámetro. Pero el modelo no tiene porque limitarse a una suma de dos gaussianas. Un modelo general es la asignación de una suma conveniente de gaussianas que represente la distribución de coherencias. Cada gaussiana representará a un tamaño de cluster,  $n_i$  (calculado con el parámetro  $w$ ) y las áreas de cada una será una representación de la fracción del total de espines detectados que participan en clusters del tamaño  $n_i$  correspondiente.

En particular para el caso del adamantano se realizó un ajuste más minucioso de la distribución de las coherencias llegando a ajustar 4 tamaños de clusters diferentes. Es decir, la distribución de coherencias como suma de 4 gaussianas. Con los parámetros obtenidos de esos ajustes se extrae la evolución de los correspondientes clusters en el tiempo mostrada en las figuras (6.10 y 6.11).

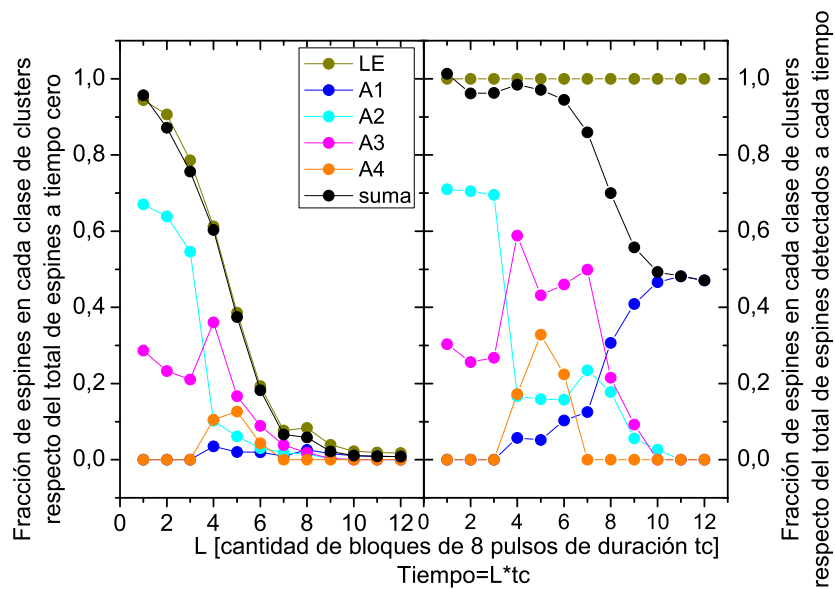
Como se observa en las figuras, a tiempos cortos (hasta tres ciclos) se tienen clusters pequeños, de pocos espines, que comienzan a desarrollarse los cuales dan cuenta de la totalidad de los espines detectados. Esto está reflejado en el hecho de que la suma de las áreas totaliza 1. Para tiempos medios ( $L \geq 4$ ) aparecen 4 clusters de tamaños diferenciados que muestran al sistema como una mezcla de diferentes clusters, algunos con más de 1000 espines. Aparecen los clusters pequeños que no crecen. Las áreas de estas diferentes gaussianas representan la fracción de espines que participan en clusters de los diferentes tamaños. Se observa que sólo una pequeña fracción del total de espines detectados forman clusters pequeños, mientras que la mayoría de los espines detectados están formando



## 6.1. El modelo completo para el análisis de las correlaciones de un sistema 127



**Figura 6.10:** Evolución de los tamaños de 4 clusters representando al adamantano bajo la acción del  $\mathcal{H}_{DQ}$ .



**Figura 6.11:** Evolución de las áreas de 4 clusters representando al adamantano bajo la acción del  $\mathcal{H}_{DQ}$ .

clusters más grandes en continuo crecimiento. Para tiempos largos repentinamente desaparecen las contribuciones de los clusters grandes (a causa de que las señales se mezclan con el ruido de la detección) y sólo medimos la señal de los clusters pequeños. La fracción de espines de ese cluster pequeño crece debido a que ellos serán los únicos detectados. Los clusters grandes, en constante evolución fueron perdiendo correlación a medida que crecían y transferían las coherencias entre los diferentes estados y simultáneamente las gaussianas más anchas disminuyen la intensidad de cada orden de coherencia. Esas pérdidas terminan en que finalmente sólo detectamos las señales de los espines correlacionados en clusters pequeños.

Entendemos que esta distribución de tamaños de clusters puede representar grupos de clusters generados a distintos tiempos y que luego evolucionan de manera similar pero con un retardo temporal. Esto parece observarse del hecho que las curvas de crecimiento de los tres clusters obedecen aproximadamente a rectas paralelas (en escala log. lo cual representa crecimientos exponenciales del sistema). Los quiebres de esas curvas se observan a tiempos en los cuales el ajuste logra distinguir un nuevo tamaño de cluster, hasta el momento representado por un tamaño medio. El cluster pequeño parece estar relacionado con alguna característica estructural del sistema, que podría ser el tamaño de la molécula.

---

# Capítulo 7

## Conclusiones

En el presente trabajo se logró estudiar detalladamente la evolución de sistemas con diferentes dimensionalidad y conectividad en su red de acoplamientos, a través del estudio de sus coherencias de múltiples cuantos. A partir de ese estudio se logró explicar de que forma las diversas distribuciones de coherencias son resultado de los acoplos dipolares entre los espines de los sistemas y con ello realizar ajustes, ya no de gaussianas sino de superposiciones de ellas. A dichos ajustes se pudo asignar variables con correlaciones físicas reales. A cada gaussiana se puede asociar un tamaño promedio de clusters a través de su ancho, y el área de las gaussianas representa la porción de espines detectados que conforman clusters de tamaño asociado a ellas. Se pudo discriminar las contribuciones de los diferentes clusters, aún cuando la detección es de una sola señal que tiene todos los clusters superpuestos.

Se logró encontrar una correlación entre las caídas de las intensidades del Eco de Loschmidt con los crecimientos de los clusters. Distinguiendo así implicancias sobre la decoherencia.

La evolución de los sistemas bajo los Hamiltonianos estudiados cambia el número de espines correlacionados solo en 1. Un cluster de un tamaño dado tiene que reacomodar todos sus espines para armar una nueva correlación en un cluster de tamaño vecino, y cumpliendo además con las restricciones impuestas sobre los cambios en los órdenes de coherencia. Este reacomodamiento parece ser crítico y producir cierta tasa de pérdida, dada por la probabilidad de que cada espín falle en reacomodar sus correlaciones al nuevo grupo. Si uno cualquiera de esos espines falla en su correlación, todo el cluster falla, dado que cada espín es indispensable en la correlación total de los  $N$  espines que se trate. Esto hace que cuando el cluster que está cambiando es uno con gran número de espines, la probabilidad de que se rearme en el cluster vecino sea cada vez menor, debido a que son cada vez más los espines que pueden fallar y con esto aparecen las caídas sigmoideas encontradas para el Eco de Loschmidt en sistemas en crecimiento de alta conectividad.

Esto tiene importantes implicancias sobre la irreversibilidad del sistema. La decoherencia se produce al momento de la transferencia de correlaciones, al modificar el cluster en tamaño para reacomodarse en un nuevo cluster. La fragilidad del sistema no es entonces debida al tamaño absoluto del cluster sino a la hipersensibilidad a su dinámica de conformación. En el marco de estas conclusiones, la minimización de la pérdida de coherencia debería focalizar en un diseño de la dinámica del sistema. Esto es un desafío mayor que al día de hoy encuentra algunas soluciones a través de las técnicas de desacople. Una estrategia distinta implicaría el diseño «a priori» de la red de acoplamientos tal que los

espines puedan evolucionar «cómodamente» hacia estados correlacionados complejos.

---

# Apéndice A

## Algunos errores experimentales

Contamos con otro conjunto de datos en adamantano medidos bajo la acción del hamiltoniano  $\mathcal{H}_{xx}$ , que son un ejemplo de algunas posibles consecuencias de los errores experimentales durante una medición. Para este caso mostraremos los datos experimentales con sus análisis realizados como si no se hubiera detectado un error, luego un estudio de los errores presentes y una posible corrección de los datos experimentales en consecuencia. Finalmente un análisis nuevo de los datos corregidos y su comparación con los resultados anteriores y con resultados obtenidos con otras mediciones sin el error experimental presentadas en el capítulo 5.2.2.

En principio el aspecto de los datos es normal mostrando para el LE la curva de la figura (A.1) y los órdenes de coherencias en función del tiempo se muestran en las figuras (A.2).

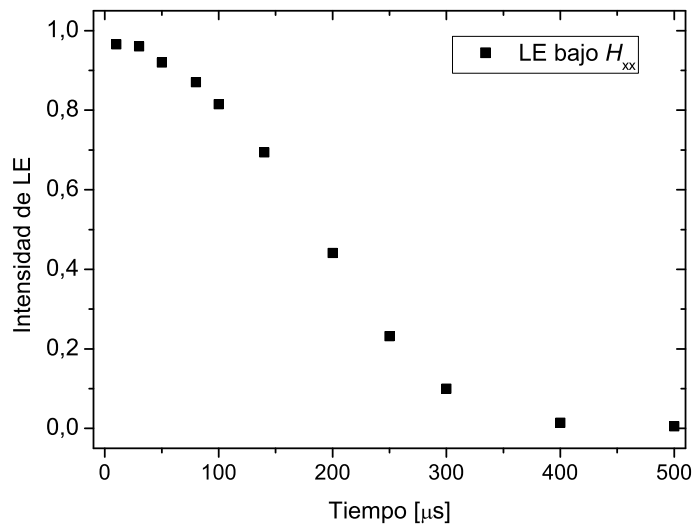
Observamos un comportamiento acorde a lo esperado tanto en LE como en el comportamiento de las coherencias. Los órdenes bajos mucho más intensos y desarrollados tempranamente. Los órdenes medios de intensidades menores y tiempos mas largos para alcanzar su máximo, y finalmente los órdenes más altos, cuyas intensidades se mezclan cada vez más con el ruido de la medición.

El análisis de las distribuciones de coherencias y los respectivos ajustes nos entregan el comportamiento del sistema mostrado en figura (A.3). Prestando mayor atención a los órdenes de coherencias más altos, aquellos que están en el nivel del ruido, es que descubrimos el problema en nuestra medición. Si bien sus amplitudes están dentro del nivel del ruido para todo tiempo, su comportamiento es tendensiosamente negativo, lo cual nos llama la atención dado que lo que esperamos estar observando son valores del módulo cuadrado de los coeficientes de la matriz densidad que representan a esas coherencias, figura (A.4-izquierda). Es entonces que notamos además que esas señales, negativas, para los órdenes de coherencias 22 al 30, son de mayor intensidad que la correspondiente al orden 20, la cual se mantiene en casi nivel de cero para todo tiempo, figura (A.4-derecha).

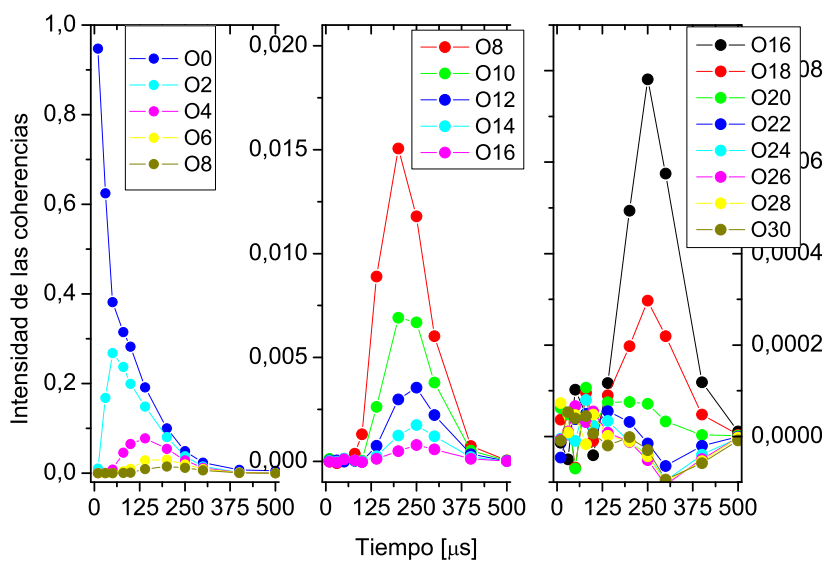
Volviendo a la teoría de cómo obtenemos nuestro análisis de distribución de las coherencias recordemos la ecuación (3.8) de la página (39), donde obteníamos la señal como una serie de Fourier con coeficientes reales:

$$S(\tau, t_1, \tau') = \sum_n \sum_{ij} |P_{ij}|^2 \exp(in\chi) \exp(-i(\omega_i - \omega_j)t_1) \quad (\text{A.1})$$

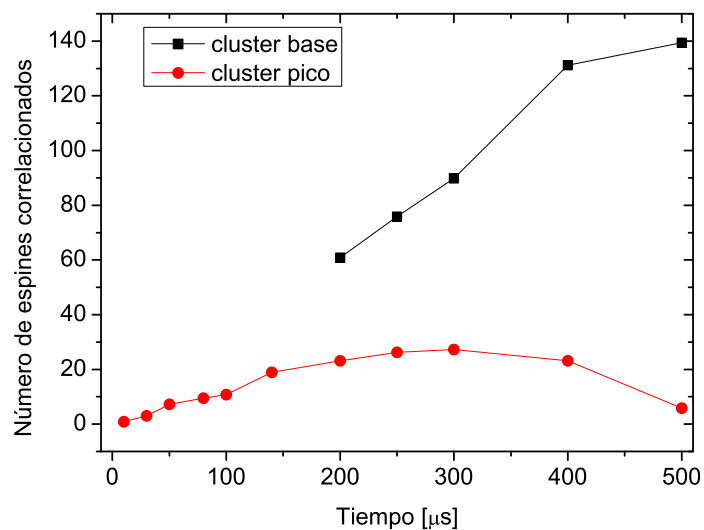
donde  $P_{ij} = \langle i | U^\dagger I_z U | j \rangle$ , son los elementos  $ij$  de la matriz densidad tal que contribuyen a coherencias de orden  $n$  y  $\chi$  es un factor de fase entre el propagador de reconversión,  $V$



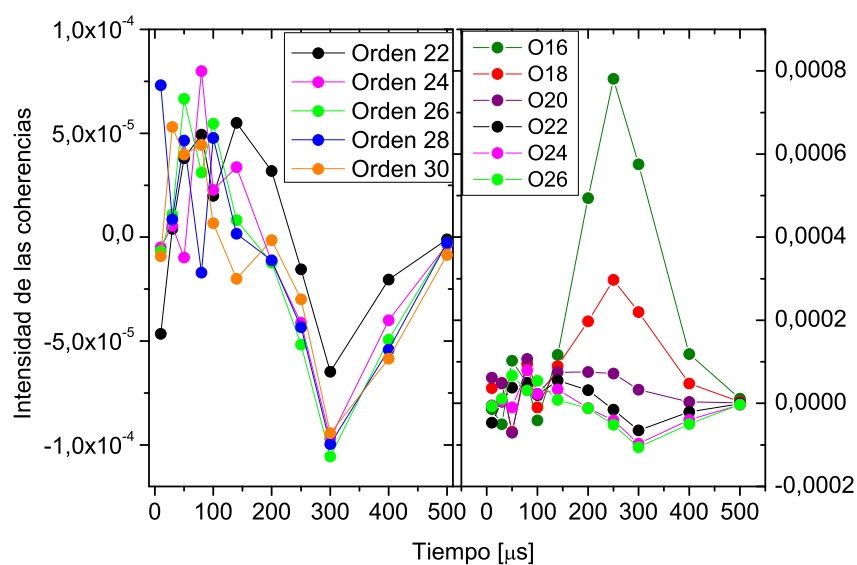
**Figura A.1:** Ecos de Loschmidt en adamantano bajo  $\mathcal{H}_{xx}$  con errores experimentales.



**Figura A.2:** Evolución de órdenes de coherencias en adamantano bajo  $\mathcal{H}_{xx}$  con errores experimentales.



**Figura A.3:** Conteo de espines en adamantano bajo  $\mathcal{H}_{xx}$  con errores experimentales.



**Figura A.4:** La evolución de coherencias de órdenes altos en adamantano bajo  $\mathcal{H}_{xx}$  con errores experimentales toman valores negativos.

y el propagador dagado de preparación,  $U^\dagger$ .

$$V = \exp(-i\chi I_z)U^\dagger \exp(i\chi I_z)$$

Si hubiéramos cometido algún error sistemático en el diseño del propagador  $V$ , al momento de hacer la transformada de Fourier se puede encontrar un error en la descomposición de la distribución de coherencias que podría ser proporcional al orden de coherencias, ya que así se manifiesta también  $\chi$ . Éste tipo de error, que afecte de manera diferente a los distintos órdenes de coherencia es lo que estamos buscando. Suponemos que nuestro error puede haber sido una mala implementación del tiempo  $\tau'$  con el cual el operador  $V$  se convierte en una rotación de  $U^\dagger$ . Si ese es el caso al momento de hacer la descomposición en Fourier obtenemos para la señal

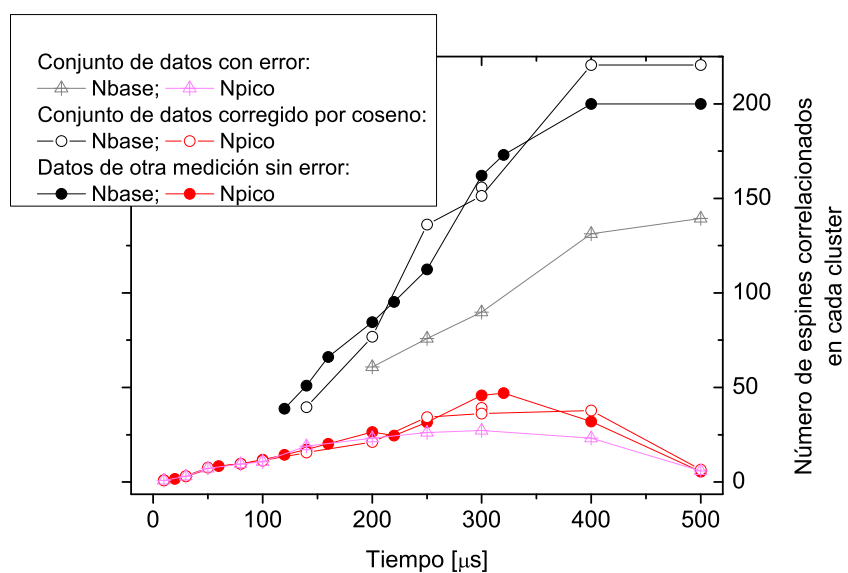
$$S(\tau, t_1, \tau') = \sum_n \sum_{ij} |P_{ij}|^2 \cos(n\phi) \exp(in\chi) \exp(-i(\omega_i - \omega_j)t_1) \quad (\text{A.2})$$

donde el  $\phi$  representa error cometido en el tiempo  $\tau'$  para corresponder a la rotación del  $U^\dagger$ . Una evolución fuera de tiempo en la rotación bajo  $V$  se refleja en el coseno del error. Si ese error temporal fuera cero cada coeficiente  $P_{ij}$  queda multiplicado por  $P_{ji}$  complejo conjugado armando el factor real  $|P_{ij}|^2$ . Pero si  $\phi$  no es cero eso se refleja en cada orden de coherencia como el  $\cos(n\phi)$ . En particular según estamos observando en nuestros datos experimentales parece que nuestro error es tal que anula las coherencias de orden 20, con lo cual  $20\phi = \pi/2$ , logrando anular el coseno del ángulo. Para órdenes superiores el ángulo es tal que el valor de coseno se hace negativo logrando invertir la descomposición en fourier de nuestra medición.

Éste conjunto de mediciones, si bien vemos que está mal obtenido, podría lograr corregirse si a las amplitudes de coherencias medidas las entendemos con ese factor coseno multiplicado y para reconstruir las amplitudes correctas dividimos los datos de los diferentes órdenes de coherencia por  $\cos(n\phi)$ . Éste tratamiento de los datos fue hecho y las nuevas distribuciones de coherencias ajustadas para analizar el comportamiento del sistema. Los resultados de los nuevos tamaños de los clusters en función del tiempo se muestran en la figura (A.5) y se observa que concuerdan aceptablemente con la información de la evolución del sistema según el otro conjunto original de datos, sin errores, analizado previamente en la sección de la evolución bajo  $\mathcal{H}_{xx}$  para adamantano del capítulo 5.2.2.

En la figura (A.5) podemos observar que el cluster pequeño, en el cual no participan las coherencias de orden alto, no fue modificado de manera apreciable. Pero sí es notable la corrección del cluster grande donde las amplitudes de coherencias altas es la información indispensable para calcular correctamente el tamaño del mismo.





**Figura A.5:** Datos comparados del desarrollo del adamantano bajo  $\mathcal{H}_{xx}$ . El tamaño del cluster grande está mal representado en el conjunto de datos con error. Al corregir los datos, el análisis entrega información compatible con la obtenida con otro conjunto de datos sin error estudiado en la sección correspondiente al  $\mathcal{H}_{xx}$  del capítulo 5.2.2.



---

## Apéndice B

# Código de simulación basado en evolución de matriz densidad

Se incluye una versión del programa de simulación que calcula la matriz densidad y su evolución para correlacionar espines con los Hamiltonianos estudiados y los sistemas analizados. El código fue desarrollado en lenguaje Matlab y sus resultados se extraen en algunos gráficos y archivos con diferentes selecciones de información de salida.

Se definen la matriz densidad  $Rot$  y el operador de evolución correspondiente al Hamiltoniano de coherencias dobles  $Udq$  y se evoluciona a cada paso la matriz como:  $Rot = Udq * Rot * Udq^{-1}$ . En función de los elementos de matriz se calculan los distintos órdenes de coherencia y se imprimen los resultados en un archivo de salida. Se procede al siguiente paso de evolución.

Cada sistema es representado por los valores de sus acoples entre espines los cuales fueron extraídos de la bibliografía.

```

1  % Implementacion del hamiltoniano Dipolar(en Z: Opto=3)
2  % Puedo elegir too Dipolar en XX Opto=4
3  %%% Ingrese nombres de archivos de Salida:
7  clear all
8  %% Archivo 1 de salida de Magnetización Y, con toda la evolución:
9  filenom=strvcat('D:\ temp\ DipMagnY.dat');
10 %% Archivo 2 de salida de coherencias Pares con toda a Evolución:
11 filenom=strvcat(filenom,'D:\ temp\ DipParFul.dat');
12 %% Archivo 3 de salida de coherencias Impares con toda la evolución:
13 filenom=strvcat(filenom,'D:\ temp\ DipImparFul.dat');
14 %% Archivo 4 de salida de Traza, Diagonal y Sigmoidea:
15 filenom=strvcat(filenom,'D:\ temp\ DipSigmTraz.dat');
16 %% Archivo 5 de salida de Magnetización X, con toda la evolución:
17 filenom=strvcat(filenom,'D:\ temp\ DipMagnX.dat');
18 %% Archivo 6 de salida de coherencias Pares al final de cada LOOP L1:
19 filenom=strvcat(filenom,'D:\ temp\ DipPar.dat');
20 %% Archivo 7 de salida de coherencias Impares al final de cada LOOP L1:
21 filenom=strvcat(filenom,'D:\ temp\ DipImPar.dat');
22 %% Archivo 8 de salida de Magnetizacion Z
23 filenom=strvcat(filenom,'D:\ temp\ DipMagnZ.dat');
24 %% Archivo 9 de salida de Distribución de Un orden en espines Activos
25 filenom=strvcat(filenom,'D:\ temp\ DipConst.dat');
27 formato=strcat('\ n');
28 'Numero total de espines:'
29 N=round(10)
30 VarName = strvcat('Numero total de espines:');
31 VarVal = [N];
32 % Numero de Carbonos(C13):
33 'Numero de Carbonos:'
34 NC13=round(0)
35 'Numero de Protones:'
36 NH1=round(N-NC13)
37 VarName = strvcat(VarName,'Numero de Protones:');
38 VarVal = [VarVal NH1];
42 Norglo=0;
43 VarName = strvcat(VarName,'Orden de Coherencia desglosada:');
44 VarVal = [VarVal Norglo];
45 d=zeros(N,N);% dimensiono acoples dipolares
46 % Variable Muestra, para los acoples:
47 Muestra=6;
48 % si muestra = 1: Ferroceno. (Maximo 5H1 y UnC13)
49 % Si muestra = 2: Adamantano (Todo espin ve a igual a todos los demas)
50 % Si muestra = 3: Otra (3 espines, 2 iguales)
51 % Si muestra = 4: Cadena lineal 1ros vecinos
52 % Si muestra = 5: Anillo 1ros vecinos = Cadena lineal Cerrada.
53 % Si muestra = 6: 5CB, modelo con 10 espines: los 2 anillos y 2 de la cola.
54 % si muestra = 7: Ferroceno. (Maximo 10H1 y NINGUN C13)
55 hbarra=1;
59 % Condicion inicial del SISTEMA

```

---

```

60 ElijoRo0=1;
61 % Si ElijoRo0 = 1: Ro0 Todos los espines en Z
62 % Si ElijoRo0 = 2: Ro0 tiene sólo Iz1. Ojo, que si hay C13 ese es el
63 % polarizado, ya que es el primer espin.
64 % Si ElijoRo0 = 3: Ro0 Todos los espines en Y, Ro0=suma[IyN(:,j)]
65 % Si ElijoRo0 = 4: Ro0=IzN(:,NC13+1). Un Proton polarizado en Z.
66 % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % %
67 'Cantidad de loops de 8 pulsos:'
68 L1=round(3)
69 VarName = strvcat(VarName,'Cantidad de loops de 8 pulsos: L1');
70 VarVal = [VarVal L1];
71 % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % %
72 % Eijo la manera de calcular el Hamiltoniano DQ o Dipolar
73 Opto=4
74 % VarName = strvcat(VarName,'Elijo el Hamiltoniano:Opto');
75 % VarVal = [VarVal Opto];
76 % Hdq=-(1/2)suma(DjkH++ + H-)= suma(DjkHyy-Hxx)
77 % Si Opto = 1 : Defino Imas e Imenos y calculo [(I+I+ )+ (I-I-)]/(-2). esto
78 % requiere mas memoria y no sirve si tengo 10 espines.
79 % Si Opto = 2 : Defino IyIy - IxIx. esto usa menos Ram y aguanta 10 espines
80 % Hdip = suma(Djk2Hzz-Hyy-Hxx)
81 % Si Opto = 3 : Defino Hdip = suma(Djk2Hzz-Hyy-Hxx)
82 % HdipXX = suma(Djk2Hxx-Hyy-Hzz)
83 % Si Opto = 4 : Defino Hdip = suma(Djk2Hxx-Hyy-Hzz)
84 % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % %
88 % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % %
90 % w1=2*pi*74*103;
91 % w1=58*103;
92 w1=2*pi*100*103; %ConestoencuentroPi/2 = 2,5micros.
93 'Defino w1 tal que duración del pulso Pi/2 = 2.5 micros'
94 VarName = strvcat(VarName,'Potencia de RF : 2Pi*[KHz]= w1');
95 VarVal = [VarVal w1];
96 % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % %
97 % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % %
98 % tpx=tiempo total de duracion del pulso pi/2 en x:(esto lo calculé
99 % simulando con NutaArranco4.m)fi Joelvalor dew 1ymirolanutacion.
100 % La magnetizacion es cero (figura 1) cuando el tiempo es:
101 tpx=2.5*10( - 6);
102 % Paso del tiempo del pulso x pi/2:
103 % ptpx=0.25*10( - 6);
104 ptpx=2.5*10( - 6);
105 Nppx=tpx/ptpx;
106 if (Nppx-round(Nppx) =0)
107 ' Numero de pasos no entero, recalculé el tamaño de paso, linea 52';
108 pause
109 end
110 % Tiempos para la evolución Hzz:
111 % ptzz= paso de evolución en tiempos de zz
112 % ptzz=0.25*10( - 6);
113 ptzz=0.25*10( - 6);

```

```

114 % Delta y DeltaPrima son las duraciones de los intervalos entre los pulsos
115 % de la secuencia de  $\delta p$  que genera el HDQ
116 'D3 = Delay para definir la separación de pulsos en secuencia'
117  $D3=5.0*10^{(-6)}$ 
118  $\Delta= D3-tpx$ ;
119  $\Delta Prima= 2*D3-tpx$ ;
120  $\Delta 2=\Delta/2$ ;
121 % ND=Numero de pasos e tamaño ptzz para evolucionar tiempo Delta
122  $ND=\Delta/ptzz$ ;
123 % ND2=Numero de pasos e tamaño ptzz para evolucionar tiempo Delta2
124  $ND2=\Delta 2/ptzz$ ;
125 % NDP=Numero de pasos e tamaño ptzz para evolucionar tiempo DeltaPrima
126  $NDP=\Delta Prima/ptzz$ ;
133 % tiempo de pasos evolución DQ!!!!Esto se usa en Udq
134  $tDQ=12*D3$ ;
135  $VarName = strvcat(VarName,'Tiempo del Ciclo: Tau [s]')$ ;
136  $VarVal = [VarVal tDQ]$ ;
137  $ptdq = 5.0*10^{(-6)}$ ; %PasodeevoluciónDQ
138  $VarName = strvcat(VarName,'Hecho en pasos de: [s]')$ ;
139  $VarVal = [VarVal ptdq]$ ;
140  $Ntdq=tDQ/ptdq$  % Nro de pasos para lograr el tiempo de Evolución DQ cada ciclo.
141 if (Ntdq-round(Ntdq) =0)
142 ' Numero de pasos no entero, recalculé el tamaño de paso, linea 130';
143 pause
144 end
148 if Muestra==1
149 'Ferroceno con C13'
150  $VarName = strvcat(VarName,'Ferroceno con C13: Muestra')$ ;
151  $VarVal = [VarVal Muestra]$ ;
152 %%% FERROCENO %%% Ferroceno:
153 % eL PRIMER ESPIN ES EL cARBONO
154 % Conexion Carbono - Hidrógeno
155  $d(1,NC13+1)=5.83*10^3$ ;
156  $d(1,NC13+2)=0.7*10^3$ ;
157  $d(1,NC13+5)=0.7*10^3$ ;
158  $d(1,NC13+3)=0.21*10^3$ ;
159  $d(1,NC13+4)=0.21*10^3$ ;
160 % Conexion entre Hidrógenos. Pero si opto por no poner el C13:
161 % si NC13=0 piso conexion carbono hidrogeno.
163  $d(NC13+1,NC13+2)=1.58*10^3$ ;
164  $d(NC13+1,NC13+3)=0.37*10^3$ ;
165  $d(NC13+1,NC13+4)=d(NC13+1,NC13+3)$ ;
166  $d(NC13+1,NC13+5)=1.58*10^3$ ;
167  $d(NC13+2,NC13+3)=1.58*10^3$ ;
168  $d(NC13+2,NC13+4)=0.37*10^3$ ;
169  $d(NC13+2,NC13+5)=0.37*10^3$ ;
170  $d(NC13+3,NC13+4)=1.58*10^3$ ;
171  $d(NC13+3,NC13+5)=0.37*10^3$ ;
172  $d(NC13+4,NC13+5)=1.58*10^3$ ;

```

---

```

173 d=2*pi*d;
174 elseif Muestra==2
175 'Adamantano'
176 VarName = strvcats(VarName,'Adamantano: Muestra');
177 VarVal = [VarVal Muestra];
178 % % % % % % % % % % Adamantano % % % % % % % % % % % % % %
179 for ji=1:NH1-1
180 for jil=2:NH1
181 d(NC13+ji,NC13+jil)=5.7*103;
182 % d(NC13+ji,NC13+jil)=1.58*103;
183 end
184 end
185 d=2*pi*d;
186 elseif Muestra==3
187 'otra: 3 Espines, 2 iguales '
188 VarName = strvcats(VarName,'3 Espines, 2 iguales: Muestra');
189 VarVal = [VarVal Muestra];
190 % % % % % % % % % % otra % % % % % % % % % % % % % %
191 d(NC13+1,NC13+2)=1.58*103;
192 d(NC13+1,NC13+3)=0.37*103;
193 d(NC13+2,NC13+3)=0.37*103;
194 d=2*pi*d;
195 elseif Muestra==4
196 'Cadena Lineal. Conexión primeros vecinos'
197 VarName = strvcats(VarName,'Cadena Lineal primeros vecinos: Muestra');
198 VarVal = [VarVal Muestra];
199 % % % % % Cadena Lineal 1ros vecinos % %
201 for ji=1:NH1-1
202 d(NC13+ji,NC13+ji+1)=1.58*103;
203 end
204 d=2*pi*d;
205 elseif Muestra==5
206 'Anillo: Cadena Lineal cerrada. Conexión primeros vecinos'
207 VarName = strvcats(VarName,'Anillo conexión primeros vecinos: Muestra');
208 VarVal = [VarVal Muestra];
209 % Esto es una versión de:
210 % % % % % % % % % % Cadena Lineal 1ros vecinos % % % % % % % %
213 for ji=1:NH1-1
214 d(NC13+ji,NC13+ji+1)=1.58*103;
215 end
216 d(NC13+1,NC13+NH1)=1.58*103;
217 d=2*pi*d;
218 elseif Muestra==6
219 '5CB: modelo 10 espines, 2 anillos y 2 en la cola'
220 VarName = strvcats(VarName,'5CB: 2 anillos y 2 en la cola: Muestra');
221 VarVal = [VarVal Muestra];
222 % Los 2 primeros son de la cola. espines 3 al 6 anillo al lado de la
223 % cola y 7 al 10: los 4 espines del otro anillo lejos de la cola.
224 % Acoples dipolares con Szz=0.54 y 27 grados Centígrados.

```

```
226 d=zeros(NC13+10,NC13+10);
227 UNO = NC13+1;
228 DOS = NC13+2;
229 TRES = NC13+3;
230 CUATRO = NC13+4;
231 CINCO = NC13+5;
232 SEIS = NC13+6;
233 SIETE = NC13+7;
234 OCHO = NC13+8;
235 NUEVE = NC13+9;
236 DIEZ = NC13+10;
238 d(UNO,DOS) = 5482.1;
239 d(UNO,TRES) = 42.0;
240 d(UNO,CUATRO) = -212.0;
241 d(UNO,CINCO) = -1121.0;
242 d(UNO,SEIS) = -383.0;
243 d(UNO,SIETE) = -170.7;
244 d(UNO,OCHO) = -76.9;
245 d(UNO,NUEVE) = -161.3;
246 d(UNO,DIEZ) = -74.6;
247 d(DOS,TRES) = -1121.0;
248 d(DOS,CUATRO) = -383.0;
249 d(DOS,CINCO) = 100.5;
250 d(DOS,SEIS) = -192.1;
251 d(DOS,SIETE) = -228.9;
252 d(DOS,OCHO) = -90.6;
253 d(DOS,NUEVE) = -125.2;
254 d(DOS,DIEZ) = -65.4;
255 d(TRES,CUATRO) = -4418.3;
256 d(TRES,CINCO) = 401.9;
257 d(TRES,SEIS) = 71.0;
258 d(TRES,SIETE) = -414.5;
259 d(TRES,OCHO) = -156.8;
260 d(TRES,NUEVE) = -120.5;
261 d(TRES,DIEZ) = -89.4;
262 d(CUATRO,CINCO) = 74.7;
263 d(CUATRO,SEIS) = 395.5;
264 d(CUATRO,SIETE) = -1741.0;
265 d(CUATRO,OCHO) = -407.7;
266 d(CUATRO,NUEVE) = 170.1;
267 d(CUATRO,DIEZ) = -120.2;
268 d(CINCO,SEIS) = -4477.9;
269 d(CINCO,SIETE) = -119.3;
270 d(CINCO,OCHO) = -89.5;
271 d(CINCO,NUEVE) = -406.6;
272 d(CINCO,DIEZ) = -156.3;
273 d(SEIS,SIETE) = 173.0;
274 d(SEIS,OCHO) = -119.3;
275 d(SEIS,NUEVE) = -1741.0;
```



```
276 d(SEIS,DIEZ) = -409.7;
277 d(SIETE,OCHO) = -4396.8;
278 d(SIETE,NUEVE) = 395.0;
279 d(SIETE,DIEZ) = 70.8;
280 d(OCHO,NUEVE) = 72.4;
281 d(OCHO,DIEZ) = 399.8;
282 d(NUEVE,DIEZ) = -4391.5;
292 d=2*pi*d;
293 elseif Muestra==7
294 'Ferroceno Sin C13'
295 VarName = strvcat(VarName,'Ferroceno Sin C13: Muestra');
296 VarVal = [VarVal Muestra];
297 % % % % % FERROCENO % % % % % % % % % % % Ferroceno:
299 d(NC13+1,NC13+2)=1.58*103;
300 d(NC13+1,NC13+3)=0.37*103;
301 d(NC13+1,NC13+4)=d(NC13+1,NC13+3);
302 d(NC13+1,NC13+5)=1.58*103;
303 d(NC13+2,NC13+3)=1.58*103;
304 d(NC13+2,NC13+4)=0.37*103;
305 d(NC13+2,NC13+5)=0.37*103;
306 d(NC13+3,NC13+4)=1.58*103;
307 d(NC13+3,NC13+5)=0.37*103;
308 d(NC13+4,NC13+5)=1.58*103;
309 d(NC13+6,NC13+7)=1.58*103;
310 d(NC13+6,NC13+8)=0.37*103;
311 d(NC13+6,NC13+9)=d(NC13+6,NC13+8);
312 d(NC13+6,NC13+10)=1.58*103;
313 d(NC13+7,NC13+8)=1.58*103;
314 d(NC13+7,NC13+9)=0.37*103;
315 d(NC13+7,NC13+10)=0.37*103;
316 d(NC13+8,NC13+9)=1.58*103;
317 d(NC13+8,NC13+10)=0.37*103;
318 d(NC13+9,NC13+10)=1.58*103;
319 d=2*pi*d;
322 end
325 NumCicl=8;
326 nnult=NumCicl/8+1;
327 col=['r','g','b','c','m','y','k','w'];
328 for nn=1:nnult
329 col=[col col];
330 end;
332 % Genero las matrices de Pauli 2x2
333 SigX=zeros(2,2);
334 SigX(1,2)=1;
335 SigX(2,1)=1;
336 SigY=zeros(2,2);
337 SigY(1,2)=-complex(0,1);
338 SigY(2,1)=complex(0,1);
```

```

339 SigZ=zeros(2,2);
340 SigZ(1,1)=1;
341 SigZ(2,2)=-1;
342 % Base de la Representación Z:
343 for j=1:N
344 IxN(:,j)=Kron(eye(2j - 1)), Kron(0,5 * SigX, eye(2N - j)));
345 IyN(:,j)=Kron(eye(2j - 1)), Kron(0,5 * SigY, eye(2N - j)));
346 IzN(:,j)=Kron(eye(2j - 1)), Kron(0,5 * SigZ, eye(2N - j)));
353 end;
354 % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % %
355 Ro0=0*IzN(:,1);
356 if ElijoRo0==1
357 'Condición inicial del sistema: Ro0=suma[IzN(:,j)] en Z'
358 VarName = strvcat(VarName,'Ro0=suma[IzN(:,j)] en Z');
359 VarVal = [VarVal ElijoRo0];
360 for ijl=1:N
361 Ro0=Ro0+IzN(:,ijl);
362 end
363 elseif ElijoRo0==2
364 'Condición inicial del sistema: Ro0=IzN(:,1)'
365 VarName = strvcat(VarName,'Ro0=IzN(:,1)');
366 VarVal = [VarVal ElijoRo0];
367 Ro0=IzN(:,1);
368 elseif ElijoRo0==3
369 'Condición inicial del sistema: Ro0=suma[IyN(:,j)] en Y'
370 VarName = strvcat(VarName,'Ro0=suma[IyN(:,j)] en Y');
371 VarVal = [VarVal ElijoRo0];
372 for ijl=1:N
372 Ro0=Ro0+IyN(:,ijl);
374 end
375 elseif ElijoRo0==4
376 'Condición inicial del sistema: Ro0=IzN(:,NC13+1)'
377 VarName = strvcat(VarName,'Ro0=IzN(:,NC13+1)');
378 VarVal = [VarVal ElijoRo0];
379 Ro0=IzN(:,NC13+1);
380 end
381 Rot=double(Ro0);
382 % % % % % % % % % % % % % % % % % %
402 % Armo la matriz con la información de que orden de coherencia le
403 % corresponde a cada salto fila-columna de la matriz densidad:
404 aux=linspace(2N - 1, 0, 2N);
405 for il=1:2N
406 MFila(il)=0;
407 MColu(il)=0;
408 aux2=bitget(aux(il),N:-1:1);

```

---

```
409 for il2=1:N
410 MFila(il)=MFila(il)+aux2(il2);
411 MColu(il)=MColu(il)+aux2(il2);
412 end
413 end
414 SaltoCoher=zeros(2N);
415 % Las diagonales son poblaciones de los autoestados.
416 for ilf=2:2N
417 for ilc=1:ilf-1
418 SaltoCoher(ilf,ilc)=MColu(ilc)-MFila(ilf);
419 SaltoCoher(ilc,ilf)=-MColu(ilc)+MFila(ilf);
420 end
421 end
422 %
423 estados=2N;
424 SpinAct=zeros(2N);
425 for fila=1:estados-1
426 auxf=bitcmp(fila,N);
427 auxf=auxf+1;
428 for colu=1:estados-1
429 auxc=bitcmp(colu,N);
430 auxc=auxc+1;
431 aux=0;
432 for ispin=1:N
433 aux=aux+abs(bitget(auxf,ispin)-bitget(auxc,ispin));
434 end
435 SpinAct(fila,colu)=aux;
436 end;
437 end;
438 fila=0;
439 auxf=bitcmp(fila,N);
440 auxf=auxf+1;
441 for colu=1:estados-1
442 auxc=bitcmp(colu,N);
443 auxc=auxc+1;
444 aux=0;
445 for ispin=1:N
446 aux=aux+abs(bitget(auxf,ispin)-bitget(auxc,ispin));
447 end
448 SpinAct(estados,colu)=aux;
449 end;
450 colu=0;
451 auxc=bitcmp(colu,N);
452 auxc=auxc+1;
453 for fila=1:estados-1
454 auxf=bitcmp(fila,N);
455 auxf=auxf+1;
```

```

456 aux=0;
457 for ispin=1:N
458 aux=aux+abs(bitget(auxf,ispin)-bitget(auxc,ispin));
459 end
460 SpinAct(fila,estados)=aux;
461 end;
462 clear fila;
463 clear colu;
464 clear estados;
465 clear auxf;
466 clear auxc;
468 %%%%%%%%%%%
469 % Agrego Definición de Hamiltoniano segun OPTO:
470 % DQ (doble quantum)
471 % Hdq=-(1/2)suma(DjkH++ + H-)= suma(DjkHyy-Hxx)
472 aux=double(0.);
474 if Opto==1
475 VarName = strvcat(VarName,'Hdq=-(1/2)suma(DjkH++ + H-)');
476 VarVal = [VarVal Opto];
477 ImasN(:,j)=IxN(:,j)+i*IyN(:,j);
478 ImenN(:,j)=IxN(:,j)-i*IyN(:,j);
479 for l=(NC13+1):(N-1)
480 for j=(l+1):N
481 aux=double(aux+d(l,j)*(ImasN(:,l)*ImasN(:,j)+ImenN(:,l)*...
482 ImenN(:,j)));
483 % IyN(:,l)*IyN(:,j)-IxN(:,l)*IxN(:,j));
484 % (ImasNY(:,l+1)*ImenNY(:,j+1)+ImenNY(:,l+1)*ImasNY(:,j+1)));
485 % pause
486 end
487 end
488 Hdq=-0.5*double(aux);
489 % Udq=double(expm(-i*Hdq*ptdq));
490 elseif Opto==2
491 VarName = strvcat(VarName,'Hdq = suma(DjkHyy-Hxx)');
492 VarVal = [VarVal Opto];
493 for l=(NC13+1):(N-1)
494 for j=(l+1):N
495 aux=double(aux+d(l,j)*(IyN(:,l)*IyN(:,j)-...
496 IxN(:,l)*IxN(:,j)));
497 end
498 end
499 Hdq=double(aux);
500 % Udq=double(expm(-i*Hdq*ptdq));
501 elseif Opto==3
502 VarName = strvcat(VarName,'Hdip = suma(Djk2Hzz-Hyy-Hxx)');
503 VarVal = [VarVal Opto];

```

---

```

504 for l=(NC13+1):(N-1)
505 for j=(l+1):N
506 aux=double(aux+d(l,j)*(2*IzN(:,l)*IzN(:,j)-...
507 IyN(:,l)*IyN(:,j)-IxN(:,l)*IxN(:,j)));
508 end
509 end
510 Hdq=double(aux); % Le dejo el nombre dq porque ya esta usado asi el
511 % nombre de la variable.
512 % Udq=double(expm(-i*Hdq*ptdq));
513 elseif Opto==4
514 VarName = strvcat(VarName,'HdipXX = suma(Djk2Hxx-Hyy-Hzz)');
515 VarVal = [VarVal Opto];
516 for l=(NC13+1):(N-1)
517 for j=(l+1):N
518 aux=double(aux+d(l,j)*(2*IxN(:,l)*IxN(:,j)-...
519 IyN(:,l)*IyN(:,j)-IzN(:,l)*IzN(:,j)));
520 end
521 end
522 Hdq=double(aux); % Le dejo el nombre dq porque ya esta usado asi el
525 end
526 Udq=double(expm(-i*Hdq*ptdq));
528 % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % % %
529 % DIMENSIONO E INICIALIZO VARIABLES
535 Nt8p=round(Ntdq*L1);
536 Nt8pm1=round(Nt8p+1);
537 MIY=zeros(N,Nt8pm1);
538 MIX=zeros(N,Nt8pm1);
539 MIZ=zeros(N,Nt8pm1);
540 for jij=1:N
541 MIY(jij,1)=trace(IyN(:,jij)*Ro0)/2N * 4;
542 MIX(jij,1)=trace(IxN(:,jij)*Ro0)/2N * 4;
543 MIZ(jij,1)=trace(IzN(:,jij)*Ro0)/2N * 4;
544 end
545 x=zeros(1,Nt8pm1); % eje de los tiempos.
546 x(1)=0.0;
547 traza=zeros(1,Nt8pm1);
548 poblac=zeros(1,Nt8pm1); % diagonales al cuadrado y sumados de Rot
549 sumaCero=zeros(1,Nt8pm1); % Orden0 real= suma de diagonal + saltos ceros.
550 sigmoidea=zeros(1,Nt8pm1); % Suma de todos los ordenes de coherencias.
551 NBU=2*N+1;
552 BU=zeros(2*N+1,Nt8pm1);
553 ConstrBU=zeros(N,Nt8pm1);
554 traza(1)=trace(Ro0);
555 aux= diag(Ro0);
556 poblac(1)=aux'*aux;
557 % t = sum(diag(A));
558 % d = eig(A)

```

```

559 for ilf=2:2N
560 for ilc=1:ilf-1
561 % SaltoCoher(ilf,ilc)=MColu(ilc)-MFila(ilf);
562 aux=N+1+SaltoCoher(ilf,ilc);
563 kkk=SaltoCoher(ilf,ilc);
564 Z=Ro0(ilf,ilc);
565 ZC= conj(Z);
566 BU(aux,1)=BU(aux,1)+Z*ZC;
567 if kkk == Norglo
568 kkkA=SpinAct(ilf,ilc);
569 ConstrBU(kkkA,1)=ConstrBU(kkkA,1)+Z*ZC;
570 end
571 % SaltoCoher(ilc,ilf)=-MColu(ilc)+MFila(ilf);
572 aux=N+1+SaltoCoher(ilc,ilf);
573 kkk=SaltoCoher(ilc,ilf);
574 Z=Ro0(ilc,ilf);
575 ZC= conj(Z);
576 BU(aux,1)=BU(aux,1)+Z*ZC;
577 if kkk == Norglo
578 kkkA=SpinAct(ilc,ilf);
579 ConstrBU(kkkA,1)=ConstrBU(kkkA,1)+Z*ZC;
580 end
581 end
582 end
583 sumaCero(1)=poblac(1)+BU(N+1,1);
584 sigmoidea(1)=poblac(1);
585 for ils=1:NBU
586 sigmoidea(1)=sigmoidea(1)+BU(ils,1);
587 end
588 BU(:,1)=BU(:,1)/sigmoidea(1);
589 sumaCero(1)=sumaCero(1)/sigmoidea(1);
590 jAcum=0;
591 % % % % SECUENCIA DE Evolución con H Promedio DQ o dipolar segun OPTO
592 for L1i=1:L1
593 L1i
594 jAcum = (L1i-1)*Ntdq;
595 jAcum = round(jAcum);
596 % Evolucion con DQ:
597 for j=jAcum+1:jAcum+Ntdq
598 Rot=Udq*Rot/Udq;
599 for jij=1:N
600 MIY(jij,j+1)=trace(IyN(:,jij)*Rot)/2N * 4;
601 MIX(jij,j+1)=trace(IxN(:,jij)*Rot)/2N * 4;
602 MIZ(jij,j+1)=trace(IzN(:,jij)*Rot)/2N * 4;
603 end
604 % x(j+1)=j*ptzz;
605 x(j+1)=x(j)+ptdq;

```

---

```

610 traza(j+1)=trace(Rot);
611 aux= diag(Rot);
612 poblac(j+1)=aux'*aux;
613 for ilf=2:2N
614 for ilc=1:ilf-1
615 % SaltoCoher(ilf,ilc)=MColu(ilc)-Mfila(ilf);
616 aux=N+1+SaltoCoher(ilf,ilc);
617 kkk=SaltoCoher(ilf,ilc);
618 Z=Rot(ilf,ilc);
619 ZC= conj(Z);
620 BU(aux,j+1)=BU(aux,j+1)+Z*ZC;
621 if kkk == Norglo
622 kkkA=SpinAct(ilf,ilc);
623 ConstrBU(kkkA,j+1)=ConstrBU(kkkA,j+1)+Z*ZC;
624 end
625 % SaltoCoher(ilc,ilf)=-MColu(ilc)+Mfila(ilf);
626 aux=N+1+SaltoCoher(ilc,ilf);
627 kkk=SaltoCoher(ilc,ilf);
628 Z=Rot(ilc,ilf);
629 ZC= conj(Z);
630 BU(aux,j+1)=BU(aux,j+1)+Z*ZC;
631 if kkk == Norglo
632 kkkA=SpinAct(ilc,ilf);
633 ConstrBU(kkkA,j+1)=ConstrBU(kkkA,j+1)+Z*ZC;
634 end
635 end
636 end
637 sumaCero(j+1)=poblac(j+1)+BU(N+1,j+1);
638 sigmoidea(j+1)=poblac(j+1);
639 for ils=1:NBU
640 sigmoidea(j+1)=sigmoidea(j+1)+BU(ils,j+1);
641 end
642 BU(:,j+1)=BU(:,j+1)/sigmoidea(j+1);
643 sumaCero(j+1)=sumaCero(j+1)/sigmoidea(j+1);
644 end;
645 jAcum = jAcum + Ntdq;
646 jAcum = round(jAcum);
648 % Fin Evolucion con DQ
651 end
653 % % % % Comienzo a sacar los resultados:
654 Tamfor=size(VarName);
655 for il=1:Tamfor(2)
656 formato=strcat(formato,' % c');
657 end
658 formato=strcat(formato,' % 13.5g\ n');
660 figure; % Figura 1:Parte real de la magnetizacion eje Y de los espines
661 plot(x(1:j+1),real(MIY(1,1:j+1)), 'ro-');
662 plot(x(1:j+1),imag(MIY(1,1:j+1)), 'r*-');
663 for li=2:N
664 oplot(x(1:j+1),real(MIY(li,1:j+1)), [col(li) 'o-']);

```

```

665 oplot(x(1:j+1),imag(MIY(li,1:j+1)),[col(li) '*-']);
666 end
667 drawnow;
668 dataFul=[x' real(MIY)' imag(MIY)'];
669 save(filenom(1,:), 'dataFul', '-ascii');
670 clear dataFul;
671 fid = fopen(filenom(1,:), 'a');
672 for li=1:Tamfor(1)
673 fprintf(fid,formato,VarName(li,:),VarVal(li));
674 end
675 fprintf(fid,'\ n corrido con programa: Dipolar2b.m');
676 fprintf(fid,'\ n archivo con [x" real(MIY)" imag(MIY)"]');
677 fclose(fid);
679 figure;% Fig2: Evolución de órdenes pares durante toda la secuencia
680 plot(x(1:j+1),sumaCero(1:j+1),'k-');% Orden 0 completo
681 oplot(x(1:j+1),BU(N+1,1:j+1),'ko');% orden cero No diagonal
682 dataFul=[x' sumaCero' BU(N+1,:)]';
683 for li=1:floor(N/2)
684 indi=N+1+2*li;
685 oplot(x(1:j+1),BU(indi,1:j+1),[col(li) 'o']);% orden 2n
686 dataFul=[dataFul BU(indi,:)]';
687 indi=N+1-2*li;
688 oplot(x(1:j+1),BU(indi,1:j+1),[col(li) '-']);% orden -2n
689 end
690 drawnow;
691 save(filenom(2,:), 'dataFul', '-ascii');
692 clear dataFul;
693 'Buscar Coherencias Pares en:'
694 filenom(2,:)
695 fid = fopen(filenom(2,:), 'a');
696 for li=1:Tamfor(1)
697 fprintf(fid,formato,VarName(li,:),VarVal(li));
698 end
699 fprintf(fid,'\ n corrido con programa: Dipolar2b.m');
700 fprintf(fid,'\ n archivo con [x" sumaCero" BU(pares,:)]');
701 fclose(fid);
703 figure;% fig3: Evolución de órdenes impares durante toda la secuencia
704 dataFul=[x' sumaCero'];
705 for li=1:round(N/2)
706 indi=N+2*li;
707 oplot(x(1:j+1),BU(indi,1:j+1),[col(li) 'o']);
708 dataFul=[dataFul BU(indi,:)]';
709 indi=N+2-2*li;
710 oplot(x(1:j+1),BU(indi,1:j+1),[col(li) '-']);
711 end
712 drawnow;
713 save(filenom(3,:), 'dataFul', '-ascii');
714 clear dataFul;
715 'Buscar Coherencias ImPares en: '

```



---

```

716  filenom(3,:);
717  fid = fopen(filenom(3,:), 'a');
718  for li=1:Tamfor(1)
719  fprintf(fid,formato,VarName(li,:),VarVal(li));
720  end
721  fprintf(fid,'\ n corrido con programa: Dipolar2b.m');
722  fprintf(fid,'\ n archivo con [x" sumaCero" BU(impares,)]');
723  fclose(fid);
725  figure; % Fig4: Traza, Diagonal y SumaTodoOrdenes=Sigmoidea
726  plot(x(1:j+1),traza(1:j+1),'ro');
727  oplot(x(1:j+1),poblac(1:j+1),'bo-');
728  oplot(x(1:j+1),sigmoidea(1:j+1),'k*-');
729  drawnow;
730  dataFul=[x' traza' poblac' sigmoidea'];
731  save(filenom(4,:), 'dataFul', '-ascii');
732  clear dataFul;
733  fid = fopen(filenom(4,:), 'a');
734  for li=1:Tamfor(1)
735  fprintf(fid,formato,VarName(li,:),VarVal(li));
736  end
737  fprintf(fid,'\ n corrido con programa: Dipolar2b.m');
738  fprintf(fid,'\ n archivo con [x" traza" poblac" sigmoidea"]');
739  fclose(fid);
747  figure; % % Fig.5 : MxI magnetización eje x (idem Fig1 pero en eje X)
748  plot(x(1:j+1),real(MIX(1,1:j+1)), 'ro-');
749  plot(x(1:j+1),imag(MIX(1,1:j+1)), 'r*-');
750  for li=2:N
751  oplot(x(1:j+1),real(MIX(li,1:j+1)), [col(li) 'o-']);
752  oplot(x(1:j+1),imag(MIX(li,1:j+1)), [col(li) '*-']);
753  end
754  drawnow;
755  dataFul=[x' real(MIX)' imag(MIX)'];
756  save(filenom(5,:), 'dataFul', '-ascii');
757  clear dataFul;
758  fid = fopen(filenom(5,:), 'a');
759  for li=1:Tamfor(1)
760  fprintf(fid,formato,VarName(li,:),VarVal(li));
761  end
762  fprintf(fid,'\ n corrido con programa: Dipolar2b.m');
763  fprintf(fid,'\ n archivo con [x" real(MIX)" imag(MIX)]');
764  fclose(fid);
766  % Posición de los datos al FINAL DE CADA BLOQUE L1
767  eje=linspace(1,jAcum+1,L1+1);

```

```

799 figure;% Fig.8 : MzI magnetización eje z (idem Fig1 pero en eje Z)
800 plot(x(1:j+1),real(MIZ(1,1:j+1)), 'ro-');
801 for li=2:N
802 oplot(x(1:j+1),real(MIZ(li,1:j+1)),[col(li) 'o-']);
803 end
804 drawnow;
805 dataFul=[x' real(MIZ)' imag(MIZ)'];
806 save(filenom(8,:), 'dataFul', '-ascii');
807 clear dataFul;
808 fid = fopen(filenom(8,:), 'a');
809 for li=1:Tamfor(1)
810 fprintf(fid,formato,VarName(li,:),VarVal(li));
811 end
812 fprintf(fid,'\ n corrido con programa: Dipolar2.m');
813 fprintf(fid,'\ n archivo con [x" real(MIZ)" imag(MIZ)"]');
814 fclose(fid);
816 figure;% fig9: Composición del orden elegido segun numero de espines
817 % correlacionados
818 plot(x(1:j+1),poblac(1:j+1), 'bo-');
819 % oplot(x(1:j+1),sigmoidea(1:j+1), 'k*-');
820 % drawnow;
822 dataFul=[x' poblac'];
823 for li=1:N
824 % indi=N+2*li;
825 oplot(x(1:j+1),ConstrBU(li,1:j+1),[col(li) 'o']);
826 dataFul=[dataFul ConstrBU(li,:)'];
827 % indi=N+2-2*li;
828 % oplot(x(1:j+1),BU(indi,1:j+1),[col(li) '-']);
829 end
830 drawnow;
831 save(filenom(9,:), 'dataFul', '-ascii');
832 clear dataFul;
833 'Buscar distribucion de la Coherencia en: '
834 filenom(9,:)
835 fid = fopen(filenom(9,:), 'a');
836 for li=1:Tamfor(1)
837 fprintf(fid,formato,VarName(li,:),VarVal(li));
838 end
839 fprintf(fid,'\ n corrido con programa: Dipolar2b.m');
840 fprintf(fid,'\ n archivo con [x" poblac" ConstrBU(q espines activos,:)"]');
841 fclose(fid);

```

---

## Apéndice C

# Código de simulación, modelo Markoviano

Se incluye el código de simulación basado en el modelo de los diferentes clusters que migran en clusters de tamaños vecinos según las reglas de selección del Hamiltoniano de coherencias dobles y con la decoherencia aplicada a los clusters en evolución. El mismo fue desarrollado en Fortran. En particular se presenta la versión para simular el sistema *5CB*.

Se tiene una matriz donde los distintos elementos representan el mapeo del espacio de Liouville en el plano de número de espines correlacionados y órdenes de coherencias permitidos. A cada paso se modifican las poblaciones de cada elemento de matriz cumpliendo las restricciones del Hamiltoniano de coherencias dobles. Una cierta fracción de las señales aportadas por clusters de un dado tamaño  $K$ , pasan a los clusters vecinos  $K \pm 1$ . Cada cluster de tamaño  $K$  tiene una distribución de coherencias dada por la gaussiana cuyo ancho se define en función de  $K$ . Se extrae de los diferentes elementos de matriz correspondientes a los diferentes órdenes  $n$ , la proporción correspondiente a esa distribución y se los ingresa en los clusters vecinos como aporte a los órdenes de coherencia correspondientes a las reglas de selección del Hamiltoniano,  $n \pm 2$ . La proporción que se extrae de cada elemento de matriz de orden  $n$  se calcula como la integral de la gaussiana en el entorno del orden correspondiente,  $[n - 1, n + 1]$ . Para hacer mas simple el funcionamiento del código de simulación y acelerar los resultados se aproxima la integral de la gaussiana con una función arcotangente.

Una vez realizadas todas las migraciones de clusters en sus vecinos se recalculan los órdenes de coherencias y los aportes a distintos grupos de clusters. Se imprimen los resultados a un archivo de salida y se comienza nuevamente la evolución del siguiente paso.

```

!! programa Gaussiano.
! Programa de evolucion de ordenes de Coherencias Con Hamiltoniano DQ
! basado en contar los espines correlacionados K y su contribucion a
! los distintos ordenes de Coherencia.
program gaus
implicit none
character (32) filename1, filename2
real(8) e, sigmo, t, dt, tg2, kk1, kk2, baba, ArInf, ArMed, ArMayor,auxPd
integer Npasos, Nloop, Nprint, k, kl, N, i, j, Resto, cantI, cantP, vueltas
integer klo,entero, iv, jj, iii,iiiFin
real(8),dimension(:,:),allocatable:: Cs, auxS, frac ,fracAi, fracAd
real(8),dimension(:),allocatable:: Orden, Pci, Pcd, Cluster, Ai, Ad, Pd
filename1='gausiano_ 1.dat'
filename2='gausiano_ 2.dat'
e=dexp(1.0d0)
dt=1.0d0
tg2=tan(0.5d0)
Npasos=3200
Nprint=20
Nloop=Npasos/Nprint
entero=INT(Npasos/4.)
Resto = Npasos - 4*entero
if (Resto .NE. 0) then
write(*,*) 'ERROR valorse de Npasos o Nprint incorrectos '
stop
end if
allocate (Cs(0:entero-1,1:Npasos),frac(0:entero-1,1:Npasos),...
...auxS(0:entero-1,1:Npasos),Ai(1:Npasos+1),Ad(1:Npasos+1), Pd(1:Npasos+1))
allocate (Orden(0:entero-1), Pci(2:Npasos+1),Pcd(1:Npasos+1),...
...Cluster(1:Npasos+1),fracAi(0:entero-1,1:Npasos),fracAd(0:entero-1,1:Npasos))
!!! Para 5cb:
Pci=0
Pcd=0
do i=2,2
Pci(i)=0.99d0
Pcd(i-1)=0.99d0
end do
do i=3,4
Pci(i)=0.45d0
Pcd(i-1)=0.45d0
end do
do i=5,9
Pci(i)=0.003d0
Pcd(i-1)=0.003d0
end do
do i=10,19
Pci(i)=0.8d0
Pcd(i-1)=0.8d0
end do

```

```
auxPd=0.999
do i=1,Npasos+1
Pd(i)=auxPd**i
end do
Cs=0.d0
Cs(0,1)=1.d0
Ai=0.d0
Ad=0.d0
Cluster=0.d0
Cluster(1)=1.d0
auxS=0.d0
Orden=0.0d0
Orden(0)=1.0d0
sigmo=1.0d0
frac=0.d0
fracAi=0.d0
fracAd=0.d0
ArInf=1.0
ArMed=0.0
ArMayor=0.0
open(1,file=filename1)
open(2,file=filename2)
t=0.0d0
write(1,*)t,sigmo,Cs(0,1),Orden(0),Orden(1),Orden(2),Orden(3),Orden(4),...
...Orden(5),Orden(6),Orden(7),Orden(8),Orden(9),Orden(10),Orden(11)
write(2,*)ArInf,ArMed,ArMayor
close(1)
close(2)
N=2
entero=INT(N/4.)
resto = N - 4*entero
frac(0,1)=1.0d0
frac(0,2)=0.5d0
frac(0,4)=0.5d0
Ai(1)=Pci(2)*Cluster(1)
fracAi(0,1) = frac(0,1)*Ai(1)
fracAi(0,2) = frac(0,2)*Ai(2)
auxS(0,1)=Cs(0,1) - fracAi(0,1)
auxS(0,2)=Cs(0,2) + 0.5*fracAi(0,1)*Pd(1)
Cluster=0.d0
do i=1,2
Cs(0,i)=auxS(0,i)
end do
Cluster(1)=Cluster(1)+auxS(0,1)
Cluster(2)=Cluster(2)+2*auxS(0,2)
auxS=0.d0
Ai=0.d0
```

```

N=3
entero=INT(N/4.)
resto = N - 4*entero
Ai(1)=Pci(2)*Cluster(1)
Ai(2)=Pci(3)*Cluster(2)
Ad(2)=Pcd(1)*Cluster(2)
frac(0,3)=1.0d0
baba=frac(0,1)*Ai(1)
if (Cs(0,1) .LT. baba) then
fracAi(0,1)=Cs(0,1)
else
fracAi(0,1)=frac(0,1)*Ai(1)
end if
baba=frac(0,2)*(Ai(2)+Ad(2))
if (Cs(0,2) .LT. baba) then
fracAi(0,2)=Ai(2)*Cs(0,2)/(Ai(2)+Ad(2))
fracAd(0,2)=Ad(2)*Cs(0,2)/(Ai(2)+Ad(2))
else
fracAi(0,2)=frac(0,2)*Ai(2)
fracAd(0,2)=frac(0,2)*Ad(2)
end if
auxS(0,1) = Cs(0,1) - fracAi(0,1) + fracAd(0,2)*Pd(2) + fracAd(0,2)*Pd(2)
auxS(0,2)=Cs(0,2) - fracAi(0,2) - fracAd(0,2) + 0.5*fracAi(0,1)*Pd(1)
auxS(0,3)=Cs(0,3) + fracAi(0,2)*Pd(2) + fracAi(0,2)*Pd(2)
Cluster=0.0
do i=1,3,2
Cs(0,i)=auxS(0,i)
Cluster(i)=Cluster(i)+auxS(0,i)
end do
Cs(0,2)=auxS(0,2)
Cluster(2)=Cluster(2)+2*auxS(0,2)
auxS=0.d0
Ai=0.d0
Ad=0.d0
N=4
entero=INT(N/4.)
resto = N - 4*entero
Ai(1)=Pci(2)*Cluster(1)
Ai(2)=Pci(3)*Cluster(2)
Ad(2)=Pcd(1)*Cluster(2)
Ai(3)=Pci(4)*Cluster(3)
Ad(3)=Pcd(2)*Cluster(3)
baba=frac(0,1)*Ai(1)
if (Cs(0,1) .LT. baba) then
fracAi(0,1)=Cs(0,1)
else
fracAi(0,1)=frac(0,1)*Ai(1)
end if

```

---

```

baba=frac(0,2)*(Ai(2)+Ad(2))
if (Cs(0,2) .LT. baba) then
fracAi(0,2)=Ai(2)*Cs(0,2)/(Ai(2)+Ad(2))
fracAd(0,2)=Ad(2)*Cs(0,2)/(Ai(2)+Ad(2))
else
fracAi(0,2)=frac(0,2)*Ai(2)
fracAd(0,2)=frac(0,2)*Ad(2)
end if
baba=frac(0,3)*(Ai(3)+Ad(3))
if (Cs(0,3) .LT. baba) then
fracAi(0,3)=Ai(3)*Cs(0,3)/(Ai(3)+Ad(3))
fracAd(0,3)=Ad(3)*Cs(0,3)/(Ai(3)+Ad(3))
else
fracAi(0,3)=frac(0,3)*Ai(3)
fracAd(0,3)=frac(0,3)*Ad(3)
end if
auxS(0,1)=Cs(0,1)-fracAi(0,1) + fracAd(0,2)*Pd(2) + fracAd(0,2)*Pd(2)
auxS(0,2)=Cs(0,2) - fracAi(0,2)- fracAd(0,2) + 0.5*fracAi(0,1)*Pd(1)+0.5*fracAd(0,3)*Pd(3)
auxS(0,3)=Cs(0,3) - fracAi(0,3)-fracAd(0,3) + fracAi(0,2)*Pd(2) +fracAi(0,2)*Pd(2)
auxS(0,4)=Cs(0,4) + 0.5*fracAi(0,3)*Pd(3)
Cluster=0.0
Cs=auxS
do i=1,3,2
Cluster(i)=Cluster(i)+auxS(0,i)
end do
do i=2,4,2
Cluster(i)=Cluster(i) + 2*auxS(0,i)
end do
auxS=0.d0
Ai=0.d0
Ad=0.d0
do k=1,Nloop
if (k == 1) then
klo=5
else
klo=1
endif
do kl=klo,Nprint
N=(k-1)*Nprint+kl
entero= INT(N/4.)
vueltas=entero-1
Resto = N - 4*entero
if (Resto == 1 .or. Resto ==3) then
do jj=0,vueltas
kk1=(4*jj+2)*tg2/N
kk2=(4*jj-2)*tg2/N
frac(jj,N) = atan(kk1)-atan(kk2)
end do
kk2=(4*entero-2)*tg2/N

```

```

frac(entero,N)= 0.5 - atan(kk2)
elseif (Resto == 2) then
do jj=0,vueltas
kk1=(4*jj+4)*tg2/N
kk2=(4*jj)*tg2/N
frac(jj,N) = atan(kk1)-atan(kk2)
kk1=(4*jj+4)*tg2/(N+2)
kk2=(4*jj)*tg2/(N+2)
frac(jj,N+2) = atan(kk1)-atan(kk2)
end do
kk2=(4*entero)*tg2/N
frac(entero,N)= 0.5 - atan(kk2)
kk2=(4*entero)*tg2/(N+2)
frac(entero,N+2)= 0.5 - atan(kk2)
endif
Ai(1)=Pci(2)*Cluster(1)
do jj=2,N
Ai(jj)=Pci(jj+1)*Cluster(jj)
Ad(jj)=Pcd(jj-1)*Cluster(jj)
end do
baba=frac(0,1)*Ai(1)
if (Cs(0,1) .LT. baba) then
fracAi(0,1)=Cs(0,1)
else
fracAi(0,1)=frac(0,1)*Ai(1)
end if
do i=2,N
do iii=0,entero
baba=frac(iii,i)*(Ai(i)+Ad(i))
if (Cs(iii,i) .LT. baba) then
fracAi(iii,i)=Ai(i)*Cs(iii,i)/(Ai(i)+Ad(i))
fracAd(iii,i)=Ad(i)*Cs(iii,i)/(Ai(i)+Ad(i))
else
fracAi(iii,i)=frac(iii,i)*Ai(i)
fracAd(iii,i)=frac(iii,i)*Ad(i)
end if
end do
end do
end do

```



---

```

auxS(0,1)=Cs(0,1)-fracAi(0,1) + fracAd(0,2)*Pd(2) +fracAd(0,2)*Pd(2)
auxS(0,2)=Cs(0,2) - fracAi(0,2)-fracAd(0,2) + 0.5*fracAi(0,1)*Pd(1) + 0.5*fracAd(0,3)*Pd(3)
auxS(0,3)=Cs(0,3) - fracAi(0,3)- fracAd(0,3) + fracAi(0,2)*Pd(2) +fracAi(0,2)*Pd(2)+...
...fracAd(0,4)*Pd(4) +fracAd(0,4)*Pd(4)
auxS(0,4)=Cs(0,4) - fracAi(0,4)-fracAd(0,4) + 0.5*fracAi(0,3)*Pd(3) + ...
...0.5*fracAd(0,5)*Pd(5) +fracAd(1,5)*Pd(5)
do iv=1,vueltas,1
i=iv*4+1
cantI=iv
auxS(0,i)=Cs(0,i) - fracAi(0,i)-fracAd(0,i) + fracAi(0,i-1)*Pd(i-1) + ...
...0.5*(fracAd(0,i+1)+fracAd(0,i+1))*Pd(i+1)
do j=1,cantI-1,1
auxS(j,i)=Cs(j,i) - fracAi(j,i)-fracAd(j,i) + 0.5*(fracAi(j-1,i-1)+fracAi(j,i-1))*Pd(i-1) +...
... 0.5*(fracAd(j-1,i+1)+fracAd(j,i+1))*Pd(i+1)
end do
auxS(cantI,i)=Cs(cantI,i) - fracAi(cantI,i)-fracAd(cantI,i) + ...,
...0.5*fracAi(cantI-1,i-1)*Pd(i-1)...
... + fracAd(cantI-1,i+1)*0.5*Pd(i+1) + fracAd(cantI,i+1)*Pd(i+1)
i=iv*4+2
cantP = iv
auxS(0,i)=Cs(0,i) - fracAi(0,i)-fracAd(0,i) + 0.5*(fracAi(0,i-1)+fracAi(1,i-1))*Pd(i-1) +...
... 0.5*(fracAd(0,i+1)+fracAd(1,i+1))*Pd(i+1)
do j=1,cantP-1,1
auxS(j,i)=Cs(j,i)- fracAi(j,i)-fracAd(j,i)+0.5*(fracAi(j,i-1)+fracAi(j+1,i-1))*Pd(i-1) +...
... 0.5*(fracAd(j,i+1)+fracAd(j+1,i+1))*Pd(i+1)
end do
auxS(cantP,i)=Cs(cantP,i)-fracAi(cantP,i)-fracAd(cantP,i)+ 0.5*fracAi(cantP,i-1)*Pd(i-1) +...
... 0.5*fracAd(cantP,i+1)*Pd(i+1)
i=iv*4+3
auxS(0,i)=Cs(0,i)- fracAi(0,i)-fracAd(0,i) + fracAi(0,i-1)*Pd(i-1) + fracAd(0,i+1)*Pd(i+1)
do j=1,cantI-1,1
auxS(j,i)=Cs(j,i)- fracAi(j,i)-fracAd(j,i) + 0.5*(fracAi(j-1,i-1)+fracAi(j,i-1))*Pd(i-1) +...
... 0.5*(fracAd(j-1,i+1)+fracAd(j,i+1))*Pd(i-1)
end do
auxS(cantI,i)=Cs(cantI,i)-fracAi(cantI,i)-fracAd(cantI,i) + 0.5*fracAi(cantI-1,i-1)*Pd(i-1) +...
... fracAi(cantI,i-1)*Pd(i-1) + 0.5*fracAd(cantI-1,i+1)*Pd(i+1) + ...
...fracAd(cantI,i+1)*Pd(i+1)
i=iv*4+4
auxS(0,i)=Cs(0,i) - fracAi(0,i)-fracAd(0,i) + 0.5*(fracAi(0,i-1)+fracAi(1,i-1))*Pd(i-1) +...
...0.5*(fracAd(0,i+1)+fracAd(1,i+1))*Pd(i+1)
do j=1,cantP-1,1
auxS(j,i)=Cs(j,i)- fracAi(j,i)-fracAd(j,i)+0.5*(fracAi(j,i-1)+fracAi(j+1,i-1))*Pd(i-1) +...
...0.5*(fracAd(j,i+1)+fracAd(j+1,i+1))*Pd(i+1)
end do
auxS(cantP,i)=Cs(cantP,i)-fracAi(cantP,i)-fracAd(cantP,i)+ 0.5*fracAi(cantP,i-1)*Pd(i-1) +...
...0.5*fracAd(cantP,i+1)*Pd(i+1) + fracAd(cantP+1,i+1)*Pd(i+1)
end do
if (Resto .GT. 0) then
iv=vueltas+1

```

```

if (Resto .EQ. 1) then
i=iv*4+1
cantI=iv
auxS(0,i)=Cs(0,i) - fracAi(0,i)-fracAd(0,i) + fracAi(0,i-1)*Pd(i-1)
do j=1,cantI-1,1
auxS(j,i)=Cs(j,i) - fracAi(j,i)-fracAd(j,i) + 0.5*(fracAi(j-1,i-1)+fracAi(j,i-1))*Pd(i-1)
end do
auxS(cantI,i)=Cs(cantI,i) - fracAi(cantI,i)-fracAd(cantI,i) + 0.5*fracAi(cantI-1,i-1)*Pd(i-1)
end if
if (Resto .EQ. 2) then i=iv*4+1
cantI=iv
auxS(0,i)=Cs(0,i) - fracAi(0,i)-fracAd(0,i) + fracAi(0,i-1)*Pd(i-1) + fracAd(0,i+1)*Pd(i+1)
do j=1,cantI-1,1
auxS(j,i)=Cs(j,i)-fracAi(j,i)-fracAd(j,i)+ 0.5*(fracAi(j-1,i-1)+fracAi(j,i-1))*Pd(i-1) +...
0.5*(fracAd(j-1,i+1)+fracAd(j,i+1))*Pd(i+1)
end do
auxS(cantI,i)=Cs(cantI,i) - fracAi(cantI,i)-fracAd(cantI,i) + 0.5*fracAi(cantI-1,i-1)*Pd(i-1) +...
0.5*fracAd(j-1,i+1)*Pd(i+1) + fracAd(j,i+1)*Pd(i+1)
i=iv*4+2
cantP=iv
auxS(0,i)=Cs(0,i) - fracAi(0,i)-fracAd(0,i) + 0.5*(fracAi(0,i-1)+fracAi(1,i-1))*Pd(i-1)
do j=1,cantP-1,1
auxS(j,i)=Cs(j,i)- fracAi(j,i)-fracAd(j,i)+0.5*(fracAi(j,i-1)+fracAi(j+1,i-1))*Pd(i-1)
end do
auxS(cantP,i)=Cs(cantP,i)-fracAi(cantP,i)-fracAd(cantP,i)+ 0.5*fracAi(cantP,i-1)*Pd(i-1)
endif
if (Resto .EQ. 3) then
i=iv*4+1
cantI=iv
auxS(0,i)=Cs(0,i) - fracAi(0,i)-fracAd(0,i) + fracAi(0,i-1)*Pd(i-1) + fracAd(0,i+1)*Pd(i+1)
do j=1,cantI-1,1
auxS(j,i)=Cs(j,i)-fracAi(j,i)-fracAd(j,i)+ 0.5*(fracAi(j-1,i-1)+fracAi(j,i-1))*Pd(i-1) +...
0.5*(fracAd(j-1,i+1)+fracAd(j,i+1))*Pd(i+1)
end do
auxS(cantI,i)=Cs(cantI,i) - fracAi(cantI,i)-fracAd(cantI,i) + 0.5*fracAi(cantI-1,i-1)*Pd(i-1) +...
0.5*fracAd(j-1,i+1)*Pd(i+1) + fracAd(j,i+1)*Pd(i+1)
i=iv*4+2
cantP=iv
auxS(0,i)=Cs(0,i) - fracAi(0,i)-fracAd(0,i) + 0.5*(fracAi(0,i-1)+fracAi(1,i-1))*Pd(i-1) +...
0.5*(fracAd(0,i+1)+fracAd(1,i+1))*Pd(i+1)
do j=1,cantP-1,1
auxS(j,i)=Cs(j,i)- fracAi(j,i)-fracAd(j,i)+0.5*(fracAi(j,i-1)+fracAi(j+1,i-1))*Pd(i-1) +...
0.5*(fracAd(j,i+1)+fracAd(j+1,i+1))*Pd(i+1)
end do
auxS(cantP,i)=Cs(cantP,i)-fracAi(cantP,i)-fracAd(cantP,i)+ 0.5*fracAi(cantP,i-1)*Pd(i-1) +...
0.5*fracAd(cantP,i+1)*Pd(i+1)

```

---

```

i=iv*4+3
auxS(0,i)=Cs(0,i)- fracAi(0,i)-fracAd(0,i) + fracAi(0,i-1)*Pd(i-1)
do j=1,cantI-1,1
auxS(j,i)=Cs(j,i)- fracAi(j,i)-fracAd(j,i)+0.5*(fracAi(j-1,i-1)+fracAi(j,i-1))*Pd(i-1)
end do
auxS(cantI,i)=Cs(cantI,i)-fracAi(cantI,i)-fracAd(cantI,i)+ 0.5*fracAi(cantI-1,i-1)*Pd(i-1) +...
                fracAi(cantI,i-1)*Pd(i+1)
endif
endif
Cluster=0.0
Cs=auxS
do i=1,N,2
Cluster(i)=Cluster(i)+Cs(0,i)
end do
do i=2,N,2
Cluster(i)=Cluster(i)+2*Cs(0,i)
end do
do i=1,N-1
iiiFin= INT(i/4.)
do iii=1,iiiFin
Cluster(i)=Cluster(i)+2*Cs(iii,i)
end do
end do
iiiFin= INT(N/4.)
do iii=1,iiiFin-1
Cluster(N)=Cluster(N)+2*Cs(iii,N)
end do
auxS=0.d0
Ai=0.d0
Ad=0.d0
end do
t=N*dt
Orden=0.0d0
do jj=0,entero-1,1
do kl=1,N-1,2
Orden(2*jj)=Orden(2*jj)+Cs(jj,kl)
end do
end do
do jj=0,entero-1,1
do kl=2,N,2
Orden(2*jj+1)=Orden(2*jj+1)+Cs(jj,kl)
end do
end do
sigmo=0.0
do i=1,N
sigmo=sigmo+Cluster(i)
end do

```

```
!!!Calculo de areas de rangos de clusters
ArInf=0.0
do i=1,4
ArInf=ArInf+Cluster(i)
end do
ArMed=0.0
do i=5,8
ArMed=ArMed+Cluster(i)
end do
ArMayor=0.0
do i=9,N
ArMayor=ArMayor+Cluster(i)
end do
write(*,*) N
open(1,access='append',file=filename1)
write(1,*)t,sigmo,Cs(0,1),Orden(0),Orden(1),Orden(2),Orden(3),Orden(4),Orden(5),Orden(6),...
        Orden(7),Orden(8),Orden(9),Orden(10),Orden(11)
close(1)
open(2,access='append',file=filename2)
write(2,*)ArInf,ArMed,ArMayor
close(2)
end do
end program gaus
```

---

# Apéndice D

## Secuencia de 8 Pulsos

Programa implementado en el Bruker Avance II para la medición bajo la acción del  $\mathcal{H}_{DQ}$  creado con la secuencia de 8 pulsos.

```

;cs.mq.Dipolar.adam.64
# include Avance.incl
define delay mq1
define delay mq2
;define delay dte2
"mq1=(d3-p1)/2"
"mq2=d3+d3-p1"
1 ze
2 d1
3 mq1
p1 ph1
mq2
p1 ph1
mq1
mq1
p1 ph2
mq2
p1 ph2
mq1
mq1
p1 ph2
mq2
p1 ph2
mq1
mq1
p1 ph1
mq2
p1 ph1
mq1
lo to 3 times l1
4 mq1
p1 ph3
mq2
p1 ph3
mq1
mq1
p1 ph4
mq2
p1 ph4
mq1
mq1
p1 ph4
mq2
p1 ph4

```

---

```
mq1
mq1
p1 ph3
mq2
p1 ph3
mq1
lo to 4 times l1
d10
p1 ph11
go=2 ph31
d1 mc 0 to 2 F1QF(ip1 & ip2)
exit
ph1=(64) 0
ph2=(64) 32
ph3=(64) 16 48
ph4=(64) 48 16
ph11=0 2 1 3
ph31=0 2 1 3
;p1 : f1 channel - power level for pulse (default)
;p1 : f1 channel - 90 degree high power pulse
;d1 : relaxation delay; 1-5 * T1
;NS: 8*n
;td1: number of experiments
;FnMODE: QF
```





---

# Apéndice E

## Secuencia para medición bajo $\mathcal{H}_{xx}$

Programa implementado en el Bruker Avance II para la medición bajo la acción del  $\mathcal{H}_{xx}$ .

```

;cs_ mqc_ Cory_ 2niv.64_ piX
; Dinamica Hxx, Rotacion Iz, 32 coherencias, Pulso lectura
; Evolucion Hzz
; distintos niveles de potencia para el pi/2 y spin-lock
;d3 ; ojo en segundos
#include Avance.incl
define delay mq1
define delay delta
"d11=30m"
"mq1=(d3-p2)/2"
1 ze
2 d1
5u pl1:f1
p1 ph1
mq1
p2 ph3
mq1
p1 ph2
;d12
d5 pl2:f1
p3 ph4
p3 ph5
d13 pl1:f1
p1 ph6
go=2 ph31
d11 mc #0 to 2 F1QF(ip1 & ip2 & ip3)
exit
ph1= (64) 16
ph2= (64) 48
ph3= (64) 0
ph4= (64) 0
ph5= (64) 32
ph6= 1 3
ph31=1 3
;pl1 : f1 channel - power level for pulse (default)
;p1 : f1 channel - 90 degree high power pulse
;d1 : relaxation delay; 1-5 * T1
;nd0: 1
;NS: 8 * n
;td1: number of experiments
;FnMODE: QF

```

---

# Bibliografía

- [Amoreux *et al.*, 1980] J. P. Amoreux, M. Bee, and J. C. Damien. Structure of adamantane,  $c_{10}h_{10}$ , in the disordered phase. *Acta Cryst.*, B36:2633–2636, 1980.
- [Baum and Pines, 1986] J. Baum and A. Pines. Nmr studies of clustering in solids. *Journal of the American Chemical Society*, 108(24):7447, 1986.
- [Baum *et al.*, 1985] J. Baum, M. Munowitz, A. N. Garroway, and A. Pines. Multiple-quantum dynamics in solid state nmr. *Journal of Chemical Physics*, 83(5):2015, 1985.
- [Boltzmann, 1896] L. Boltzmann. Traducido y reimpresso en s. g. brush, kinetic theory 2, pergamon, elmsford (1966). *Ann. Phys.(Leipzig)*, 57:773, 1896.
- [Casati *et al.*, 1987] G. Casati, B. V. Chirikov, D. L. Shepelyansky, and I. Guarneri. Relevance of classical chaos in quantum mechanics: the hydrogen atom in a monochromatic field. *Phys. Rep.*, 154:87, 1987.
- [Cho and Yesinowski, 1993] G. Cho and J. P. Yesinowski. Multiple-quantum nmr dynamics in the quasi-one-dimensional distribution of protons in hydroxyapatite. *Chem. Phys. Lett.*, 205:1, 1993.
- [Cho *et al.*, 2005] H. Cho, T. D. Ladd, J. Baugh, D. G. Cory, and C. Ramanathan. Multispin dynamics of the solid-state nmr free induction decay. *Phys. Rev. B*, 72:054427, 2005.
- [Cho *et al.*, 2006] H. Cho, P. Cappellaro, , D. G. Cory, and C. Ramanathan. Decay of highly correlated spin states in a dipolar-coupled solid: Nmr study of  $caf_2$ . *Phys. Rev. B*, 74 : 224434, 2006.
- [Ciampi *et al.*, 1997] E. Ciampi, G. de Luca, and J. W. Emsley. Measurement of interproton, nuclear spin dipolar couplings in liquid crystalline samples by combining variable angle sample spinning, isotope dilution, and deuterium decoupling. *Journal of Magnetic Resonance*, 129:207–211, 1997.
- [Cory *et al.*, 1997] D. G. Cory, A. F. Fahmy, and T. F. Havel. Ensemble quantum computing by nmr spectroscopy. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 94:1634, 1997.
- [Cucchietti *et al.*, 2002] F. M. Cucchietti, H. M. Pastawski, and D. A. Wisniacki. Decoherence as decay of the loschmidt echo in a lorentz gas. *Phys. Rev. E*, 65:045206, 2002.
- [DiVincenzo, 1995] D. P. DiVincenzo. Quantum computation. *Science*, 270:255, 1995.

- [Dong, 1997] R. Y. Dong. *Nuclear Magnetic Resonance of Liquid Crystals*. Springer, New York, 1997.
- [Doronin *et al.*, 2000] S. I. Doronin, I. I. Maksimov, and E. B. Fel'dman. Multiple quantum dynamics in one dimensional systems in solids. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 91:597, 2000.
- [Duer, 2002] M. J. Duer. *Solid-State NMR spectroscopy, principles and applications*. Blackwell Science Ltd., 2002.
- [Ernst *et al.*, 1988] R. R. Ernst, G. Bodenhausen, and A. Wokaun. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*. Oxford Science Publications, 1988.
- [Gershenfeld and Chuang, 1997] N. A. Gershenfeld and I. L. Chuang. Bulk spin-resonance quantum computation. *Science*, 275:350, 1997.
- [Haake, 1992] F. Haake. *Quantum Signature of Chaos*. Springer Verlag, 1992.
- [Haeberlen and Waugh, 1968] U. Haeberlen and J. S. Waugh. Coherent averaging effects in magnetic resonance. *Phys. Rev.*, 175:453, 1968.
- [Haeberlen, 1976] Ulrich Haeberlen. *High resolution NMR in Solids: Selective Averaging - Supplement 1 for Advances in Magnetic Resonance*. Academic Press, 1976.
- [Hahn, 1950] E. L. Hahn. Spin echoes. *Phys. Rev.*, 80(4):580, 1950.
- [Halliwell *et al.*, 1994] J. J. Halliwell, J. PérezMercader, and W. H. Zurek. *Physical Origins of Time Asymetry*. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1994.
- [Izrailev, 1990] F. M. Izrailev. Simple models of quantum chaos: Spectrum and eigenfunctions. *Phys. Rep.*, 196:299, 1990.
- [Jalabert and Pastawski, 2001] R. A. Jalabert and H. M. Pastawski. Environment-independent decoherence rate in classically chaotic systems. *Phys. Rev. Lett.*, 86:2490, 2001.
- [Joos and Zeh, 1985] E. Joos and H. D. Zeh. : The emergence of classical properties through interaction with the environment. *Z. Phys. B*, 59:223, 1985.
- [Krojanski and Suter, 2004] H. G. Krojanski and D. Suter. Scaling of decoherence in wide quantum registers. *Phys. Rev. Lett.*, 93:090501, 2004.
- [Krojanski and Suter, 2006] H. G. Krojanski and D. Suter. Reduced decoherence in large quantum registers. *Phys. Rev. Lett.*, 97:150503, 2006.
- [Lebowitz, 1993] J. L. Lebowitz. Boltzmann's entropy and time's arrow. *Physics Today*, 46(9):32, 1993.
- [Lebowitz, 1994] J. L. Lebowitz. Respuesta de lebowitz a lectores del trabajo: Boltzmann's entropy and time's arrow. *Physics Today*, 47(11):113–116, 1994.

- [Levstein *et al.*, 1998] P. R. Levstein, G. Usaj, and H. M. Pastawski. Attenuation of polarization echoes in nuclear magnetic resonance: A study of the emergence of dynamical irreversibility in many-body quantum systems. *J. Chem. Phys.*, 108(7):2718, 1998.
- [Loschmidt, 1876] J. Loschmidt. Über den zustand des wärmeleichgewichtes eines systems von körporen mit rücksicht auf die schwerkraft, 1. teil. *Sitzungsber. Kais. Akad. Wiss. Wien. Math. Naturwiss. Klasse*, 73:128, 1876.
- [Mansfield *et al.*, 1973] P. Mansfield, M. J. Orchard, D. C. Stalker, and K. H. B. Richards. Symmetrized multipulse nuclear-magnetic-resonance experiments in solids: Measurement of the chemical-shift shielding tensor in some compounds. *Phys. Rev. B*, 7:90, 1973.
- [Mansfield, 1970] P. Mansfield. High resolution nmr in solids. *Phys. Lett. A*, 32:485, 1970.
- [Mehring, 1983] M. Mehring. *High Resolution NMR in Solids*. Springer, Berlin, 2nd ed edition, 1983.
- [Munowitz *et al.*, 1987] M. Munowitz, A. Pines, and M. Mehring. Multiple-quantum dynamics in nmr: A direct walk through liouville space. *Journal of Chemical Physics*, 86(6):3172, 1987.
- [Munowitz, 1988] M. Munowitz. *Coherence and NMR*. Wiley-Interscience Publications, 1988.
- [Pastawski *et al.*, 1995] H. M. Pastawski, P. R. Levstein, and G. Usaj. Quantum dynamical echoes in the spin diffusion in mesoscopic systems. *Phys. Rev. Lett.*, 75(23):4310, 1995.
- [Pastawski *et al.*, 1996] H. M. Pastawski, G. Usaj, and P. R. Levstein. Quantum interference phenomena in the local polarization dynamics of mesoscopic systems: an nmr observation. *Chem. Phys. Lett.*, 261:329, 1996.
- [Pastawski *et al.*, 2000] H. M. Pastawski, P. R. Levstein, G. Usaj, J. Raya, and J. Hirschinger. A nuclear magnetic resonance answer to the boltzmann-loschmidt controversy? *Physica A*, 283:166, 2000.
- [Pattanyak and Brumer, 1997] A. K. Pattanyak and P. Brumer. Exponentially rapid decoherence of quantum chaotic systems. *Phys. Rev. Lett.*, 79:4131, 1997.
- [Pines *et al.*, 1972] A. Pines, W. K. Rhim, and J. S. Waugh. Homogeneous and inhomogeneous nuclear spin echoes in solids. *J. Magn. Reson.*, 6:457, 1972.
- [Rhim and Kessemeier, 1971] W. K. Rhim and H. Kessemeier. Transverse-magnetization recovery in the rotating frame. *Phys. Rev. B*, 3:3655, 1971.
- [Rhim *et al.*, 1970] W. K. Rhim, A. Pines, and J. S. Waugh. Violation of the spin-temperature hypothesis. *Phys. Rev. Lett.*, 25:218, 1970.
- [Rhim *et al.*, 1971] W. K. Rhim, A. Pines, and J. S. Waugh. Time-reversal experiments in dipolar-coupled spin systems. *Phys. Rev. B*, 3:684, 1971.
- [Rhim *et al.*, 1973] W. K. Rhim, D. D. Elleman, and R. W. Vaughan. Analysis of multiple pulse nmr in solids. *J. Chem. Phys.*, 59:3740–3749, 1973.

- [Rufeil-Fiori *et al.*, 2009] E. Rufeil-Fiori, C. M. Sánchez, F. Y. Oliva, H. M. Pastawski, and P. R. Levstein. Effective one-body dynamics in multiple quantum nmr experiments. *Phys. Rev. A*, 79:032324, 2009.
- [Rufeil-Fiori, 2009] E. Rufeil-Fiori. *Dinámica coherente de excitaciones de carga y espín en sistemas unidimensionales*. Tesis Doctoral presentada en FaMAF-UNC, 2009.
- [Saalwächter, 2007] K. Saalwächter. Proton multiple-quantum nmr for the study of chain dynamics and structural constraints in polymeric soft materials. *Prog. NMR Spec.*, 51:1–35, 2007.
- [Sánchez and Levstein, 2006] C. M. Sánchez and P. R. Levstein. Coherencias cuánticas múltiples: excitación y degradación. *Anales AFA*, 18:184, 2006.
- [Sánchez *et al.*, 2007] C. M. Sánchez, H. M. Pastawski, and P. R. Levstein. Time evolution of multiple quantum coherence in nmr. *Physica B*, 398:472, 2007.
- [Sánchez *et al.*, 2009a] C. M. Sánchez, P. R. Levstein, R. H. Acosta, and A. K. Chattah. Nmr loschmidt echoes as quantifiers of decoherence in interacting spin systems. *Physical Review A*, 80:012328, 2009.
- [Sánchez *et al.*, 2009b] C. M. Sánchez, P. R. Levstein, R. H. Acosta, and A. K. Chattah. Nmr loschmidt echoes as quantifiers of decoherence in interacting spin systems. *Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology*, Issue August 10, 2009.
- [Sánchez *et al.*, 2009c] C. M. Sánchez, P. R. Levstein, R. H. Acosta, and A. K. Chattah. Nmr loschmidt echoes as quantifiers of decoherence in interacting spin systems. *Virtual Journal of Quantum Information*, Issue August, 2009.
- [Schneider and Schmiedel, 1969] R. H. Schneider and H. Schmiedel. Negative time development of a nuclear spin system. *Phys. Lett. A*, 30:298, 1969.
- [Schnell and Spiess, 2001] I. Schnell and H. W. Spiess. High-resolution  $^1\text{h}$  nmr spectroscopy in the solid state: Very fast sample rotation and multiple-quantum coherences. *Journal of Magnetic Resonance*, 151:153, 2001.
- [Segnorile *et al.*, 2009] H.H. Segnorile, C.J. Bonin, C.E. González, R.H. Acosta, and R.C. Zamar. Nmr dipolar constants of motion in liquid crystals: Jeener-broekaert, double quantum coherence experiments and numerical calculation on a 10-spin cluster. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 36(2):77 – 85, 2009.
- [Seiler and Dunitz, 1979] P. Seiler and J. D. Dunitz. A new interpretation of the disordered crystal structure of ferrocene. *Acta Crystallographica Section B*, 35:1068–1074, 1979.
- [Sinton and Pines, 1980] S. Sinton and A. Pines. Study of liquid crystal conformation by multiple quantum nmr: n-pentyl cyanobiphenyl. *Chemical Physics Letters*, 76:263–267, 1980.
- [Slichter, 1992] C.P. Slichter. *Principles of Magnetic Resonance*. Springer-Verlag, 3rd ed edition, 1992.

- [Sorensen *et al.*, 1983] O.W. Sorensen, G. W. Eich, M. H. Levitt, G. Bodenhausen, and R. R. Ernst. Product operator formalism for the description of nmr pulse experiments. *Progress in NMR Spectroscopy*, 16:163–192, 1983.
- [Stevensson *et al.*, 2001] B. Stevensson, A. V. Komolkin, D. Sandström, and A. Maliniak. Structure and molecular ordering extracted from residual dipolar couplings: A molecular dynamics simulation study. *Journal of Chemical Physics*, 114:2332–2339, 2001.
- [Suter *et al.*, 1987] D. Suter, S. B. Liu, J. Baum, and A. Pines. Multiple quantum nmr excitation with a one-quantum hamiltonian. *Chemical Physics*, 114:103–109, 1987.
- [Usaj *et al.*, 1998] G. Usaj, H. M. Pastawski, and P. R. Levstein. Gaussian to exponential crossover in the attenuation of polarization echoes in nmr. *Mol. Phys.*, 95(6):1229, 1998.
- [Voda *et al.*, 2005] M. A. Voda, D. E. Demco, J. Perlo, R. A. Orza, and B. Blümich. Multi-spin moments edited by multiple-quantum nmr: application to elastomers. *J. of Magnetic Resonance*, 172:98, 2005.
- [Wang and Ramshaw, 1972] C. H. Wang and J. D. Ramshaw. Decay of multiple spin echoes in dipolar solids. *Phys. Rev. B*, 6(9):3253–3262, Nov 1972.
- [Yen and Pines, 1983] Yu-Sze Yen and A. Pines. Multiple-quantum nmr in solids. *Journal of Chemical Physics*, 78(6):3579, 1983.
- [Zermelo, 1896] E. Zermelo. Uber einen satz der dynamik and die mechanische warmetheorie. (ernst zermelo’s recurrence objection: On a theorem of dynamics and the mechanical theory of heat. english trans: Stephen brush, kinetic theory, vol.2, p.208). *Annalen der Physik*, 57:485, 1896.
- [Zhang *et al.*, 1992a] S. Zhang, B. H. Meier, and R. R. Ernst. Local monitoring of proton spin diffusion in static and rotating samples via spy detection. *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, 1:313, 1992.
- [Zhang *et al.*, 1992b] S. Zhang, B. H. Meier, and R. R. Ernst. Polarization echoes in nmr. *Phys. Rev. Lett.*, 69:2149, 1992.
- [Zurek and Paz, 1994] W. H. Zurek and J. P. Paz. Decoherence, chaos, and the second law. *Phys. Rev. Lett.*, 72:2508, 1994.
- [Zurek and Paz, 1995] W. H. Zurek and J. P. Paz. Quantum chaos: A decoherent definition. *Physica D*, 83:300, 1995.
- [Zurek, 1981] W. H. Zurek. Pointer basis of quantum apparatus: Into what mixture does the wave packet collapse? *Phys. Rev. D*, 24:1516, 1981.
- [Zurek, 1982] W. H. Zurek. Environment-induced superselection rules. *Phys. Rev. D*, 26:1862, 1982.
- [Zurek, 1991] W. H. Zurek. Decoherence and the transition from quantum to classical. *Physics Today*, 44(Oct):36, 1991.