

ESTUDIO DE CUASI-INVARIANTES DIPOLARES EN
CRISTALES LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS POR
COHERENCIAS CUÁNTICAS MÚLTIPLES EN RESONANCIA
MAGNÉTICA NUCLEAR

por Claudio Julio Bonin

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 CORDOBA

Marzo, 2011
©Fa.M.A.F. – U.N.C. 2011

Director: Dr. Ricardo César Zamar

Resumen

En este trabajo se estudia la dinámica de espín en experimentos de resonancia magnética nuclear (RMN), durante la creación de estados de cuasi-equilibrio de sistemas con pocos grados de libertad como los cristales líquidos (CLs). En particular estudiamos los CLs 5CB y PAA_{d6} en sus fases nemáticas. En estas fases, estos sistemas presentan características tipo sólidos, como interacción dipolar residual molecular, debido al ordenamiento orientacional de las moléculas, y tipo líquidos, como libertad traslacional de las moléculas, promediando a cero las interacciones magnéticas intermoleculares. Es decir, desde el punto de vista de la RMN, los sistemas de espines en fase nemática pueden considerarse como *clusters* de pocos espines interactuantes.

Para la muestra de PAA_{d6} se construyó un espectrómetro de RMN adecuado a esta fase, dada la elevada temperatura de la misma (110 – 135)°C.

Para caracterizar los estados de cuasi-equilibrio se presenta un desarrollo teórico-experimental junto con cálculos numéricos, usando un sistema modelo de 4-espines- $\frac{1}{2}$ representativo de un anillo bencénico de la molécula de los CLs 5CB y PAA_{d6}. La secuencia de pulsos de rf usada para preparar estos estados invariantes es la secuencia de Jeener-Broekaert (JB), la cual permite una transferencia rápida del orden Zeeman inicial del sistema en equilibrio térmico con la red y en presencia de un campo magnético, a estados cuánticos asociados con la energía de interacción dipolar magnética nuclear. Estos estados cuánticos evolucionan por procesos espín-red en una escala temporal larga, y por este motivo se los denomina estados de *cuasi-equilibrio* o *cuasi-invariantes*.

Para el monitoreo de los términos de coherencias cuánticas múltiples del orden, se realizaron experimentos de codificación en bases ortogonales. Estos experimentos mostraron la naturaleza de correlación multi-espín del orden débil \mathcal{W} . Se propuso un nuevo método para medir los tiempos de relajación de estos estados usando el contenido de coherencias cuánticas mayores a dos, característico de este orden.

A través de experimentos 2D de coherencias cuánticas múltiples, partiendo de la condición de orden dipolar fuerte \mathcal{S} , se puso a prueba la definición del operador que representa este cuasi-invariante, mostrando consistencia con la suposición de que al menos tenemos dos estados de cuasi-equilibrio. Se demuestra también, que el término débil de energía dipolar que representa el estado \mathcal{W} , tiene una influencia crucial en la evolución del sistema de espines, en toda la escala de tiempo de las señales observadas.

La comparación de los resultados experimentales con los cálculos numéricos, confirmaron que es correcta la representación del cuasi-equilibrio como suma de dos cuasi-invariantes, para tiempos de preparación cortos, pero revelaron la insuficiencia de esta aproximación para tiempos largos, necesitando la inclusión de al menos otra constante de movimiento. Presentamos además una representación analítica de los estados de orden dipolar, en términos de un conjunto reducido de cuasi-invariantes ortogonales. El análisis teórico se basa en la descripción de la dinámica de espín, en términos de una base de tensores esféricos

(para 4-espines- $\frac{1}{2}$) muy adecuada desde el punto de vista de la RMN. Este enfoque, permitió obtener analíticamente por primera vez, el conjunto de operadores cuasi-invariantes en un *cluster* de 4-espines de un anillo benceno. Este modelo contiene la complejidad de un CL como el PAA_{d6}. De esta forma se provee una metodología para resolver el problema del número de constantes de movimiento, presentes en experimentos de preparación de orden dipolar, junto con sus expresiones tensoriales. El análisis de la transferencia de orden durante la secuencia de JB, permitió confirmar que a tiempos cortos es correcta la visión de dos constantes de movimiento, fuerte y débil, mientras que a tiempos de preparación largos es posible transferir orden apreciable a otros cuasi-invariantes de carácter multi-espín.

Palabras claves: RMN, Coherencias Cuánticas Múltiples, Cuasi-invariantes, Cuasi-equilibrio, Orden Dipolar, Base de Tensores Esféricos.

Clasificación:

33.25.+k: Nuclear resonance and relaxation

76.20.+q: Teoría General de Resonancia y Relajación

76.60.-k: Nuclear magnetic resonance and relaxation

Abstract

This work studies the spin dynamic in nuclear magnetic resonance experiments (NMR), during the creation of quasi-equilibrium states in systems with few degree of freedom like liquid crystals (LCs). Particular, we study 5CB and PAA_{d6} LCs in nematic phase. At this phase, these systems presents solid-like features as molecular residual dipolar interaction due to orientational order of molecules, and liquid-like features as traslational freedom of moléculas, averaging to zero intermolecular magnetic interactions. From the point of view of the NMR, the spin systems in nematic phase can be considered as clusters of few interacting spins. Due to high temperature of PAA_{d6} sample (110 – 135)°C, a NMR spectrometer was constructed adequated to this phase.

To characterize quasi-equilibrium states, a theoretical-experimental development was presented in addition with numerical calculations, using a 4-spins- $\frac{1}{2}$ model system representing a benzene ring present in 5CB and PAA_{d6} LCs moléculas. To prepare these quasi-invariant states the Jeener-Broekaert (JB) rf pulse sequence was used to enable a fast transfer of initial Zeeman order (system in thermal equilibrium to the lattice) in presence of a high magnetic field, to quantum states associated with the nuclear magnetic dipolar energy interaction. These quantum states evolve by spin-lattice processes in a long temporal scale, and because this they are named quasi-equilibrium or quasi-invariant states.

To monitoring multiple quantum coherences of the order, we perform encoding experiments in orthogonal base. These experimens show the multi-spin correlation nature of the weak order \mathcal{W} . A new method was proposed to measure the relaxation times of these states using quantum coherences content grater than two, that is characteristic of this order.

Through 2D experiments of multiple quantum coherences starting of strong dipolar order \mathcal{S} , it was tested the operator definition that represents this quasi-invariant, showing consistence with the assumption that at least we have two quasi-equilibrium states. It also shows that the weak term of the dipolar energy that represents the \mathcal{W} state, has a crucial influence on spins system evolution along the time scale of the observed signals.

The comparison between experimental results and numerical calculations confirms that the representation of the quasi-equilibrium as a sum of quasi-invariant is correct for short preparation times, but insufficient approach to long times, being necessary the inclusion of at least another constant of the motion. We also present an analytical representation of the dipolar order states in terms of a complete base of quasi-invariants. The theoretical analysis was based on the spin dynamic description in terms of spherical tensors (for 4-spins- $\frac{1}{2}$), very appropriate from the point of view of the NMR. This approach allowed us to obtain for the first time analytically a quasi-invariant operators set in clusters up to four spins of a benzene ring. This model contains the complexity of a LC like PAA_{d6}. This provides a methodology to solve the problem of the number of constants of motion present in a dipolar order preparation experiment as well as its tensor expresions. The order transfer analysis during the JB sequence, allows to confirm that for short times the vision of two constants of

motion, weak and strong, is correct, while for long preparation times is possible to transfer significant order to other multi-spin quasi-invariants.

Key words:NMR, Multiple Quantum Coherence, Quasi-invariant, Quasi-equilibrium, Dipolar Order, Spherical Tensor Basis.

Pacs Numbers:

33.25.+k: Nuclear resonance and relaxation

76.20.+q: Teoría General de Resonancia y Relajación

76.60.-k: Nuclear magnetic resonance and relaxation

Dedicado

a mi amada Guadalupe

a Laura, mi esposa

a mis hermanos Mario y Leticia

a mis padres Néstor y Nora

... y a todos los fierreros experimentales!

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a mi director de Tesis, el Dr. Ricardo C. Zamar, quien ha sabido guiarme en este proyecto y me ha alentado en todo momento, sobre todo en los momentos no tan buenos.

También quiero expresar mi agradecimiento a mi comisión asesora, a los Dres. Gustavo Monti, Cecilia González y Pablo Serra, por sus consejos y orientación a lo largo de estos últimos años.

Otras personas que han estado presente durante la etapa de acondicionamiento del laboratorio y en la construcción del espectrómetro de RMN son: Daniel Vicente y Raúl Salazar del taller mecánico. Que el espectrómetro finalmente funcionara se debe en gran medida al Ing. Fernando Zuriaga (el “flaco”), ya que sin él no hubiésemos conseguido muchos de los elementos fundamentales como la potencia de rf entre otras cosas. (¡gracias flaco por todo!) Le agradezco también al Ing. Carlos Marquez por todas las veces que me ha abierto la puerta del laboratorio de Electrónica, para trabajar allí después de horario.

Una persona de la cual he aprendido mucho es el “ahora” Dr. Ing. Héctor Segnorile... ¡Qué travesía la nuestra!

Al tribunal de Tesis, los Dres. Guido Raggio, Clemar Schurrer y Gonzalo Usaj, por haber evaluado el trabajo en un tiempo muy corto a pesar de la limitada claridad de la escritura. Mi experiencia en RMN se ha visto beneficiada por la interacción con el Dr. Rodolfo Acosta del LANAIS.

Finalmente, agradezco al CONICET por las becas otorgadas para llevar a cabo esta Tesis.

Abreviaturas y Definiciones

RMN o NMR: en castellano Resonancia Magnética Nuclear y en inglés Nuclear Magnetic Resonance.

CL: Cristal Líquido (CLs: Cristales Líquidos).

cluster: en inglés significa conjunto acotado de espines.

CCM: Coherencia Cuántica Múltiple (CCMs: Coherencias Cuánticas Múltiples).

CCn: Coherencia Cuántica de orden n.

OTI: Operadores Tensoriales Irreducibles.

chemical shift: corrimiento químico.

rf: radio frecuencia (del orden de los MegaHertz).

5CB: cristal líquido 4cyano-4'-n-pentyl-H11-biphenyl.

PAA_{d6}: cristal líquido para-azoxyanisole.

JB: en alusión a la secuencia de pulsos de rf de Jeener-Broekaert.

cuasi-equilibrio: estado cuántico del sistema de espines que evoluciona por procesos espín-red en una escala temporal larga.

cuasi-invariante: operador de espín que caracteriza al estado de cuasi-equilibrio.

H_D^0 : Hamiltoniano dipolar secular en la aproximación de campo alto ($\|H_Z\| \gg \|H_D^0\|$).

\mathcal{Z} : Orden Zeeman.

\mathcal{S} : Orden Dipolar *Strong*.

\mathcal{W} : Orden Dipolar *Weak*.

Two-Spin-Order: estado de correlación bilineal o espín-espín.

Multi-Spin-Order: estado de correlación multiespín espín-espín-...-espín.

Índice General

Resumen	I
Abstract	III
	V
Agradecimientos	VII
Abreviaturas y Definiciones	IX
1. Introducción	1
1.1. Aportes de la Tesis	3
1.2. Organización de la Tesis	5
2. Introducción a los Cristales Líquidos	7
2.1. El Parámetro de Orden	10
2.2. Acoples Dipolares de las Moléculas de 5CB y PAA _{d6}	13
3. Resonancia Magnética Nuclear	17
3.1. Hamiltoniano del Sistema de Espines	17
3.1.1. Interacciones Externas	18
3.1.2. Interacciones Internas	20
3.2. Formalismo General del Operador Densidad	25
3.2.1. Estados Mezcla	25
3.2.2. El Operador de Evolución Temporal	27
3.2.3. La Ecuación de Liouville	28
3.2.4. Sistemas Cuánticos Acoplados	29
3.2.5. Decoherencia Cuántica	32
3.2.6. Componentes Irreducibles del Operador Densidad	34
3.3. OTI-Propiedades de Transformación ante el Grupo SO(3)	35
3.3.1. El Operador Rotación	35
3.3.2. Definición de Operadores Tensoriales Irreducibles (OTI)	37
3.3.3. Operadores Tensoriales Irreducibles de Rangos 1 y 2 para Espines- $\frac{1}{2}$	39
3.4. Pulsos de RF, Sistema Rotante y Observables en RMN	40
3.4.1. Ecuación de Liouville en el Sistema Rotante	41
3.4.2. Los Pulsos de rf de Fase Arbitraria en RMN	43
3.4.3. Observables Directos del Sistema de Espines en Experimentos de RMN	44
3.5. Coherencias Cuánticas Múltiples	45

3.5.1. Tensores Esféricos Irreducibles y su Conexión con las Coherencias Cuánticas Múltiples	49
3.6. Introducción a la Temperatura de espín en Sólidos	50
3.6.1. El Concepto Termodinámico de Temperatura	51
3.6.2. Temperatura de Espín para un Sistema de Partículas no Interactuantes	53
3.7. Constantes y Cuasi-Constantes del Movimiento	54
3.7.1. Estados de Cuasi-equilibrio en Cristales Líquidos	55
3.7.2. Secuencia de Jeener-Broekaert (JB)	56
3.7.3. Simetría entre los Tiempos de Preparación y Observación en la Secuencia de Jeener-Broekaert	63
4. Característica <i>Two-Spin-Order</i> y <i>Multi-Spin-Order</i> de los Estados de Cuasi-equilibrio Dipolar en CLs	65
4.1. Energía de Interacción y Cuasi-Invariantes Dipolares en CLs	66
4.2. Señales de los Ordenes \mathcal{S} y \mathcal{W} en 5CB y Adamantano a 300MHz	69
4.3. Señales de los Ordenes \mathcal{S} y \mathcal{W} en 5CB y PAA _{d6} a 60MHz	71
4.4. Codificación de los Estados de Cuasi-equilibrio en las Bases Ortogonales X y Z	74
4.4.1. Dinámica Temprana de Espín después del Par de Pulsos de RF de JB	78
4.4.2. ¿Evidencia Experimental de los Términos de <i>Flip-Flop</i> en el Estado \mathcal{S} en CLs?	80
4.4.3. Experimentos de Relajación de Coherencias en la Base-X a 300MHz	87
4.5. Conclusiones del Capítulo	89
4.6. Detalles Experimentales para los Experimentos a 300MHz	92
4.7. Detalles Experimentales para los Experimentos a 60MHz	93
5. Partición de la Energía Dipolar en CLs: Aproximación Perturbativa de dos Escalas de Energía en la Definición de los Cuasi-invariantes H_S y H_W	95
5.1. Operador de Evolución Temporal: un Criterio Robusto para la Separación de dos Escalas de Energía Dipolar	95
5.2. Evolución de las Coherencias Cuánticas 1 y 2 en CLs	98
5.2.1. Espectro de Coherencia Cuántica Doble en 5CB	102
5.2.2. Detalles Experimentales a 300MHz	107
5.3. Conclusiones del Capítulo	107
6. Caracterización Tensorial Exacta de los Cuasi-invariantes Dipolares para un Sistema Modelo de 4-Espines-$\frac{1}{2}$	109
6.1. La Base del Espacio de Liouville del Sistema Modelo	109
6.2. Dinámica de las Correlaciones Multi-espín durante la Creación de los Estados de Cuasi-equilibrio del Sistema de 4-Espines $\frac{1}{2}$	110
6.3. Establecimiento del Cuasi-equilibrio del Sistema	119
6.4. Observación de los Estados de Cuasi-equilibrio	135
6.5. Conclusiones del Capítulo	144
7. Espectrómetro Pulsado de RMN de 60MHz	149
7.1. Características Generales del Espectrómetro Construido	149
7.2. Malla de Acople	151
7.3. Módulo de la Fuente de Alimentación de 3A	152
7.4. Etapa de Recepción: Demodulador Amplificador de Audio	153

7.5. Pre-Amplificador de RF	153
7.6. Circuito $\frac{\lambda}{4}$ con Diodos	154
7.7. Amplificador de RF de Adaptación	156
7.8. Desfasador Activo de RF	157
7.9. Filtro Activo de RF	158
7.10. Llave de RF con <i>Blanking</i>	159
7.11. Filtro Pasivo de RF de 60MHz	159
8. Discusión y Conclusiones Generales	169
Apéndice	174
A. Transformación de la Base-z Zeeman a la Base-x	175
B. Variables Conjugadas Número de Coherencia-Fase de la Transformada de Fourier	177
C. Diagonalización de Operadores	179
D. Base de Tensores Esféricos Irreducibles para un Sistema de 4-Espines-$\frac{1}{2}$	181
E. Algunas Propiedades Útiles de los $d_{m'm}^j(\beta)$	191
F. Estructura del Programa de Cálculo de la Dinámica de espín	193
Bibliografía	197

Índice de Tablas

2.1.	Acoples dipolares del <i>core</i> y de los protones del grupo $\alpha - \text{CH}_2$ de una molécula promedio del CL 5CB, con parámetro de orden $S_{zz} = 0,54$ correspondiente a 27°C . † datos sacados de la ref. [33] (escaleado con un factor 1.15); * sacados de las refs.[34, 35]	14
2.2.	Acoples dipolares del <i>core</i> de una molécula promedio del CL PAA _{d6} con el parámetro de orden $S_{zz} = 0,5$, correspondiente a 115°C . La numeración de los protones se corresponde con la Fig. 2.4.	14
5.1.	Interacciones dipolo-dipolo de la molécula del CL 5CB usado en el cálculo numérico para definir el cuasi-invariante dipolar H_S	101
5.2.	Ciclado de fases del receptor y del tercer pulso de la secuencia de rf de la Fig. 5.1(b).	104
6.1.	Acoples dipolares promediados y redondeados usados en los cálculos para el sistema representativo de un anillo bencénico (ver Fig. 2.4).	111
F.1.	Autovalores del Hamiltoniano dipolar secular H_D^0 del modelo de 4-espines- $\frac{1}{2}$	195

Índice de Figuras

2.1.	Estructuras moleculares de los cristales líquidos PAA (para-azoxyanisole) y 5CB (4'-pentyl-4-biphenyl-carbonitrile).	8
2.2.	Arreglo de las moléculas en fases de cristal líquido. (a) Fase nemática. Las moléculas tienden a alinearse en la misma dirección, pero no están correlacionadas posicionalmente. (b) Fase colestérica. Las moléculas tienden a tener el mismo alineamiento aunque varía regularmente en el volumen de la muestra. Las posiciones de las moléculas, al igual que la fase nemática no están correlacionadas. (c) Fase Esméctica A. Las moléculas tienden a alinearse en planos, sin orden configuracional dentro de los planos y perpendicular a éstos.	9
2.3.	Esquema de la molécula de 5CB (4'-pentyl-4-biphenyl-carbonitrile). Los protones están enumerados como en el modelo usado en el Capítulo 5.	12
2.4.	Esquema de la molécula de PAA _{d6} (para-azoxyanisole). Los protones están enumerados como en el modelo usado en el Capítulo 6.	15
3.1.	Representación de dos espines y sus momentos magnéticos, en presencia de un campo magnético externo \vec{B} en un sistema de ejes cartesiano.	21
3.2.	Ángulos de Euler α , β y γ y representación de las tres rotaciones que conducen del sistema inicial (x, y, z) al sistema de coordenadas final (x''', y''', z''') . α y $\gamma \in [0 - 2\pi]$ mientras que $\beta \in [0 - \pi]$	36
3.3.	Bobina de rf solenoidal en la geometría electromagnética y envolvente del pulso de rf en el tiempo. La muestra en estudio se ubica dentro de la bobina solenoidal.	41
3.4.	Campo transversal oscilatorio polarizado linealmente $2\vec{B}_1 \cos \omega t$, representado como dos campos polarizados circularmente que rotan en sentidos opuestos.	42
3.5.	Señal de inducción libre (FID) (a) y espectro de potencia (b) del CL 5CB en fase nemática, después de un pulso de $\frac{\pi}{2}$ <i>on-resonance</i> medida en el espectrómetro de 60MHz construido. El ancho de la línea es de 36kHz aproximadamente. Línea sólida corresponde a una temperatura cercana a la transición C-N, mientras que la línea entrecortada es para una temperatura cercana a la transición N-I.	46
3.6.	Espectro de potencia del CL 5CB en fase isotrópica, después de un pulso de $\frac{\pi}{2}$ <i>on-resonance</i> medida en el espectrómetro de 60MHz construido. El ancho de la línea es de 467Hz aproximadamente.	46
3.7.	Señal de inducción libre (FID) (a) y espectro de potencia (b) del CL PAA _{d6} en fase nemática (aproximadamente 115°C), después de un pulso de $\frac{\pi}{2}$ <i>on-resonance</i> medida en el espectrómetro de 60MHz construido. El ancho de la línea es de 18.3kHz aproximadamente.	47
3.8.	Señal de inducción libre (FID) (a) y espectro de potencia (b) de la muestra en polvo de Adamantano, después de un pulso de $\frac{\pi}{2}$ <i>on-resonance</i> medida en el espectrómetro de 60MHz construido. El ancho de la línea es de 24kHz aproximadamente.	47
3.9.	Representación pictórica de las coherencias cuánticas de orden n para N espines- $\frac{1}{2}$	48

3.10. Secuencia de pulsos de rf originalmente diseñada para preparar y observar estados de cuasi-equilibrio dipolar en sólidos por Jeener y Broekaert (JB). Esta secuencia de pulsos será usada en esta Tesis para preparar estados de orden dipolar en cristales líquidos. 57

4.1. Señales dipolares y Zeeman (puntos) del experimento de JB en (a) 5CB en fase nemática y (b) polvo de Adamantano, a $7T$ (o 300MHz) y 301K . En (a) tenemos la señal del orden \mathcal{S} (línea sólida) para un tiempo de preparación $t_1 = 28\mu\text{s}$ y la señal del orden \mathcal{W} (línea entrecortada) para un tiempo de preparación $t_1 = 70\mu\text{s}$. En (b) se muestran algunas señales dipolares correspondientes a diferentes tiempos de preparación t_1 . Las líneas verticales marcan los tiempos donde la señal del orden \mathcal{S} tiene su máximo y el cruce por cero. 70

4.2. Señales dipolares del experimento de JB en (a) 5CB a 296K y (b) PAA_{d6} a 388K (fases nemáticas), y a campo magnético de $1,4T$ (o 60MHz) (espectrómetro de 60MHz construido). En (a) tenemos que la señal de máximo orden \mathcal{S} para el CL 5CB se da para un tiempo de preparación $t_1 = 23\mu\text{s}$, y el tiempo para el cual ocurre la máxima amplitud de la señal del orden débil \mathcal{W} es $t_1 = 59\mu\text{s}$. Nuevamente se tiene que el máximo de orden \mathcal{W} corresponde al cruce por cero de la señal del orden \mathcal{S} . De la Figura (b) podemos ver que el máximo orden \mathcal{S} para el CL PAA_{d6} se obtiene para un tiempo de preparación $t_1 = 34\mu\text{s}$. A diferencia del CL 5CB, el máximo orden débil \mathcal{W} se da ahora para un tiempo $t_1 = 230\mu\text{s}$, el cual corresponde al tercer cruce por cero de la señal del orden \mathcal{S} 72

4.3. Señales experimentales de los CLs 5CB (a) y del PAA_{d6} (b), medidas en el espectrómetro de 60MHz . Las líneas entrecortadas corresponden a la derivada de la señales obtenidas luego de un pulso de 90° o FID (líneas de punto). En línea continua se grafican las señales dipolares del orden \mathcal{S} máximo, en 5CB y PAA_{d6} respectivamente, graficadas en la Fig. 4.2. Puede verse la correspondencia casi exacta entre estas señales para cada sistema, mostrando que el orden \mathcal{S} coincide con la derivada de la FID. 73

4.4. Señales dipolares del experimento de JB en polvo de Adamantano, a $1,4T$ (o 60MHz) (espectrómetro de 60MHz construido) y aproximadamente 296K . Todas las señales tienen sus máximos y cruces por cero en el mismo lugar. El orden dipolar máximo ocurre para $t_1 = 40\mu\text{s}$ 74

4.5. Señales dipolares de los CLs 5CB, PAA_{d6} y polvo de Adamantano vs. tiempo de preparación t_1 de la secuencia de JB. 75

4.6. Secuencia de pulsos de rf usada para preparar y codificar los estados de cuasi-equilibrio al tiempo t_{23} , en las bases ortogonales z (fase de rf η) y x (fase de rf ϕ). Las fases se cuentan desde el eje \hat{x} . Los primeros dos pulsos son los pulsos de preparación de la secuencia de JB. ϵ es un tiempo entre pulsos pequeño tal que la dinámica de espín es despreciable, necesario para el cambio de fase entre los pulsos de $\frac{\pi}{2}$. El tiempo δ , del orden de cientos de micro segundos, antes del pulso de lectura de $\frac{\pi}{4}$, es lo suficientemente largo como para que decaigan los transitorios que no provienen del período de codificación t_{23} . t es el período de adquisición de las señales dipolares. 76

4.7. Número de coherencias en las bases x y z para tiempos de evolución t_{23} cortos antes del establecimiento del cuasi-equilibrio. a) Polvo de Adamantano, b) 5CB preparado en el estado \mathcal{S} y c) 5CB preparado en el estado de cuasi-equilibrio \mathcal{W} 79

4.8. Evolución de las coherencias múltiples para tiempos t_{23} después del par de pulsos de preparación de JB. Proyección de la codificación 2D sobre las bases- x y z . a) Polvo de Adamantano, b) 5CB preparado en la condición \mathcal{S} y c) en la condición \mathcal{W} . d) es lo mismo que c) pero en el rango completo del experimento, donde se detecta la modulación de las coherencias altas hasta $t_{23} \approx 2\text{ms}$ 80

4.9.	Proyecciones en las bases z y x del espectro de coherencia 2D para un campo de 300MHz. a) y b) polvo de Adamantano y 5CB en el estado \mathcal{S} respectivamente, para un tiempo de evolución $t_{23} \approx 300\mu s$. c) 5CB en el estado \mathcal{W} para $t_{23} \approx 2ms$	84
4.10.	Espectro de coherencias de los experimentos de codificación en la base-x en el espectrómetro de 60MHz, para los CLs PAA _{d6} (a) y (b) y 5CB (c) y (d). (a) y (c) corresponden a un estado de orden \mathcal{S} , preparados para un tiempo $t_1 = 33\mu s$ para el CL PAA _{d6} y $t_1 = 23\mu s$ para el CL 5CB respectivamente. En (b) y (d) se prepara orden \mathcal{W} eligiendo $t_1 = 230\mu s$ para el PAA _{d6} y $t_1 = 59\mu s$ para el 5CB. El tiempo de evolución t_2 fue de 50ms para el PAA _{d6} y de 10ms para el 5CB.	86
4.11.	Evolución de los ordenes de coherencias 0, 1 y 2 del estado de orden \mathcal{S} del CL 5CB, en función del tiempo t_2 de la secuencia de JB y medidos en el espectrómetro de 60MHz. Aquí se logra ver que el orden de coherencia 1 presenta una dinámica distinta a los ordenes de coherencias 0 y 2, presentes en el estado de cuasi-equilibrio \mathcal{S}	87
4.12.	Evolución de los ordenes de coherencias 0, 1, 2 y 4 del estado de orden \mathcal{W} del CL 5CB, en función del tiempo t_2 de la secuencia de JB y medidos en el espectrómetro de 60MHz. Nuevamente vemos que el orden de coherencia 1 presenta una dinámica distinta a los ordenes de coherencias 0, 2 y 4, presentes en el estado de cuasi-equilibrio \mathcal{W}	88
4.13.	(a) Amplitud de las coherencias en la base-x vs t_1 para el CL 5CB, medidos en el espectrómetro de 60MHz. En (b) se representa el tiempo de observación t donde ocurre el máximo de amplitud de cada orden de coherencia para cada tiempo de preparación t_1	89
4.14.	(a) Amplitud de las coherencias en la base-x vs t_1 para el polvo de Adamantano medidos en el espectrómetro de 60MHz. En (b) se representa el tiempo de observación t donde ocurre el máximo de amplitud de cada orden de coherencia para cada tiempo de preparación t_1	90
4.15.	Relajación de las CCMs pertenecientes a los órdenes preparados y codificadas en la base-x. a) Relajación del orden dipolar H_D^0 en polvo de Adamantano, b) relajación del orden \mathcal{S} y c) del orden \mathcal{W} en 5CB, a 7T y 301K. La figura insertada en b) muestra la relajación de la coherencia 4 observada en 5CB cuando preparamos orden \mathcal{S} . La constante de relajación de esta coherencia 4 difiere de los valores encontrados para las coherencias 0 y 2 pertenecientes al estado \mathcal{S}	91
4.16.	Tiempos de relajación dipolar vs. el número de coherencias en polvo de Adamantano (diamantes), 5CB en el estado \mathcal{S} (círculos sólidos) y orden \mathcal{W} (círculos abiertos) a 7T y 301K.	92
5.1.	(a) Secuencia de JB y señal de CC1 después del pulso de lectura del cuasi-equilibrio preparado al tiempo t_1 y luego de un período de evolución t_2 . (b) Secuencia de rf usada para excitación y detección selectiva de la CC2 proveniente del estado de orden \mathcal{S} . Los primeros dos pulsos corresponden a los pulsos de preparación de la secuencia de JB. $t_2 = 2ms$	99
5.2.	Señales dipolares luego del pulso de lectura de la secuencia de JB de la Fig. 5.1(a) para el intervalo de tiempo de preparación $t_1 = [30 - 80]\mu s$. En (a) se muestran las señales experimentales, mientras que en (b) y (c) se muestran las señales calculadas usando el modelo (ii) y dejando evolucionar el sistema bajo el Hamiltoniano dipolar secular H_D^0 o bajo H_S , respectivamente. El parámetro de orden usado para el cálculo fue $S_{zz} = 0,75$	100
5.3.	Contorno del espectro de CC2 experimental del CL 5CB como función del tiempo de observación τ . Las señales fueron adquiridas <i>on-resonance</i> a 27°C y 300MHz. Las figuras de abajo muestran dos cortes del espectro de CC2 para $\tau = 27\mu s$ (izquierda) y $\tau = 127\mu s$ (derecha).	105

5.4.	Contorno del espectro de CC2 calculado del CL 5CB como función del tiempo de observación τ para los modelos (i) y (ii) de la Tabla 5.1. (a) y (b) corresponden al modelo (i), es decir pares débilmente acoplados; (c) y (d) modelo (ii) o de correlación múltiple. (a) y (c) evolucionados con el propagador temporal con $H_{int} = H_D^0$, es decir el Hamiltoniano dipolar completo, mientras que en (b) y (d) la evolución del sistema se da con H_{int} expandido en los cuasi-invariantes del sistema. Para comparar con el espectro experimental los acoples de espín fueron afectados por el parámetro de orden $S_{zz} = 0,75$	106
6.1.	Evolución de $ \rho(t_1) ^2$ durante el período de evolución t_1 de la secuencia de JB.	111
6.2.	Señal de RMN calculada del sistema de 4-espines- $\frac{1}{2}$. (a) FID y (b) espectro de potencias.	112
6.3.	Valor absoluto de los coeficientes del desarrollo del operador densidad $\rho(t_1)$ vs. tiempo de preparación t_1 . (a) Vista 3D de las modulaciones de todos los coeficientes en función del tiempo t_1 . (b), (c) y (d) son vistas de perfil del gráfico (a). En (b) se muestra la evolución de todos los coeficientes distintos de la FID en toda la escala temporal, mientras que en (c) y (d) se muestran estas modulaciones en una escala temprana (hasta $100\mu s$) y una escala intermedia ($200 - 400\mu s$).	116
6.4.	Valor absoluto de los coeficientes del desarrollo del operador densidad $\rho(t_1)$ vs. tiempo de preparación t_1 . (a) y (b) vista 3D de las modulaciones de todos los coeficientes en función del tiempo t_1 con decoherencia (a) y sin decoherencia (b). (c) y (d) son vistas de perfil de los gráficos (a) y (b).	118
6.5.	Cuadrado de la norma del estado del sistema vs. tiempo de preparación t_1 y de evolución t_2 de la secuencia de JB. En (a) se grafica $ \rho(t_1, t_2) ^2$ (estado total del sistema), en (b) la $ \rho_{nd}(t_1, t_2) ^2$ (términos no diagonales del estado $\rho(t_1, t_2)$) y en (c) tenemos $ \rho_{ce}(t_1, t_2) ^2$ (cuasi-equilibrio). En (d) se muestran los perfiles de las curvas graficadas en (a), (b) y (c) para un tiempo de evolución $t_2 = 105\mu s$ donde todavía están presentes los términos no diagonales del estado del sistema de espines.	120
6.6.	Evolución de los coeficientes de algunos de los tensores involucrados en el cuasi-equilibrio en función de los tiempos de preparación t_1 y de evolución t_2	123
6.7.	Representación pictórica de la matriz densidad total $\rho(t_1, t_2 = 0)$ y de la matriz densidad del cuasi-equilibrio $\rho_{ce}(t_1, t_2)$, para dos valores particulares del tiempo de preparación t_1 : en (a) se representa la matriz densidad del cuasi-equilibrio para $t_1 = 40\mu s$ (estaríamos preparando lo que denominamos orden \mathcal{S}) y en (b) se grafica la matriz densidad total para el mismo tiempo de preparación. En (c) y (d) se representan las matrices densidad del cuasi-equilibrio y total, para un tiempo de preparación $t_1 = 260\mu s$ respectivamente.	124
6.8.	Gráficos de la FID (coeficiente de $(T_{11} + T_{1-1})$ de $\rho(t_1)$), derivada de la FID, señal de los pares fuertes (1,2) y de los pares más débiles (1,3) y (1,4) calculados usando el modelo de 4-espines- $\frac{1}{2}$. La derivada de la FID coincide con la señal de los pares fuertes.	132
6.9.	Señales experimentales del CL PAA _{d6} medidas en el espectrómetro de 60MHz construido y del modelo de 4-espines- $\frac{1}{2}$, para distintos tiempos de preparación t_1 de la secuencia de JB.	135
6.10.	Señales 2D calculadas (t_1 vs t) con el modelo de 4-espines- $\frac{1}{2}$ provenientes de los estados de cuasi-equilibrio H_5, H_6, H_7 y H_8 . El resto de los cuasi-invariantes, es decir: H_1, H_2, H_3 y H_4 presentan modulaciones similares a las mostradas en esta figura.	136
6.11.	Señales dipolares calculadas con el modelo de 4-espines- $\frac{1}{2}$, en función de los tiempos de preparación t_1 y de evolución t , usando el operador de cuasi-equilibrio total $\rho_{ce}(t_1)$ (a) y (b) con el operador de cuasi-equilibrio expandido en los dos cuasi-invariantes H_S (orden <i>strong</i>) y H_W (orden <i>weak</i>), obtenidos mediante un tratamiento perturbativo de la energía dipolar.	137

6.12.	Tiempo de evolución t correspondiente al tiempo para el cual la señal dipolar tiene amplitud máxima (valor absoluto) vs. tiempo de preparación del orden t_1 , medidas experimentalmente en el espectrómetro de 60MHz para el CL PAA _{d6} y obtenidas mediante el cálculo numérico usando el estado de cuasi-equilibrio exacto (expandido en los H_i), y usando el estado de cuasi-equilibrio representado por el cuasi-invariante H_S y por H_W	138
6.13.	Señales experimentales del CL PAA _{d6} medidas en el espectrómetro de 60MHz para tiempos de preparación $t_1 = 33\mu s$ (máximo orden \mathcal{S}) y $t_1 = 230\mu s$ (máximo orden \mathcal{W}). También se grafican las señales calculadas, correspondientes a los ordenes \mathcal{S} y \mathcal{W} para el modelo de 4-espines- $\frac{1}{2}$. Las señales experimentales se usaron para generar las temperaturas de espín inversas ($\beta_{S,W}(t_1)$) para simular la dinámica del cuasi-equilibrio con sólo dos cuasi-invariantes.	140
6.14.	Espectro de frecuencias de las señales dipolares experimentales para $t_1 = 33\mu s$ y $t_1 = 230\mu s$, correspondiendo a los ordenes \mathcal{S} y \mathcal{W} respectivamente, para el CL PAA _{d6} y medidos en el espectrómetro de 60MHz. También se grafican los espectros de las señales calculadas de los ordenes \mathcal{S} ($t_1 = 40\mu s$) y \mathcal{W} ($t_1 = 250\mu s$) para el modelo de 4-espines- $\frac{1}{2}$	141
6.15.	Parámetros de transferencia ζ_i de los cuasi-invariantes H_i que expanden el estado de cuasi-equilibrio completo del sistema modelos de 4-espines- $\frac{1}{2}$ vs. tiempo de preparación t_1 . En la figura insertada en la parte superior izquierda se grafican los mismos parámetros hasta un tiempo $t_1 = 1,5ms$. El parámetro de transferencia ζ_i está normalizado respecto de los ocho cuasi-invariantes H_i	142
6.16.	Parámetros de transferencia ζ_S y ζ_W de los órdenes \mathcal{S} y \mathcal{W} , considerando el estado de cuasi-equilibrio del sistema modelo de 4-espines- $\frac{1}{2}$ representado (perturbativamente) como suma de dos cuasi-invariantes dipolares. Los parámetros de transferencia ζ_S y ζ_W están normalizados respecto de los ocho cuasi-invariantes H_i . En la figura insertada en la parte superior derecha se grafica la suma $\zeta_S + \zeta_W$. Esta suma debería dar uno en el caso que estos cuasi-invariantes representen completamente el estado de cuasi-equilibrio.	143
7.1.	Señal de inducción libre (FID) después de un pulso de $\frac{\pi}{2} = 8\mu s$ en una muestra de H_2OCuSO_4 . El volumen de la muestra es de unos $100mm^3$. En (a) tenemos encendido el <i>shimming</i> que corrige las inhomogeneidades del campo \vec{B}_o , mientras que en (b) hemos desactivado las bobinas de <i>shimming</i>	150
7.2.	Experimento de nutación en H_2OCuSO_4 . Ancho de pulso de $\frac{\pi}{2} \approx 8\mu s$. En este caso se tiene además la componente en fase con el pulso de la FID debido a la fluctuación de la frecuencia dada por el DDS ($\sim 2ppm$).	151
7.3.	Formas de los pulsos de rf en fase y en cuadratura capturados por una antena, fuera del probe y demodulado por la etapa de audio. Los anchos de los pulsos programados son de $6,24\mu s$ y $3,2\mu s$ respectivamente, separados por un tiempo de $5\mu s$	152
7.4.	Circuito esquemático de la malla de acople del espectrómetro construido. La fuente V_s representa la potencia suministrada, L es la inductancia de la bobina solenoidal dentro de la cual se ubica la muestra en estudio. El capacitor grande es el capacitor de sintonía, mientras que C_p es el de <i>matching</i>	152
7.5.	Vista de la Malla de acople dentro del <i>probe</i> del espectrómetro. En la parte superior derecha se puede apreciar el capacitor grande o de sintonía de la malla, mientras que el de menor tamaño es el de <i>matching</i> . También pueden verse en esta imagen la bobina solenoidal (centro) fijada a la pared del tubo de vidrio por fastic de alta temperatura (el mismo fue retirado en la configuración actual del espectrómetro dado que generaba señal de RMN proveniente de los 1H de su composición química), y una de las bobinas de <i>shimming</i> (color rojo oscuro).	153
7.6.	Malla de acople junto con sus partes componentes.	154

7.7.	Simulación de la malla de acople del circuito esquemático mostrado en la Fig. 7.4 y sintonización de la malla del <i>probe</i> del espectrómetro: a) amplitud de la tensión para la entrada del cable coaxial (línea verde) y entrada de la malla de acople (línea roja); b) impedancia de entrada del cable coaxial; c) desfase en la entrada del cable coaxial; d) impedancia en la entrada de la malla de acople y e) sintonización de la malla de acople real mediante un osciloscopio. Se observa la caída de tensión a la mitad cuando la malla está en sintonía.	155
7.8.	Esquema del circuito de uno de los módulos de 3A de la fuente de alimentación construido para el espectrómetro.	156
7.9.	Fuente de alimentación de 10A del espectrómetro durante su etapa de construcción.	157
7.10.	Esquema del circuito del demodulador amplificador de audio.	158
7.11.	Demodulador amplificador de audio construido para el espectrómetro.	159
7.12.	Circuito esquemático del pre-amplificador de rf construido para el espectrómetro.	160
7.13.	Pre-amplificador de rf construido para el espectrómetro.	161
7.14.	Circuito esquemático de la $\frac{\lambda}{4}$ junto con los diodos construido para el espectrómetro.	161
7.15.	Circuito de la $\frac{\lambda}{4}$ junto con los diodos y el pre-amplificador de rf construido para el espectrómetro.	162
7.16.	Esquema de un circuito amplificador de rf construido para el espectrómetro.	163
7.17.	Amplificadores de rf de adaptación y filtro construido para el espectrómetro y conexión con el DDS.	163
7.18.	Esquema del desfasador activo de rf construido para el espectrómetro.	164
7.19.	Simulación del desfasador activo de rf con la red LR de entrada configurada en los valores: $C_r = 39\text{pF}$, $L_r = 126\text{nH}$. a) Fase de salida, b) magnitud en dB de salida y c) impedancia de entrada.	165
7.20.	Esquema del circuito del filtro activo de rf.	166
7.21.	Filtro activo de rf construido para el espectrómetro.	166
7.22.	Esquema del circuito de la llave de rf construida para el espectrómetro.	167
7.23.	Esquema del circuito del filtro de rf de la etapa de recepción construido para el espectrómetro.	167
7.24.	Filtro de rf a 60MHz de la etapa de recepción construido para el espectrómetro.	167
7.25.	Cálculo de la ganancia (dB) en función de la frecuencia del filtro pasivo de rf a 60MHz.	168
7.26.	Medición de la respuesta en frecuencia del filtro pasivo de rf a 60MHz.	168
A.1.	Ángulos de Euler de la transformación de la base-z a la base-x: $\alpha = 0$, $\beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$. \vec{B}_0 es el campo externo que polariza la muestra.	175
F.1.	Diagrama en bloques del programa de cálculo.	194

Capítulo 1

Introducción

En Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de protones en sólidos y cristales líquidos (CLs), la propia naturaleza y complejidad de la red dipolar magnética es una característica distintiva del carácter multiespín del sistema de espines. Cuando se pretende manipular sistemas cuánticos de partículas interactuantes, el conocimiento de sus estados cuánticos, así como la influencia del ambiente sobre ellos, se convierte en un requisito indispensable.

La dinámica cuántica de *clusters* de partículas interactuantes que evolucionan en presencia de un ambiente, atrae gran consideración en diferentes áreas de la física actual, desde los fundamentos mismos de la Mecánica Cuántica y el problema de la medición, hasta las aplicaciones en campos de rápido desarrollo, como el procesamiento de información cuántica, transporte de electrones en nanoescala, dinámica electrónica molecular, etc. [1, 2, 3, 4] Paralelamente, los procesos irreversibles en *clusters* de espines interactuantes son extensivamente investigados en RMN básica y aplicada, donde se distinguen los estudios de decoherencia [5, 6, 7, 8, 9] y de relajación espín-red en CLs y sólidos [10, 11, 12].

El trabajo de esta Tesis se enmarca en la problemática de los procesos cuánticos fundamentales que ocurren a nivel molecular, en particular, en un *cluster* reducido de espines nucleares, como los que están presentes en CLs. En contraste con los líquidos isotrópicos, los CLs conforman fases que presentan orden orientacional de largo alcance, el cual se origina en la naturaleza anisotrópica de las interacciones intermoleculares. Asociado a este tipo de ordenamiento característico, estos sistemas presentan movimientos moleculares con alta correlación de largo alcance, superpuestos con los movimientos conformacionales y de difusión rotacional y traslacional [13]. La dinámica molecular colectiva de los CLs juega un papel preponderante en la respuesta de estos sistemas ante la aplicación de campos eléctricos y magnéticos, por lo que el estudio básico de la dinámica molecular es necesario para el diseño de aplicaciones tecnológicas basadas en CLs. La RMN, a través de experimentos de relajación espín-red y de coherencias cuánticas múltiples (CCM), resulta una técnica adecuada para estos fines. La estructura molecular y el número relativamente pequeño de protones en las moléculas de CLs, permiten un estudio experimental y teórico profundo desde primeros principios, dado que, debido a los rápidos movimientos moleculares individuales, los protones de una molécula están dipolarmente acoplados entre sí, pero aislados magnéticamente, en promedio, del resto de las moléculas. A la vez, estas mesofases poseen complejidad suficiente como para ser usadas como modelos realistas de sistemas de interés biológico como las biomembranas, en alimentos, etc. Una gran variedad de CLs son comercialmente disponibles, y además no requieren de elaboradas síntesis. Debido a todas estas propiedades, los CLs son materiales viables para la investigación de la dinámica molecular

y propiedades cuánticas de pequeños *clusters* de espines interactuantes, en presencia de un ambiente con gran correlación.

Este trabajo de Tesis es una investigación experimental-teórica, que tiene por objetivo la descripción de los estados de espín de larga duración que se pueden crear en el sistema de protones de moléculas de CLs, mediante la secuencia de pulsos de rf de Jeener-Broekaert (JB). Este experimento permite la transferencia rápida de orden Zeeman inicial del sistema en equilibrio térmico y en presencia de un campo magnético, para ser almacenado en un conjunto de estados cuánticos asociados con la energía de interacción dipolar magnética nuclear. En estos estados, la dinámica de espín solo evoluciona en la escala de tiempo larga de los procesos espín-red, por lo que se los denomina estados de cuasi-equilibrio o cuasi-invariantes (QIs). Estos estados no estarían afectados por procesos de decoherencia.

Los QIs dipolares son, junto con la energía Zeeman, observables relevantes del sistema de espines nucleares en CLs, que proveen nuevos parámetros de relajación útiles para estudiar los complejos movimientos moleculares en estas mesofases [12, 14, 13]. Por ejemplo, experimentos de relajación en función de la frecuencia de Larmor y la temperatura, mostraron que los tiempos de relajación de los QIs son muy sensibles a las fluctuaciones moleculares cooperativas lentas, en un amplio rango de frecuencias, permitiendo estimaciones realistas de las densidades espectrales de los movimientos cooperativos [15]. Sin embargo, para poder aplicar todo este potencial al estudio de la dinámica molecular, se necesita primero conocer profundamente la naturaleza de estos estados. Nuestro grupo ha mostrado ya la necesidad de una teoría generalizada de relajación, que considere al sistema observado como un sistema cuántico abierto [11, 16, 17], lo que demanda disponer de expresiones analíticas de los QIs en forma de operadores.

El conocimiento de los QIs también puede tener proyección en el área del procesamiento cuántico de la información. En particular, las cualidades de presentar correlación multiespín y de ser estados libres de decoherencia (afectados únicamente por la relajación espín-red en una escala de tiempo larga), los convierte en candidatos para la implementación de memorias cuánticas libres de ruido [18]. Recientemente, estos estados han mostrado su aplicabilidad incluso en el campo de las imágenes por RMN [19]. El progreso en la aplicación de estas ideas a objetivos tales como el logro de prototipos cuánticos para procesamiento y almacenamiento de información, depende en gran medida de una adecuada representación de los estados QIs, que facilite la comprensión de su origen y naturaleza, lo cual constituye el objetivo principal de esta Tesis.

Al plantearse este trabajo, el grupo acababa de demostrar que en CLs era posible crear dos estados de cuasi-equilibrio, con propiedades espectroscópicas similares a las de los cristales de sales hidratadas. El operador densidad de tales estados puede expresarse como una expansión en dos operadores ortogonales, siendo los coeficientes de dicha expansión *temperaturas de espín* inversas [12]. La preparación de estos estados depende crucialmente del tiempo de separación del par de pulsos de rf inicial de la secuencia de JB. Adoptando la nomenclatura de sólidos, se denominó a estos estados: *intrapar* e *interpar*.

A esa altura de la investigación, se planteó claramente la necesidad de caracterizar los estados de cuasi-equilibrio obtenidos con la secuencia de JB, y de ganar intuición sobre la naturaleza de dichos estados, teniendo en cuenta que, a pesar de cierta similitud entre los resultados experimentales de las señales observadas en sólidos hidratados y CLs, ambos tipos de muestras tienen diferencias esenciales en la conformación del sistema de espines: los sólidos hidratados forman un conjunto macroscópico de pares débilmente interactuantes (aproximación termodinámica), mientras que los CLs presentan pequeños *clusters* de espines interactuantes, correspondientes a una molécula representativa [11]. Al comenzar la

Tesis, el único antecedente en la literatura referido a expresiones analíticas no exactas de estados de cuasi-equilibrio, correspondía al caso de pares débilmente interactuantes en una sal hidratada [20].

Si bien es cierto que en CLs cada espín interactúa más intensamente con un vecino, la anisotropía de la distribución y lo acotado de los grados de libertad magnéticos, sugieren investigar a fondo la naturaleza de los estados obtenidos con la secuencia de JB, en una base adecuada del espacio de Liouville. La asociación del problema de los CLs con el de las sales hidratadas, sugerida entusiastamente por referentes en el tema [21, 22], mostró que en CLs es posible crear estados con propiedades de QIs, que se pueden representar mediante parámetros termodinámicos como la temperatura de espín.

Sin embargo, con el avance de las investigaciones surgieron interrogantes acerca de la naturaleza de estos estados, que no pudieron ser contestados utilizando una imagen termodinámica pura del problema. Uno de los cuestionamientos apuntaba a la justificación de la aplicabilidad de la hipótesis usual de temperatura de espín, en sistemas con tan pocos grados de libertad internos. Este tipo de hipótesis asume que el sistema observado contiene un gran número de grados de libertad, lo que en principio no se cumpliría para los CLs. La respuesta a este problema se obtiene considerando al *cluster* de espines como un sistema cuántico abierto, acoplado con una red de infinitos grados de libertad. De esta forma, la decoherencia cuántica introduce un proceso irreversible en una escala de tiempo intermedia entre la interferencia cuántica y la termalización con el baño térmico [23, 9], capaz de eliminar los términos coherentes de la matriz densidad. Otra importante fuente de controversia está asociada con la naturaleza misma de los estados QIs, dado que al estar asociados con procesos puramente cuánticos, ya no es posible apelar a los modelos de temperatura de espín válidos en sólidos, y entonces se torna imprescindible considerar la dinámica de espín en detalle a lo largo de todo el experimento, para tener acceso al origen y naturaleza de estos estados. Ante este panorama, no resultaba evidente porqué debería ser válida la asociación con los sólidos hidratados para explicar la dinámica observada de las señales, aún siendo similares. Por ejemplo, en los sólidos hidratados la fenomenología puede ser explicada en detalle con solo dos QIs, *intrapar* e *interpar*, a lo largo de toda la escala de tiempo de la observación [20, 24]. Por el contrario, como se observó en esta Tesis, cuando el tiempo de preparación supera una cierta escala de tiempo, dos QIs no son suficientes para describir el comportamiento de los sistemas de espines de CLs. Esta pregunta refuerza su importancia si tenemos en cuenta que desde el punto de vista teórico, en un *cluster* de N partículas de espín- $\frac{1}{2}$ podrían existir un número mayor que 2^N (dependiendo del Hamiltoniano que rige la dinámica de espín) de constantes del movimiento.

Para poder avanzar en el conocimiento sobre la procedencia y naturaleza de los estados QIs en CLs, en este trabajo de Tesis se apeló a una estrategia que combina observaciones experimentales, desarrollo analítico desde primeros principios y cálculos numéricos. En la Sección siguiente se describen los principales logros obtenidos durante el desarrollo del trabajo.

1.1. Aportes de la Tesis

- *Uno de los aportes que considero importante, llevado a cabo durante mi trabajo de Tesis en el grupo de RMN junto con el Dr. H. H. Segnorile, es la construcción de un espectrómetro de RMN de 60MHz (usando un imán permanente), con control de*

temperatura estable y programable y con rango de trabajo que va desde temperatura ambiente hasta los 160°C . El espectrómetro consta con bobinas de *shimming* para el ajuste de la inhomogeneidad del campo polarizante \vec{B}_0 .

Este espectrómetro aportó datos para la finalización de la Tesis del Dr. H. H. Segnorile y es con el cual se hicieron la mayoría de los experimentos mostrados en este trabajo. El espectrómetro tiene una construcción robusta, por lo que creo (y deseo) seguirá produciendo datos para nuevos trabajos de licenciatura y Tesis de doctorado.

- Se mostró experimentalmente la naturaleza de correlación de espín de los estados de cuasi-equilibrio que pueden prepararse en clusters de espines- $\frac{1}{2}$ en CLs. Vimos que el cuasi-invariante \mathcal{S} (orden fuerte) es un estado “Two-Spin-Order”, es decir, el sistema está en un estado cuántico donde los espines están correlacionados de a pares. Por otro lado, el estado \mathcal{W} (orden más débil) es un estado “Multi-Spin-Order”, donde los espines presentan unidades de correlación cuántica bilineal y al mismo tiempo bloques de correlación multiespín, es decir, que el Hamiltoniano que caracteriza este estado contiene términos cuánticos de espín $I_{\alpha}^i \otimes I_{\beta}^j$ y términos $I_{\alpha}^i \otimes I_{\beta}^j \otimes \dots \otimes I_{\delta}^s$ al mismo tiempo ($\alpha, \beta, \delta = x, y, z$).
- Dado que los cuasi-invariantes $H_{\mathcal{S}}$ y $H_{\mathcal{W}}$ que representan a los órdenes \mathcal{S} y \mathcal{W} respectivamente, tienen términos de coherencias cuánticas característicos, se propuso un método más preciso para medir el tiempo de relajación asociado al cuasi-invariante más débil \mathcal{W} . Este método filtra la contaminación del orden \mathcal{S} más fuerte, presente en la mayoría de los experimentos de relajación convencionales. Medimos por primera vez el tiempo de relajación de este cuasi-invariante más débil a campo bajo de 60MHz.
- Se propuso un método basado en un criterio robusto para el truncamiento de la energía dipolar secular H_D^0 , que permite clasificar las interacciones dipolares de la molécula del CL 5CB, en interacciones pertenecientes a dos cuasi-invariantes dipolares: $H_{\mathcal{S}}$ y $H_{\mathcal{W}}$. Introducimos la hipótesis de que la evolución del sistema de espín usando el Hamiltoniano dipolar secular, debería mostrar la misma dinámica que si reemplazamos este Hamiltoniano dipolar, por el expandido en los cuasi-invariantes dipolares $H_{\mathcal{S}}$ y $H_{\mathcal{W}}$. El truncamiento adecuado del Hamiltoniano $H_{\mathcal{W}}$ respecto de $H_{\mathcal{S}}$, hace que los términos no seculares no sean determinantes en la dinámica de espín del sistema. La concordancia con los resultados experimentales confirman que el Hamiltoniano dipolar secular, admite una separación en escalas de energías asociadas con los cuasi-invariantes $H_{\mathcal{S}}$ y $H_{\mathcal{W}}$, en una cierta escala temporal. El análisis de la transferencia de orden durante la secuencia de JB, permitió confirmar que a tiempos cortos es correcta la visión de dos constantes de movimiento, fuerte y débil, mientras que a tiempos de preparación largos, es posible transferir orden apreciable a otros cuasi-invariantes de carácter multiespín, siendo necesario entonces considerar al menos un tercer cuasi-invariante para reproducir la dinámica del sistema real, mostrada en los experimentos a tiempos largos.
- Se realizó un estudio exhaustivo de la representación analítica de los estados de orden dipolar, en términos de un conjunto reducido, ortogonal de cuasi-invariantes para un sistema modelo de 4-espines- $\frac{1}{2}$. El análisis teórico está basado en la descripción de la dinámica de espín en términos de una base completa de tensores esféricos, especialmente adecuada a la espectroscopía moderna de RMN. Este enfoque permitió obtener por primera vez el conjunto de operadores cuasi-invariantes en un cluster de cuatro

espines- $\frac{1}{2}$ de un anillo benceno. Este modelo es representativo de un sistema como el CL PAA_{d6}. De esta forma se provee una metodología para resolver el problema del número de cuasi-constantes del movimiento, presentes en experimentos de preparación de estados cuánticos de cuasi-equilibrio dipolar, y cuáles son sus expresiones tensoriales exactas.

En síntesis, en esta Tesis se obtiene una caracterización completa del problema de las cuasi-constantes de movimiento de un *cluster* de cuatro espines interactuantes en cristales líquidos, lográndose un método que abre la posibilidad de describir sistemas más complejos, y analizar una gran variedad de arreglos experimentales. La conjugación de una representación analítica de los cuasi-invariantes y el concepto de decoherencia para un *cluster* de espines interactuantes, considerado un sistema cuántico abierto, ha permitido acceder a los detalles de la preparación y creación de estados cuasi-invariantes, en un sistema que ya alcanza a representar muchas de las características de un cristal líquido real.

1.2. Organización de la Tesis

En el **Capítulo 1** comentamos lo que motivó el estudio de los estados cuánticos de cuasi-equilibrio mostrados en esta Tesis, como también el *estado del arte* en el tema de cuasi-invariantes dipolares en CLs al comienzo de la misma y los aportes logrados al final de la Tesis.

La introducción a los sistemas físicos estudiados aquí la hacemos en el **Capítulo 2**. La intención no es mostrar todas las características y propiedades de estos estados de la materia, sino mostrar los relevantes a los fines de los estudios realizados en la Tesis. En este Capítulo mostramos las moléculas de los CLs estudiados: 5CB y PAA_{d6} junto con las tablas de los acoples dipolares recopilados de la literatura, y algunos deducidos usando un programa de modelación molecular, que minimiza, entre otros parámetros, la energía de la configuración de la molécula. La credibilidad de estos acoples dipolares calculados, no reportados en la literatura, se basa en la concordancia del resto de los acoples calculados por el programa con los que sí están reportados en la literatura.

En el **Capítulo 3** introducimos la teoría general usada en la Tesis y se delinean ciertos aspectos que luego conformarán los aportes principales de la misma. Nuevamente, aquí tampoco se intenta dar una deducción completa de las bases teóricas sobre la cual se sustenta el trabajo, sino introducir a los conceptos que serán usados en el desarrollo de la Tesis. Algunas Secciones contienen aportes y tratamientos originales en cuanto a la *destilación* de ciertos temas de la literatura relacionada con experimentos de RMN.

Los **Capítulos 4-6** se presentan de manera cronológica, mostrando el sentido de cómo se fue atacando el problema propuesto para la Tesis. En el **Capítulo 4** se presenta un experimento de codificación de coherencias cuánticas en dos bases ortogonales, desarrollado originalmente por el grupo de Cory para sólidos y adaptado aquí para los sistemas de CLs. Este experimento fue particularmente novedoso para nosotros dado que nos condujo al desarrollo y tratamiento que se comentan en los Capítulos siguientes § 5 y § 6. En el **Capítulo 5** se presenta el tratamiento perturbativo para la caracterización de los cuasi-invariantes dipolares H_S y H_W , en término de los acoples dipolares de los espines. Aquí se

pone a prueba la hipótesis de que la energía dipolar admite, al menos en una escala temporal corta, una partición en escalas de energía consistente con la ocurrencia de dos estados de cuasi-equilibrio en el sistema de espines- $\frac{1}{2}$ de una molécula del 5CB. Los resultados se obtienen a partir de la comparación de un experimento 2D de coherencia cuántica doble del estado de cuasi-equilibrio fuerte u orden \mathcal{S} , con cálculos numéricos considerando un sistema de 10-espines- $\frac{1}{2}$, representativos de los dos anillos bencenos y del primer par del sistema CH_2 de la cadena alquílica de la molécula del CL 5CB. En el **Capítulo 6** presentamos un desarrollo analítico desde primeros principios de la dinámica cuántica de espín en experimentos de RMN de creación de estados de cuasi-equilibrio dipolar, complementado con cálculos numéricos a través de un programa desarrollado durante la Tesis. Consideramos que el sistema presenta una evolución Liouvillana aunque se incorpora la decoherencia cuántica adiabática, estudiada recientemente por Segnorile, para simular el contacto adiabático con el entorno, haciendo que el sistema esté *esencialmente aislado* y operando según las reglas del álgebra matricial ordinaria. En este Capítulo se presenta una base de tensores esféricos irreducibles del espacio de Liouville 256-dimensional, del sistema modelo usado de 4-espines- $\frac{1}{2}$. Se describen todas las constantes del movimiento que tiene un sistema modelo de 4 espines de un anillo benceno en la base de tensores esféricos, y se muestra la correspondencia con los cuasi-invariantes H_S y H_W obtenidos en el Capítulo anterior a partir de un enfoque perturbativo.

En el **Capítulo 7** se muestra el espectrómetro de RMN construido especialmente para los experimentos de la Tesis. El espectrómetro fue construido junto con el Dr. H. H. Segnorile quien obtuvo sus resultados experimentales finales para su Tesis en este equipo. Este Capítulo coincide en gran medida con el Apéndice G de su Tesis Doctoral, aunque aquí se agregan algunas figuras que complementan las características principales del equipo de medición.

En el **Capítulo 8** se delinear los principales resultados de la Tesis y en los **Apéndices** se agregan algunos cálculos no introducidos en los Capítulos, algunas características que hacen a los experimentos de codificación de coherencias cuánticas múltiples y se detalla la base de tensores esféricos irreducibles para el espacio de Liouville de 4-espines- $\frac{1}{2}$. Además se describe el programa usado en el Capítulo 6.

Capítulo 2

Introducción a los Cristales Líquidos

En este Capítulo se introducirá al estado de la materia conocido como *Estado de Cristal Líquido*, en el cual los sistemas de interés en esta Tesis estarán inmersos¹. No se intentará dar una descripción profunda y detallada de estas fases de la materia, sino introducir el concepto y ciertas propiedades particulares que serán de utilidad para los propósitos de este trabajo. El lector interesado puede recurrir a literatura especializada como [25, 26, 27, 28, 29].

El nombre cristal líquido (CL) fue primeramente sugerido por Lehman en el año 1889 para caracterizar a este nuevo estado de la materia. Los CLs conforman un estado de la materia intermedio entre un sólido cristalino y un líquido isotrópico. Presentan muchas propiedades mecánicas características de los líquidos como: fluidez, incapacidad de poder aplicarles cortes, forman gotas, etc. Al mismo tiempo, exhiben características similares a los cristales, como ser: anisotropías en las propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas. Para referirse a estas fases suelen usarse en la literatura otros nombres como: estados mesomorfos o mesofases, paracrystalales o líquidos ordenados. [27, 28] En este trabajo usaremos indistintamente estas denominaciones para referirnos a los sistemas de cristales líquidos. Los CLs obtenidos calentando un sólido o enfriando un líquido isotrópico se denominan *termotrópicos*. Las muestras estudiadas en esta Tesis pertenecen a esta categoría de CLs. Para este tipo de CLs, el parámetro principal controlable es la temperatura. Las moléculas que conforman fases de CL presentan a menudo las siguientes características estructurales:

- Las moléculas son oblongas. El estado de CL es más probable que ocurra si las moléculas tienen segmentos planos, como por ejemplo, anillos bencénicos (C_6H_6).
- Una columna vertebral relativamente rígida, conteniendo átomos con enlaces dobles define el *eje largo* de la molécula.
- También parece ser importante el hecho que persistan enlaces dipolares fuertes y grupos fácilmente polarizables.

¹Es común en la literatura hablar de *...sistemas de espines en una matriz de cristal líquido...*

- Los grupos de átomos unidos en los extremos de la molécula de CL, generalmente no tienen mayor importancia en las propiedades de las moléculas en estas mesofases.

En la Fig. 2.1 se muestran las fórmulas moleculares de los CLs PAA y 5CB, los cuales serán estudiados en este trabajo (en realidad usaremos una muestra deuterada PAA_{d6} del primer compuesto, donde los protones de los grupos CH₃ unidos en los extremos de la molécula han sido reemplazados por deuterio).

Una clasificación de los CLs, basada en sus propiedades estructurales fue propuesta primeramente por Friedel [30], el cual divide a estas mesofases en tres clases principales:

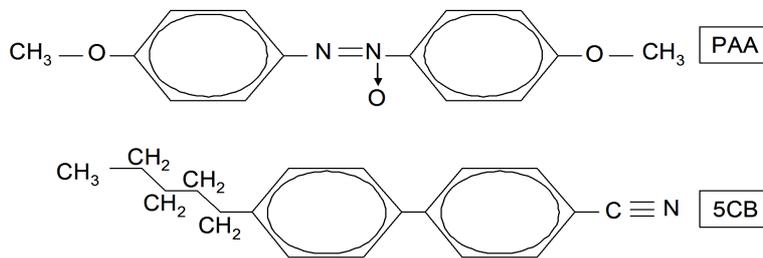


Figura 2.1: Estructuras moleculares de los cristales líquidos PAA (para-azoxyanisole) y 5CB (4'-pentyl-4-biphenyl-carbonitrile).

1. *Cristales líquidos en fase Nemática.* Una representación simple del arreglo estructural de las moléculas en esta fase se muestra en la Fig. 2.2(a) (las moléculas son simbolizadas por elipses). Esta fase se caracteriza por presentar orden orientacional de largo alcance, es decir, los ejes largos de las moléculas tienden a alinearse en una dirección privilegiada. La dirección privilegiada de cada molécula varía localmente, pero en promedio, todas las moléculas se orientan alrededor del vector \hat{n} denominado **director**. La dirección del vector director puede ser fácilmente modificada mediante campos electromagnéticos.

Esta fase no presenta orden de largo alcance en las posiciones de los centros de masas de las moléculas, aunque sí puede existir una cierta cantidad de orden de corto alcance como existe en los líquidos ordinarios. Las moléculas son capaces de rotar alrededor de sus ejes largos y no muestran preferencia en cuanto a la dirección de los extremos de la molécula, aún si son asimétricas en relación a los grupos unidos en estos extremos, por lo que el signo del director no tiene importancia física.

2. *Cristales líquidos en fase Colestérica.* Esta fase es similar a la nemática en el sentido que las moléculas tienen orden orientacional de largo alcance y no tienen orden posicional de largo alcance. La diferencia con la fase nemática viene dada por una variación regular en la dirección del director a través del medio, como se esquematiza en la Fig. 2.2(b).

3. *Cristales líquidos en fase Esméctica*. A diferencia de la fase nemática, esta fase presenta estratificación como puede apreciarse en la representación dada en la Fig. 2.2(c). Las moléculas se arreglan en capas y exhiben alguna correlación en sus posiciones además del orden orientacional. Esta fase se divide en varias clases, pero no entraremos en detalle aquí, dado que escapa al alcance de esta Tesis. La fase esméctica es una fase de mayor grado de orden cristalino que la fase nemática, la transición cristal-esméctico ocurre para una temperatura menor que la transición cristal-nemático.

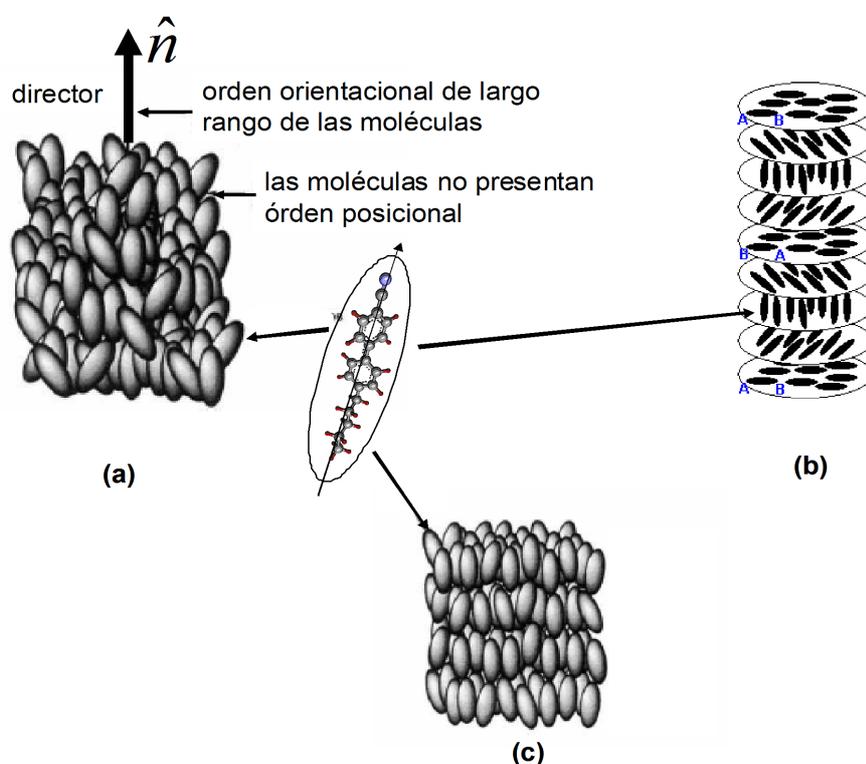


Figura 2.2: Arreglo de las moléculas en fases de cristal líquido. (a) Fase nemática. Las moléculas tienden a alinearse en la misma dirección, pero no están correlacionadas posicionalmente. (b) Fase colestérica. Las moléculas tienden a tener el mismo alineamiento aunque varía regularmente en el volumen de la muestra. Las posiciones de las moléculas, al igual que la fase nemática no están correlacionadas. (c) Fase Esméctica A. Las moléculas tienden a alinearse en planos, sin orden configuracional dentro de los planos y perpendicular a éstos.

2.1. El Parámetro de Orden

Dado el alto grado de orden orientacional, es necesario introducir un parámetro que describa el grado de orden en estas mesofases. Para ello, consideremos por simplicidad (pero sin pérdida de generalidad) que las moléculas componen un CL nemático (son rígidas y lineales). Para describir la orientación del eje largo de cada molécula introducimos el vector \hat{n}_i , el cual es paralelo a dicho eje. \hat{n}_i en general, es distinto del director \hat{n} , el cual describe la dirección privilegiada promedio de las moléculas. Dado que los CLs tienen un centro de simetría, el promedio de \hat{n}_i es cero. Esto impone que el parámetro de orden no pueda ser una magnitud escalar o vectorial, y es necesario considerar tensores de mayor rango para su descripción. Un parámetro de orden natural para describir el ordenamiento en la fase nemática es el tensor de segundo rango [27]

$$S_{\alpha\beta}(\vec{r}) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (n_{\alpha}^i n_{\beta}^i - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta}), \quad (2.1)$$

donde la suma corre sobre N moléculas en un volumen macroscópico aunque pequeño, localizado en la posición \vec{r} . n_{α}^i es la componente α del vector que apunta a lo largo del eje largo de la i -ésima molécula, en una terna de ejes fijos del laboratorio. Este parámetro de orden es un tensor de segundo rango, de traza nula y simétrico, que en general tiene cinco componentes independientes.

En el caso de un estado isotrópico (las moléculas tienen fase aleatoria), $S_{\alpha\beta} = 0$ en el límite termodinámico. Notemos que puede haber una cierta cantidad de orden orientacional de corto alcance en el estado isotrópico.

Si sacamos la restricción de linealidad de las moléculas, debemos introducir un sistema de ejes cartesianos fijos a las moléculas. Para el caso de un CL uniaxial (solo presenta un director), el tensor parámetro de orden queda definido por [31]

$$S_{\alpha\beta}(\vec{r}) = \left\langle \cos \theta_{\alpha} \cos \theta_{\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right\rangle, \quad (2.2)$$

donde θ_{α} es el ángulo entre el eje molecular α y la dirección preferencial dada por \hat{n} . El “braket” indica un promedio sobre las moléculas en un volumen macroscópico pequeño.

En el caso de moléculas lineales, o que presentan un eje largo bien definido alrededor del cual rotan rápidamente, las dos definiciones del parámetro de orden dadas en las Ecs. (2.1) y (2.2) deben ser equivalentes.

En los experimentos de RMN en CLs, el parámetro de orden aparece como un factor que multiplica al acople dipolar entre espines. Generalmente produce un corrimiento de primer orden en los niveles de energía del sistema de espines, dado que la Ec. (2.2) es distinta de cero en estas mesofases a diferencia de los líquidos isotrópicos. Como se verá más adelante en la Sección 3.1.2, el Hamiltoniano de interacción dipolar a campo alto está dado por

$$H_D^0 = -\frac{\mu_0 \gamma^2 \hbar^2}{4\pi} \sum_{i < j} \frac{\langle 3 \cos^2 \theta_{ij} - 1 \rangle}{2r_{ij}^3} \left[2I_z^i I_z^j - \frac{1}{2} (I_+^i I_-^j + I_-^i I_+^j) \right], \quad (2.3)$$

donde el “braket” indica un promedio sobre los movimientos de una molécula y sobre todas las moléculas. θ_{ij} es el ángulo entre \vec{r}_{ij} y el campo externo \vec{B}_0 . El promedio $\frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta_{ij} - 1 \rangle$ puede expresarse en términos del parámetro de orden de la Ec. (2.2) y otros factores dependientes de la geometría molecular. Introduciendo un sistema de coordenadas primado, fijo a la molécula \hat{x}' , \hat{y}' y \hat{z}' , y asumiendo que el director \hat{n} es paralelo al campo estático externo \vec{B}_0 , tenemos [27]

$$\frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta_{ij} - 1 \rangle = \frac{4}{5} \pi \sum_{m=-2}^2 Y_{2m}^*(\hat{n}_{ij}) \langle Y_{2m}(\hat{n}) \rangle, \quad (2.4)$$

donde los Y_{lm} son armónicos esféricos normalizados [32]. Los factores $Y_{2m}(\hat{n}_{ij})$ que dependen de la geometría molecular y $\langle Y_{2m}(\hat{n}) \rangle$, quedan relacionados con el parámetro de orden Ec. (2.2) por

$$\begin{aligned} \langle Y_{20}(\hat{n}) \rangle &= 3 \sqrt{\frac{5}{16\pi}} S_{z'z'}, \\ \langle Y_{21}(\hat{n}) \rangle &= -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} (S_{x'z'} + i S_{y'z'}), \\ \langle Y_{22}(\hat{n}) \rangle &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} (S_{x'x'} - S_{y'y'} + 2i S_{x'y'}). \end{aligned} \quad (2.5)$$

En general, el Hamiltoniano dipolar secular dependerá de los cinco parámetros $S_{\alpha'\beta'}$. Si se conocen los ejes principales en la molécula de este tensor, solo permanecen dos de los cinco parámetros,

$$S_{z'z'} = \frac{2}{3} S, \quad S_{y'y'} - S_{x'x'} = \frac{2}{3} D, \quad (2.6)$$

donde S es el parámetro de orden usual y D es una medida de la diferencia del alineamiento de los dos ejes transversales de la molécula en la dirección del director. Luego tenemos

$$\frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta_{ij} - 1 \rangle = \frac{S}{2} (3 \cos^2 \theta_{ij} - 1) - \frac{D}{2} \sin^2 \theta_{ij} \cos 2\phi_{ij}, \quad (2.7)$$

donde θ_{ij} y ϕ_{ij} son los ángulos polares del vector \hat{n}_{ij} en el sistema de coordenadas fijo a la molécula. Valores típicos para el parámetro de orden S y el parámetro D , en sistemas

similares a los CLs PAA y 5CB son: $S \approx 0,5$ y $D \approx 0,07$. El parámetro D suele despreciarse frente al parámetro de orden S dado que este último es un orden de magnitud mayor. El Hamiltoniano dipolar secular para los sistemas de espines como los que están presentes en CLs tiene la siguiente expresión entonces:

$$H_D^0 = \sqrt{6} \sum_{i < j} D_{ij} \frac{1}{\sqrt{6}} \left[2I_z^i I_z^j - \frac{1}{2} (I_+^i I_-^j + I_-^i I_+^j) \right], \quad (2.8)$$

donde

$$\begin{aligned} D_{ij} &= -\frac{\mu_0 \gamma^2 \hbar^2}{8\pi r_{ij}^3} \langle 3 \cos^2 \theta_{ij} - 1 \rangle \\ &= -\frac{\mu_0 \gamma^2 \hbar^2}{8\pi r_{ij}^3} S (3 \cos^2 \theta_{ij} - 1). \end{aligned} \quad (2.9)$$

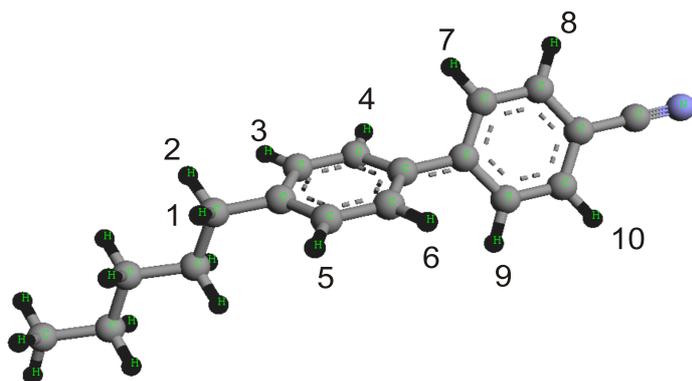


Figura 2.3: Esquema de la molécula de 5CB (4'-pentyl-4-biphenyl-carbonitrile). Los protones están enumerados como en el modelo usado en el Capítulo 5.

2.2. Acoples Dipolares de las Moléculas de 5CB y PAA_{d6}

La molécula del CL 5CB tiene 19 protones: 8 protones distribuidos en dos anillos bencénicos (*core*) y el resto en la cadena alquílica. Sin embargo, para los cálculos numéricos realizados en el Capítulo 5, adoptaremos como modelo representativo del sistema de espines del 5CB, al conjunto formado por los 10 protones representados en la Fig. 2.3. De esta manera, se reduce el tamaño de las matrices y por tanto, el número de cálculos en los cálculos numéricos. Para un sistema de 10 espines- $\frac{1}{2}$, el tamaño de las matrices involucradas es del orden de 2^{10} .

Como los cálculos numéricos demandan el uso de algunos acoples dipolares entre protones interactuantes no reportados en la literatura, usamos una molécula de 5CB promedio con parámetros geométricos obtenidos de las referencias [33, 34] para estimar los acoples faltantes. En la Tabla 2.1 se dan los acoples dipolares D_{ij} definidos por la Ec. (2.9), usados para los cálculos numéricos en el Capítulo 5. La numeración de los acoples corresponde a los definidos en la Fig. 2.3. Los acoples obtenidos en la molécula promedio coinciden, dentro del error experimental, con aquellos medidos en las referencias [34, 35] en 5CB_{d11}, excepto los acoples D_{47} y D_{69} los cuales están afectados por los movimientos internos de la molécula. En este caso adoptamos los valores experimentales. Para los acoples D_{15} , D_{23} , D_{16} y D_{24} usamos los calculados en la referencia [33]. Uno puede esperar que los movimientos internos de la molécula no constituyan perturbaciones importantes en los acoples dipolares de los protones más lejanos. Aquí nos quedamos por tanto, con los estimados por la molécula promedio. Luego, el conjunto de los acoples dados en la Tabla 2.1 constituyen el modelo de 10-espines de una molécula de 5CB representativa, adecuado para los cálculos de RMN que detallaremos en el Capítulo 5. Se asume que los protones que no están numerados y que no se introducen en el modelo representativo del sistema de espines para el CL 5CB, tienen una contribución pequeña frente a los que están numerados, dado que pertenecen a los grupos metilos (CH_2) de la cadena alquílica. Estos protones presentan una movilidad mucho mayor que los que pertenecen a los grupos bencenos (C_6H_6), y por tanto, su interacción dipolar estaría más promediada.

Por otro lado, el CL PAA_{d6} presenta un número de espines más reducido que el 5CB, contando con 8 espines en total, distribuidos en dos anillos bencénicos separados por dos nitrógenos. La molécula representativa para este sistema se construyó en base a la información existente en la literatura [36, 37], y ajustando la señal experimental luego de un pulso de 90° , con el cálculo numérico de la evolución Liouvilliana del sistema modelo inicial [23]. Los valores de los acoples dipolares para el sistema de espines del CL PAA_{d6}, así obtenidos, se muestran en la Tabla 2.2. La numeración de los protones se corresponde con la Fig. 2.4.

Observando la Tabla 2.1 de acoples dipolares del CL 5CB, podemos notar que no hay una separación clara de intensidades de acoples dipolares. El grupo más fuerte tiene una interacción aproximada de 5,5kHz, el grupo que le sigue en intensidad es el de 4,4kHz, luego 1,5kHz; 400Hz, y luego el resto. Por otro lado, el sistema del PAA_{d6} presenta una separación de escalas de energías más marcada: tenemos el grupo con intensidad 3,6kHz, luego 400Hz (1 orden de magnitud menor) y luego el resto de las intensidades. Para este último sistema de espines nucleares resulta más simple poder definir dos escalas de energía dipolar, separadas

Tabla 2.1: Acoples dipolares del *core* y de los protones del grupo $\alpha - \text{CH}_2$ de una molécula promedio del CL 5CB, con parámetro de orden $S_{zz} = 0,54$ correspondiente a 27°C . † datos sacados de la ref. [33] (escalado con un factor 1.15); * sacados de las refs.[34, 35]

i	j	D_{ij} (Hz)	i	j	D_{ij} (Hz)	i	j	D_{ij} (Hz)
1	2	5482.1	4	6	395.5	4	10	-120.2
5	6	-4477.9	7	9	395	5	7	-119.3
3	4	-4418.3	1	6	-383 †	6	8	-119.3
7	8	-4396.8	2	4	-383 †	2	5	100.5
9	10	-4391.5	2	7	-228.9	2	8	-90.6
4	7	-1741 *	1	4	-212	5	8	-89.5
6	9	-1741 *	2	6	-192.1	3	10	-89.4
1	5	-1121 †	6	7	173	1	8	-76.9
2	3	-1121 †	1	7	-170.7	4	5	74.7
3	7	-414.5	4	9	170.1	1	10	-74.6
6	10	-409.7	1	9	-161.3	8	9	72.4
4	8	-407.7	3	8	-156.8	3	6	71
5	9	-406.6	5	10	-156.3	7	10	70.8
3	5	401.9	2	9	-125.2	2	10	-65.4
8	10	399.8	3	9	-120.5	1	3	42

Tabla 2.2: Acoples dipolares del *core* de una molécula promedio del CL PAA_{d6} con el parámetro de orden $S_{zz} = 0,5$, correspondiente a 115°C . La numeración de los protones se corresponde con la Fig. 2.4.

i	j	D_{ij} (Hz)	i	j	D_{ij} (Hz)	i	j	D_{ij} (Hz)
7	8	-3795	2	5	-199.1	1	7	-102.2
5	6	-3784.3	3	5	-177.5	2	8	-92.4
1	2	-3499.5	4	7	-158.5	3	6	-79.8
3	4	-3472	2	3	154.2	1	4	-64
4	5	-539.2	2	7	-135.6	3	8	-62
5	7	354.2	6	7	129.5	1	6	-59.1
6	8	353.5	4	8	-128.9	1	8	-54.1
2	4	342.4	1	5	-128.5	5	8	-16.9
1	3	331.6	3	7	-106.2			
4	6	-206.3	2	6	-105.4			

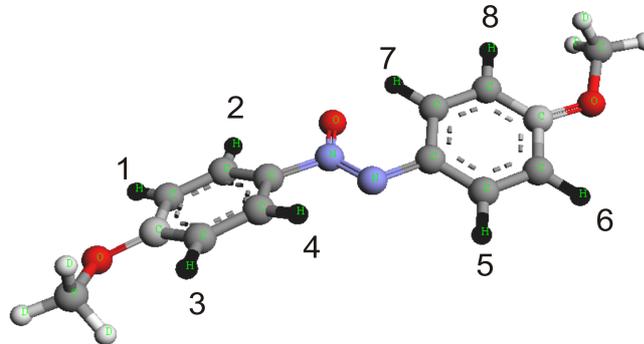


Figura 2.4: Esquema de la molécula de PAA_{d6} (para-azoxyanisole). Los protones están enumerados como en el modelo usado en el Capítulo 6.

por aproximadamente un orden de magnitud, en las que se agruparán las intensidades de acoples dipolares. Sobre este aspecto se volverá en Capítulos más adelante.

Capítulo 3

Resonancia Magnética Nuclear

La descripción de un sistema físico de dimensiones nanométricas obedece a los postulados de la Mecánica Cuántica [38]. Éstos determinan que el estado del sistema está representado por alguna combinación lineal de elementos, llamados vectores de un espacio de Hilbert \mathcal{H} , asociado al sistema físico de interés, el cual contiene la información relevante del sistema. Este espacio es expandible por un conjunto completo de vectores ortonormales denominados estados base. Toda cantidad medible por un instrumento es un autovalor de un objeto denominado *observable del sistema*, el cual es representado en este formalismo por un operador autoadjunto que actúa sobre los estados del espacio de Hilbert. La dinámica del estado que representa al sistema es determinada por la ecuación de Schrödinger, la cual es gobernada por un operador (*observable*), llamado el *Hamiltoniano* del sistema. Este operador contiene la información acerca de las interacciones del sistema, el cual en principio, no está aislado del entorno.

En este Capítulo se expone la formalidad que se usará en la Tesis. Al comienzo se define el Hamiltoniano de interacción relevante del sistema de espines y más adelante el Hamiltoniano de interacción entre el sistema y los pulsos de radio frecuencias (rf). Se presenta de manera sintética y básica el formalismo del operador densidad y la ecuación que gobierna la dinámica en esta representación. Se introduce el concepto de decoherencia y cómo será usado en la Tesis para simular el decaimiento de las señales como ocurre en los experimentos. Dado que el estado del sistema será expandido en una base de tensores esféricos irreducibles, dedicamos una Sección a las propiedades de rotación en el espacio tridimensional de los operadores tensoriales esféricos. Se presenta el concepto de temperatura de espín de manera tradicional como aparece en el libro de Goldman. Al final del Capítulo se describe completamente la secuencia de JB usada para preparar estados de cuasiequilibrio en sólidos.

3.1. Hamiltoniano del Sistema de Espines

En RMN, el grado de libertad que da origen a las cantidades observadas es el espín de los núcleos atómicos. Una muestra real contiene un número extremadamente grande de núcleos y electrones, los cuales en principio interactúan con cada espín de los núcleos de interés. La dinámica dada por la ecuación de Schrödinger involucraría todas estas partícu-

las interactuantes, y en el Hamiltoniano del sistema deberían estar todas las interacciones presentes entre ellas. Sin embargo, para muchos propósitos de la espectroscopía de la RMN, el Hamiltoniano completo es reducido sólo al Hamiltoniano de los estados de espín nuclear. Este Hamiltoniano sólo regirá la dinámica del estado de espín nuclear, por lo que dependerá de las direcciones de las polarizaciones de los espines nucleares. Esto presupone que la *nube* electrónica que rodea al núcleo tiene una influencia promedio, debido a los rápidos movimientos electrónicos respecto de los núcleos; es decir el núcleo *sensa* sólo un promedio. El Hamiltoniano reducido o Hamiltoniano de espín contiene esta interacción promedio. Esta aproximación del Hamiltoniano del sistema algunos autores la llaman *hipótesis del Hamiltoniano de espín*. [39] Además se asume que la energía de espín nuclear es pequeña como para influenciar la nube electrónica dentro de la molécula o los movimientos intermoleculares. Las interacciones de espín que gobiernan la dinámica del sistema pueden separarse en interacciones *internas* (H_{int}) y *externas* (H_{ext}). En particular, campos magnéticos externos son aplicados a los espines electrónicos y nucleares con el objeto de manipular los estados cuánticos de los espines. En RMN, las interacciones *internas* más elementales son: *interacción dipolo-dipolo* directa entre un espín nuclear y otro, la interacción electrón-núcleo como el *chemical shift*, la *interacción cuadrupolar* y la *interacción espín-espín indirecta*, las cuales se comentarán brevemente a continuación. Luego, el Hamiltoniano reducido de espín puede representarse como:

$$H = H_{ext} + H_{int}. \quad (3.1)$$

3.1.1. Interacciones Externas

Las interacciones externas son suministradas por el espectroscopista, siendo éstas generalmente: las interacciones *Zeeman* con un campo magnético estático y con un campo linealmente polarizado en un plano transversal al anterior, comunmente denominado campo de rf (radio frecuencia). Es decir, no es otra cosa que la energía de interacción de un momento magnético $\vec{\mu}$ (del núcleo en este caso) en un campo magnético $\vec{B}(t)$. Dada la correspondencia de las propiedades clásicas y cuánticas, el Hamiltoniano de interacción será:

$$H_{ext} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}(t), \quad (3.2)$$

donde $\vec{\mu} = \gamma \vec{J}$, siendo \vec{J} el momento angular de espín y γ la razón giromagnética de espín del núcleo. Para el caso de espines $\frac{1}{2}$ (¡únicamente!) se tiene que $\vec{J} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma}$, siendo $\vec{\sigma}$ el “*vector de Pauli*” cuyas componentes en la base de espín (base conjunta de \vec{J}^2 y J_z) $\{ | \pm \frac{1}{2} \rangle \}$ son:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}; \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

El álgebra de los *vectores de Pauli* queda completamente especificado por la relación:

$$\sigma_i \sigma_j = \delta_{ij} I + i \sum_k \epsilon_{ijk} \sigma_k,$$

la cual puede encontrarse en la mayoría de los libros de textos de Mecánica Cuántica (ver por ejemplo [40]). De aquí se desprenden las relaciones de conmutación bien conocidas de las componentes del momento angular, que expresadas en términos del vector adimensional $\vec{I} \equiv \frac{1}{\hbar} \vec{J}$ son:

$$[I_i, I_j] = i \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} I_k. \quad (3.3)$$

La interacción *Zeeman* puede describirse entonces en términos de las componentes del vector adimensional como:

$$H_{ext} = -\gamma \hbar \vec{I} \cdot \vec{B}(t). \quad (3.4)$$

Recordemos que el campo magnético $\vec{B}(t)$ tiene una contribución estática y una que oscila a una frecuencia en el rango de los megaHertz. En RMN se suele definir la dirección de este campo estático como la dirección \hat{z} , por tanto, el Hamiltoniano externo queda expresado como suma de dos contribuciones, una estática (comunmente denominada *interacción Zeeman*) dada por

$$H_Z = -\gamma \hbar B_0 I_z, \quad (3.5)$$

donde $I_z = \sum_{i=1}^N I_z^i$ (N= al número de partículas del sistema); y otra dependiente del tiempo y que sólo está presente mientras la perturbación externa está encendida; luego:

$$H_{ext} = H_Z + H_{rf}(t). \quad (3.6)$$

El Hamiltoniano correspondiente al campo de rf, denominado aquí $H_{rf}(t)$ será tratado más adelante en la Sección 3.4.1.

3.1.2. Interacciones Internas

El Hamiltoniano de interacción interna puede expresarse en general como suma de cinco contribuciones principales:

$$H_{int} = H_D + H_Q + H_{cs} + H_{II} + H_{IS}. \quad (3.7)$$

El primer término describe la interacción dipolo-dipolo directa entre espines, el segundo término define la interacción cuadrupolar nuclear con el gradiente de campo eléctrico en el entorno del núcleo y el tercer término se debe al apantallamiento magnético debido a la nube electrónica de la molécula. Los últimos dos términos describen la interacción espín-espín indirecta entre espines del mismo tipo (interacción homonuclear) y con otro tipo (interacción heteronuclear), respectivamente. De todos estos Hamiltonianos de interacción el que resulta relevante a los efectos de los sistemas estudiados en esta Tesis es el correspondiente a la interacción dipolar, es decir H_D .

Hamiltoniano de Interacción Dipolar

El Hamiltoniano dipolar asociado a un ensamble de espines en un sólido puede escribirse [41]:

$$H_D = \sum_{i < j} H_{ij} = \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_{i < j} \frac{\gamma_i \gamma_j \hbar^2}{r_{ij}^3} \left[\vec{\mathbf{I}}^i \cdot \vec{\mathbf{I}}^j - 3 \frac{(\vec{\mathbf{I}}^i \cdot \vec{\mathbf{r}}_{ij})(\vec{\mathbf{I}}^j \cdot \vec{\mathbf{r}}_{ij})}{r_{ij}^2} \right], \quad (3.8)$$

donde i y j representan el i -ésimo y j -ésimo espín y $r_{ij} = |\vec{\mathbf{r}}_i - \vec{\mathbf{r}}_j|$ es su distancia relativa. Tratemos ahora el caso de espines idénticos (like-spins), y para ello consideremos solamente la interacción dipolar entre el espín- i y el espín- k . Si θ_{ik} y ϕ_{ik} son las coordenadas polares del vector $\vec{\mathbf{r}}_{ik}$ que describe su posición relativa, en un sistema de coordenadas cartesianas arbitrario, y en donde se ha definido el eje \hat{z} paralelo al campo magnético externo $\vec{\mathbf{B}}$. La interacción dipolar entre el espín- i y el espín- k está dada por:

$$H_{ik} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma^2 \hbar^2}{r_{ik}^3} \left[\vec{\mathbf{I}}^i \cdot \vec{\mathbf{I}}^k - 3 \frac{(\vec{\mathbf{I}}^i \cdot \vec{\mathbf{r}}_{ik})(\vec{\mathbf{I}}^k \cdot \vec{\mathbf{r}}_{ik})}{r_{ik}^2} \right], \quad (3.9)$$

donde, $\vec{\mathbf{I}}^l = (I_x^l, I_y^l, I_z^l)$ con $l = \{i, k\}$ y $\vec{\mathbf{r}}_{ik} = (r_{ik} \sin \theta_{ik} \cos \phi_{ik}, r_{ik} \sin \theta_{ik} \sin \phi_{ik}, r_{ik} \cos \theta_{ik})$,

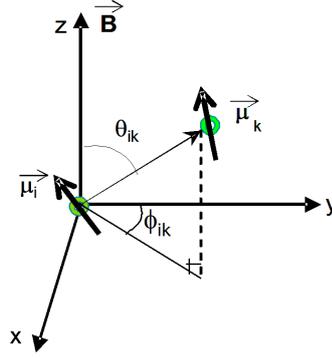


Figura 3.1: Representación de dos espines y sus momentos magnéticos, en presencia de un campo magnético externo \vec{B} en un sistema de ejes cartesianos.

$r_{ik} \cos \theta_{ik}$). Poniendo esto en la Ec. (3.9) y definiendo los operadores de *flip-flop* $I_{\pm} \equiv I_x \pm iI_y$, obtenemos:

$$\begin{aligned}
 H_{ik} = & \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma^2 \hbar^2}{r_{ik}^3} \left[I_z^i I_z^k (1 - 3 \cos^2 \theta_{ik}) + \left(-\frac{1}{4} + \frac{3}{4} \cos^2 \theta_{ik} \right) (I_+^i I_-^k + I_-^i I_+^k) - \right. \\
 & - \frac{3}{2} \sin \theta_{ik} \cos \theta_{ik} \exp(-i\phi_{ik}) (I_z^i I_+^k + I_+^i I_z^k) - \frac{3}{2} \sin \theta_{ik} \cos \theta_{ik} \exp(i\phi_{ik}) \cdot \\
 & \cdot (I_z^i I_-^k + I_-^i I_z^k) - \frac{3}{4} \sin^2 \theta_{ik} \exp(-2i\phi_{ik}) I_+^i I_+^k - \frac{3}{4} \sin^2 \theta_{ik} \exp(2i\phi_{ik}) I_-^i I_-^k \left. \right] ;
 \end{aligned}$$

luego

$$H_{ik} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma^2 \hbar^2}{r_{ik}^3} \{ A_{ik} + B_{ik} + C_{ik} + D_{ik} + E_{ik} + F_{ik} \} , \quad (3.10)$$

donde:

$$\begin{aligned}
 A_{ik} &= (1 - 3 \cos^2 \theta_{ik}) I_z^i I_z^k ; \\
 B_{ik} &= -\frac{1}{4} (1 - 3 \cos^2 \theta_{ik}) (I_+^i I_-^k + I_-^i I_+^k) = \frac{1}{2} (1 - 3 \cos^2 \theta_{ik}) (I_z^i I_z^k - \vec{I}^i \cdot \vec{I}^k) ; \\
 C_{ik} &= -\frac{3}{2} \sin \theta_{ik} \cos \theta_{ik} \exp(-i\phi_{ik}) (I_z^i I_+^k + I_+^i I_z^k) ; \\
 D_{ik} &= -\frac{3}{2} \sin \theta_{ik} \cos \theta_{ik} \exp(i\phi_{ik}) (I_z^i I_-^k + I_-^i I_z^k) ; \\
 E_{ik} &= -\frac{3}{4} \sin^2 \theta_{ik} \exp(-2i\phi_{ik}) I_+^i I_+^k ; \\
 F_{ik} &= -\frac{3}{4} \sin^2 \theta_{ik} \exp(2i\phi_{ik}) I_-^i I_-^k ,
 \end{aligned} \quad (3.11)$$

se conoce como *abecedario dipolar*.

De aquí se puede ver, que la interacción entre dos espines nucleares (i y k) depende de la magnitud y orientación de sus momentos magnéticos, y también de la longitud y orientación del vector que describe sus posiciones relativas. Además, el efecto de esta interacción depende fuertemente de si este vector está fijo en el espacio, o cambia rápidamente debido al movimiento relativo de los núcleos (en los líquidos se promedia a cero).

En la aproximación de campo alto, en donde la interacción Zeeman es mucho mayor que la interacción dipolar¹, es decir

$$\|H_Z\| \gg \|H_D\|, \quad (3.12)$$

y donde la norma del Hamiltoniano se ha definido como

$$\|H\| = \sqrt{\text{Tr}\{H^\dagger H\}}, \quad (3.13)$$

se suele despreciar los términos no seculares de la interacción dipolar, reteniendo sólo aquellos términos del *abecedario dipolar* que conmutan con H_Z [41]. Esta hipótesis *perturbativa*, se denomina aproximación secular o truncamiento de los términos no seculares del Hamiltoniano de interacción dipolar. Esencialmente consiste en asumir que los términos no seculares no juegan un papel relevante en la dinámica de espín, en una dada escala temporal.

Haciendo el conmutador de H_Z con H_D y usando la propiedad de la Ec. (3.3), vemos que sólo los términos A y B del *abecedario dipolar* conmutan con la interacción Zeeman. Luego, el Hamiltoniano dipolar secular para un sistema de espines de un sólido estará dado por:

$$H_D^0 = \frac{\mu_0 \gamma^2 \hbar^2}{4\pi} \sum_{i < j} \frac{1 - 3\cos^2\theta_{ij}}{2r_{ij}^3} \left[2I_z^i I_z^j - \frac{1}{2} (I_+^i I_-^j + I_-^i I_+^j) \right]. \quad (3.14)$$

Para sistemas de espines como los que están presentes en CLs, debe promediarse la interacción dipolar como se mostró en la Sección 2.1, dada la movilidad que presentan las moléculas a diferencia de los sólidos. El Hamiltoniano dipolar secular para sistemas de CLs tiene la expresión dada por las Ecs. 2.8 y 2.9.

Interacción Cuadrupolar

La interacción cuadrupolar puede interpretarse como la interacción entre la distribución no esférica de cargas eléctricas en algunos núcleos atómicos y el campo eléctrico producido

¹En nuestro caso, en donde el campo externo Zeeman es del orden de 1.5T (o 60MHz de frecuencia de precesión de los protones) para el espectrómetro construido, o de 7T (300MHz) en el espectrómetro Bruker Avance II de 300MHz, la interacción dipolar es del orden de decenas de kiloHertz.

por las cargas electrónicas en la cercanía del sitio nuclear. La contribución al Hamiltoniano de espín es no nula sólo para núcleos con número cuántico de espín $I > \frac{1}{2}$, donde la distribución de carga eléctrica no tiene simetría esférica. Expresando el tensor de acople cuadrupolar para el espín k , en términos del tensor de gradiente de campo eléctrico \mathbf{V}_k en el sitio del núcleo, como

$$\mathbf{Q}_k = \frac{eQ_k}{2I_k(2I_k - 1)\hbar} \mathbf{V}_k,$$

donde Q_k es el momento cuadrupolar del núcleo k , y definiendo la frecuencia cuadrupolar ω_Q^k ,

$$\omega_Q^k = \frac{3eV_{zz}^k Q_k}{4I_k(2I_k - 1)\hbar},$$

podemos escribir el Hamiltoniano de interacción cuadrupolar como

$$H_Q = \sum_k \omega_Q^k \left[(I_{z,k}^2 - \frac{1}{3}\mathbf{I}_k^2) + \frac{\eta}{3}(I_{x,k}^2 - I_{y,k}^2) \right].$$

η_k es el parámetro de asimetría, y está definido como

$$\eta_k = \frac{V_{xx}^k - V_{yy}^k}{V_{zz}^k},$$

donde las componentes tensoriales están expresadas en el sistema de ejes principales del núcleo. Este parámetro de asimetría está en el rango $0 \leq \eta \leq 1$. Notemos además, que en general, diferentes núcleos de una molécula o cristal tendrán eventualmente ejes principales diferentes, sin embargo no se entrará en detalle aquí y se puede consultar la literatura [42, 43]. Como los núcleos de interés son los protones ($I = \frac{1}{2}$), este término no estará presente en el Hamiltoniano de interacción interna del sistema de espines tratado en esta Tesis.

Corrimiento Químico (*Chemical Shift*)

Este término representa la interacción magnética indirecta del campo magnético externo y los espines nucleares, a través de la perturbación electrónica producida por el campo magnético. Esta interacción, capaz de modificar los niveles de energía Zeeman del espín nuclear, expresada por el tensor σ_k tiene la forma

$$H_{cs} = - \sum_{k=1}^N \gamma_k \vec{I}_k (\mathbb{I} - \sigma_k) \vec{B}_0. \quad (3.15)$$

Si el corrimiento químico es débil, $\|\sigma_k\| \ll 1$, y si \vec{B}_0 es paralelo al eje \hat{z} , podemos describir esta interacción en la forma

$$H_Z = \sum_{k=1}^N \omega_0^k I_z^k, \quad (3.16)$$

con la frecuencia de precesión de Larmor $\omega_0 = -\gamma_k(1 - \sigma_{zz}^k(\theta, \phi))B_0$ y el corrimiento químico $\sigma_{zz}^k(\theta, \phi) = \sigma_{11}^k \sin^2 \theta \cos^2 \phi + \sigma_{22}^k \sin^2 \theta \sin^2 \phi + \sigma_{33}^k \cos^2 \theta$, donde σ_{ii}^k son los valores principales del tensor. El ángulo polar θ y el azimutal ϕ describen la orientación del campo magnético \vec{B}_0 en el sistema de ejes principales del tensor de corrimiento químico.

Interacción Indirecta Mediada por Electrones

Esta interacción representa el acople magnético indirecto entre los espines nucleares a través de los electrones de la molécula. [39, 44]

El tensor de acople espín-espín indirecto puede separarse en una parte isotrópica y otra anisotrópica, es decir

$$\vec{J}_{kl} = \vec{J}_{kl}^{iso} + \vec{J}_{kl}^{aniso} = J_{kl} \mathbb{I} + \vec{J}_{kl}^{aniso},$$

con $Tr\{\vec{J}_{kl}^{aniso}\} = 0$ y $J_{kl} = \frac{1}{3}Tr\{\vec{J}_{kl}\}$.

Para el caso de campo alto y acople débil, es decir si $2\pi|J_{kl}| \ll |\omega_0^k - \omega_0^l|$ (diferencia en *chemical shift*), podemos retener sólo las componentes seculares quedando expresado el Hamiltoniano de interacción

$$H_{II} = \sum_{k < l} 2\pi J_{kl} I_{kz} I_{lz}.$$

De todas las interacciones que hemos denominado *internas* del sistema, las relevantes en cuanto a intensidad de interacción son: la interacción dipolar (secular) y en menor medida las interacciones indirectas y el corrimiento químico. En esta Tesis consideraremos que sólo H_D^0 , dado por la Ec. (3.14) (o como se usará en este trabajo Ec. (3.47)) para espines en sólidos o por la Ec. (2.8), para sistemas en CLs, representa el Hamiltoniano relevante del grupo de interacciones que denominamos internas.

3.2. Formalismo General del Operador Densidad

En esta Sección se expondrá el formalismo que se usará en adelante, como así también la ecuación que rige la dinámica de un sistema como los que están presentes en las moléculas de los cristales líquidos que estudiaremos.

Recordemos brevemente que un sistema clásico queda completamente definido si se conocen a un tiempo dado, las posiciones y velocidades de todas las partículas interactuantes y las fuerzas de interacción entre ellas. Es decir, en principio uno podría predecir exactamente el estado de todas las partículas a un tiempo posterior. Sin embargo, no siempre están dadas todas las condiciones iniciales de velocidad y posición de las partículas, a menudo sólo se tiene información de sus valores promedios. En este caso donde no se cuenta con toda la información sobre el sistema a un tiempo dado, debe usarse los métodos de Mecánica Estadística. Nuestros sistemas de interés son puramente cuánticos, por ende hay un desconocimiento inherente en la propia naturaleza del sistema.

Una medición simultánea, precisa de dos variables físicas del sistema, sólo es posible si los operadores correspondientes a estas variables conmutan entre sí [40]. Si dos operadores Q_1 y Q_2 conmutan, es posible hallar estados comunes en donde estos operadores tienen autovalores definidos q_1 y q_2 . Similarmente, si un tercer operador conmuta con estos dos, puede hallarse estados en donde estos tres operadores tienen valores definidos, simultáneamente: q_1 , q_2 y q_3 . Estos autovalores pueden usarse para dar una clasificación precisa del sistema. El mayor conjunto de observables que pueda hallarse, independientes y que conmutan entre sí, darán la más completa caracterización posible sobre el sistema [40]. La medición de otra variable, correspondiente a un operador que no conmuta con este conjunto de operadores, introduce necesariamente incertezas en las demás variables, y por tanto ya no es posible dar una buena caracterización del sistema.

3.2.1. Estados Mezcla

Un sistema que no puede ser caracterizado por un único vector estado del espacio de Hilbert se dice que está en un estado mezcla [40].

Consideremos ahora una mezcla de estados preparados independientemente $|\psi_n\rangle$ con $n = 1, 2, \dots$ etc., con pesos estadísticos W_n . Estos estados no necesariamente tienen que ser ortonormales. El operador estadístico que describe el estado mezcla se define como

$$\rho = \sum_n W_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n|, \quad (3.17)$$

con $\sum_n W_n = 1$ y donde la suma se extiende sobre todos los estados presentes en la mezcla. Todo operador que actúa en el espacio de Hilbert del sistema es representable matricialmente, y para ello debe elegirse una base conveniente de vectores ortonormales y completos,

digamos: $|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle, \dots$. El estado del sistema puede descomponerse entonces en los estados base, es decir

$$|\psi_n\rangle = \sum_m a_m^n |\phi_m\rangle,$$

resultando luego el operador densidad dado por

$$\rho = \sum_{n,m',m} W_n a_{m'}^n a_m^{n*} |\phi_{m'}\rangle \langle \phi_m|.$$

Los elementos de matriz de ρ en la representación $\{|\phi_n\rangle\}$ están dados por

$$\rho_{ij} = \langle \phi_i | \rho | \phi_j \rangle = \sum_n W_n a_i^n a_j^{n*} = \overline{a_i a_j}. \quad (3.18)$$

El conjunto de todos los elementos ρ_{ij} dan una representación matricial explícita del operador densidad ρ . Notemos que de la última expresión se desprende que ρ es Hermitiano, es decir $\rho_{ij} = \rho_{ji}^*$. Dado que la probabilidad de hallar al sistema en el estado $|\psi_n\rangle$ es W_n y que la probabilidad de que este estado sea $|\phi_m\rangle$ es $|a_m^n|^2$; la probabilidad de hallar al sistema en el estado $|\phi_m\rangle$ está dada por el elemento diagonal

$$\rho_{mm} = \sum_n W_n |a_m^n|^2 \geq 0.$$

La probabilidad $W(\psi)$ de hallar al sistema en un estado $|\psi\rangle$ después de una medición está dada por el elemento de matriz

$$W(\psi) = \sum_n W_n |\langle \psi_n | \psi \rangle|^2.$$

La traza de ρ es una constante independiente de la representación, y su valor es

$$Tr\{\rho\} = \sum_i \rho_{ii} = 1,$$

como se deduce de Ec. (3.17). Otra propiedad importante del operador estadístico u operador densidad es

$$\text{Tr}\{\rho^2\} \leq (\text{Tr}\{\rho\})^2 = 1.$$

Esto determina cuándo un sistema está en un estado puro (se cumple la igualdad) o en un estado mezcla (se satisface la desigualdad). En este último caso se suele decir que el sistema se encuentra en una *superposición incoherente* de estados.

El valor de expectación de un operador Q está definido como

$$\langle Q \rangle = \frac{\text{Tr}\{\rho Q\}}{\text{Tr}\{\rho\}}. \quad (3.19)$$

Esta última definición es muy importante ya que en Mecánica Cuántica, toda la información disponible sobre un sistema puede expresarse en términos de valores de expectación de los observables, por lo que el operador densidad contiene toda la información física relevante del sistema.

El número de parámetros independientes necesarios para caracterizar la matriz densidad suele ser infinito si tenemos en cuenta la energía cinética del sistema, sin embargo, puede ser finito si sólo interesa una propiedad particular del sistema, por ejemplo, los estados de espín nuclear. Para un sistema de N partículas de espín- I , la dimensión de la matriz densidad es $(2I+1)^N \times (2I+1)^N$ elementos complejos. La condición de hermiticidad reduce el número de parámetros independientes a la mitad, y dado que la norma de ρ es constante, la matriz densidad quedará completamente determinada en términos de $(2I+1)^{2N} - 1$ parámetros reales. Este número se reduce aun más si el sistema presenta simetrías. Notemos que la base del espacio de Liouville donde vive el operador densidad ρ contiene $(2I+1)^{2N} - 1$ operadores base, además del operador identidad.

3.2.2. El Operador de Evolución Temporal

La evolución temporal del estado cuántico del sistema está regido por la ecuación de Schrödinger,

$$i\hbar \frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} = H |\psi(t)\rangle. \quad (3.20)$$

El Hamiltoniano puede depender explícitamente del tiempo, por ejemplo si contiene un término $V(t)$ causado por un campo magnético variable, como podría ser un pulso de radio frecuencia. Sin embargo, por ahora asumiremos que es independiente del tiempo. Denotaremos a un autoestado del Hamiltoniano con energía E_n por $|u_n\rangle$, tal que

$$H |u_n\rangle = E_n |u_n\rangle.$$

Si el sistema se encuentra inicialmente en el autoestado $|u_n\rangle$, entonces, al tiempo t el sistema habrá rotado al estado

$$|u_n(t)\rangle = e^{\frac{-i}{\hbar}E_n t}|u_n\rangle = e^{\frac{-i}{\hbar}H t}|u_n\rangle.$$

Este estado es solución de la ecuación de Schrödinger. El operador $e^{\frac{-i}{\hbar}H t}$ contiene toda la información sobre la evolución temporal de cualquier estado, y por ende de la dinámica del sistema.

Si el Hamiltoniano depende explícitamente del tiempo, introducimos un operador $U(t)$, que llamaremos el *operador de evolución temporal*, el cual rota el estado inicial $|\psi(0)\rangle \rightarrow |\psi(t)\rangle$:

$$|\psi(t)\rangle = U(t)|\psi(0)\rangle.$$

Sustituyendo esta expresión en la ecuación de Schrödinger, obtenemos la ecuación de movimiento para este operador $U(t)$,

$$i\hbar \frac{\partial U(t)}{\partial t} = H(t)U(t).$$

Con algunos pasos algebraicos simples [40], podemos ver que el operador de evolución temporal $U(t)$ es un operador unitario.

3.2.3. La Ecuación de Liouville

Si el sistema se encuentra en un tiempo inicial en un estado mezcla, representado por el operador densidad

$$\rho(0) = \sum_n W_n |\psi_n(0)\rangle \langle \psi_n(0)|,$$

a un dado tiempo t , el estado del sistema estará determinado por

$$\rho(t) = \sum_n W_n |\psi_n(t)\rangle \langle \psi_n(t)| = \sum_n W_n U(t) |\psi_n(0)\rangle \langle \psi_n(0)| U^\dagger(t),$$

o escrito de otra manera,

$$\rho(t) = U(t)\rho(0)U^\dagger(t).$$

Si el Hamiltoniano de interacción no depende explícitamente del tiempo, podemos escribir la ecuación anterior como

$$\rho(t) = e^{\frac{-i}{\hbar} H t} \rho(0) e^{\frac{i}{\hbar} H t}. \quad (3.21)$$

Diferenciando esta ecuación y usando la ecuación que rige la evolución temporal del operador $U(t)$, obtenemos la *Ecuación de Liouville von Neumann*,

$$i\hbar \frac{\partial \rho(t)}{\partial t} = [H(t), \rho(t)], \quad (3.22)$$

la cual gobierna la dinámica del operador densidad de una mezcla estadística. Notemos que esta ecuación plantea una evolución reversible del sistema.

Las Ecs. (3.19) y (3.22) son las expresiones básicas del formalismo del operador densidad que será usado en el resto de la Tesis.

3.2.4. Sistemas Cuánticos Acoplados

En la Sección anterior, la Ecuación de Liouville fue derivada para un sistema cuántico interactuando con un campo externo clásico. El término “clásico”, infiere que la reacción del sistema no perturba la fuente que genera los campos.

Ahora nos detendremos un momento en la descripción del estado de un sistema cuántico, el cual interactúa con otro sistema cuántico observado o no.

Consideremos la siguiente situación: dos sistemas separados, no interactuantes de partículas son reunidas de manera que interactúen entre ellas durante un tiempo. Queremos conocer el estado final del sistema luego de que haya cesado la interacción y se hallan separado nuevamente. Denotaremos los dos subsistemas por los símbolos Φ y φ , respectivamente. En el espacio de Hilbert correspondiente, uno puede elegir un conjunto completo de vectores ortonormales (vectores base), por ejemplo, para el sistema Φ los denotaremos $\{|\phi_i\rangle\}$, y para el segundo sistema $\{|\varphi_i\rangle\}$. Si los sistemas, antes de interactuar entre ellos, se encontraban en los estados $|\Phi_a\rangle$ y $|\varphi_b\rangle$ respectivamente, el estado inicial del sistema compuesto está representado por $|\psi_{in}\rangle = |\Phi_a\rangle|\varphi_b\rangle$.

Durante la interacción, la evolución temporal de este estado compuesto inicial está determinada por el operador de evolución temporal relevante, el cual es un operador lineal actuando sobre el espacio compuesto. Luego, tendremos

$$|\psi_{in}\rangle \longrightarrow |\psi_{out}(ab)\rangle,$$

donde la flecha simboliza el efecto del operador de evolución temporal. El estado final depende de las variables de ambos subsistemas, es decir, este estado final puede expandirse en términos de los estados base $|\Phi_i\rangle|\varphi_j\rangle = |\phi_i\varphi_j\rangle$ del sistema acoplado:

$$|\psi_{out}(ab)\rangle = \sum_{ij} \alpha(ij, ab) |\Phi_i\varphi_j\rangle.$$

El coeficiente $\alpha(ij, ab)$ es la amplitud de la probabilidad para la transición $|\Phi_a\rangle|\varphi_b\rangle \rightarrow |\Phi_i\rangle|\varphi_j\rangle$, de manera que $|\alpha(ij, ab)|^2$ da la probabilidad de hallar una partícula del sistema Φ en el estado $|\Phi_i\rangle$ y simultáneamente una partícula del otro sistema en el estado $|\varphi_j\rangle$ luego de la interacción. Notemos que esta última ecuación muestra que las amplitudes dependen de las variables de ambos subsistemas, y el estado final no puede escribirse, en general como un estado separado $|\psi_{out}\rangle = |\Phi\rangle|\varphi\rangle$. De hecho, tal separación destruiría las correlaciones entre los dos subsistemas presentes luego de su interacción. En general, una vez que los sistemas interactuaron, las amplitudes de probabilidad son correlacionadas y no pueden factorizarse. Este resultado puede resumirse como sigue:

Si dos sistemas han interactuado en el pasado, en general, no es posible asignarle un único vector estado a cada uno de los dos subsistemas.

Suele referirse a esta propiedad como el *principio de no separabilidad*. Este principio es consecuencia directa de los postulados de la Mecánica Cuántica. Una consecuencia importante de este principio es el siguiente: supongamos que sólo uno de los sistemas, el sistema φ , es observado por nuestro experimento luego de la interacción. A pesar que ambos subsistemas estuvieran inicialmente en estados puros, la interacción entre ellos produce correlaciones entre ambos, y de aquí, a un tiempo posterior, el sistema observado se encontrará en un estado mezcla con el no observado. La no observación del sistema Φ resulta en una pérdida de coherencia en el sistema φ .

Interacción con un Sistema No-observado. El operador Densidad Reducido

Consideremos un conjunto de sistemas cuánticos interactuantes. En la mayoría de los casos sólo uno de estos sistemas es el de interés, por ejemplo, en RMN sólo el sistema de espines nucleares que estamos irradiando es el que nos interesa observar y medir las señales provenientes de estos núcleos, luego de una serie de perturbaciones de radio frecuencia. Denotemos los estados del sistema observado como $|\varphi_j\rangle$ y los estados del conjunto de sistemas no observados como $|\Phi_i\rangle$. Luego de la interacción, el sistema de interés estará en un estado mezcla. Cabe preguntarse ahora cómo se construye el operador densidad del sistema observado solamente, que llamaremos aquí $\rho(\varphi, t)$. El valor de expectación de un observable Q que actúa solamente en el espacio de Hilbert del sistema observado es,

$$\begin{aligned}
\langle Q(\varphi, t) \rangle &= Tr\{\rho(t)Q(\varphi)\} \\
&= \sum_{i'i'j'j} \langle \Phi_{i'\varphi_{j'}} | \rho(t) | \Phi_{i\varphi_j} \rangle \langle \Phi_{i\varphi_j} | Q(\varphi) | \Phi_{i'\varphi_{j'}} \rangle \\
&= \sum_{j'j} \left[\sum_i \langle \Phi_{i\varphi_{j'}} | \rho(t) | \Phi_{i\varphi_j} \rangle \right] \langle \varphi_j | Q(\varphi) | \varphi_{j'} \rangle,
\end{aligned} \tag{3.23}$$

donde se ha usado que $\langle \Phi_{i\varphi_j} | Q(\varphi) | \Phi_{i'\varphi_{j'}} \rangle = \langle \varphi_j | Q(\varphi) | \varphi_{j'} \rangle \delta_{i'i}$ y $\rho(t)$ es el operador estadístico del sistema compuesto. Definiendo los elementos de la matriz $\rho(\varphi, t)$ por

$$\langle \varphi_{j'} | \rho(\varphi, t) | \varphi_j \rangle = \sum_i \langle \Phi_{i\varphi_{j'}} | \rho(t) | \Phi_{i\varphi_j} \rangle, \tag{3.24}$$

podemos escribir al valor de expectación del observable como

$$\begin{aligned}
\langle Q(\varphi, t) \rangle &= \sum_{j'j} \langle \varphi_{j'} | \rho(\varphi, t) | \varphi_j \rangle \langle \varphi_j | Q(\varphi) | \varphi_{j'} \rangle \\
&= Tr\{\rho(\varphi, t)Q(\varphi)\}.
\end{aligned} \tag{3.25}$$

Luego, sólo resta calcular $\rho(\varphi, t)$, el cual contiene toda la información sobre el sistema observado φ . $\rho(\varphi, t)$ se conoce usualmente como el *operador densidad reducido*. De la Ec. (3.24) vemos que el operador densidad reducido se obtiene sumando todos los elementos de matriz del operador densidad total $\rho(t)$, que son diagonales en la variable no observada Φ_i . En otras palabras, se dice que el operador densidad reducido es la proyección del operador densidad total $\rho(t)$, en el subespacio de interés, es decir:

$$\rho(\varphi, t) = Tr_{\Phi}\{\rho(t)\}.$$

Un sistema cuántico *cerrado*, o *aislado* del entorno, tiene un operador de evolución temporal de la forma $U(t) = \exp(-iHt/\hbar)$, de manera que la evolución temporal del sistema está dada por la ecuación de Liouville. En esta Tesis supondremos que en la escala de tiempos de los experimentos, el sistema de espines nucleares puede considerarse como un sistema esencialmente cerrado. Esta suposición está avalada por evidencia experimental [9, 23] (ver Sección 3.2.5).

Notemos que cuando la reacción del sistema cuántico φ afecta al entorno Φ , debemos considerar al sistema acoplado $\varphi\Phi$ como un todo, y de esta manera éste se comporta como un sistema cerrado. Como generalmente el sistema Φ no es observable, se dice que el sistema observado φ se comporta como un sistema cuántico abierto. La dinámica de un sistema abierto es fundamentalmente diferente de la de un sistema cerrado, es decir, no está dada por la ecuación de Liouville (3.22) y no será tratada en esta Tesis, aunque sí haremos uso de esto para poder tirar los elementos no diagonales en bloque del operador densidad ρ . El lector puede referirse por ejemplo a [45, 23].

3.2.5. Decoherencia Cuántica

El término *decoherencia* hace referencia a la pérdida de coherencia de un sistema cuántico, inducido por el contacto con otro sistema cuántico, no observado directamente ni controlado, denominado comunmente la *red* o el *entorno* o *reservorio* [45]. El entorno para un sistema de espines nucleares, estaría conformado por todos los demás grados de libertad que no sean los de espín, como por ejemplo: los ángulos propios de cada molécula, las posiciones y momentos lineales de los núcleos, etc.

La función decoherencia aparece en las ecuaciones cuando consideramos al operador densidad reducido (introducido en la Sección anterior), como representativo del sistema observado, el cual se obtiene tomando la traza sobre las variables de la red del operador densidad total del sistema acoplado espín-red. Esta función decoherencia depende fuertemente del tipo de acople existente entre el sistema de espín (observado) y la red (no observado).

En el trabajo de Tesis de Segnorile [23] se abordó de manera exhaustiva el problema de la decoherencia cuántica en sistemas de espines nucleares. El *modelo de sistema* que allí se estudia es el de un sistema observado (espín) con pocos grados de libertad, descrito por un Hamiltoniano de espín H_S , acoplado con otro sistema cuántico, no observado, el cual posee infinitos grados de libertad (red), representado por un Hamiltoniano H_L . Entre estos sistemas se permite una interacción representada por H_{SL} . H_S sólo actúa sobre el espacio de Hilbert de espín, y H_L actúa sólo sobre las variables del espacio de Hilbert de la red. Por otra parte, H_{SL} actúa sobre ambos tipos de variables. En general, se asume que $[H_S, H_L] = 0$ pero $[H_S, H_{SL}] \neq 0$ y $[H_L, H_{SL}] \neq 0$ que implica decoherencia cuántica en condiciones de adiabaticidad. Desde el punto de vista microscópico, estas relaciones de conmutación implican que la decoherencia irreversible, está controlada por procesos cuánticos que conservan la energía del sistema observado [3]. Estas condiciones son referidas en la literatura como “*non demolition interactions*” [4]. En el trabajo de Tesis de Segnorile [23] se expone la presencia de escalas temporales, las cuales conllevan a diferentes *clases* de decoherencia. Se ve que, bajo condiciones muy generales, es factible separar la dinámica de espín en escalas de tiempo, caracterizadas por algún proceso que es significativo en la evolución del sistema para dicha escala temporal. Esta separación se clasifica según los tiempos crecientes [23]:

1. $[H_S, H_{SL}] = [H_L, H_{SL}] = 0$. Existirá una escala temprana para la cual se satisfacen estas relaciones de conmutación. El sistema observado presenta una evolución Liouviliana determinada por el operador de evolución temporal

$$U(t) = e^{-iH_S t} e^{-iH_L t} e^{-iH_{SL} t}.$$

El sistema se dice *esencialmente aislado* con *decoherencia adiabática*. En esta escala temporal no hay flujo neto de energía en alguna dirección, y la dinámica de espín es reversible.

2. $[H_S, H_{SL}] = 0$ pero ahora $[H_L, H_{SL}] \neq 0$. El sistema de interés se dice *esencialmente adiabático* y el tipo de decoherencia que presenta es la *decoherencia irreversible*. En esta escala, los procesos de intercambio de energía sólo conservan la energía del sistema observado H_S .
3. $[H_S, H_{SL}] \neq 0$ y $[H_L, H_{SL}] \neq 0$. En esta escala temporal el sistema se dice que está en *contacto térmico con la red*. La energía del sistema observado difunde en los grados

de libertad del reservorio. Esta escala tardía de la *relajación*, se caracteriza por un flujo neto de energía desde el sistema al reservorio.

Recientemente, mediante experimentos de reversión de la dinámica de espín durante la FID y durante la evolución posterior a la aplicación de la secuencia de JB (para preparar estados de orden dipolar) en CLs, ha sido posible identificar claramente una escala de tiempo intermedia entre la interferencia cuántica y la termalización, donde la coherencia de espín decae irreversiblemente [9]. Esta observación, junto con el estudio teórico recién descrito, contribuyen a aclarar una pregunta abierta: la de la aplicabilidad de la hipótesis de cuasi-equilibrio en CLs, donde el sistema observado posee pocos grados de libertad. En estos sistemas, el mecanismo de la decoherencia es de una naturaleza puramente cuántica, distinta de los procesos que operan en la escala de tiempo del contacto térmico (relajación). Estos resultados son extensibles a los sólidos, donde también existe una escala intermedia [9].

Notemos que en toda la escala de tiempo, el entorno influye en mayor o menor medida la dinámica del sistema observado a través del Hamiltoniano de interacción H_{SL} . Estrictamente hablando, el sistema observado en ningún momento está perfectamente *aislado* o *cerrado*. Solamente en una escala de tiempo temprana es posible tratar al sistema como esencialmente aislado, con una dinámica reversible de desfase puro.

Sintetizando, la escala de tiempo de la decoherencia es aquella en donde se satisface que el conmutador de H_S con H_{SL} es igual a cero. Durante esta escala temporal, el sistema de espines no difunde su energía al reservorio. Por otro lado, la escala temporal de la relajación (más tardía) involucra un flujo neto de energía desde el sistema de espines a la red.

En el presente trabajo de Tesis, estudiaremos la dinámica del sistema de espines en la escala temporal temprana donde suponemos están presentes los procesos de decoherencia y no los de relajación.

Como vimos en la Sección anterior, el valor de expectación de un observable de espín, involucra el operador densidad reducido del sistema. Este operador densidad reducido se obtiene trazando sobre las variables de la red (sistema no observado directamente). Dado que el operador de evolución temporal contiene el término H_{SL} que conecta las variables del sistema de espín y la red, y bajo ciertas suposiciones [23], podemos hallar la función de decoherencia para la escala temprana. Esta función de decoherencia adiabática tiene la siguiente expresión [46]:

$$e^{-\frac{1}{2}(E_i - E_j)^2 \sigma^2 t^2}, \quad (3.26)$$

donde $\{|E_k\rangle\}$ son autoestados del sistema observado con autovalores $\{E_k\}$, y σ es el factor de decoherencia. Este factor determina la rapidez de decaimiento de las coherencias. Supondremos que la función de decoherencia dada en la Ec. (3.26) está involucrada en los cálculos de los valores de expectación de los observables de espín que trataremos aquí.

De la Ec. (3.26) podemos ver que cada coherencia, la cual conecta los autoestados E_i y E_j del sistema observado, tendrá un régimen propio de decaimiento.

Entonces, en la escala temporal de nuestros experimentos supondremos que el sistema será esencialmente cerrado, y su dinámica estará dada por la ecuación de Liouville von Neumann 3.22, con una corrección (decoherencia) debido al contacto entre el sistema y su

entorno dado por la Ec. (3.26)².

La función decoherencia de la Ec. (3.26) será introducida en los cálculos numéricos del Capítulo 6 de la siguiente manera:

$$\langle m | \rho(t) | n \rangle = e^{-\frac{1}{2}(E_n - E_m)^2 \sigma^2 t^2} \langle m | e^{-iHst} | m \rangle \langle m | \rho(0) | n \rangle \langle n | e^{iHst} | n \rangle. \quad (3.27)$$

Estos elementos de matriz del operador densidad estarán involucrados en los cálculos de las señales y de los valores de expectación de los observables desarrollados en ese Capítulo.

3.2.6. Componentes Irreducibles del Operador Densidad

Siempre es conveniente expresar el operador estadístico ρ en términos de un conjunto adecuado de operadores base Q_i , ya que de esta manera, considerando las propiedades de simetría del sistema y usando el álgebra de estos operadores base, el cálculo de las magnitudes observadas puede reducirse considerablemente y su interpretación física puede ser más clara. Por tanto, la verdadera utilidad del formalismo del operador densidad depende en gran medida de la elección de la base de operadores en la que vamos a descomponer el operador densidad. Cuando el sistema presenta importantes simetrías angulares, es conveniente descomponer el operador ρ en término de operadores tensoriales irreducibles (OTI), dado que son bien conocidas sus propiedades de transformación ante rotaciones. Por ejemplo, para un sistema de N partículas con espín- $\frac{s}{2}$ ($s = 1, 2, \dots$), y número cuántico total de espín $J = N\frac{s}{2}$, la matriz densidad puede expandirse en un conjunto completo de operadores tensoriales irreducibles T_{LM} de orden $0 \leq L \leq 2J$; ($L = 0, 1, 2, \dots$) y componentes $-L \leq M \leq L$ [48, 47],

$$\rho(t) = \mathbb{I} - \sum_{L,M,n} c_{LM}^{(n)}(t) T_{LM}^{(n)}, \quad (3.28)$$

donde en n está condensada la notación para enumerar los espines correspondientes y los distintos tipos de tensores de rango L y componente M que completan la base. Notemos que para el caso $s = 1$, es decir espines- $\frac{1}{2}$, el orden L del tensor coincide con el número de espines N . Esto motivó los experimentos de conteo de espines o *spin counting* (por sus siglas en inglés) en experimentos de RMN, para estudiar la dimensionalidad de grupos de espines (*cluster*) como así también, para probar la dinámica multi-espín en sistemas de estado sólido [50, y referencias incluidas]. Como mostraremos más adelante, la componente M está asociada con un estado de *coherencia cuántica múltiple* del sistema de espín.

El uso de operadores tensoriales irreducibles fue primeramente sugerido por Fano [47], y luego usado extensamente en diferentes áreas de la física como la nuclear, la atómica y la óptica ente otras [49]. Sin embargo, el uso de operadores tensoriales irreducibles en RMN

²Esto es necesario para eliminar los elementos fuera de la diagonal en bloques de la matriz densidad del sistema.

de clusters de espines interactuantes [51], aún no está completamente explotado y en virtud de esta Tesis se dará un tratamiento más detallado en la próxima Sección.

3.3. Operadores Tensoriales Irreducibles y Propiedades de Transformación ante el Grupo $SO(3)$

3.3.1. El Operador Rotación

Definimos el operador que representa una rotación del sistema de coordenadas en el espacio de Hilbert, alrededor de un eje \hat{n} y en un ángulo θ , como

$$R(\hat{n}, \theta) = e^{-\frac{i}{\hbar}\theta\hat{n}\cdot\vec{J}} . \quad (3.29)$$

R es un operador unitario que depende de tres ángulos para indicar la dirección \hat{n} de rotación y el ángulo que rota alrededor de este eje, y \vec{J} es un operador Hermitiano de espín. Las tres componentes del operador Hermitiano \vec{J} : J_x , J_y y J_z , son las componentes cartesianas del operador momento angular de espín. La descripción más adecuada para estos tres ángulos que definen la rotación es en término de los ángulos de Euler³: α , β y γ . Estos ángulos se definen al realizar la rotación del sistema de coordenadas en tres pasos, donde la terna de ejes originales son \hat{x} , \hat{y} , \hat{z} :

1. Hacemos una rotación alrededor del eje \hat{z} en un ángulo α como muestra la Fig. 3.2(a). Los nuevos ejes de coordenadas son \hat{x}' , \hat{y}' , \hat{z}' .
2. Luego rotamos el sistema de coordenadas como indica la Fig. 3.2(b) alrededor del nuevo eje \hat{y}' en un ángulo β , siendo los nuevos ejes de coordenadas \hat{x}'' , \hat{y}'' , \hat{z}'' .
3. La rotación final se hace alrededor del nuevo eje \hat{z}'' en un ángulo γ ; los nuevos ejes de coordenadas son \hat{x}''' , \hat{y}''' , \hat{z}''' .

Aquí se ha considerado que el sentido positivo de la rotación coincide con el sentido opuesto a las agujas del reloj.

El operador rotación dado por la Ec. (3.29) puede describirse en términos de tres operadores de rotación

$$R(\hat{n}, \theta) = e^{-\frac{i}{\hbar}\theta\hat{n}\cdot\vec{J}} = R_\gamma R_\beta R_\alpha , \quad (3.30)$$

donde R_α , R_β y R_γ son las rotaciones sucesivas alrededor de los ejes \hat{z} , \hat{y}' y \hat{z}'' respectivamente, por tanto (y reemplazando $\frac{\vec{J}}{\hbar}$ por \vec{I})

³La elección de los ángulos de Euler no es única, aquí se sigue la convención del libro de Rose [52].

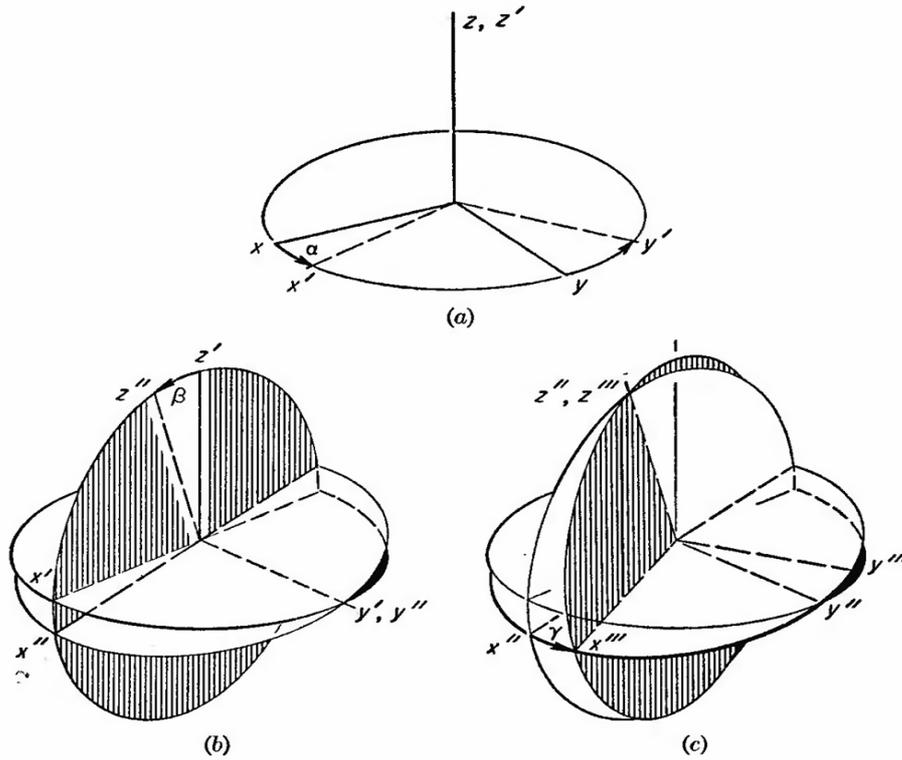


Figura 3.2: Ángulos de Euler α , β y γ y representación de las tres rotaciones que conducen del sistema inicial (x, y, z) al sistema de coordenadas final (x''', y''', z''') . α y $\gamma \in [0 - 2\pi]$ mientras que $\beta \in [0 - \pi]$.

$$R(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-i\gamma I_{z''}} e^{-i\beta I_{y'}} e^{-i\alpha I_z} , \quad (3.31)$$

con $I_{y'}$ y $I_{z''}$ las componentes de \vec{I} en las direcciones de los ejes \hat{y}' y \hat{z}'' , respectivamente. Cualquier rotación del sistema de coordenadas puede realizarse por tres rotaciones de Euler sucesivas. Recordando que una transformación unitaria U transforma un operador Ω en $U\Omega U^\dagger$, resulta que $I_{y'}$ es la transformación de I_y bajo la rotación previa R_α ; y $I_{z''}$ es la transformación de I_z por la rotación previa R_β . Luego, podemos describir el operador de rotación R (Ec. (3.31)) en término de los operadores en la base original $(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$

$$R(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-i\alpha I_z} e^{-i\beta I_y} e^{-i\gamma I_z} . \quad (3.32)$$

Esta expresión indica que las tres rotaciones dadas por los ángulos α , β y γ pueden hacerse en el *mismo* sistema de coordenadas $(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$ si el orden de las rotaciones es invertido. Es decir, la rotación $R(\alpha, \beta, \gamma)$ del sistema de coordenadas puede también llevarse a cabo de la siguiente manera: primero se hace una rotación de γ alrededor del eje \hat{z} , luego se hace una rotación alrededor del eje \hat{y} de β , y finalmente, hacemos una rotación de α alrededor del eje \hat{z} nuevamente.

La rotación de un estado $|j, m\rangle$ dado por el operador de rotación $R(\alpha, \beta, \gamma)$ queda entonces

$$R(\alpha, \beta, \gamma)|j, m\rangle = \sum_{m'=-j}^j D_{m',m}^j(\alpha, \beta, \gamma)|j, m'\rangle, \quad (3.33)$$

donde $D_{m',m}^j(\alpha, \beta, \gamma)$ son los elementos de matriz de Wigner de la rotación

$$\begin{aligned} D_{m',m}^j(\alpha, \beta, \gamma) &= \langle j, m' | e^{-i\alpha I_z} e^{-i\beta I_y} e^{-i\gamma I_z} | j, m \rangle \\ &= e^{-i(\alpha m' + \gamma m)} d_{m'm}^j(\beta). \end{aligned} \quad (3.34)$$

Los elementos de matriz $d_{m'm}^j(\beta)$ satisfacen la expresión [52]

$$\begin{aligned} d_{m'm}^j(\beta) &= \sqrt{(j+m)!(j-m)!(j+m')!(j-m')!} \\ &\sum_{\nu \geq 0} \frac{(-1)^\nu (\cos \frac{\beta}{2})^{2j+m-m'-2\nu} (-\sin \frac{\beta}{2})^{m'-m+2\nu}}{(j-m'-\nu)!(j+m-\nu)!(m'-m+\nu)!\nu!}. \end{aligned} \quad (3.35)$$

La suma corre sobre todos los enteros ν para los cuales los factoriales en el denominador son mayores o iguales a cero.

La rotación inversa R^{-1} está dada por

$$R^{-1}(\alpha, \beta, \gamma) = R(-\gamma, -\beta, -\alpha) = e^{i\gamma I_z} e^{i\beta I_y} e^{i\alpha I_z}. \quad (3.36)$$

Es decir, la rotación inversa se realiza rotando en ángulos negativos, alrededor de los mismos ejes, pero en orden opuesto a la Ec. (3.32). Luego,

$$R^{-1}(\alpha, \beta, \gamma)|j, m\rangle = \sum_{m'=-j}^j D_{mm'}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma)|j, m'\rangle. \quad (3.37)$$

3.3.2. Definición de Operadores Tensoriales Irreducibles (OTI)

Un tensor queda definido por sus propiedades de transformación ante rotaciones del sistema de coordenadas. Los tensores más familiares, los Cartesianos, no son adecuados ya que aparecen generalmente en la forma reducible. Del producto directo de tensores Cartesianos, se puede formar conjuntos de combinaciones lineales de las componentes de los tensores

Cartesianos, los cuales transforman de manera diferente. Los tensores irreducibles en la representación de coordenadas esféricas, tienen la ventaja que sus propiedades de transformación son más simples que los tensores en la base Cartesiana. A este tipo de tensores se les llama *tensores esféricos irreducibles*. Un operador tensorial irreducible de rango L se define como un conjunto de $2L + 1$ funciones T_{LM} con $(M = -L, -L + 1, \dots, L)$ [52], los cuales transforman bajo la representación $2L + 1$ -dimensional del grupo de rotaciones como

$$R(\alpha, \beta, \gamma)T_{LM}R^{-1}(\alpha, \beta, \gamma) = \sum_{M'=-L}^L D_{M'M}^L(\alpha, \beta, \gamma)T_{LM'} . \quad (3.38)$$

Esta definición de tensor irreducible de rango L indica que debe transformar como un armónico esférico de rango L . En aplicaciones físicas sólo aparecen tensores irreducibles de rango entero como operadores de interacción. Si ocurrieran de rango semi-entero, podrían tener lugar transiciones entre sistemas que obedecen las estadísticas de Einstein-Bose y Fermi-Dirac [52].

La definición dada en la Ec. (3.38) de tensor irreducible se basa en las propiedades de transformación ante el grupo de rotaciones espaciales. Otra definición de tensor irreducible, que resulta ser equivalente, es la dada por Racah [53] en término de las reglas de conmutación entre las componentes del tensor y los operadores momento angular: *el conjunto T_{LM} constituye un tensor irreducible si se satisfacen las relaciones de conmutación*

$$[I_{\pm}, T_{LM}] = \sqrt{(L \mp M)(L \pm M + 1)}T_{LM \pm 1} \quad (3.39)$$

$$[I_z, T_{LM}] = MT_{LM} . \quad (3.40)$$

Se adopta aquí la convención de *rotación activa* (ver ref. [38]) a la dada por la Ec. (3.38), en donde el sistema de coordenadas permanece fijo, siendo el operador el que sufre la rotación dada por los ángulos de Euler. Por otro lado, se define la *rotación pasiva* como

$$R^{-1}(\alpha, \beta, \gamma)T_{LM}R(\alpha, \beta, \gamma) = \sum_{M'=-L}^L D_{MM'}^{L*}(\alpha, \beta, \gamma)T'_{LM'} , \quad (3.41)$$

donde $R^{-1}(\alpha, \beta, \gamma)$ está dado en la Ec. (3.36) y es la operación inversa a $R(\alpha, \beta, \gamma)$. En este último caso es el sistema de coordenadas el que rota quedando fijo el operador. El hecho que el tensor irreducible en el lado derecho de la última ecuación esté primado significa que se refiere al tensor irreducible expresado en el sistema de coordenadas rotado. En RMN, la acción de dar un pulso correspondería a una *rotación activa*, mientras que la transformación del sistema del laboratorio al sistema rotante (que rota alrededor del eje \hat{z} a frecuencia $-\omega$), corresponde a una *rotación pasiva*.

3.3.3. Operadores Tensoriales Irreducibles de Rangos 1 y 2 para Espines- $\frac{1}{2}$

En esta Sección definiremos los tensores esféricos irreducibles para espines- $\frac{1}{2}$ de rangos uno y dos, dejando para el Capítulo 6 la definición de tensores de rango más alto. En la base esférica, el vector \vec{V} tiene tres componentes V_m con $m = 1, 0, -1$. Estas componentes esféricas tienen la siguiente proyección en la base Cartesiana [52]

$$V_{\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}}(V_x \pm iV_y); \quad V_0 = V_z.$$

De la definición de los operadores de flip-flop $I_{\pm} = I_x \pm iI_y$, podemos rescribir las componentes cartesianas del momento de espín \vec{I} como:

$$I_x = \frac{1}{2}(I_+ + I_-); \quad I_y = -\frac{i}{2}(I_+ - I_-). \quad (3.42)$$

Luego, podemos definir el tensor esférico de rango $L = 1$ y componentes $M = \pm 1, 0$ para un espín- $\frac{1}{2}$, en términos de las componentes esféricas de espín como

$$T_{1\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}}I_{\pm}; \quad T_{10} = I_z. \quad (3.43)$$

Usando la definición de la rotación de tensores esféricos dada en la Ec. (3.38), podemos ver que la rotación alrededor del eje de cuantización \hat{z} , en un ángulo α da

$$e^{-i\alpha I_z} T_{LM} e^{i\alpha I_z} = e^{-i\alpha M} T_{LM}. \quad (3.44)$$

De esta última expresión se puede ver que la componente del tensor esférico irreducible de orden 1, que es invariante ante una rotación alrededor del eje \hat{z} es T_{10} , mientras que las demás componentes no lo son, y contienen el factor $e^{\mp i 1 \alpha}$ para los tensores $T_{1\pm 1}$, respectivamente. La frecuencia angular del factor exponencial, que en este caso es 1 está directamente relacionada con la coherencia cuántica del sistema de espines nucleares. En este caso se dice que este tensor contiene términos de coherencia cuántica 1 (CC1).

Los demás tensores esféricos irreducibles pueden expresarse como productos tensoriales de las componentes esféricas de espín I_+ , I_- e I_z . Por ejemplo, un tensor esférico irreducible de orden 2 y componente 2 para el caso de dos espines- $\frac{1}{2}$ es

$$T_{22} = \frac{1}{2} I_+^i I_+^j. \quad (3.45)$$

Este objeto representa un tensor esférico irreducible de orden 2 y componente 2, pues se comporta como tal ante las operaciones de conmutación dadas en las Ecs. 3.39 y 3.40.

Aplicando el conmutador con I_- a este tensor obtenemos la componente con $M = 1$. Si seguimos de esta manera, aplicando el conmutador con I_- a las nuevas componentes que vamos encontrando, podemos obtener el conjunto de todas las componentes para el tensor de rango 2:

$$\begin{aligned} T_{2\pm 1} &= \frac{\mp 1}{2} (I_z^i I_{\pm}^j + I_{\pm}^i I_z^j); \\ T_{20} &= \frac{1}{\sqrt{6}} \left[2I_z^i I_z^j - \frac{1}{2} (I_+^i I_-^j + I_-^i I_+^j) \right] \\ T_{2-2} &= \frac{1}{2} I_-^i I_-^j. \end{aligned} \quad (3.46)$$

Notemos que estos tensores darían términos de coherencias $\pm 1, 0$ y -2 , respectivamente en la autobase Zeeman.

Ahora podemos expresar el Hamiltoniano dipolar secular, introducido en la Sección 3.1.2 en términos de estos tensores esféricos de rango 2 para espines correlacionados de a pares

$$H_D^0 = \sqrt{6} \sum_{i < j} D_{ij} T_{20}(i, j), \quad (3.47)$$

siendo el acople dipolar entre el espín i y j D_{ij} para sistemas de espines en sólidos y CLs

$$D_{ij} = \frac{\mu_0 \gamma^2 \hbar^2}{4\pi} \frac{1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}}{2r_{ij}^3} \quad (3.48)$$

$$D_{ij} = \frac{\mu_0 \gamma^2 \hbar^2}{4\pi} S \frac{1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}}{2r_{ij}^3} \quad (\text{ver Sección 2.1}), \quad (3.49)$$

respectivamente.

3.4. Pulsos de RF, Sistema de Referencia Rotante y Observables en RMN

En esta Sección incluiremos en el Hamiltoniano de interacción de espín la perturbación externa de radio frecuencia $H_{rf}(t)$. De esta forma, escribiremos la Ec. de Liouville en el sistema rotante, que nos permitirá calcular el operador densidad del sistema de espines en los experimentos realizados en esta Tesis.

3.4.1. Ecuación de Liouville en el Sistema Rotante

Consideremos ahora la perturbación resultante cuando un campo magnético oscilante de amplitud $2B_1$ y frecuencia ω , es aplicado al sistema de espines en equilibrio térmico con la red al tiempo $t = 0$, en una dirección transversal (\hat{x}) al campo estático \vec{B}_0 (paralelo a \hat{z}), el cual define el eje de cuantización para el sistema de espines. El campo estático \vec{B}_0 es generado por un imán idealmente homogéneo, mientras que el campo $2\vec{B}_1$ es producido por una corriente AC que circula por una bobina solenoidal como se muestra en la Fig. 3.3. El

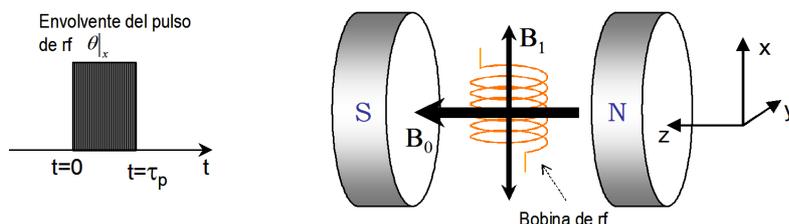


Figura 3.3: Bobina de rf solenoidal en la geometría electromagnética y envoltorio del pulso de rf en el tiempo. La muestra en estudio se ubica dentro de la bobina solenoidal.

Hamiltoniano para el ensamble en el sistema de referencia del laboratorio (L), para tiempos t tales que $0 < t < \tau_p$, donde τ_p es el tiempo que dura el pulso, es ⁴:

$$H_L = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} + H_D^0 = -\gamma \hbar \vec{I} \cdot [B_0 \hat{z} + 2B_1 \cos \omega t \hat{x}] + H_D^0, \quad (3.50)$$

donde hemos supuesto también la existencia de una interacción dipolar secular y donde hemos representado al Hamiltoniano de rf como

$$H_{rf}(t) = 2B_1 \cos \omega t \hat{x}. \quad (3.51)$$

Equivalentemente puede representarse el campo oscilatorio polarizado linealmente $2\vec{B}_1$, como suma de dos componentes polarizadas circularmente que rotan en sentidos opuestos, cada una de amplitud B_1 como se muestra en la Fig. 3.4.

$$2B_1 \cos \omega t \hat{x} = B_1 \cos \omega t \hat{x} + B_1 \sin \omega t \hat{y} + B_1 \cos \omega t \hat{x} - B_1 \sin \omega t \hat{y}. \quad (3.52)$$

Una de estas componentes rota en el mismo sentido de la precesión de los espines nucleares,

⁴Debe recordarse que $\vec{I} = \sum_{j=1}^N \vec{I}^j$ donde N es el número de espines

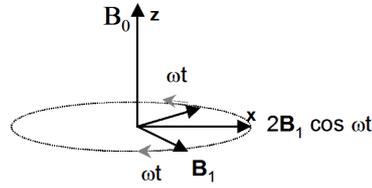


Figura 3.4: Campo transversal oscilatorio polarizado linealmente $2\vec{B}_1 \cos \omega t$, representado como dos campos polarizados circularmente que rotan en sentidos opuestos.

y será la responsable del fenómeno de resonancia cuando $\omega \sim \omega_0$ (ω_0 es la frecuencia de Larmor). La componente contrarrotante puede ignorarse siempre que $B_1 \ll B_0$, y será el caso en todos nuestros experimentos[54]. Luego, el Hamiltoniano del sistema en el referencial del laboratorio es (sin omitir aun la componente contrarrotante):

$$H_L = -\hbar\omega_0 I_z - \hbar\omega_1 (I_x \cos \omega t + I_y \sin \omega t) - \hbar\omega_1 (I_x \cos \omega t - I_y \sin \omega t) + H_D^0, \quad (3.53)$$

donde $\omega_0 = \gamma B_0$, $\omega_1 = \gamma B_1$ y $\omega > 0$.

Dado que el Hamiltoniano en el sistema fijo del laboratorio depende explícitamente del tiempo, cambiamos este sistema de coordenadas por uno que rota a una frecuencia $-\omega$ alrededor del eje \hat{z} del sistema fijo. De esta manera nos desprendemos de la dependencia temporal del Hamiltoniano [55]. El operador unitario que representa esta transformación es

$$R = e^{i\omega t I_z}. \quad (3.54)$$

Luego, el operador densidad de espín en el sistema rotante estará dado por

$$\rho_R(t) \equiv R^\dagger \rho(t) R. \quad (3.55)$$

Derivando respecto del tiempo a ambos lados de esta igualdad, podemos reescribir la ecuación de Liouville para el operador densidad en la representación del sistema rotante,

$$\frac{\partial \rho_R(t)}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} [\rho_R(t), H_R(t) + \hbar\omega I_z], \quad (3.56)$$

siendo, $H_R(t)$ la representación del Hamiltoniano de espín en el sistema rotante:

$$\begin{aligned}
H_R(t) &= R^\dagger H_L R \\
&= -\hbar\omega_0 I_{z'} - \hbar\omega_1 [\cos 2\omega t I_{x'} + \sin 2\omega t I_{y'}] - \hbar\omega_1 I_{x'} + H_D^0,
\end{aligned} \tag{3.57}$$

donde las primas indican que son las proyecciones del momento angular de espín en la terna que rota junto con el sistema rotante. Notemos que el Hamiltoniano dipolar es invariante ante esta transformación unitaria, dada su naturaleza secular respecto a la energía Zeeman. El término que rota al doble de la frecuencia ω , deriva de la componente contrarrotante del campo de rf, respecto de la frecuencia media de precesión de los espines nucleares. Generalmente, esta frecuencia ω es de decenas o centenas de megaHertz⁵, y suele depreciarse dado que empíricamente no tiene una influencia apreciable en la magnetización de los espines, como lo tiene la componente en fase. Despreciando entonces el término que rota como 2ω , definimos el Hamiltoniano efectivo como

$$H_{eff} = H_R + \hbar\omega I_{z'} \approx \hbar\Delta I_{z'} - \hbar\omega_1 I_{x'} + H_D^0, \tag{3.58}$$

donde hemos definido el *offset* de resonancia como $\Delta \equiv \omega - \omega_0$. La ecuación de Liouville que determina la dinámica del sistema de espines en el sistema rotante y su solución quedan finalmente escritas como

$$\frac{\partial \rho_R(t)}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} [\rho_R(t), H_{eff}] \longrightarrow \rho_R(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} H_{eff} t} \rho_R(0) e^{\frac{i}{\hbar} H_{eff} t}. \tag{3.59}$$

Estas ecuaciones son las que usaremos a lo largo de toda la Tesis, y en adelante no escribiremos el subíndice R para reducir la notación.

3.4.2. Los Pulsos de rf de Fase Arbitraria en RMN

Durante la aplicación de un pulso intenso (límite de *pulso hard*), de frecuencia central $\omega \sim \omega_0$ ($\Delta \approx 0$), el Hamiltoniano efectivo dado por la Ec. (3.58) estará conformado, principalmente por

$$H_{eff} \approx -\hbar\omega_1 I_x, \tag{3.60}$$

quedando definido el operador pulso en la dirección \hat{x} del sistema rotante como

$$P_x(\theta_1 = \omega_1 t) \equiv e^{i\theta_1 I_x}. \tag{3.61}$$

⁵ $\omega \approx 60\text{MHz}$ o 300MHz para el espectrómetro construido en nuestro laboratorio o el espectrómetro Bruker del LANAIS, respectivamente.

Veamos ahora qué representación tiene el pulso cuando el campo magnético de rf tiene una fase inicial $\varphi > 0$ arbitraria, pues hasta ahora la fase inicial la definimos igual a 0, lo que corresponde a aplicar un pulso en la dirección \hat{x} del sistema rotante.

El Hamiltoniano de rf de fase arbitraria φ es ahora

$$\begin{aligned} H_{rf}(t) &= 2B_1 \cos(\omega t - \varphi) \hat{x} \\ &= B_1 \cos(\omega t - \varphi) \hat{x} + B_1 \sin(\omega t - \varphi) \hat{y} + B_1 \cos(\omega t - \varphi) \hat{x} - B_1 \sin(\omega t - \varphi) \hat{y}. \end{aligned} \quad (3.62)$$

El Hamiltoniano de espín tiene la misma forma dada en la Ec. (3.53), pero a diferencia ahora el argumento de las funciones trigonométricas deben tener la fase inicial $-\varphi$.

Si nuevamente nos montamos al sistema rotante que precesa a la frecuencia $-\omega$ usando el operador unitario de la Ec. (3.54), podemos hallar que el Hamiltoniano efectivo que determina la dinámica dada por la Ec. (3.59) tiene ahora la siguiente expresión

$$H_{eff} \approx \hbar \Delta I_{z'} - \hbar \omega_1 (\cos \varphi I_{x'} + \sin \varphi I_{y'}) + H_D^0. \quad (3.63)$$

El operador pulso con fase arbitraria definido bajo las mismas suposiciones que el anterior será [56, 57]

$$\begin{aligned} P_\varphi(\theta_1 = \omega_1 t) &= e^{i\theta_1 (\cos \varphi I_x + \sin \varphi I_y)} \\ &= e^{-i\varphi I_z} e^{i\theta_1 I_x} e^{i\varphi I_z}. \end{aligned} \quad (3.64)$$

En esta última expresión evitamos escribir el prefijo “prima” para reducir la notación. Esto se hará en adelante evitando también la escritura del sufijo R para referirnos al sistema rotante.

3.4.3. Observables Directos del Sistema de Espines en Experimentos de RMN

En todos los experimentos de RMN, lo que detectamos en definitiva es la señal proveniente de los espines nucleares luego de producida una perturbación de rf que saca del equilibrio térmico al sistema. La señal viene dada como una tensión alterna inducida en la bobina de rf, la cual forma parte de un circuito resonante. Esta señal alterna es generada por la precesión de la magnetización macroscópica del ensamble de espines, transversal al campo $B_0 \hat{z}$, al producir una variación de densidad de flujo magnético en la bobina de rf (ver Fig. 3.3). El observable directo entonces, es la magnetización macroscópica del ensamble de espín: $\vec{M}(t) = \gamma \hbar \vec{I}$.

Cuando la señal proveniente de estos núcleos es detectada sin ninguna otra perturbación externa que no sea el campo magnético constante (campo Zeeman), recibe la denominación de FID por sus siglas en inglés (*Free Induction Decay*). Esta señal, generalmente esta formada por la suma de varias señales de frecuencias características que representan saltos entre niveles de energías del sistema de espines nucleares, seleccionados por los operadores cuánticos totales $I_{x,y}$ (componentes x e y del momento angular \vec{I}). Desde el punto de vista del formalismo cuántico, la FID en las direcciones transversales \hat{x} e \hat{y} se calcula tomando el valor de expectación de la componente \hat{x} o \hat{y} del momento angular \vec{I} , es decir:

$$\langle I_{x,y}(t) \rangle = Tr \{ \rho(t) I_{x,y} \}. \quad (3.65)$$

En la autobase del operador de evolución temporal, o lo que es lo mismo del Hamiltoniano efectivo definido en la Sección anterior, y luego de un pulso de rf aplicado al sistema en el estado de equilibrio termodinámico y en la dirección \hat{x} del sistema rotante, podemos describir la señal como

$$\langle I_{x,y}(t) \rangle \propto \sum_{m,n} |\langle m | I_y | n \rangle|^2 e^{i(E_m - E_n)t} e^{-\frac{1}{2}(E_m - E_n)^2 \sigma^2 t^2}, \quad (3.66)$$

donde E_k son los autovalores del Hamiltoniano efectivo y la segunda exponencial representaría la decoherencia introducida en la Sección 3.2.5.

Dado que los operadores que seleccionan los términos que contribuyen a la señal de RMN detectada por el espectrómetro son I_{\pm} , y estos operadores conectan autoestados del Hamiltoniano Zeeman con $\Delta M = \pm 1$, se dice que la señal contiene sólo coherencia cuántica de orden 1 (CC1). Por este motivo, solamente podemos detectar con la bobina de rf estos órdenes de coherencia, y órdenes más altos como $\pm 2, \pm 3$ etc. o estados arbitrarios representados por un operador estadístico que no contiene estos términos de espín, deben ser detectados de manera indirecta mediante experimentos m-dimensionales.

En las Figs. 3.5-3.8 se muestran las FID's (es decir $\langle I_{x,y}(t) \rangle$) de los CLs 5CB, PAA_{d6} y del polvo de Adamantano, respectivamente, medidas en el espectrómetro de 60MHz construido durante la Tesis.

3.5. Coherencias Cuánticas Múltiples

En esta Sección se introduce el concepto de coherencia cuántica en RMN y su codificación, para luego ser observadas.

Consideremos un sistema de N partículas de espín I . El vector estado $|\psi\rangle$ del espacio de Hilbert correspondiente, es expandible en $(2I+1)^N$ estados base $\{|r\rangle\}$, cada uno correspondiendo a una energía magnética. Por otro lado, el operador estadístico ρ del sistema, el cual contiene toda la información estadística relevante sobre el ensamble para la medición de

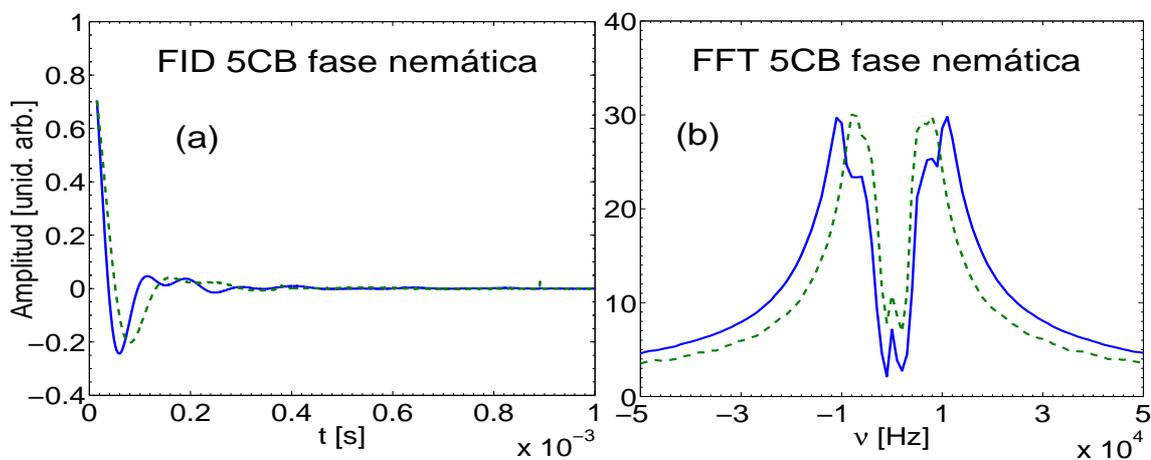


Figura 3.5: Señal de inducción libre (FID) (a) y espectro de potencia (b) del CL 5CB en fase nemática, después de un pulso de $\frac{\pi}{2}$ *on-resonance* medida en el espectrómetro de 60MHz construido. El ancho de la línea es de 36kHz aproximadamente. Línea sólida corresponde a una temperatura cercana a la transición C-N, mientras que la línea entrecortada es para una temperatura cercana a la transición N-I.

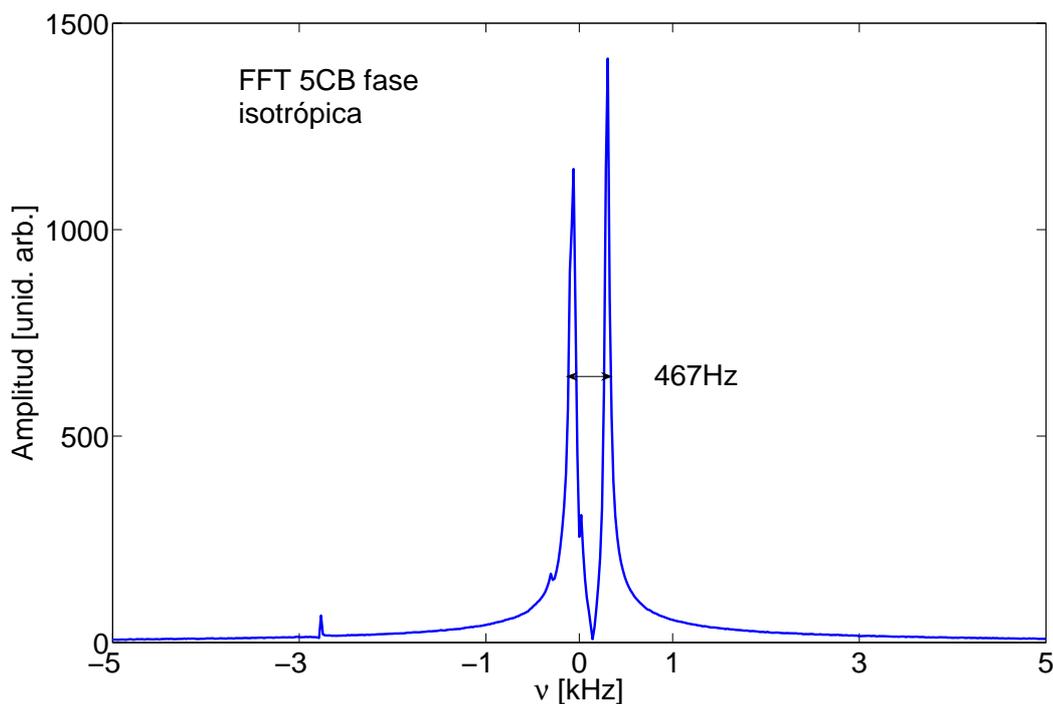


Figura 3.6: Espectro de potencia del CL 5CB en fase isotrópica, después de un pulso de $\frac{\pi}{2}$ *on-resonance* medida en el espectrómetro de 60MHz construido. El ancho de la línea es de 467Hz aproximadamente.

los observables, vive en el espacio de Liouville $(2I + 1)^{2N}$ dimensional. Cada operador base de este espacio representa uno de los $[(2I + 1)^{2N} - 1]$ modos linealmente independientes.

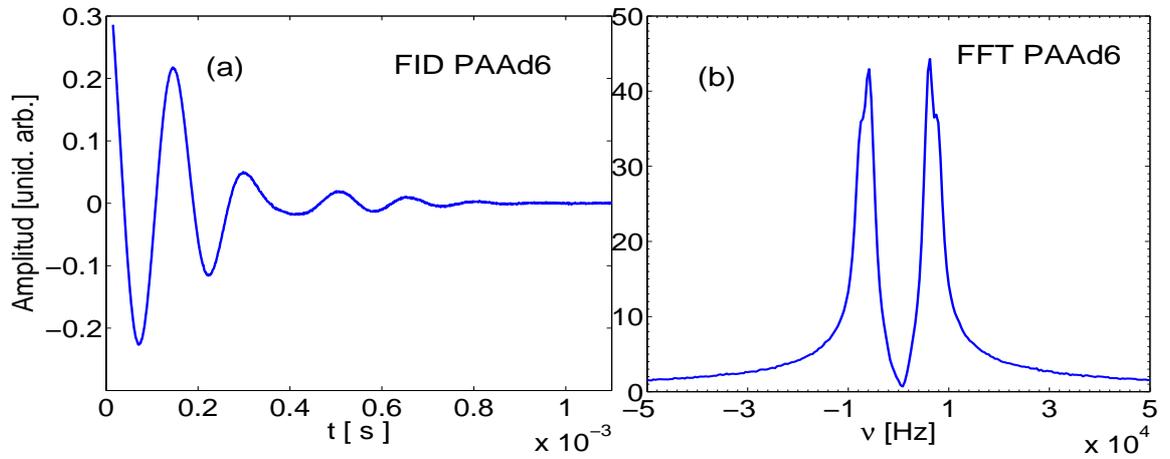


Figura 3.7: Señal de inducción libre (FID) (a) y espectro de potencia (b) del CL PAA₆₆ en fase nemática (aproximadamente 115°C), después de un pulso de $\frac{\pi}{2}$ *on-resonance* medida en el espectrómetro de 60MHz construido. El ancho de la línea es de 18.3kHz aproximadamente.

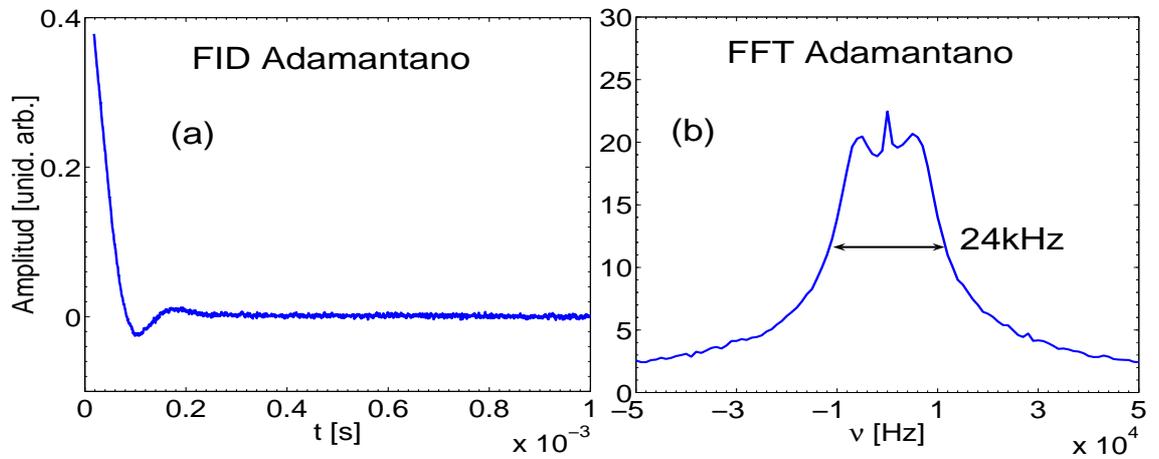


Figura 3.8: Señal de inducción libre (FID) (a) y espectro de potencia (b) de la muestra en polvo de Adamantano, después de un pulso de $\frac{\pi}{2}$ *on-resonance* medida en el espectrómetro de 60MHz construido. El ancho de la línea es de 24kHz aproximadamente.

Si el operador densidad representa el todo, sus operadores base representan las componentes no interactuantes en las que ρ puede descomponerse. Cada componente contiene las propiedades estadísticas de lo que denominaremos *coherencia*, es decir la interferencia neta en el ensamble de dos estados base del espacio de Hilbert. Dicho en otras palabras, cada elemento $\langle i | \rho | j \rangle$ representa la coherencia que persiste en el ensamble entre los estados de espín $|i\rangle$ y $|j\rangle$ (ver Ec. (3.18)) [58]. Vistos como modos de coherencia, una componente

dada del operador densidad evoluciona independientemente de las otras y se transforma en otros modos de coherencia, dependiendo del Hamiltoniano que rige al operador de evolución temporal, acorde a la ecuación de Liouville-von Neumann.

A campo alto, los estados del espacio de Hilbert pueden clasificarse según el número cuántico magnético total $M = \sum_{i=1}^N m_i$, donde m_i es la componente del momento cuántico magnético del i -ésimo espín, en la dirección de cuantización \hat{z} : $\{|I, M\rangle\}$. En este sentido, cada componente del operador estadístico o modo de coherencia, puede clasificarse según la diferencia entre los números cuánticos Zeeman entre los dos estados conectados. Los elementos de la base $\{|I, M\rangle\}$ (que denominaremos base Zeeman), son también autovectores (de autovalores degenerados) del Hamiltoniano dipolar secular.

El orden de coherencia n_{rs} asociado al elemento de la matriz densidad $\rho_{rs} = \langle I, M_r | \rho | I, M_s \rangle$, se determina haciendo $n_{rs} = M_r - M_s = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Una coherencia cuántica de orden n , implica que en un tiempo anterior, los espines nucleares interactuaron con n -cuantos de energía electromagnética suministrada por alguna fuente externa o interna del sistema.

Una visualización que puede servir para dar un *insight* del concepto de coherencia cuántica es la siguiente: pensando en términos de espines con *fase up* y *fase down* para un sistema de N espines- $\frac{1}{2}$, un término de CC1 puede visualizarse como 1 espín neto del ensamble que salta del nivel *up* al *down* o viceversa, mientras que el resto está acoplado de manera que si uno salta al nivel *up*, algún otro salta al *down* como se muestra en la Fig. 3.9(a). Por otro

$$(a) \left| \uparrow, \uparrow \cdots, \uparrow, \downarrow, \cdots, \downarrow \right\rangle \mapsto \left| \uparrow, \uparrow \cdots, \downarrow, \uparrow, \cdots, \downarrow \right\rangle$$

$$(b) \left| \uparrow, \uparrow \cdots, \uparrow, \downarrow, \cdots, \uparrow \right\rangle \mapsto \left| \downarrow, \uparrow \cdots, \downarrow, \uparrow, \cdots, \downarrow \right\rangle$$

Figura 3.9: Representación pictórica de las coherencias cuánticas de orden n para N espines- $\frac{1}{2}$.

lado, un orden de coherencia $n > 1$ representa n espines- $\frac{1}{2}$ acoplados saltando simultáneamente al mismo estados de espín individual como se representa en la Fig. 3.9(b). Notemos que todos los espines pueden estar activos, sufriendo transiciones entre los distintos estados de espín individuales, pero sólo un número n conservan la relación de *fase de espín* entre ellos.

Una manera de identificar el orden de coherencia presente en el elemento ρ_{rs} del operador densidad, es generar una rotación colectiva del sistema de espín alrededor del eje \hat{z} , dado que el vector $|I, M\rangle$ es un autovector de I_z , luego

$$\langle I, M_r | e^{-i\phi I_z} \rho e^{i\phi I_z} | I, M_s \rangle = e^{in\phi} \rho_{rs}, \quad (3.67)$$

donde $n = M_s - M_r$.

Si bien el orden de coherencia n tiene su significado físico en la autobase del sistema: representa transiciones entre niveles de energía, un orden de coherencia generalizado nos brinda información de la respuesta del sistema a una rotación colectiva de los espines, por ejemplo alrededor del eje \hat{x} o \hat{y} transversal al eje de cuantización \hat{z} . Esto equivale a recuantizar el sistema de espines a lo largo del nuevo eje alrededor del cual se hizo la rotación. Por ejemplo, la transformación de la base \hat{z} o base Zeeman a la base \hat{x} se muestra en el Apéndice A.1.

3.5.1. Tensores Esféricos Irreducibles y su Conexión con las Coherencias Cuánticas Múltiples

Como vimos en la Sección precedente, una rotación del sistema de espines como un todo, alrededor de un eje arbitrario, codifica el contenido en coherencia del sistema alrededor de ese eje. Si el operador densidad $\rho(t)$ es expandible en una base de tensores esféricos irreducibles como lo expresa la Ec. (3.28), todo el contenido en coherencia del sistema debe estar presente en la base de tensores esféricos. De hecho, esta base es adecuada justamente, dado que están bien definidas sus propiedades de rotación alrededor de un eje arbitrario. La Ec. (3.38) determina cómo transforma el tensor de rango L y componente M ante una rotación arbitraria en el espacio: la rotación despliega al tensor en todas sus componentes, y los factores que multiplican a cada componente M son los elementos de la matriz de Wigner de la rotación. Esto es lo que sucede cuando aplicamos un pulso de rf en RMN a un sistema de espines. Para generar tensores de rango mayores, se debe permitir que el sistema de espines evolucione bajo un operador de evolución temporal no expandible completamente en las componentes del momento angular de espín \vec{I} .

Si rotamos el estado del sistema $\rho(t)$ alrededor del eje \hat{z} , cada componente tensorial se transformará como

$$R(0, 0, \phi)T_{LM}R^\dagger(0, 0, \phi) = e^{-i\phi I_z}T_{LM}e^{i\phi I_z} = e^{-iM\phi}T_{LM}. \quad (3.68)$$

Comparando con la expresión dada en la Ec. (3.67), vemos que un tensor de rango L y componente M corresponde con una coherencia cuántica de orden M (CCM). Notemos que a una dada coherencia M pueden contribuir todos los tensores de rango $L \geq M$. Por otro lado, las rotaciones alrededor de los ejes \hat{x} e \hat{y} son, respectivamente

$$R(-\frac{\pi}{2}, \phi, \frac{\pi}{2})T_{LM}R^\dagger(-\frac{\pi}{2}, \phi, \frac{\pi}{2}) = \sum_{M'=-L}^L D_{M'M}^L(-\frac{\pi}{2}, \phi, \frac{\pi}{2})T_{LM'}, \quad (3.69)$$

$$R(0, \phi, 0)T_{LM}R^\dagger(0, \phi, 0) = \sum_{M'=-L}^L D_{M'M}^L(0, \phi, 0)T_{LM'}.$$

3.6. Introducción al Concepto de Temperatura de espín en Sólidos

En esta Sección se introducirá el concepto de temperatura de espín para un sistema con muchos grados de libertad, como los que están presentes en los sólidos. La teoría estará limitada a la aproximación de *alta temperatura* la cual es válida para la mayoría de las situaciones experimentales. Resultados teóricos-experimentales recientes obtenidos en nuestro grupo (ver Sección 3.2.5), han mostrado que sistemas cuánticos abiertos de pocos grados de libertad, pueden alcanzar (irreversiblemente) un estado de cuasi-equilibrio representable por un operador densidad diagonal en bloques, en la base del Hamiltoniano de interacción dipolar. Este resultado reemplaza cualquier hipótesis *ad-hoc* de temperatura de espín. Dicha formulación podría extenderse también al caso de sistemas en sólidos. Sin embargo, con fines ilustrativos, en esta Sección se revisará la visión tradicional de temperatura de espín.

El concepto de temperatura de espín en el campo del magnetismo nuclear, surge como un concepto pictórico para representar las poblaciones de los niveles de energía [41], proveyendo además un nexo entre el magnetismo nuclear y la termodinámica [59].

Este concepto fue rápidamente usado en virtud de los hechos experimentales, en un intento de proveer una explicación simple, en principio, de diversas características observadas en espectroscopía de RMN de sólidos (con un número mesoscópico de espines), en violento desacuerdo con las ideas físicas aceptadas. La existencia de una temperatura de espín en un sistema de espines nucleares fue introducida como una hipótesis, sin ninguna prueba rigurosa, avalada sólo por los resultados experimentales. Muchos son los experimentos que verifican su validez en diversas situaciones físicas. Estos experimentos permiten estudiar la termodinámica de sistemas de espines nucleares, cuyas propiedades son en varios aspectos, más simples que los sistemas termodinámicos usuales. El éxito de estas verificaciones sobre el concepto introducido *ad-hoc*, dió confianza para predecir nuevos fenómenos. Por otro lado, las investigaciones llevadas a cabo para validar el concepto de temperatura de espín, permitió desarrollar nuevas técnicas experimentales en el estudio del magnetismo nuclear.

El concepto *ad-hoc* de temperatura de espín se ha convertido a través de los años, en el marco de una teoría general del magnetismo de espín en sólidos. Esta teoría lleva a un conjunto reducido de ecuaciones simples que juegan el mismo rol, para la RMN de sólidos, que las ecuaciones fenomenológicas de Bloch en líquidos [44], en donde el sistema de espines está pobremente correlacionado debido a la libertad y rapidez de los movimientos de las partículas, promediando la interacción entre ellas a cero (*motional narrowing*).

Primeramente se delinearé el concepto de temperatura en un sistema termodinámico usual y luego extenderemos este concepto a sistemas de espines nucleares.

3.6.1. El Concepto Termodinámico de Temperatura

Pensemos en un sistema de tamaño macroscópico, al cual denotaremos Σ , y que contiene un gran número de partículas interactuantes, estando éstas, aisladas del entorno. Es decir, Σ es un sistema cerrado. A un tiempo $t = 0$ medimos algunas de sus propiedades. Su energía estará contenida en el intervalo $[E, E + \Delta E]$, y los valores de los observables medidos A_1, A_2, \dots, A_n se hallan contenidos en $[A_i, A_i + \Delta A_i]$, respectivamente. El vector estado que representa al sistema pertenece a un subespacio V del espacio de Hilbert \mathcal{H} asociado, el cual se define de la siguiente manera [60]: V es el subespacio de \mathcal{H} dado por los elementos de los subespacios expandidos por los autovectores del Hamiltoniano H , con autovalores comprendidos en el rango $[E, E + \Delta E]$ y los autovectores de cada observable A_i , con autovalores comprendidos en $[A_i, A_i + \Delta A_i]$. De todos los elementos de V , no hay razón para elegir uno en particular para representar el estado del sistema. Por lo tanto, cada elemento de V tiene igual probabilidad de representar al estado del sistema. Usando el formalismo del operador densidad y considerando la base ortonormal de vectores $|V_i\rangle$ que expanden el subespacio V donde vive el estado $|V\rangle$ del sistema, tenemos que el elemento ij del operador densidad al tiempo $t = 0$, instante en el cual fueron medidas ciertas propiedades, es

$$\rho_{ij}(0) = \langle V_i | \rho(0) | V_j \rangle = \overline{\alpha_i \alpha_j^*},$$

donde la barra indica un promedio sobre el dominio V y $|V\rangle = \sum_i \alpha_i |V_i\rangle$.

La evolución temporal del estado representado por ρ estará dada por la Ec. (3.21). Durante esta evolución temporal, los elementos no diagonales (en bloque respecto de H) oscilarán sin decaer según

$$\rho_{ij} = \langle V_i | \rho(0) | V_j \rangle e^{i\frac{t}{\hbar}(E_j - E_i)}.$$

Luego, los únicos elementos que no evolucionan temporalmente son aquellos de la diagonal en bloque.

Para calcular los valores de expectación de los observables de interés (digamos Q), recurrimos a la expresión dada en la Ec. (3.19):

$$\langle Q \rangle = \sum_{i,j} \langle V_i | \rho(0) | V_j \rangle \langle V_j | Q | V_i \rangle e^{i\frac{t}{\hbar}(E_j - E_i)}.$$

Como en general el sistema es mesoscópico, conteniendo un número del orden de 10^{23} partículas, se puede pensar (bajo argumentos estadísticos) que en lugar de tener niveles discretos de autovalores E_j pertenecientes al rango $[E, E + \Delta E]$, se tiene una distribución cuasicontínua de valores E_j . De esta manera, el valor de expectación de un observable Q conteniendo sólo elementos no diagonales, decaerá a cero para tiempos largos, con una constante de decaimiento del orden de $\frac{\hbar}{\Delta E}$ debido a la interferencia destructiva de los términos

de frecuencias cuasi-continuamente desparramados en el intervalo $\frac{\Delta E}{\hbar}$ (*aproximación de fase aleatoria*).

Por otro lado, dado el número grande de estados con autovalor en el rango $[E, E + \Delta E]$, los elementos diagonales del observable Q tendrán valores muy parecidos entre sí: $\langle V_i | Q | V_i \rangle \approx \langle V_k | Q | V_k \rangle$. Luego, el conocimiento de la energía del sistema será suficiente para determinar completamente las propiedades del sistema. Esto corresponde a asumir que la energía del sistema es la única constante del movimiento.

Casi cualquier operador densidad, cuyos únicos elementos no nulos pertenezcan al subespacio en bloque con autovalores en $[E, E + \Delta E]$, es igualmente probable para describir las propiedades del sistema. La elección más simple consiste en tomar todos estos elementos iguales:

$$\begin{cases} \rho_{ii} = \frac{1}{g} & E \leq \langle V_i | \hbar H | V_i \rangle \leq E + \Delta E \\ \rho_{ii} = 0 & \text{resto} \end{cases}$$

g debe elegirse de manera que $Tr\{\rho\} = 1$. Esta es la distribución *microcanónica*. Es posible hacer una suposición más, usando aquella introducida primeramente por Gibbs: las propiedades del sistema son las mismas ya sea que estén aislados o formando parte de un ensamble de N sistemas idénticos, débilmente acoplados entre si. Este acoplamiento es capaz de inducir transiciones entre sistemas que conservan la energía, pero se supone que es tan débil que es correcto seguir hablando de niveles de energía de los sistemas individuales. El estado de equilibrio del ensamble corresponde a la distribución más probable de los N sistemas entre sus niveles de energía manteniendo la energía total constante. El estado más probable es el estado de máxima entropía S , donde S es

$$S = -kTr\{\rho \ln \rho\}.$$

Maximizar la entropía S bajo las condiciones de vínculo:

$$\langle H \rangle = Tr\{\rho H\} = cte.; \quad Tr\{\rho\} = 1,$$

corresponde a encontrar los multiplicadores de Lagrange λ y μ del sistema de ecuaciones

$$-k \ln \rho_{ii} - k - \lambda - \mu H_{ii} = 0.$$

Definiendo la temperatura T del sistema como $\frac{\hbar}{\mu}$, tenemos en la forma de operador

$$\rho = \frac{e^{-\frac{\hbar}{kT}H}}{Tr\{e^{-\frac{\hbar}{kT}H}\}}. \quad (3.70)$$

Esta es la distribución *canónica* o distribución de Boltzmann. Esta última expresión nos dice que la energía del sistema Σ ya no está más limitada al rango $[E, E + \Delta E]$, sino que puede tomar cualquier valor $\hbar H_{ii}$ del espectro con una probabilidad dada por $\langle V_i | \rho | V_i \rangle$. Sólo el valor medio de la energía del sistema coincide con E . Es importante notar que en los sistemas termodinámicos, el espectro de energía, generalmente, no tiene límite superior y por tanto se extiende al infinito. Esto se debe principalmente a que el Hamiltoniano contiene términos de energía cinética. Para que la energía total del sistema permanezca finita, es necesario que los niveles de alta energía estén menos poblados que los de menor energía. Esto implica que en estos sistemas la temperatura termodinámica T sea siempre positiva.

3.6.2. Temperatura de Espín para un Sistema de Partículas no Interactuantes

Consideremos ahora un sistema no interactuante de espines- $\frac{1}{2}$ y asignémosle poblaciones relativas p_+ y p_- con $p_+ + p_- = 1$ a los dos niveles Zeeman. Si el sistema está en equilibrio con la red, se asume que la razón entre estas poblaciones es igual a la razón de Boltzmann:

$$\frac{p_+}{p_-} = e^{\frac{\gamma \hbar}{k T_L} H}, \quad (3.71)$$

donde T_L es la temperatura de la red. Estas poblaciones pueden ser alteradas por perturbaciones externas, por ejemplo un pulso de rf. En la nueva situación del sistema es posible asignarle una temperatura T_S diferente de la de la red, por lo que la relación entre las poblaciones queda

$$\frac{p_+}{p_-} = e^{\frac{\gamma \hbar}{k T_S} H}. \quad (3.72)$$

T_s es la temperatura de espín del sistema. Esta temperatura de espín tiene propiedades diferentes a la temperatura termodinámica T_L .

Por ejemplo, podemos fácilmente alcanzar un estado de temperatura de espín infinita, esto se logra con un pulso de rf de 90° . La magnetización de espín inicialmente alineada con el campo Zeeman es volteada ahora al plano transversal. En este caso, los niveles de energía están igualmente poblados. Lo interesante es que en estos sistemas podemos definir temperaturas de espín negativas, mediante pulsos de rf de anchos mayores a 90° . Particularmente, un pulso de 180° , donde la magnetización ahora está alineada antiparalela al eje \hat{z} (opuesto al campo estático \vec{B}_0), corresponde a un valor de $T_s = -\infty$. Esto nos dice que una temperatura de espín negativa es más caliente que una positiva. La posibilidad de tener valores negativos de temperatura se debe a que el Hamiltoniano de espín tiene un espectro acotado.

3.7. Constantes y Cuasi-Constantes del Movimiento

Para un dado Hamiltoniano H , las constantes de movimiento respecto de H son todos los operadores proyección (proyectores) sobre los autoestados de H , aún los de autovalores degenerados. Además, toda combinación lineal de tales proyectores también es una constante de movimiento respecto de H [61]. Formalmente, dado el conjunto de autoestados de H $\{|\epsilon_k\rangle\}$ con autovalores $\{\epsilon_k\}$, el proyector

$$P_{kj} = |\epsilon_k\rangle\langle\epsilon_j|, \quad (3.73)$$

es una constante de movimiento sólo si $\epsilon_k = \epsilon_j$, ya que:

$$\frac{\partial P_{kj}}{\partial t} = -i[H, P_{kj}] = -i(\epsilon_k - \epsilon_j)P_{kj}. \quad (3.74)$$

Mediante un proceso de ortonormalización de Gram-Schmidt [61], podemos construir un conjunto ortonormal de proyectores N_k , de manera que

$$Tr\{N_k^\dagger N_l\} = \delta_{kl}. \quad (3.75)$$

Si además conmutan entre sí, sus autovalores asociados pueden medirse simultáneamente e independientemente. Dado que conmutan, por definición, con H , y si H es el Hamiltoniano que rige la dinámica libre del sistema dado por el operador de evolución temporal U , llamamos a estos proyectores *cuasi-invariantes* del movimiento [62]. La denominación *cuasi-invariante* en lugar de *invariante* del movimiento, se debe a que estos estados relajan en tiempos mucho más largos que los tiempos de vida de las coherencias, del orden de cientos de milisegundo o inclusive de minutos, al estado de equilibrio termodinámico con una temperatura de espín igual a la temperatura de la red T_L . Para tiempos cortos respecto de los procesos de relajación, y bajo la hipótesis de temperatura de espín, es posible representar al estado del sistema como combinación de estos cuasi-invariantes, con coeficientes β_i , es decir:

$$\rho = \sum_i \beta_i N_i. \quad (3.76)$$

Dado que los proyectores N_i son ortonormales, estos coeficientes, denominados *temperaturas inversas de espín* pueden calcularse como

$$\beta_i = \frac{\text{Tr}\{\rho N_i^\dagger\}}{\text{Tr}\{N_i^\dagger N_i\}}. \quad (3.77)$$

Desde el punto de vista de la termodinámica, en un sistema ergódico la única constante del movimiento es la energía total del sistema [63]. El hecho de tener más de una temperatura de espín inversa β_i , implica que el sistema tiene un comportamiento no ergódico. La caracterización de otras constantes de movimiento, diferentes de la energía total del sistema de espines, puede dar un mayor *insight* en el origen de estos procesos no ergódicos presentes en los sistema de espines.

3.7.1. Estados de Cuasi-equilibrio en Cristales Líquidos

Los estados de cuasi-equilibrio dipolar fueron primeramente preparados y estudiados en sistemas sólidos como el cloruro de sodio ($NaCl$) [64] y en metal de litio (Li) [65], mediante experimentos de Demagnetización Adiabática en el Sistema Rotante (ADRS). Estos experimentos verificaron la hipótesis de Redfield [66] de temperatura de espín en el sistema rotante.

Unos años más tarde, Jeener et al. [67, 68] introducen la secuencia de pulsos de rf (usada en esta Tesis) conocida como la secuencia de Jeener-Broekaert (JB). Ellos demuestran que en un cristal de fluoruro de calcio (CaF_2) pueden prepararse dos cuasi-invariantes del movimiento, independientes y con dos temperaturas de espín diferentes, es decir, el estado del sistema está descrito por (aquí se ha evitado el factor de normalización de ρ_{ce} para reducir la notación)

$$\rho_{ce} = \mathbb{I} - \beta_Z H_Z - \beta_D H_D^0. \quad (3.78)$$

Por otro lado, la distribución de los espines de protones en cristales hidratados presenta una complejidad mayor que los sólidos ordinarios. En estos sistemas, los protones están apareados en moléculas de agua a través del cristal [90, 20, 24]. Orientando adecuadamente estos cristales respecto del campo polarizante externo B_0 , todos los pares de espines de cada molécula de agua serán equivalentes y el espectro de la señal de RMN mostrará un doblete resuelto debido a las interacciones fuertes *intrapar*, mientras que las interacciones más débiles *interpar* contribuyen al ensanchamiento cristalino de cada línea. Este sistema se dice de *pares de espines equivalentes debilmente acoplados entre si*. Debido a esto, es posible escribir el Hamiltoniano dipolar bajo aproximaciones perturbativas, como suma de dos términos que conmutan entre si: un término *intrapar* y uno *interpar* (más debil), truncado (tiramos los términos no seculares) respecto de las interacciones Zeeman y dipolar *intrapar*. Aquí se asume que la parte no secular respecto de las interacciones Zeeman y dipolar *intrapar* no tienen efecto en la evolución de las coherencias durante el establecimiento del cuasi-equilibrio. Un Hamiltoniano de este tipo es compatible con la ocurrencia de cuatro cuasi-invariantes: tres de ellos (Zeeman, dipolar intrapar y el orden *singlete*- no visible directamente via experimentos de RMN) asociados con niveles energéticos de los pares de espines de protones desigualmente espaciados, y el término cristalino dipolar *interpar*. Esta suposición fue corroborada experimentalmente en muestras de yeso (gypsum) [24, 70] y

oxalato de postasio monohidratado (POMH) [20].

Los cristales líquidos son otro ejemplo de sistemas de espines de protones, donde también es posible preparar y observar dos tipos diferentes de ordenamiento dipolar a campo magnético alto. Las señales de estos ordenes dipolares presentan características similares a las señales en cristales hidratados [14, 12]. Se acepta que los movimientos moleculares rápidos tipo-líquido, promedian a cero la interacción dipolar intermolecular. Sin embargo, debido al orden orientacional típico de estas mesofases, las interacciones dipolares intramoleculares (protones de una molécula) no se cancelan, quedando una energía dipolar residual fuerte [25]. Por este motivo, asumiremos en esta Tesis que para la escala de tiempos cortos respecto de donde ocurre la relajación, los sistemas de espines de los cristales líquidos estudiados constituyen un conjunto finito de pocos espines interactuantes, pertenecientes a una sola molécula [71, 72]. Esta característica permite estudiar la transferencia del orden inicial Zeeman a campo alto, a otros estados ordenados en sistemas con pocos grados de libertad.

La posibilidad de preparar dos estados de cuasi-equilibrio dipolar en estos sistemas, sugiere que es válido dividir la interacción dipolar secular (respecto de H_Z) H_D^0 en dos partes que conmutan entre sí (aproximación perturbativa), asociados con dos subconjuntos de interacciones dipolares: uno conteniendo las interacciones entre espines más fuerte y el otro el resto de las interacciones más débiles [12]. Sin embargo, la existencia de una separación de escalas de energías adecuada, que justifique el truncamiento de las interacciones más débiles (interpar) para generar dos cuasi-invariantes del movimiento no es claro en CLs. Dicho en otros términos, cuáles son las interacciones dipolares que debe contener el Hamiltoniano $H_{intrapar}$ y cuáles el Hamiltoniano $H_{interpar}$ para luego truncarlo. En los sólidos hidratados es claro que el Hamiltoniano intrapar sólo contendrá la interacción intramolecular de los protones de la molécula de agua. Las interacciones intermoleculares estarán contenidas en el Hamiltoniano de interacción interpar.

Sobre esta cuestión volveremos más adelante en el Capítulo 4.

3.7.2. Secuencia de Jeener-Broekaert (JB)

La secuencia de pulsos de rf que usaremos en esta Tesis para preparar estados de cuasi-equilibrio dipolar en CLs, es la secuencia introducida por primera vez por Jeener y Broekaert [68]. Esta secuencia fue diseñada originalmente para los estados de cuasi-equilibrio dipolar en sistemas de espines en sólidos. Es una secuencia muy simple que consta de tres bloques: PREPARACIÓN, EVOLUCIÓN y DETECCIÓN. La secuencia de pulsos completa se muestra en la Fig. 3.10. El período de PREPARACIÓN consta de dos pulsos de rf

desfasados en 90° entre sí y separados por un tiempo t_1 . Durante este período, el sistema de espines de protones de la molécula de CL, inicialmente en un estado de orden Zeeman (espines alineados con la dirección del campo magnético estático externo \vec{B}_0) es volcado al plano transversal y se lo deja evolucionar libremente con el Hamiltoniano dipolar secular H_D^0 . Durante este período se generan los términos de correlación multi-espín que luego son

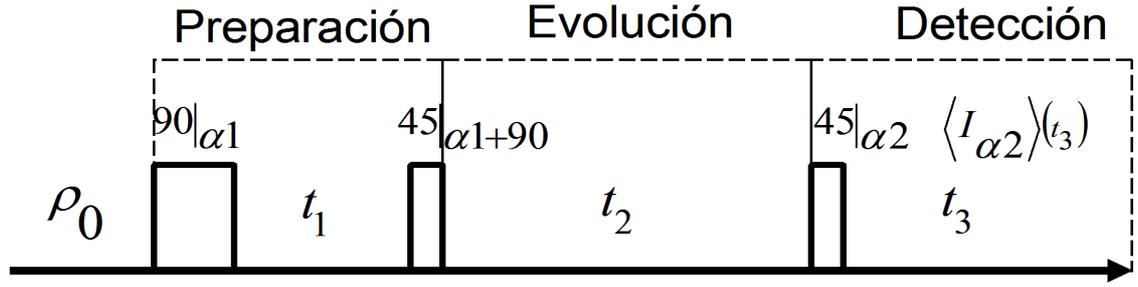


Figura 3.10: Secuencia de pulsos de rf originalmente diseñada para preparar y observar estados de cuasi-equilibrio dipolar en sólidos por Jeener y Broekaert (JB). Esta secuencia de pulsos será usada en esta Tesis para preparar estados de orden dipolar en cristales líquidos.

volcados a la diagonal en bloque con el segundo pulso de la secuencia de ancho 45° . El bloque de EVOLUCIÓN sólo contiene la evolución libre nuevamente con H_D^0 durante un tiempo t_2 . Este tiempo t_2 es lo suficientemente largo como para que los elementos no diagonales (en bloque) del operador densidad sean cero. El último período, el de DETECCIÓN, consta de un pulso de 45° , en principio de fase arbitraria, y nuevamente una evolución libre con H_D^0 durante t_3 . La señal proveniente del orden dipolar debe detectarse en fase con este último pulso. En el canal 90° fuera de fase con el pulso tenemos la señal Zeeman o FID. Este pulso, llamado pulso de lectura vuelca el estado de orden del sistema al tiempo t_2 en las componentes I_\pm del momento angular de espín, permitiendo su detección. A continuación se escribirá el estado del sistema para cada bloque de la Fig. 3.10 para un sistema con un único cuasi-invariante dipolar (siguiendo la visión tradicional).

El estado inicial del sistema en equilibrio térmico con la red es descrito por el operador densidad

$$\rho_0 = \frac{e^{-\beta_0 H}}{\mathcal{Z}}, \quad (3.79)$$

con \mathcal{Z} la función *partición* dada por $\mathcal{Z} = \text{Tr}\{e^{-\beta_0 H}\}$, y la temperatura de espín inversa $\beta_0 = \frac{1}{kT_L}$ (k es la constante de Boltzmann). El Hamiltoniano $H = H_Z + H_D^0$ es en principio, suma del término Zeeman $H_Z = -\omega_0 \hbar I_z$ ($\omega_0 = \gamma B_0$) y de la interacción dipolar secular $H_D^0 = \sqrt{6} \sum_{i < j} D_{ij} T_{20}(i, j)$ (dada por la Ec. (3.47)) con el acople dipolar D_{ij} dado por la Ec. (3.48) o Ec. (3.49). Suponiendo que estamos en la condición de campo alto (es el caso en todos nuestros experimentos), es decir $\|H_Z\| \gg \|H_D^0\|$ y además estamos en el régimen de alta temperatura de espín (conservo sólo los dos primeros términos del desarrollo en serie de la exponencial anterior), podemos representar al estado inicial del sistema como

$$\rho_0 \approx \mathbb{I} - \beta_0 H_Z = \mathbb{I} + \beta_0 \hbar \omega_0 I_z. \quad (3.80)$$

Las suposiciones de campo alto y temperatura de espín elevada serán usadas en el resto del trabajo para todos los cálculos. Definiendo el operador pulso (ideal) de ancho θ y fase α como

$$P_\alpha(\theta) = e^{-i\alpha I_z} e^{i\theta I_x} e^{i\alpha I_z}, \quad (3.81)$$

tenemos que el estado del sistema luego del primer pulso y al tiempo t_1 queda definido por

$$\begin{aligned} \rho(\Delta, \theta_1, \alpha_1, t_1) &= U(t_1) P_{\alpha_1}(\theta_1) \rho_0 P_{\alpha_1}(-\theta_1) U(-t_1) \\ &= \mathbb{I} + \beta_0 \hbar \omega_0 \cos \theta_1 I_z + \beta_0 \hbar \omega_0 \sin \theta_1 e^{-\frac{i}{\hbar} H_D^0 t_1} \left[\cos(\Delta t_1 + \alpha_1) I_y \right. \\ &\quad \left. - \sin(\Delta t_1 + \alpha_1) I_x \right] e^{\frac{i}{\hbar} H_D^0 t_1}, \end{aligned} \quad (3.82)$$

donde $U(t_1) = e^{-\frac{i}{\hbar} H_{eff} t_1}$ es el operador de evolución temporal del sistema. $H_{eff} = \hbar \Delta I_z + H_D^0$, siendo Δ el *offset* de resonancia. Durante la aplicación del pulso se asume que $|\hbar \omega_1| \gg |\hbar \Delta| \gg \|H_D^0\|$ (límite de pulso *hard*).

La FID o señal de RMN durante el período t_1 , será

$$S(\Delta, \theta_1, \alpha_1, t_1, \varphi_{rec}) = -\beta_0 \hbar \omega_0 \sin \theta_1 \sin(\Delta t_1 + \alpha_1 - \varphi_{rec}) G(t_1), \quad (3.83)$$

donde hemos definido a la FID propiamente dicha como $G(t) \equiv Tr\{e^{-\frac{i}{\hbar} H_D^0 t} I_x e^{\frac{i}{\hbar} H_D^0 t} I_x\}$. φ_{rec} representa la fase del receptor o fase de adquisición de la señal: si $\varphi_{rec} = 0$ es la señal en el canal \hat{x} mientras que si $\varphi_{rec} = 90$ representa la señal que tendríamos en el eje \hat{y} del sistema rotante.

Los valores de expectación de los observables Zeeman H_Z y dipolar H_D^0 durante este período serán

$$\begin{aligned} \langle H_Z \rangle(\Delta, \theta_1, \alpha_1, t_1) &= Tr\{\rho(\Delta, \theta_1, \alpha_1, t_1) H_Z\} \\ &= -\beta_0 \hbar^2 \omega_0^2 \cos \theta_1 Tr\{I_z^2\} \end{aligned} \quad (3.84)$$

$$\begin{aligned} \langle H_D^0 \rangle(\Delta, \theta_1, \alpha_1, t_1) &= Tr\{\rho(\Delta, \theta_1, \alpha_1, t_1) H_D^0\} \\ &= 0. \end{aligned} \quad (3.85)$$

Esto indica que cualquiera sea el sistema de espines, durante este período no debería esperarse que el sistema se ordenara en un estado dipolar. Un estado remanente de orden Zeeman es esperado si el pulso de rf inicial no es exactamente de 90° . En sistemas de espines con un número N impar, existen estados de cuasi-equilibrio, diferentes del dipolar, luego de un pulso de 90° [61].

Durante el período de EVOLUCIÓN, el estado del sistema será

$$\begin{aligned}
\rho(\Delta, \theta_1, \alpha_1, t_1, \theta_2, \alpha_2, t_2) &= U(t_2)P_{\alpha_2}(\theta_2)\rho(\Delta, \theta_1, \alpha_1, t_1)P_{\alpha_2}(-\theta_2)U(-t_2) \\
&= \mathbb{I} + \beta_0\hbar\omega_0 \cos\theta_1 \cos\theta_2 I_z + \beta_0\hbar\omega_0 \cos\theta_1 \sin\theta_2 e^{-\frac{i}{\hbar}H_D^0 t_2} \left[\cos(\Delta t_2 + \alpha_2)I_y - \right. \\
&\left. \sin(\Delta t_2 + \alpha_2)I_x \right] e^{\frac{i}{\hbar}H_D^0 t_2} + \beta_0\hbar\omega_0 \sin\theta_1 e^{-\frac{i}{\hbar}H_D^0 t_2} e^{-i(\Delta t_2 + \alpha_2)I_z} e^{i\theta_2 I_x} e^{-\frac{i}{\hbar}H_D^0 t_1} \left[\right. \\
&\left. \cos(\Delta t_1 + \alpha_1 - \alpha_2)I_y - \sin(\Delta t_1 + \alpha_1 - \alpha_2)I_x \right] \cdot c.c., \tag{3.86}
\end{aligned}$$

donde *c.c.* indica el transpuesto conjugado del producto de operadores exponenciales que multiplican a izquierda lo que está contenido entre corchetes.

La señal durante este período tiene la siguiente expresión

$$\begin{aligned}
S(\Delta, \theta_1, \alpha_1, t_1, \theta_2, \alpha_2, t_2, \varphi_{rec}) &= -\beta_0\hbar\omega_0 \cos\theta_1 \sin\theta_2 \sin(\Delta t_2 + \alpha_2 - \varphi_{rec})G(t_2) - \\
&\beta_0\hbar\omega_0 \sin\theta_1 \cos(\Delta t_1 + \alpha_1 - \alpha_2) \sin(\Delta t_2 + \alpha_2 - \varphi_{rec}) \cdot \\
&\cdot Tr\{e^{-\frac{i}{\hbar}H_D^0 t_2} e^{i\theta_2 I_x} e^{-\frac{i}{\hbar}H_D^0 t_1} I_y \cdot c.c. \cdot I_y\} - \beta_0\hbar\omega_0 \sin\theta_1 \sin(\Delta t_1 + \alpha_1 - \alpha_2) \cdot \\
&\cdot \cos(\Delta t_2 + \alpha_2 - \varphi_{rec}) Tr\{e^{-\frac{i}{\hbar}H_D^0 t_2} e^{i\theta_2 I_x} e^{-\frac{i}{\hbar}H_D^0 t_1} I_x \cdot c.c. \cdot I_x\}. \tag{3.87}
\end{aligned}$$

Los valores de expectación de las energías Zeeman y dipolar durante este tiempo estarán dados por

$$\begin{aligned}
\langle H_Z \rangle(\Delta, \theta_1, \alpha_1, t_1, \theta_2, \alpha_2, t_2) &= Tr\{\rho(\Delta, \theta_1, \alpha_1, t_1, \theta_2, \alpha_2, t_2)H_Z\} \\
&= -\beta_0\hbar^2\omega_0^2 \left[\cos\theta_1 \cos\theta_2 Tr\{I_z^2\} - \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos(\Delta t_1 + \alpha_1 - \alpha_2)G(t_1) \right] \tag{3.88}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle H_D^0 \rangle(\Delta, \theta_1, \alpha_1, t_1, \theta_2, \alpha_2, t_2) &= -\beta_0\hbar\omega_0 \sin\theta_1 \sin(\Delta t_1 + \alpha_1 - \alpha_2) Tr\{e^{i\theta_2 I_x} e^{-\frac{i}{\hbar}H_D^0 t_1} \cdot \\
&\cdot I_x \cdot c.c. \cdot H_D^0\}. \tag{3.89}
\end{aligned}$$

De aquí podemos ver que los valores de expectación de estos observables no dependen explícitamente del tiempo t_2 . Esto indica que estos observables representan estados de cuasi-equilibrio durante todo el período de EVOLUCIÓN. En otras palabras, el orden preparado al tiempo t_1 queda almacenado en la diagonal en bloques del operador densidad ρ , inmediatamente después de haber aplicado el segundo pulso de la secuencia de rf, es decir, en principio no sería necesario el período de EVOLUCIÓN [73, 74]. Sin embargo, para la observación del orden creado en el experimento, se debe esperar un tiempo t_2 largo comparado con el tiempo de vida de las coherencias, justamente para que los términos no diagonales (en bloque) de la matriz densidad volcados por el pulso de 45° y creados también durante este período decaigan a cero y no interfieran en la señal observada luego del pulso de lectura. La diagonal en bloques no es perturbada durante este período.

Podemos observar también que el grado de orden Zeeman y dipolar creado depende de: el tiempo t_1 y del offset de resonancia con que se irradia la muestra, de los anchos y las fases de los pulsos del período de preparación. En la secuencia de JB, los pulsos de rf son

aplicados *on-resonance* ($\Delta = 0$) y con anchos de 90° y 45° respectivamente, y desfasados 90° entre ellos. De esta manera se evita el orden Zeeman de espines descorrelacionados y se tiene máximo orden dipolar. En este caso se dice que el sistema está en un estado *two-spin order* o correlacionado de a pares. Dado que H_D^0 está dado por la Ec. (3.47) y usando

$$[I_x, H_D^0] = \sqrt{\frac{3}{2}} \sum_{i < j} \sqrt{6} D_{ij} [T_{21}(i, j) + T_{2-1}(i, j)], \quad (3.90)$$

siendo $T_{2\pm 1}$ los tensores de rango 2 y componentes ± 1 dados por la Ec. (3.46), podemos rescribir el valor de expectación para el orden dipolar como

$$\begin{aligned} \langle H_D^0 \rangle(\Delta, \theta_1, \alpha_1, t_1, \theta_2, \alpha_2, t_2) &= \frac{i}{2} \beta_0 \hbar \omega_0 \sin \theta_1 \sin 2\theta_2 \sin(\Delta t_1 + \alpha_1 - \alpha_2) \text{Tr} \{ e^{-\frac{i}{\hbar} H_D^0 t_1} I_x \cdot c.c. \cdot \\ &\quad \cdot [I_x, H_D^0] \} \\ &= -\frac{1}{2} \beta_0 \hbar \omega_0 \sin \theta_1 \sin 2\theta_2 \sin(\Delta t_1 + \alpha_1 - \alpha_2) \frac{\partial G(t_1)}{\partial t_1}, \end{aligned} \quad (3.91)$$

donde $G(t)$ es la FID luego de un pulso de 90° . El orden dipolar es proporcional a la derivada de la señal Zeeman o FID. Este es un criterio que se toma en el experimento para preparar máximo orden dipolar.

Bajo la hipótesis de temperatura de espín y habiendo esperado un tiempo t_2 largo, suficiente para que los elementos de coherencias no diagonales del operador densidad hayan decaído a cero, podemos pensar que lo que sucede en adelante es como si el operador estadístico estuviese representado durante este período por el operador de cuasi-equilibrio ρ_{ce} dado por

$$\rho_{ce} \approx \mathbb{I} - \beta_Z(t_1) H_Z - \beta_D(t_1) H_D^0, \quad (3.92)$$

con $\beta_Z(t_1)$ y $\beta_D(t_1)$ las temperaturas inversas del orden Zeeman y dipolar respectivamente. Estas temperaturas pueden calcularse como la proyección de la ρ_{ce} en el cuasi-invariante correspondiente. Dado que estos cuasi-invariantes son ortogonales tenemos que las temperaturas de espín inversas Zeeman y dipolar, son respectivamente

$$\langle H_Z \rangle = -\beta_Z(t_1) \|H_Z\|^2 \quad (3.93)$$

$$\langle H_D^0 \rangle = -\beta_D(t_1) \|H_D^0\|^2. \quad (3.94)$$

Comparando con las expresiones de las Ecs. (3.88) y (3.91) podemos expresar las temperaturas inversas Zeeman y dipolar como

$$\beta_Z(t_1) = \frac{\beta_0}{\|I_z\|^2} \left[\cos \theta_1 \cos \theta_2 \text{Tr}\{I_z^2\} - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos(\Delta t_1 + \alpha_1 - \alpha_2) G(t_1) \right] \quad (3.95)$$

$$\beta_D(t_1) = \frac{1}{2} \frac{\beta_0 \hbar \omega_0}{\|H_D^0\|^2} \sin \theta_1 \sin 2\theta_2 \sin(\Delta t_1 + \alpha_1 - \alpha_2) \frac{\partial G(t_1)}{\partial t_1}. \quad (3.96)$$

Esto indica que las temperaturas de los reservorios Zeeman y dipolar pueden manipularse eligiendo adecuadamente: el *offset* de resonancia de irradiación, los anchos de los pulsos de rf y sus fases relativa, y el tiempo de preparación t_1 . Generalmente, el *offset* Δ se setea de manera que $\Delta \approx 0$, y por lo tanto, para maximizar el orden dipolar se elige que los anchos de los pulsos sean de 90 y 45 grados respectivamente, desfasados 90° entre ellos (ver Fig. 3.10). De esta manera se tiene

$$\beta_Z(t_1) = 0 \quad (3.97)$$

$$\beta_D(t_1) = -\frac{1}{2} \frac{\beta_0 \hbar \omega_0}{\|H_D^0\|^2} \frac{\partial G(t_1)}{\partial t_1}. \quad (3.98)$$

La ventana temporal t_1 se elige de manera que la FID tenga pendiente máxima (ver Figs. 3.5, 3.7 y 3.8). Cabe aclarar aquí que el estado de cuasi-equilibrio representado por la Ec. (3.92), correspondería a un sistema de espines en sólidos como el sistema del Adamantano. Para sistemas de espines presentes en CLs el tratamiento es similar aunque en este caso tenemos dos estados de cuasi-equilibrio además del Zeeman denominados H_{intra} y H_{inter} . El análisis específico para estos sistemas se dejará para Capítulos siguientes.

Por último, notemos que estos ordenes no dan señal directa observable dado que $\langle I_{\pm} \rangle = \text{Tr}\{\rho_{ce} I_{\pm}\} = 0$. Esto es fácilmente demostrable considerando la invarianza ante rotaciones unitarias de 180° del Hamiltoniano dipolar secular del sistema de espines al momento de tomar trazas. Para observar estos estados ordenados es necesario aplicar un pulso de rf como indica la secuencia de JB esquematizada en la Fig. 3.10. Este pulso recibe el nombre de pulso de lectura. El operador densidad luego del tercer pulso de la secuencia de JB (pulso de lectura) tiene la siguiente expresión

$$\begin{aligned} \rho(\Delta, \theta_1, \alpha_1, t_1, \theta_2, \alpha_2, t_2, \theta_3, \alpha_3, t_3) &= U(t_3) P_{\alpha_3}(\theta_3) \rho(\Delta, \theta_1, \alpha_1, t_1, \theta_2, \alpha_2, t_2) P_{\alpha_3}(-\theta_3) U(-t_3) \\ &= \mathbb{I} + \beta_0 \hbar \omega_0 \cos \theta_1 \cos \theta_2 \cos \theta_3 I_z + \beta_0 \hbar \omega_0 \cos \theta_1 \cos \theta_2 \sin \theta_3 e^{-\frac{i}{\hbar} H_D^0 t_3} \left[\right. \\ &\quad \left. \cos(\Delta t_3 + \alpha_3) I_y - \sin(\Delta t_3 + \alpha_3) I_x \right] e^{\frac{i}{\hbar} H_D^0 t_3} + \beta_0 \hbar \omega_0 \cos \theta_1 \sin \theta_2 e^{-\frac{i}{\hbar} H_D^0 t_3} e^{-i(\Delta t_3 + \alpha_3) I_z} \\ &\quad \cdot e^{i\theta_3 I_x} e^{-\frac{i}{\hbar} H_D^0 t_2} \left[\cos(\Delta t_2 + \alpha_2 - \alpha_3) I_y - \sin(\Delta t_2 + \alpha_2 - \alpha_3) I_x \right] c.c. + \\ &\quad \beta_0 \hbar \omega_0 \sin \theta_1 e^{-\frac{i}{\hbar} H_D^0 t_3} e^{-i(\Delta t_3 + \alpha_3) I_z} e^{i\theta_3 I_x} e^{-\frac{i}{\hbar} H_D^0 t_2} e^{-i(\Delta t_2 + \alpha_2 - \alpha_3) I_z} e^{i\theta_2 I_x} e^{-\frac{i}{\hbar} H_D^0 t_1} \left[\right. \\ &\quad \left. \cos(\Delta t_1 + \alpha_1 - \alpha_2) I_y - \sin(\Delta t_1 + \alpha_1 - \alpha_2) I_x \right] c.c. \end{aligned} \quad (3.99)$$

La señal detectada en el experimento de JB luego del pulso de lectura será

$$\begin{aligned}
S(\Delta, \theta_1, \alpha_1, t_1, \theta_2, \alpha_2, t_2, \theta_3, \alpha_3, t_3, \varphi_{rec}) = & -\beta_0 \hbar \omega_0 \cos \theta_1 \cos \theta_2 \sin \theta_3 \sin(\Delta t_3 + \alpha_3 - \varphi_{rec}) G(t_3) \\
& + \beta_0 \hbar \omega_0 \cos \theta_1 \sin \theta_2 \cos(\Delta t_2 + \alpha_2 - \alpha_3) Tr\{e^{-\frac{i}{\hbar} H_D^0 t_3} e^{-i(\Delta t_3 + \alpha_3 - \varphi_{rec}) I_z} e^{i\theta_3 I_x} e^{-\frac{i}{\hbar} H_D^0 t_2} \\
& I_y c.c. I_x\} - \beta_0 \hbar \omega_0 \cos \theta_1 \sin \theta_2 \sin(\Delta t_2 + \alpha_2 - \alpha_3) Tr\{e^{-\frac{i}{\hbar} H_D^0 t_3} e^{-i(\Delta t_3 + \alpha_3 - \varphi_{rec}) I_z} e^{i\theta_3 I_x} \\
& e^{-\frac{i}{\hbar} H_D^0 t_2} I_x c.c. I_x\} + \beta_0 \hbar \omega_0 \sin \theta_1 \cos(\Delta t_1 + \alpha_1 - \alpha_2) Tr\{e^{-\frac{i}{\hbar} H_D^0 t_3} e^{-i(\Delta t_3 + \alpha_3 - \varphi_{rec}) I_z} e^{i\theta_3 I_x} \\
& \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} H_D^0 t_2} e^{-i(\Delta t_2 + \alpha_2 - \alpha_3) I_z} e^{i\theta_2 I_x} e^{-\frac{i}{\hbar} H_D^0 t_1} I_y c.c. I_x\} - \beta_0 \hbar \omega_0 \sin \theta_1 \sin(\Delta t_1 + \alpha_1 - \alpha_2) \\
& Tr\{e^{-\frac{i}{\hbar} H_D^0 t_3} e^{-i(\Delta t_3 + \alpha_3 - \varphi_{rec}) I_z} e^{i\theta_3 I_x} e^{-\frac{i}{\hbar} H_D^0 t_2} e^{-i(\Delta t_2 + \alpha_2 - \alpha_3) I_z} e^{i\theta_2 I_x} e^{-\frac{i}{\hbar} H_D^0 t_1} I_x c.c. I_x\}.
\end{aligned} \tag{3.100}$$

Esta sería la señal total que esperaríamos ver luego del pulso de lectura. Esta señal contiene términos espúreos, provenientes de los elementos no diagonales (coherencias cuánticas múltiples) existentes en la matriz densidad durante el período de EVOLUCIÓN al tiempo t_2 . Si este tiempo es lo suficientemente largo como para que la *decoherencia* elimine estos elementos no diagonales, y asumiendo válida la suposición de que el estado del sistema en el cuasi-equilibrio queda representado por ρ_{ce} de la Ec. (3.92), la señal que veríamos luego del pulso de lectura sería

$$\begin{aligned}
S_{ZD}(\Delta, \theta_3, \alpha_3, t_3, \varphi_{rec}) = & -\beta_Z(t_1) \hbar \omega_0 \sin \theta_3 \sin(\Delta t_3 + \alpha_3 - \varphi_{rec}) G(t_3) - \\
& \beta_D(t_1) \cos(\Delta t_3 + \alpha_3 - \varphi_{rec}) Tr\{e^{-\frac{i}{\hbar} H_D^0 t_3} e^{i\theta_3 I_x} H_D^0 c.c. I_x\}.
\end{aligned} \tag{3.101}$$

De esta expresión podemos ver de manera más clara respecto de la dada en la Ec. (3.100), que la señal observada luego del pulso de lectura tiene dos componentes: la señal proveniente del orden Zeeman con amplitud proporcional a la temperatura de espín inversa $\beta_Z(t_1)$, y la señal del orden dipolar de amplitud proporcional a su temperatura inversa $\beta_D(t_1)$ correspondiente. De aquí se puede observar también que la señal en fase con el pulso de lectura, y habiendo irradiado *on resonance* ($\Delta = 0$) es la señal dipolar, mientras que en el canal 90° fuera de fase con este último pulso se corresponde con la señal proveniente del orden Zeeman.

En los espectrómetros modernos de RMN, la detección de las señales se hace en *cuadratura*, es decir se adquieren con la misma bobina (o antena de rf) las señales en dos direcciones ortogonales, que en la formalidad denominamos simplemente las direcciones \hat{x} e \hat{y} del sistema de referencia rotante. De esta manera, al adquirir la FID, por ejemplo, luego de una excitación de rf, el espectro en frecuencia obtenido al hacer la transformada rápida de Fourier de la señal tiene información relevante tanto en las frecuencias negativas como positivas.

Ahora ya no tenemos esta situación dado que en cada canal tenemos dos señales provenientes de dos ordenes diferentes. En este caso, el espectro de estas señales es redundante, es decir, el espectro de frecuencias positivas tiene la misma información que el espectro de frecuencias negativas.

Si además suponemos que el orden dipolar es el dado por la Ec. (3.47), podemos desglosar un poco más la expresión de la señal dipolar, resultando

$$S_{ZD}(\Delta, \theta_3, \alpha_3, t_3, \varphi_{rec}) = -\beta_Z(t_1)\hbar\omega_0 \sin \theta_3 \sin(\Delta t_3 + \alpha_3 - \varphi_{rec})G(t_3) - \frac{\hbar}{2}\beta_D(t_1) \sin 2\theta_3 \cos(\Delta t_3 + \alpha_3 - \varphi_{rec})\frac{\partial G(t_3)}{\partial t_3}. \quad (3.102)$$

Podemos notar que para maximizar la señal del orden dipolar es necesario que el pulso de lectura sea de 45° .

Estas expresiones serán usadas más adelante para los cálculos numéricos.

Señales típicas de un sólido en polvo como el Adamantano y de los CLs 5CB y PAA_{d6} se muestran en el Capítulo siguiente.

3.7.3. Simetría entre los Tiempos de Preparación y Observación en la Secuencia de Jeener-Broekaert

Una propiedad importante que usamos de la secuencia de JB, corroborada por los experimentos, es que las señales dipolares detectadas son simétricas entre los tiempos de observación t_3 y de preparación t_1 . Esto permite setear los tiempos para preparar los diferentes ordenes dipolares en CLs. Para que las señales sean simétricas debería notarse en las expresiones de las señales calculadas que si fijamos uno de los tiempos, por ejemplo t_1 y dejamos libre el otro, en este caso t_3 , la señal debería ser la misma que si hacemos lo opuesto, es decir, fijamos t_3 y dejamos libre t_1 .

De la Ec. (3.100) podemos ver que la señal general, dependiente de anchos y fases arbitrarios de los pulsos no es simétrica. Sin embargo, para un *offset* $\Delta = 0$ y para: $\theta_1 = 90^\circ$, $\alpha_2 = \alpha_1 + 90^\circ$, $\alpha_3 = \varphi_{rec}$ y $\theta_2 = \theta_3$ la señal resulta ahora simétrica entre los tiempos de preparación y de evolución,

$$S(0, 90^\circ, \alpha_1, t_1, \theta_2, \alpha_1 + 90^\circ, t_2, \theta_2, \alpha_3, t_3, \alpha_3) = \beta_0\hbar\omega_0 \cos \Delta t_1 \cos \Delta t_3 Tr\{e^{-\frac{i}{\hbar}H_D^0 t_3} e^{i\theta_2 I_x} e^{-\frac{i}{\hbar}H_D^0 t_2} e^{-i(\alpha_1+90^\circ-\alpha_3)I_z} e^{i\theta_2 I_x} e^{-\frac{i}{\hbar}H_D^0 t_1} I_x c.c. I_x\}. \quad (3.103)$$

Es decir, la señal es simétrica respecto de los tiempos de preparación t_1 y de detección t_3 , sea cual fuere el estado de cuasi-equilibrio dipolar preparado siempre y cuando se conserve cierta simetría definida por la secuencia de pulsos de rf. Podemos notar además que no depende de los anchos de los pulsos que se elijan para el segundo y tercer pulso de la secuencia.

Capítulo 4

Característica *Two-Spin-Order* y *Multi-Spin-Order* de los Estados de Cuasi-equilibrio Dipolar en CLs

En este Capítulo se estudia mediante experimentos de codificación de coherencias cuánticas múltiples, la estructura tensorial de los estados de cuasi-equilibrio preparados con la secuencia de Jeener-Broekaert (JB), explicada en la Sección 3.7.2. Para ello usamos una variante de la secuencia de RMN multi-pulso, desarrollada en el Grupo de Cory [50] con la cual puede codificarse el contenido de coherencias cuánticas múltiples en dos bases ortogonales z, x . Con esta técnica es posible monitorear el contenido de coherencias del estado preparado con la secuencia de JB y poner en evidencia la naturaleza tensorial de los operadores que representan los estados de cuasi-equilibrio. Los experimentos confirmaron la existencia de dos estados en los que el sistema se comporta con características de cuasi-equilibrio, asociados con dos tiempos de preparación de la secuencia de JB característicos. Se encontró que el estado de cuasi-equilibrio que ahora denominamos \mathcal{S} , está representado por un cuasi-invariante cuya estructura tensorial se corresponde (mayoritariamente) con un tensor esférico de rango 2 y componente 0 (ver Sección 3.3). Es decir, tiene la misma estructura tensorial que la parte secular de la energía dipolar. Por este motivo se dice que este estado multi-espín¹, es un estado de *Orden Dipolar* o un estado *Two-Spin-Order*. En otras palabras, todos los espines de la molécula se encuentran correlacionados unos con otros de a pares, es decir, correlación espín-espín. Por otro lado, mostramos experimentalmente [10] por primera vez, que el segundo estado de cuasi-equilibrio denominado \mathcal{W} , preparado con JB a un tiempo más tardío que el estado \mathcal{S} , tiene una estructura tensorial diferente del primero. Este estado es de carácter *Multi-Spin-Order*, conteniendo en su composición tensores de orden mayor a 2; en nuestro caso, en este experimento detectamos coherencias hasta el orden 8. En este estado los espines de la molécula tienen una correlación tipo “*bloque*”, es decir espín-espín-...-espín. Dado que en la base-x detectamos sólo coherencias pares y en la base-z coherencia 0, asumimos que este estado *Multi-Spin-Order* puede ser asociado con una constante de movimiento proveniente del truncamiento del remanente de energía dipolar (más débil), respecto del orden \mathcal{S} y del orden Zeeman (\mathcal{Z}) de manera similar a los sólidos cristalinos hidratados.

También proponemos aquí una manera más precisa de medir el tiempo de relajación del cuasi-equilibrio \mathcal{W} , libre de contaminación de los órdenes Zeeman y \mathcal{S} que siempre están

¹Multi-espín en el sentido que intervienen todos los espines de la molécula.

presente, **siguiendo el decaimiento de la coherencia** 4 en función del tiempo de evolución t_2 (ver Fig. 3.10). Esta coherencia no pertenece a los estados \mathcal{Z} y \mathcal{S} .

4.1. Energía de Interacción y Cuasi-Invariantes Dipolares en CLs

Como se mostró en el Capítulo 3, la energía de interacción espín-espín de un sistema de espines homonucleares acoplados dipolarmente, inmersos en un campo magnético intenso (campo polarizante \vec{B}_0), puede representarse por la parte secular del Hamiltoniano dipolar dado por (en unidades de \hbar)

$$H_D^0 = \sqrt{6} \sum_{i < j} D_{ij} T_{20}(i, j), \quad (4.1)$$

donde se suman todos los espines interactuantes de la molécula². En cristales líquidos (CLs), la interacción dipolar se promedia en el ensamble debido a los movimientos moleculares rápidos [26], es decir (ver Sección 2.1)

$$D_{ij} \equiv \left\langle \frac{\mu_0 \gamma^2 \hbar}{4\pi} \left(\frac{1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}}{2r_{ij}^3} \right) \right\rangle. \quad (4.2)$$

r_{ij} es la distancia entre el núcleo i y el núcleo j , θ_{ij} es el ángulo que forma el vector internuclear \vec{r}_{ij} con el campo polarizante \vec{B}_0 y γ es la razón giromagnética del núcleo.

La topología del sistema de espines del 5CB, al igual que otros CLs similares y cristales hidratados, permite una separación de escalas de energía. Según la literatura [33, 34, 35, 75], los acoplos protón-protón más fuertes en el 5CB son: los de los grupos α -, β -, γ - y δ -CH₂ de la cadena alquílica (5482, 3565, 3183 y 2122 Hz) y el acople de los protones *orto* de los anillos bencénicos (-4478Hz). En segundo nivel tenemos: las interacciones entre protones vecinos de un benceno y otro (-1741Hz), entre los protones del grupo α -CH₂ con los protones vecinos del anillo bencénico (1121Hz) y los acoplos entre protones de grupos metilos (promediado 1700 Hz). El resto de los acoplos son menores a 400 Hz (los acoplos dipolares de una molécula promedio de 5CB se muestran en la Tabla 2.1). Esto implica la existencia de al menos dos escalas temporales en la dinámica de espín. Por tanto, a campo alto puede definirse

$$\|H_Z\| \gg \|H_S\| \gg \|H_{resto}\|, \quad (4.3)$$

²La interacción intermolecular se promedia a cero por los movimientos moleculares característicos de la fase nemática en estos sistemas [71].

donde $H_Z = -\omega_0 I_z$ es el Hamiltoniano que representa al orden Zeeman (\mathcal{Z}), H_S representa al orden \mathcal{S} y H_{resto} es el Hamiltoniano que queda de restar H_D^0 con H_S ³. La norma de un operador H fue definida en la Ec. (3.13). Los Hamiltonianos H_{resto} y H_S quedan definido entonces como

$$H_S = \sqrt{6} \sum_{i < j \in \mathcal{S}} D_{ij} T_{20}(i, j) \quad y \quad H_{resto} = \sqrt{6} \sum_{(i < j) \notin \mathcal{S}} D_{ij} T_{20}(i, j). \quad (4.4)$$

Nótese que el orden \mathcal{S} tiene característica bilineal.

Ahora, H_{resto} puede expandirse en dos términos, uno diagonal (en bloques) respecto de H_S , que denominamos H_W , y el resto no diagonal denominado H_{nd}

$$H_{resto} = H_W + H_{nd}. \quad (4.5)$$

Basándonos en la desigualdad 4.3, podemos *truncar* H_{resto} (aproximación perturbativa) quedándonos solamente con la diagonal en bloques, es decir con H_W . H_W no es otra cosa que la parte secular de H_{resto} respecto a H_Z y H_S . Aquí se asume que la energía dipolar admite una partición en dos categorías de intensidades de acoples, despreciando la parte no secular del término dipolar débil en la dinámica del sistema de espines en la escala de tiempo del experimento. Esto es análogo al tratamiento perturbativo usado para truncar H_D respecto de la interacción Zeeman H_Z a campo magnético alto [41].

Debido al truncamiento, la energía dipolar débil H_W no conserva en su representación de operadores, la estructura bilineal característica de la interacción dipolar de la Ec. (4.1). Un ejemplo de esta propiedad se encuentra en el problema de pares débilmente interactuantes en sales hidratadas (Ec. (4.8) en la referencia [20]). Por tanto, es de esperar que un estado de cuasi-equilibrio asociado con H_W tenga un carácter *multi-spin-order* y contenga tensores de orden mayor al bilineal presentes en el cuasi-invariante H_S . Esta característica *multi-spin-order* se ve en los experimentos que se detallan más adelante.

De todo esto, resulta que el Hamiltoniano de espín que gobierna la dinámica del sistema, en la escala de tiempo menor a la que ocurre la relajación, puede considerarse como suma de tres cuasi-invariantes del movimiento, ortogonales y con una estructura tensorial particular conformando cada una,

$$H_{int} = H_Z + H_S + H_W. \quad (4.6)$$

Estas cuasi-constantes satisfacen las relaciones de conmutación

$$[H_Z, H_S] = 0, \quad [H_Z, H_W] = 0 \quad y \quad [H_S, H_W] = 0. \quad (4.7)$$

³En los espectrómetros del grupo de RMN de Fa.M.A.F., las frecuencias de Larmor de los protones varían entre $\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} \approx 20MHz$ y $300MHz$. Por otro lado, la interacción dipolar está en el rango de los KHz. Por este motivo, la primera desigualdad de la Ec. 4.3 queda justificada

No existe en la literatura (en nuestro conocimiento), una expresión para el cuasi-invariante H_W para sistemas de espines como los que están presentes en CLs. Sólo para el caso de pares de espines fuertemente acoplados y con interacción interpar débil, se da una expresión cerrada [20]. Keller propone (aunque no es completamente claro cómo obtiene la expresión) para el sistema de protones del cristal hidratado POMH (oxalato de potasio monohidratado), considerando los protones de las moléculas de H_2O como entidades independientes de espín $I = 1$ (como consecuencia de que el número cuántico total I del par de protones es un buen número cuántico) el siguiente Hamiltoniano para el cuasi-invariante más débil, que denomina “*interpar*” (o en relación a nuestro caso, el cuasi-invariante H_W):

$$H_D^{inter} = \frac{1}{4} \sum_{A \neq B} D^{AB} \left[2T_{10}^A T_{10}^B + \frac{1}{2} (T_{11}^A T_{1-1}^B + T_{1-1}^A T_{11}^B) + 4 (T_{21}^A T_{2-1}^B + T_{2-1}^A T_{21}^B) \right] \quad (4.8)$$

La deducción de este cuasi-invariante se basa en argumentos termodinámicos dado que el sistema de espines tratado contiene del orden de 10^{23} pares. Este Hamiltoniano está expresado en la base-z o base *Zeeman*. Los supraíndices A y B representan pares de protones de moléculas de H_2O diferentes. La constante de interacción dipolar D^{AB} , describe el acople espín-espín intermolecular promedio de los protones del par A con los del par B . A este cuasi-invariante lo conforman operadores tensoriales esféricos, normalizados, de rangos 1 y 2 y de componentes 0 y ± 1 . Los primeros dos términos de H_D^{inter} dan una correlación bilineal espín-espín, siendo el último término el que guarda la característica multi-espín, en este caso, espín-espín-espín-espín, es decir 4 espines correlacionados como un bloque o unidad cuántica, y por lo tanto contiene hasta coherencia de orden 4.

Como se comentó en la Sección 3.7.2, al someter al sistema de espines de protones, inicialmente en un estado de equilibrio térmico u orden \mathcal{Z} dado por ⁴(no se escribe la constante de normalización para reducir la notación)

$$\rho_0 = \mathbb{I} - \beta_0 H_Z \quad , \quad (4.9)$$

a dos pulsos de rf desfasados como indica la secuencia de JB, podemos preparar un estado de orden dipolar para un tiempo t_2 lo suficientemente largo (del orden de algunos milisegundos), como para que los elementos no diagonales decaigan a cero como consecuencia de la decoherencia cuántica [23, 9]. Se dice entonces que el sistema de espines ha alcanzado un estado de cuasi-equilibrio interno, el cual relaja al equilibrio termodinámico \mathcal{Z} luego de varios milisegundos. El estado del sistema puede representarse entonces por un operador estadístico, suma de cuasi-invariantes [62], que en el sistema rotante y para el 5CB tiene la forma general

⁴Aquí suponemos válida la aproximación de alta temperatura y campo intenso. $\beta_0 = \frac{1}{kT}$, es la temperatura inversa del equilibrio termodinámico de la *red*. La *red* representa todos los grados de libertad que no son los de espín del sistema completo. Como $T \approx 300K$, $\beta_0 \approx 3 \times 10^{20} \frac{1}{J}$.

$$\rho(t_1, t_2) = \mathbb{I} - \beta_Z(t_1)H_Z - \beta_S(t_1)H_S - \beta_W(t_1)H_W, \quad (4.10)$$

donde β_S y β_W son las *temperaturas inversas* de los ordenes \mathcal{S} y \mathcal{W} , respectivamente. Notemos en este caso que la expresión del cuasi-equilibrio en CLs difiere de la dada para espines en sólidos por la Ec. (3.92). En condiciones de pulsos ideales y para $t_2 \ll T_{1Z}$ tenemos que $\beta_Z = 0$, donde T_{1Z} es el tiempo de relajación del orden Zeeman. Para sistemas de espines como el Adamantano, la expresión del cuasi-equilibrio corresponde con la dada en la Ec. (3.92) en donde sólo tenemos una cuasi-constante de movimiento dipolar, el estado del sistema se representa por

$$\rho(t_1, t_2) \approx \mathcal{I} - \beta_Z(t_1)H_Z - \beta_D(t_1)H_D^0, \quad (4.11)$$

donde β_D es la temperatura inversa del orden y H_D^0 es la parte secular del Hamiltoniano dipolar. Bajo las condiciones del caso anterior, $\beta_Z(t_1) = 0$. Ajustando adecuadamente el tiempo de preparación t_1 para el 5CB, podemos llevar al sistema de espines a un estado de orden \mathcal{S} , donde $\beta_W(t_1) \approx 0$ o a un estado *multi-spin-order* \mathcal{W} con $\beta_S(t_1) \approx 0$.

4.2. Señales de los Ordenes \mathcal{S} y \mathcal{W} en 5CB y Adamantano a 300MHz

En la Fig. 4.1 se muestran las señales experimentales en 5CB y polvo de Adamantano, correspondientes a diferentes tiempos de preparación t_1 de la secuencia de JB representada en la Fig. 3.10. Aquí se puede observar la naturaleza física diferente del sistema de espines presente en el 5CB con el del Adamantano. A diferencia con el primero, la molécula de Adamantano puede pensarse como un espín- $\frac{1}{2}$ representativo (dada la libertad rotacional de la misma) en interacción dipolar con el resto de las moléculas de la red.

Los detalles experimentales se comentan en la Sección 4.6.

El hecho que las señales dipolares del 5CB en fase nemática (luego del pulso de lectura de la secuencia de JB), cambien de forma para dos tiempos de preparación t_1 diferentes (ver Fig. 4.1(a)), nos da un indicio de que el sistema de espines de la molécula puede ordenarse en dos estados de naturalezas físicas distintas, como el representado por la Ec. 4.10, con $\beta_Z = 0$. La hipótesis es que estos estados son representados por dos cuasi-invariantes de características tensoriales diferentes [12, 76]. En el otro extremo tenemos el sistema del Adamantano, donde puede observarse (ver Fig. 4.1(b)) que las señales no cambian de forma para distintos tiempos de preparación: todas tienen su máximo y cruzan por cero en el mismo lugar. Esto permite suponer que sólo podemos preparar un estado de cuasi-equilibrio con un cuasi-invariante como el de la Ec. 4.11 (donde $\beta_Z(t_1) = 0$).

La condición de orden \mathcal{S} (máxima amplitud de la señal dipolar) se obtiene eligiendo t_1 , igual al tiempo donde la FID (o señal Zeeman) tiene derivada máxima (en la Fig. 4.1(a),(b) se grafica en línea punteada) ya que como se mostrará en el Capítulo 6 esta señal coincide con

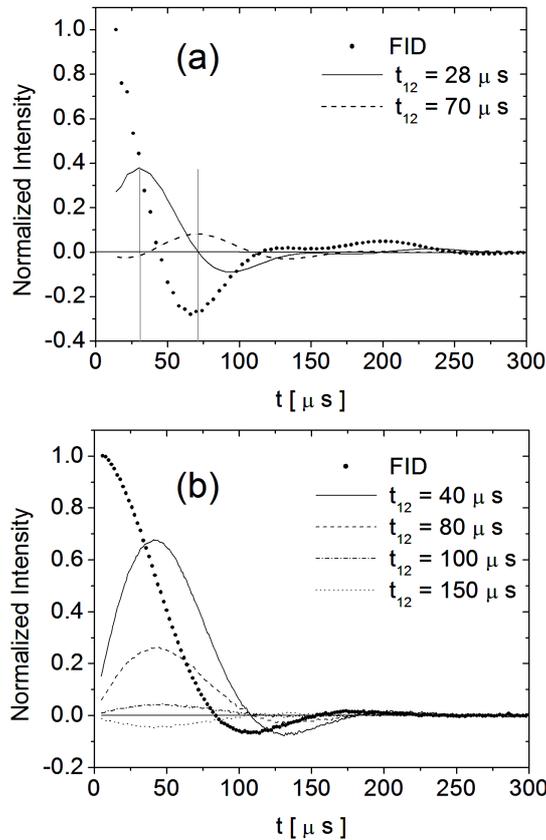


Figura 4.1: Señales dipolares y Zeeman (puntos) del experimento de JB en (a) 5CB en fase nemática y (b) polvo de Adamantano, a $7T$ (o 300MHz) y 301K . En (a) tenemos la señal del orden \mathcal{S} (línea sólida) para un tiempo de preparación $t_1 = 28\mu\text{s}$ y la señal del orden \mathcal{W} (línea entrecortada) para un tiempo de preparación $t_1 = 70\mu\text{s}$. En (b) se muestran algunas señales dipolares correspondientes a diferentes tiempos de preparación t_1 . Las líneas verticales marcan los tiempos donde la señal del orden \mathcal{S} tiene su máximo y el cruce por cero.

la derivada de la FID. Debido a la simetría de la señal dipolar entre el tiempo de preparación t_1 y el tiempo de adquisición t (ver Sección 3.7.3), la amplitud de la señal dipolar al tiempo t puede interpretarse como una medida del orden dipolar preparado. Por tanto, eligiendo $t_1 = t$, donde t es el tiempo para el cual la señal \mathcal{S} cruza por cero, podemos preparar orden \mathcal{W} sin contaminación del primero, como se muestra en línea entrecortada en la Fig. 4.1(a). A 300K , tenemos máximo orden \mathcal{S} para $t_1 = 40\mu\text{s}$ en Adamantano y $t_1 = 28\mu\text{s}$ en el 5CB. El orden \mathcal{W} máximo en 5CB se da para $t_1 = 70\mu\text{s}$. Notemos que la ventana de preparación de este último orden es muy estrecha, por lo que una desviación de unos microsegundos en el tiempo de preparación produce un rápido incremento del orden \mathcal{S} . Esto es crítico cuando se quiere medir el tiempo de relajación del orden \mathcal{W} , ya que la señal *contaminada* con el orden \mathcal{S} da un tiempo de relajación mayor al que debería tener, dado que $T_{1S} > T_{1W}$. También se puede ver de la Fig. 4.1 que el estado de orden \mathcal{S} máximo coincide con una pequeña cantidad de orden \mathcal{W} , del orden de 4%. Sin embargo, esta mínima cantidad de orden \mathcal{W} no cambia de manera apreciable el tiempo de relajación medido T_{1S} .

Un desajuste en la detección de la señal en cuadratura también *contamina* la señal dipolar conduciendo a un incremento en el tiempo de relajación del orden preparado. Por esto, los tiempos de relajación medidos de la manera convencional suelen ser imprecisos.

4.3. Señales de los Ordenes \mathcal{S} y \mathcal{W} en 5CB y PAA_{d6} a 60MHz

En la Fig. 4.2 (a y b) se grafican las señales dipolares experimentales de los CLs 5CB y PAA_{d6}, obtenidas con la secuencia de JB para algunos tiempos de preparación t_1 . Estas señales fueron medidas a una temperatura de 296K y 388K respectivamente, correspondiendo ambas a temperaturas dentro de la fase nemática de estos CLs. Nuevamente para el CL 5CB observamos características muy similares a aquellas señales medidas a un campo de 300MHz (5 veces mayor). Ahora, la condición de orden \mathcal{S} máximo en el CL 5CB se presenta para un tiempo $t_1 = 23\mu s$, mientras que la condición de orden \mathcal{W} máximo se da para $t_1 = 59\mu s$, la cual corresponde con el primer cruce por cero de la señal del orden \mathcal{S} . Esta pequeña diferencia entre los tiempos donde se dan las amplitudes máximas de estos ordenes respecto de los experimentos a un campo mayor de 300MHz, puede provenir de la diferencia de temperaturas usadas en estos experimentos.

En la Fig. 4.2 (b) se grafican las señales dipolares del CL PAA_{d6}, el cual no ha sido medido a 300MHz debido a la elevada temperatura de su fase nemática. El estudio de este CL, dado el número reducido de espines presentes en la molécula, motivó al desarrollo y construcción del espectrómetro de 60MHz, el cual se muestra en el Capítulo 7. Este sistema también evidencia la existencia de al menos dos estados de cuasiéquilibrio dipolar dado que las señales cambian de forma y amplitud para dos tiempos diferentes, como sucede en el CL 5CB. La señal correspondiente al máximo orden \mathcal{S} se da para un tiempo de preparación $t_1 = 34\mu s$, sin embargo, a diferencia del CL 5CB, el máximo de la señal proveniente del orden débil \mathcal{W} se da para el tercer cruce por cero de la señal del orden \mathcal{S} , en este caso $t_1 = 230\mu s$.

En la Fig. 4.3 se muestran las señales experimentales de los CLs 5CB y PAA_{d6} medidas en el espectrómetro de RMN de 60MHz construido. En esta figura podemos apreciar la correspondencia casi perfecta entre la derivada de la FID y la correspondiente señal dipolar del orden \mathcal{S} máximo de cada sistema. Las señales dipolares graficadas en esta figura corresponden a las mostradas en la Fig. 4.2.

Los detalles experimentales de las Figs. 4.2 y 4.3 se describen en la Sección 4.7.

En la Fig. 4.4 se muestran las señales dipolares del polvo de Adamantano para esta intensidad de campo magnético. El comportamiento de estas señales es idéntico al obtenido para un campo de 300MHz. Este comportamiento muestra que en este sistema de espines sólo es posible preparar un estado de orden dipolar, dado que todas las señales tienen sus máximos y sus cruces por cero en el mismo lugar para todo tiempo de preparación t_1 . Al aumentar el tiempo de preparación sólo disminuye el orden dipolar. El orden dipolar máximo ocurre para $t_1 = 40\mu s$.

En la Fig. 4.5 se muestran en un gráfico tipo *waterfall* las señales dipolares de los CLs 5CB, PAA_{d6} y polvo de Adamantano para diferentes tiempos de preparación de la secuencia de JB. De esta figura puede observarse la fenomenología diferente del sistema de Adamantano con los CLs. En el Adamantano, a medida que aumentamos el tiempo de

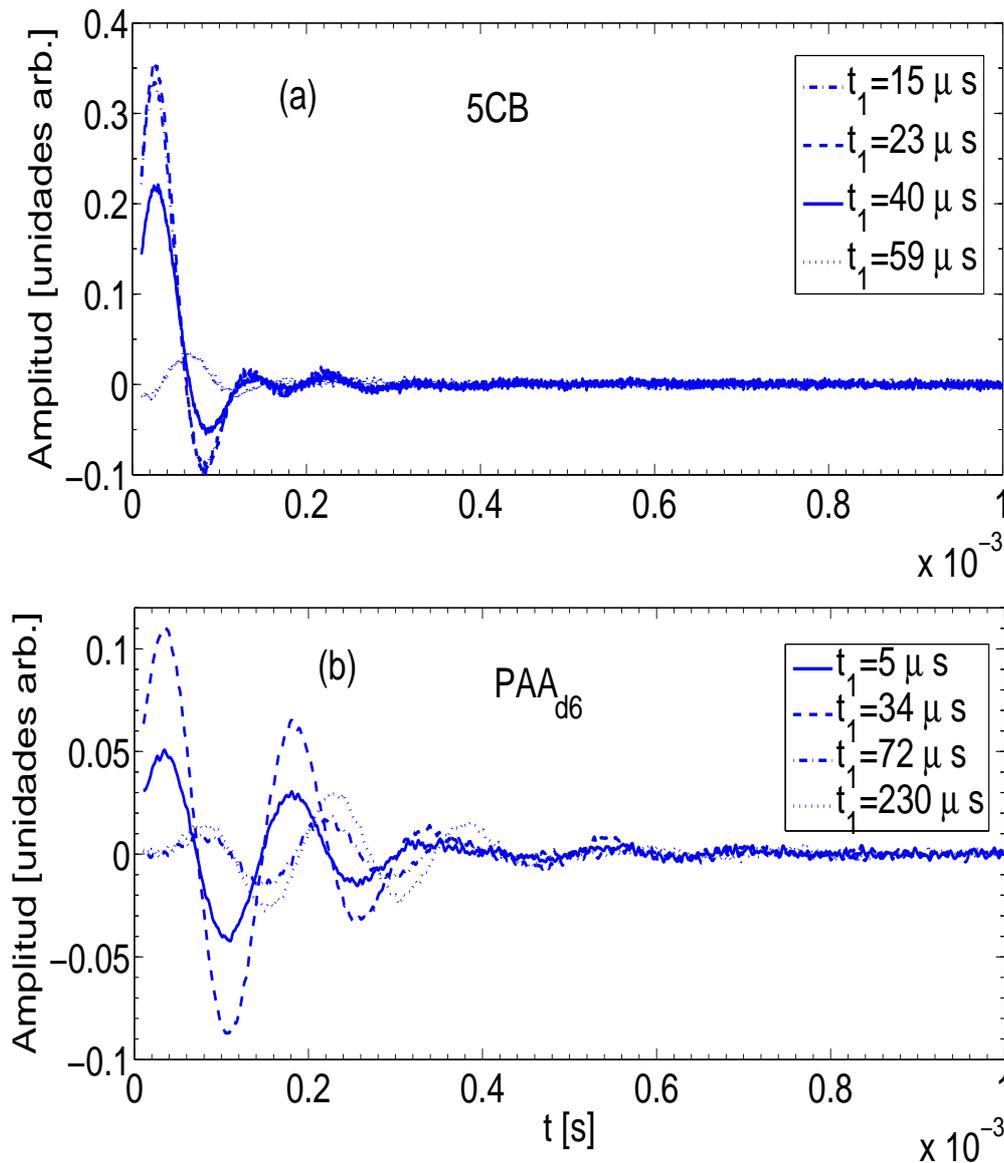


Figura 4.2: Señales dipolares del experimento de JB en (a) 5CB a 296K y (b) PAA_{d6} a 388 K (fases nemáticas), y a campo magnético de 1,4T (o 60MHz) (espectrómetro de 60MHz construido). En (a) tenemos que la señal de máximo orden \mathcal{S} para el CL 5CB se da para un tiempo de preparación $t_1 = 23\mu s$, y el tiempo para el cual ocurre la máxima amplitud de la señal del orden débil \mathcal{W} es $t_1 = 59\mu s$. Nuevamente se tiene que el máximo de orden \mathcal{W} corresponde al cruce por cero de la señal del orden \mathcal{S} . De la Figura (b) podemos ver que el máximo orden \mathcal{S} para el CL PAA_{d6} se obtiene para un tiempo de preparación $t_1 = 34\mu s$. A diferencia del CL 5CB, el máximo orden débil \mathcal{W} se da ahora para un tiempo $t_1 = 230\mu s$, el cual corresponde al tercer cruce por cero de la señal del orden \mathcal{S} .

preparación t_1 las señales simplemente disminuyen en amplitud. Por otro lado, a medida que aumentamos el tiempo de preparación t_1 en CLs, las señales cambian de forma para ciertas escalas temporales. Podemos ver también la naturaleza más coherente del PAA_{d6} frente al

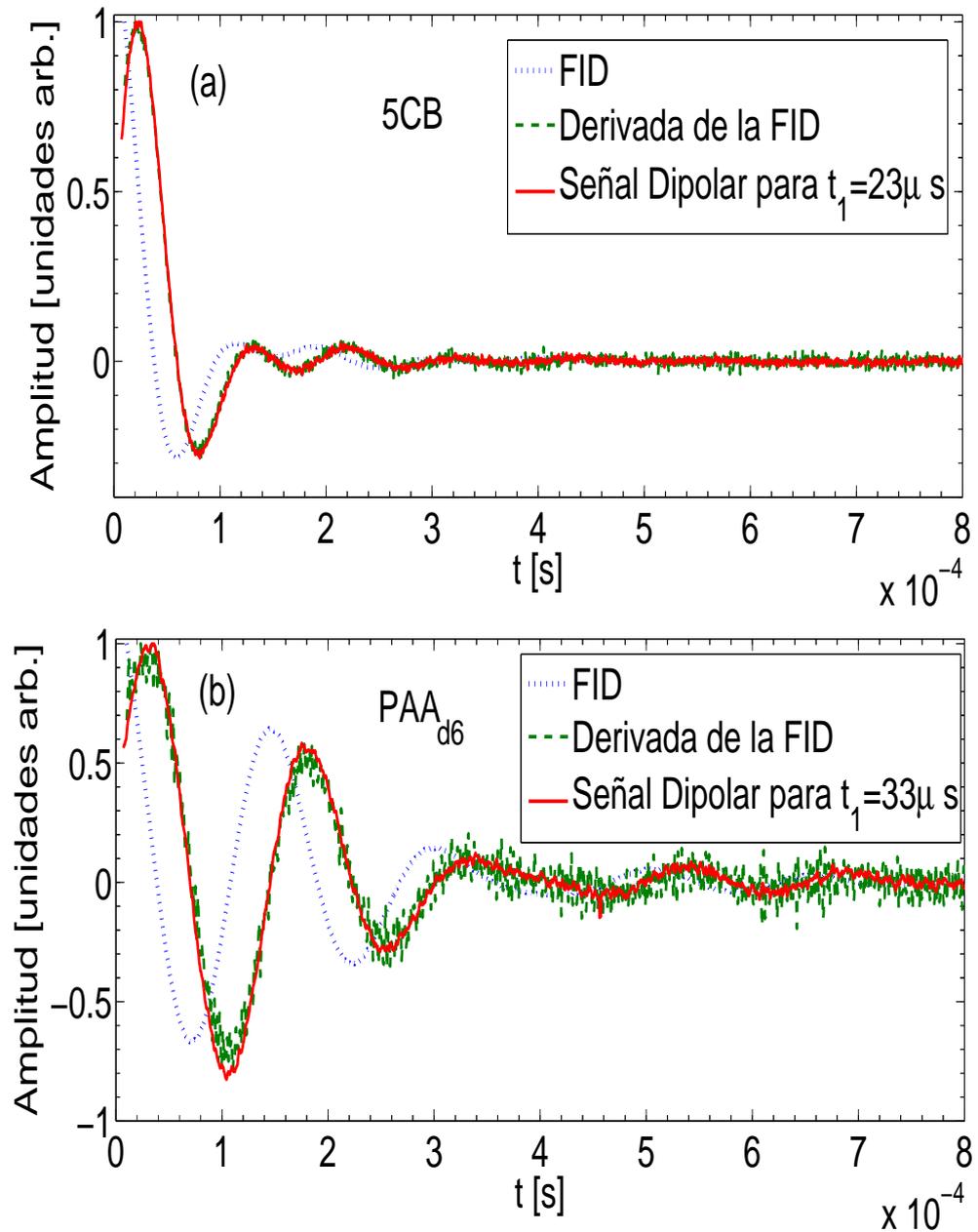


Figura 4.3: Señales experimentales de los CLs 5CB (a) y del PAA_{d6} (b), medidas en el espectrómetro de 60MHz. Las líneas entrecortadas corresponden a la derivada de las señales obtenidas luego de un pulso de 90° o FID (líneas de punto). En línea continua se grafican las señales dipolares del orden S máximo, en 5CB y PAA_{d6} respectivamente, graficadas en la Fig. 4.2. Puede verse la correspondencia casi exacta entre estas señales para cada sistema, mostrando que el orden S coincide con la derivada de la FID.

5CB. Esto está relacionado con el número menor de grados de libertad que presenta el CL PAA_{d6} (ocho espines de protones) frente al 5CB (19 espines de protones). Como veremos en el Capítulo 6, el comportamiento lineal mostrado en estos sistemas para tiempos de

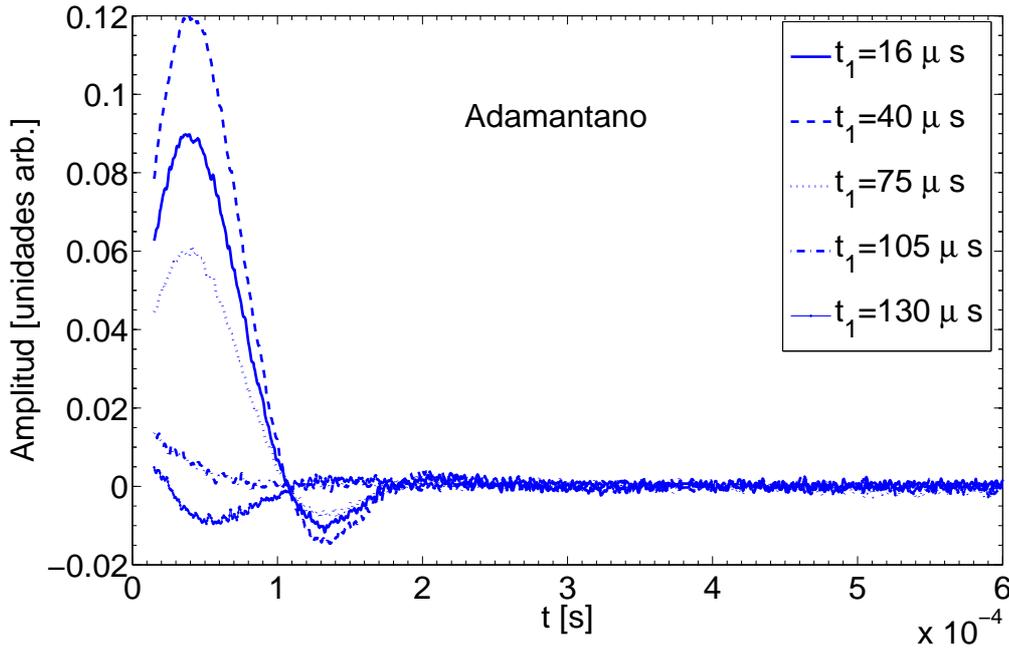


Figura 4.4: Señales dipolares del experimento de JB en polvo de Adamantano, a $1,4T$ (o 60MHz) (espectrómetro de 60MHz construido) y aproximadamente 296K. Todas las señales tienen sus máximos y cruces por cero en el mismo lugar. El orden dipolar máximo ocurre para $t_1 = 40\mu s$.

preparación largos están relacionados con el carácter más multi-espín de los estados de cuasi-equilibrio preparados en la escala temporal más larga.

4.4. Codificación de los Estados de Cuasi-equilibrio en las Bases Ortogonales X y Z

Para indagar el estado de cuasi-equilibrio preparado con la secuencia de JB en los sistemas de espines del Adamantano, 5CB y PAA_{d6}, como así también seguir la dinámica temprana de las coherencias multi-espín luego del primer par de pulsos de rf, usamos una variante de la secuencia multi-pulso propuesta en la referencia [50] y esquematizada en la Fig. 4.6. Suponiendo que partimos del estado de equilibrio Zeeman dado por la Ec. 4.9, considerando válida además la aproximación de alta temperatura y campo \vec{B}_0 intenso, y bajo la condición de pulsos delta o pulsos *hard*, el estado del sistema al tiempo t después del pulso de lectura de la secuencia de rf de la Fig. 4.6 es:

$$\begin{aligned} & \rho(\Delta, \frac{\pi}{2}, \phi + \eta, t_{12}, \frac{\pi}{4}, \phi + \eta + 90^\circ, t_{23}, \frac{\pi}{2}, \phi + 90^\circ, \epsilon, \frac{\pi}{2}, 270^\circ, \delta, \frac{\pi}{4}, 90^\circ, t) \\ & = \mathcal{L}P_{-x}(\phi)P_{-z}(\eta)U(t_{23})\mathcal{P}_{\mathcal{JB}}\rho_0\mathcal{P}_{\mathcal{JB}}^\dagger U(-t_{23})P_z(\eta)P_x(\phi)\mathcal{L}^\dagger \end{aligned} \quad (4.12)$$

donde $\Delta = \omega - \omega_0$ es el offset de resonancia y \mathcal{L} es el super-propagador definido como

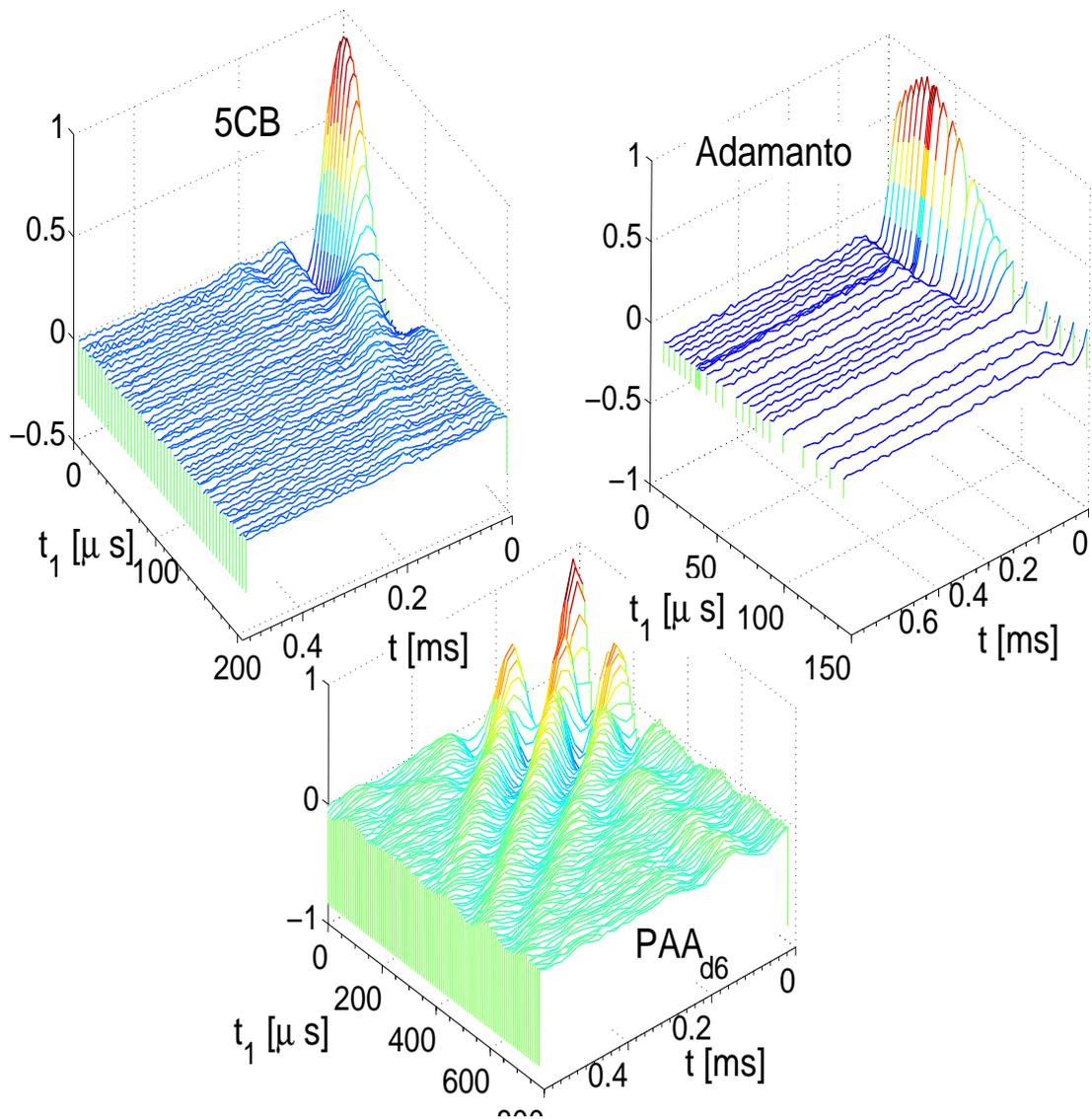


Figura 4.5: Señales dipolares de los CLs 5CB, PAA_{d6} y polvo de Adamantano vs. tiempo de preparación t_1 de la secuencia de JB.

$$\mathcal{L} \equiv U(t)P_y(\frac{\pi}{4})U(\delta)P_{-y}(\frac{\pi}{2})U(\epsilon)P_y(\frac{\pi}{2}) . \quad (4.13)$$

El propagador pulso P_y está definido en la Ec. (3.81) ($k = x, y$ o z), $U(\pm\tau) = e^{\mp i\tau H_{int}}$ es el propagador de evolución temporal, y H_{int} es el Hamiltoniano de espín en el sistema rotante, expresado en términos de los cuasi-invariantes del sistema dado en la Ec. 4.6, donde ahora $H_Z = \Delta I_z$. Para la expresión de la Ec. 4.13 usamos que $[I_z, \rho_o] = [I_z, H_{int}] = 0$. Notemos que esta última relación se cumple incluso si H_{int} contiene el término de *chemical-shift* débil $H_{cs} = -\sum_{k=1}^N \omega_k I_z^k$. Definimos por conveniencia el super-propagador de preparación de la secuencia de JB como

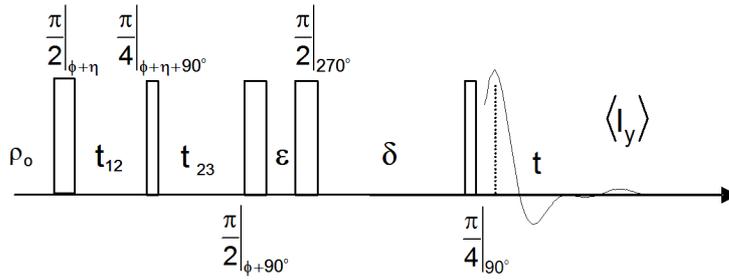


Figura 4.6: Secuencia de pulsos de rf usada para preparar y codificar los estados de cuasi-equilibrio al tiempo t_{23} , en las bases ortogonales z (fase de rf η) y x (fase de rf ϕ). Las fases se cuentan desde el eje \hat{x} . Los primeros dos pulsos son los pulsos de preparación de la secuencia de JB. ϵ es un tiempo entre pulsos pequeño tal que la dinámica de espín es despreciable, necesario para el cambio de fase entre los pulsos de $\frac{\pi}{2}$. El tiempo δ , del orden de cientos de micro segundos, antes del pulso de lectura de $\frac{\pi}{4}$, es lo suficientemente largo como para que decaigan los transitorios que no provienen del período de codificación t_{23} . t es el período de adquisición de las señales dipolares.

$$\mathcal{P}_{\mathcal{JB}}(\Delta, t_{12}) \equiv P_y(\frac{\pi}{4})U(t_{12})P_x(\frac{\pi}{2}) , \quad (4.14)$$

que depende del *offset* de resonancia y del tiempo de preparación t_{12} . Observando la Ec. (4.12), vemos que $P_{-x}(\phi)$ y $P_{-z}(\eta)$ codifican en la base- x y $-z$ respectivamente, el estado del sistema a un tiempo t_{23} preparado con el super-propagador de la Ec. (4.14).

Dado que H_{int} está conformado por tensores de componentes 0, la evolución libre del sistema dada por el propagador U no cambia el contenido de coherencia, aunque sí el orden multi-espín. Por otro lado, S. Emid et al. [73, 74] obtuvieron evidencia experimental de que el super-propagador $\mathcal{P}_{\mathcal{JB}}$ genera coherencias cuánticas múltiples (CCM) y un estado de cuasi-equilibrio dipolar en polvo de Adamantano. Este estado es invariante durante el decaimiento de las CCMs si despreciamos los términos de relajación. Esto sugiere la conveniencia de escribir el estado del sistema preparado con el superpropagador $\mathcal{P}_{\mathcal{JB}}$ como suma de dos términos, uno diagonal (en bloques) respecto de H_{int} y otro no diagonal

$$\rho_{\mathcal{JB}} = \rho_{ce} + \rho_{nd} , \quad (4.15)$$

donde ρ_{ce} es el operador que representa el cuasi-equilibrio y que no evoluciona con el propagador temporal U . Luego, usando las relaciones dadas en la Ec. (4.7) el estado del sistema al tiempo t dado por ρ puede describirse como

$$\rho(\Delta, \frac{\pi}{2}, \phi + \eta, t_{12}, \frac{\pi}{4}, \phi + \eta + 90^\circ, t_{23}, \frac{\pi}{2}, \phi + 90^\circ, \epsilon, \frac{\pi}{2}, 270^\circ, \delta, \frac{\pi}{4}, 90^\circ, t) = e^{-i0\eta} \mathcal{L} e^{-i\phi I_x} \rho_{ce} e^{i\phi I_x} \mathcal{L}^\dagger + \mathcal{L} e^{-i\phi I_x} e^{-i\eta I_z} U(t_{23}) \rho_{nd} U^\dagger(t_{23}) e^{i\eta I_z} e^{i\phi I_x} \mathcal{L}^\dagger . \quad (4.16)$$

De esta última expresión se ve que en la base- z , sólo tenemos coherencias de orden 0 (CC0)

proveniente del estado de cuasi-equilibrio preparado con JB. Si el término no diagonal también contribuye con coherencia 0, implica que $[I_z, \rho_{nd}] = 0$ ya que $\langle n | [I_z, \rho_{nd}] | m \rangle = (m - n) \langle n | \rho_{nd} | m \rangle$ y esto es igual a 0 si $m = n$. Las coherencias múltiples provienen del término no diagonal (ver Ec. (4.15)), y luego de un tiempo t_{23} suficientemente largo, estas coherencias múltiples decaen a cero debido a la decoherencia cuántica, quedando sólo CC0 en la base-z (ver Figs. 4.7 y 4.8).

La señal observada al tiempo t después del pulso de lectura, y en fase con éste puede escribirse sintéticamente como

$$S^y(\Delta, t_{12}, t_{23}, \phi, \eta, \epsilon, \delta, t, \varphi_{rec} = y) = S_{ce}^y(\dots) + S_{nd}^y(\dots) , \quad (4.17)$$

donde

$$S_{ce}^y(\Delta, t_{12}, t_{23}, \phi, \eta, \epsilon, \delta, t, \varphi_{rec} = y) = e^{-i0\eta} T_r \left\{ \mathcal{L} P_{-x}(\phi) \rho_{ce} P_x(\phi) \mathcal{L}^\dagger I_y \right\} \quad (4.18)$$

$$S_{nd}^y(\Delta, t_{12}, t_{23}, \phi, \eta, \epsilon, \delta, t, \varphi_{rec} = y) = T_r \left\{ \mathcal{L} P_{-x}(\phi) P_{-z}(\eta) U(t_{23}) \rho_{nd} U^\dagger(t_{23}) P_z(\eta) P_x(\phi) \mathcal{L}^\dagger I_y \right\} \quad (4.19)$$

Como se adelantó en la Sección 3.2.6, el estado del sistema con número cuántico de espín total j_{max} , representado por los operadores estadísticos ρ_{ce} y ρ_{nd} , puede expandirse en una base completa de operadores tensoriales irreducibles $\{T_{LM}^\Omega\}$ [47, 77, 78], donde $L \leq 2j_{max}$ es el rango del tensor y $|M| \leq L$ es su componente. Para el caso particular de espines- $\frac{1}{2}$, $j_{max} = \frac{N}{2}$ con N el número total de espines interactuantes. El máximo L coincide con el número total de espines correlacionados. Luego

$$S_{ce}^y(\Delta, t_{12}, t_{23}, \phi, \eta, \epsilon, \delta, t, \varphi_{rec} = y) = e^{-i0\eta} \sum_{L,M,\Omega} c_{L,M}^\Omega T_r \left\{ \mathcal{L} P_{-x}(\phi) T_{LM}^\Omega P_x(\phi) \mathcal{L}^\dagger I_y \right\} \quad (4.20)$$

$$S_{nd}^y(\Delta, t_{12}, t_{23}, \phi, \eta, \epsilon, \delta, t, \varphi_{rec} = y) = \sum_{L,M,\Omega} c_{L,M}^\Omega e^{-iM\eta} T_r \left\{ \mathcal{L} P_{-x}(\phi) U(t_{23}) T_{LM}^\Omega U^\dagger(t_{23}) P_x(\phi) \mathcal{L}^\dagger I_y \right\} \quad (4.21)$$

En los Apéndices A.1 y B se describen algunas características de los experimentos de codificación, como la transformación de la base-z a la base-x (analítica) y el seteo de los pasos de las fases para codificar hasta el orden de coherencia deseado.

4.4.1. Dinámica Temprana de Espín después del Par de Pulsos de RF de JB

5CB y Adamantano

En la Fig. 4.7 se muestra el experimento de codificación 2D en las bases x y z simultáneamente, para tiempos cortos antes de alcanzar el cuasi-equilibrio, en Adamantano (Fig. 4.7a)) y 5CB (Fig. 4.7b) y c)). Las fases η y ϕ se variaron simultáneamente desde 0 a 2π , en pasos de $\frac{\pi}{8}$ para codificar hasta coherencia 8. En un experimento posterior codificamos hasta coherencia 16, observando coherencia máxima 8. En esta figura se puede observar la similitud entre el estado de cuasi-equilibrio preparado en Adamantano y del orden \mathcal{S} preparado en 5CB. Esto refleja que la estructura tensorial que componen los cuasi-invariantes que representan estos estados es similar. Por otro lado tenemos el estado de cuasi-equilibrio \mathcal{W} preparado también en el CL 5CB. Puede verse la complejidad superior inherente en la estructura tensorial de este estado.

Notemos que a una escala temporal temprana $t_{23} \approx 10\mu s$ tenemos coherencias 0 y ± 2 en la base-x, mientras que tenemos coherencias hasta de orden ± 3 en la base-z tanto en polvo de Adamantano (Fig. 4.7a)) y 5CB preparado en la condición \mathcal{S} (Fig. 4.7b)). Para $t_{23} \approx 300\mu s$ las coherencias múltiples parecen haber decaído, ya que sólo tenemos coherencia 0 en la base-z y 0 y ± 2 en la base-x. La Fig. 4.7c) muestra la correlación de las coherencias en el estado \mathcal{W} . Inicialmente se observa una distribución mayor de coherencias en la base-x. En este caso, se observa coherencias pares mayores a 2 en la base-x para $t_{23} \approx 300\mu s$ y sólo coherencia 0 en la base-z. Esto evidencia la estructura más compleja del orden \mathcal{W} .

En la Fig. 4.8 se muestra la evolución de los diferentes ordenes de coherencias, donde se tomó una proyección del espectro 2D sobre cada eje de codificación. Puede observarse que la dinámica de los ordenes de coherencias es muy similar en polvo de Adamantano y 5CB en la condición \mathcal{S} (Fig. 4.8a) y b)). Se observa además que la coherencia 0 no muestra modulaciones importantes durante este período, salvo un decaimiento monótono atribuido a la relajación espín-red, sobre todo para el orden más débil \mathcal{W} . De las Fig. 4.8 (a) y (b) se ve que las coherencias múltiples (diferentes de 0) han decaído en un tiempo $t_{23} \approx 300\mu s$ en consistencia con el establecimiento de un estado de cuasi-equilibrio, mientras que en el orden débil \mathcal{W} vemos que aún no han dejado de evolucionar, necesitando un tiempo $t_{23} \approx 2ms$ para alcanzar un estado cuasi-estacionario, mostrando diferencias importantes en estos estados ordenados en 5CB. Esto nos dice que la evolución hacia el estado \mathcal{W} es significativamente más lenta y además, la coherencia 0 tiene una amplitud mayor a la coherencia 2, en contraposición al estado \mathcal{S} . Lo que estamos viendo en la escala de los $2ms$ en la Fig. 4.8 (d) es una estabilización de las amplitudes de las coherencias múltiples debido a que los términos de las señales que provienen de los elementos no diagonales del operador densidad del sistema, se cancelan rápido debido a la *interferencia* de los términos oscilatorios. De acuerdo con los resultados de experimentos de reversión temporal con la secuencia de *sandwich mágico*, en la escala de tiempo de la Fig. 4.8 el sistema de espines aun no alcanzó un verdadero estado de cuasi-equilibrio, necesitando un tiempo más largo.

El hecho de tener sólo coherencia 0 en la base-z para los tiempos del cuasi-equilibrio, indicaría que el Hamiltoniano Zeeman, el cual es proporcional a la componente z del momento angular de espín, conmuta con los estados de cuasi-equilibrio preparados con el par de pulsos de rf iniciales de la secuencia de JB.

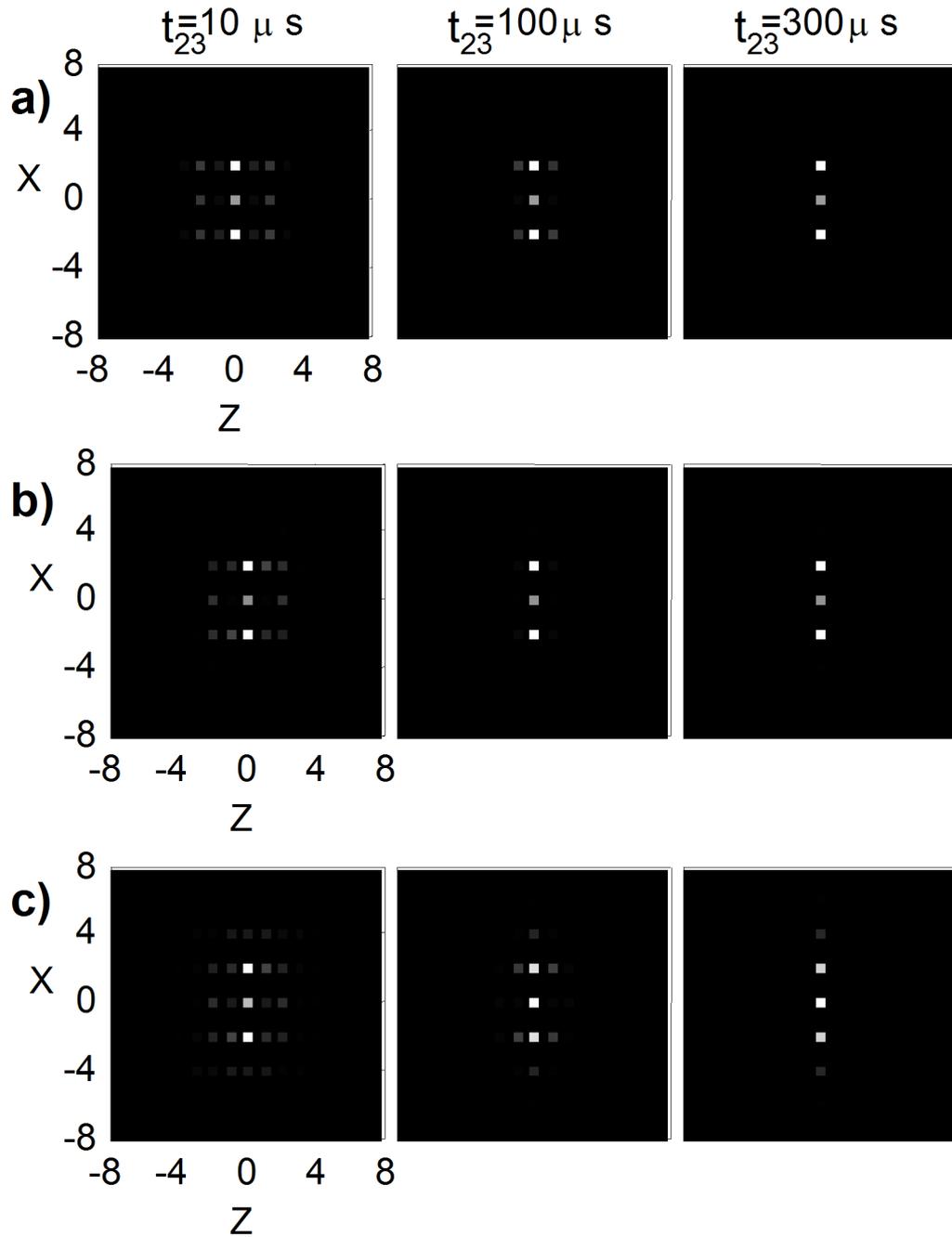


Figura 4.7: Número de coherencias en las bases x y z para tiempos de evolución t_{23} cortos antes del establecimiento del cuasi-equilibrio. a) Polvo de Adamantano, b) 5CB preparado en el estado \mathcal{S} y c) 5CB preparado en el estado de cuasi-equilibrio \mathcal{W} .

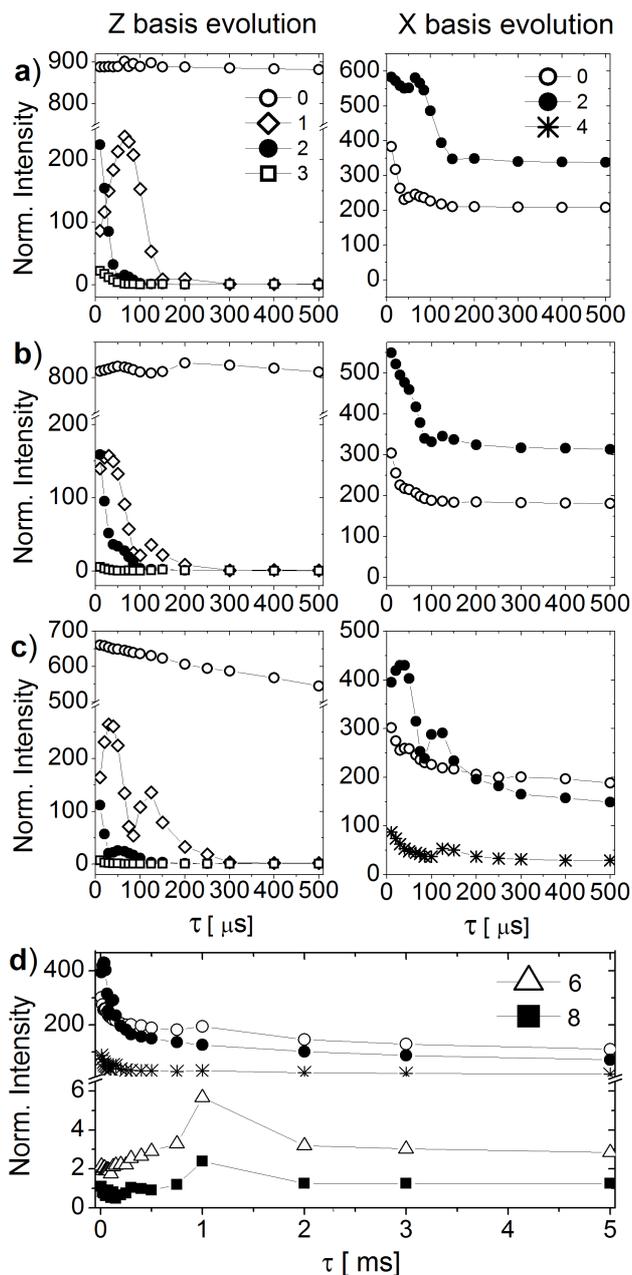


Figura 4.8: Evolución de las coherencias múltiples para tiempos t_{23} después del par de pulsos de preparación de JB. Proyección de la codificación 2D sobre las bases- x y z. a) Polvo de Adamantano, b) 5CB preparado en la condición \mathcal{S} y c) en la condición \mathcal{W} . d) es lo mismo que c) pero en el rango completo del experimento, donde se detecta la modulación de las coherencias altas hasta $t_{23} \approx 2ms$.

4.4.2. ¿Evidencia Experimental de los Términos de *Flip-Flop* en el Estado \mathcal{S} en CLs?

Luego de un tiempo de evolución t_{23} , lo suficientemente largo como para que el sistema alcance un estado de cuasi-equilibrio, la señal detectada durante el tiempo t va a estar dada

por la señal de la Ec. (4.20). Considerando el caso más simplificado, donde suponemos que no hay evolución de la dinámica durante ϵ (es decir $\epsilon = 0$) y con $\Delta = 0$ (*on-resonance*), asumiendo además que el cuasi-equilibrio preparado a este tiempo es el correspondiente a la Ec. (4.11) para polvo de Adamantano o a la Ec. (4.10) para el estado \mathcal{S} en 5CB o PAA_{d6}, donde $\beta_Z = \beta_W = 0$, la señal observada puede escribirse como

$$S_{ce}^y(\phi, \eta, \delta, t, \varphi_{rec} = y) \propto e^{-i0\eta} \beta_S \sum_{(i,j)} D_{ij} Tr \left\{ \mathcal{L} P_{-x}(\phi) T_{20}(i, j) P_x(\phi) \mathcal{L}^\dagger I_y \right\}. \quad (4.22)$$

De las propiedades de transformación ante el grupo de rotaciones espaciales $SO(3)$ comentadas en las Sección 3.3, tenemos para un tensor de rango 2 y componente 0

$$e^{-i\phi I_x} T_{20} e^{i\phi I_x} = \left(\frac{3}{2} \cos^2 \phi - \frac{1}{2} \right) T_{20} - i \sqrt{\frac{3}{2}} \sin \phi \cos \phi (T_{21} + T_{2-1}) - \sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2 \phi (T_{22} + T_{2-2}) \quad (4.23)$$

Considerando que H_{int} puede escribirse como suma de cuasi-invariante y que además es invariante ante $P_x(\pi)$ tenemos

$$S_{ce}^y(\phi, \eta, \delta, t, \varphi_{rec} = y) \propto e^{-i0\eta} \beta_S \left[\left(\frac{3 \cos 2\phi + 1}{8} \right) \frac{\partial G(t)}{\partial t} - (1 - \cos 2\phi) Tr \left\{ I_y U(t) P_y\left(\frac{\pi}{4}\right) U(\delta) H_2 U(-\delta) P_{-y}\left(\frac{\pi}{4}\right) U(-t) \right\} \right]. \quad (4.24)$$

con

$$\frac{\partial G(t)}{\partial t} \equiv Tr \left\{ I_y U(t) [I_y, iH'] U(-t) \right\} \quad (4.25)$$

$$H_2 \equiv \sqrt{\frac{3}{32}} \sum_{(i,j)} D_{ij} (T_{22}(i, j) + T_{2-2}(i, j)) \quad (4.26)$$

$$G(t) \equiv Tr \left\{ U(t) I_y U(-t) I_y \right\} \longrightarrow \mathbf{FID} \quad (4.27)$$

donde $H' \equiv H_D^0$ para el sistema del Adamantano o $H' \equiv H_S$ para el 5CB y PAA_{d6}. $G(t)$ es la señal de inducción libre después de un pulso de $\frac{\pi}{2}$ y $\frac{\partial G(t)}{\partial t}$ es la señal dipolar del orden \mathcal{S} . El segundo término de la Ec. (4.24) es una señal espúrea que podemos eliminarla haciendo

el tiempo δ lo suficientemente largo del orden de centenas de micro segundos (ver [79]). Tomando la transformada de Fourier en las dos dimensiones definidas por las fases η y ϕ , obtenemos el espectro de coherencias provenientes de los órdenes creados en Adamantano, 5CB y PAA_{d6}. Si estos órdenes corresponden a un estado dipolar deberíamos tener:

$$\mathcal{TF} \{3 \cos 2\phi + 1\} = \pi [3 (\delta(p-2) + \delta(p+2)) + 2\delta(p-0)] \quad (4.28)$$

De esta última expresión tenemos que la relación de amplitud entre la coherencia de orden 2 y la 0 es $R = \frac{3}{2} = 1,5$. Notemos que si el tiempo δ no es lo suficientemente largo como para despreciar el segundo término de la Ec. (4.24), esta relación de 1,5 ya no se satisface, dado que este término también contribuye al contenido de coherencias 0 y 2

$$\mathcal{TF} \{1 - \cos 2\phi\} = \pi [- (\delta(p-2) + \delta(p+2)) + 2\delta(p-0)] \ .$$

En el trabajo de Cho et al. [50] afirman que al obtener la relación 1,5 dada por el cociente entre la amplitud de la coherencia 2 y la 0 en la base-x, se confirma la existencia de los términos de *flip-flop* ($I_{\mp}^i I_{\pm}^j$) en la conformación tensorial del cuasi-invariante preparado (en CaF₂). Ellos ven esto al transformar a la base ortogonal x el tensor esférico irreducible $T_{20}(i, j)$, expresado inicialmente en la base-z. El operador unitario que transforma a la base-x, en términos de los operadores angulares de espín es (ver Apéndice A.1)

$$R_{z \rightarrow x} = e^{-i\frac{\pi}{2}I_y} e^{-i\frac{\pi}{2}I_z} \ . \quad (4.29)$$

Luego el tensor $T_{20}(i, j) = aI_z^i I_z^j + b(I_+^i I_-^j + I_-^i I_+^j)$, con $a = \frac{2}{\sqrt{6}}$ y $b = \frac{-1}{2\sqrt{6}}$ queda en la base-x

$$T_2^{|x\rangle}(i, j) \rightarrow \frac{1}{4} (-a + 2b) (I_+^i I_+^j + I_-^i I_-^j) + 2b I_z^i I_z^j + \frac{1}{4} (a + 2b) (I_+^i I_-^j + I_-^i I_+^j) \ , \quad (4.30)$$

donde las componentes del momento angular I_{\pm} y I_z están expresadas en la nueva base. Notemos que la transformación del tensor a la base-x despliega sus componentes. Asumen que a la coherencia +2 sólo contribuye el término $I_+ I_+$ pero a la coherencia 0 contribuyen tanto $I_z I_z$ como los dos términos $I_+ I_-$ y $I_- I_+$. Encuentran que la relación entre la coherencia 2 y la 0 es

$$R = \frac{-a + 2b}{2a + 12b} \ , \quad (4.31)$$

y como $a = -4b$ resulta entonces el coeficiente $R = 1,5$.

Esta interpretación podría no ser rigurosamente cierta. El hecho de obtener la relación 1,5 entre las coherencias 2 y 0 no es suficiente para afirmar la existencia de los términos de flip-flop, aunque sí necesaria. Además, obtener el coeficiente R de la Ec. (4.31) implica considerar que los operadores $I_{\pm}I_{\pm}$, I_zI_z y $I_{\pm}I_{\mp}$ generan la misma señal, y no hay razón para que esto sea cierto.

Si bien aquí se dedujo la relación 1,5 considerando que el orden creado contiene tensores de rango 2 y componente 0 como el dado en la Ec. (3.46), debemos notar que esta relación proviene del coeficiente $(\frac{3}{2}\cos^2\phi - \frac{1}{2})$, el cual corresponde al elemento de la matriz de Wigner de la rotación alrededor de \hat{x} de un tensor genérico de rango 2 y componente 0. Un resultado similar al de la Ec. (4.24) se espera que ocurra para un tensor genérico de rango 2 y componente 0, dando señales de formas diferentes, pero conservando la relación 1,5. En otras palabras, lo que confirma este coeficiente es que el estado creado por la secuencia de JB es representable por un tensor esférico de orden 2 y componente 0, que en principio podría diferir del dado por la Ec. (3.46).

Lo que termina confirmando que corresponde a un tensor como el dado en la Ec. (3.46) es la forma de la señal dipolar como se muestra en la Sección 3.7.2. El hecho que la señal dipolar proveniente del orden preparado al tiempo t_1 sea la derivada de la FID junto con la relación 1,5 entre las coherencias 2 y 0, demuestran que el estado preparado es un estado *two-spin order* representado por un Hamiltoniano H_S como el de la Ec. (4.4).

5CB y Adamantano

En las Fig. 4.9 (a) y (b) se muestra el espectro de coherencias normalizado para polvo de Adamantano y 5CB preparado en el estado de cuasi-equilibrio \mathcal{S} , y para un tiempo de evolución $t_{23} \approx 300\mu s$ para un campo de 300MHz. A este tiempo las coherencias han alcanzado una “meseta” consistente con la formación de un estado de orden dipolar⁵. Como puede verse en las Figuras, los espectros son similares en este caso. La razón medida entre las coherencias 2 y 0 da: $R_{20} \approx 1,6$ para el sistema del Adamantano y $R_{20} \approx 1,7$ para el estado \mathcal{S} del CL 5CB. Estos valores están cerca del cociente 1,5.

Por otro lado, se ve de la Fig. 4.9c) que el estado \mathcal{W} preparado para un tiempo $t_{23} \approx 2ms$ en 5CB es diferente a los estados dipolares anteriores, esto es evidente del contenido de coherencias en la base-x. No sólo la coherencia 0 tiene una amplitud mayor a la coherencia 2, dando un cociente $R_{20} \neq 1,5$, sino que también se observa un contenido significativo de coherencia 4 y de mucho menor amplitud coherencias 6 y 8 (esta última no es apreciable en el gráfico). El hecho de que la proyección sobre la base-x del estado \mathcal{W} tiene coherencias mayores a 2, indica que la estructura tensorial del cuasi-invariante H_W difiere de una forma bilineal como parece ser el H_S . Puede verse que si se transforma a la base-x un Hamiltoniano dipolar truncado como el de la Ec. (4.8), donde la transformación unitaria que conecta estas bases es la dada en la Ec. (4.29) tenemos

⁵Lo que estamos viendo en la escala de t_{23} en la Fig. 4.8 es la estabilización de las amplitudes de las coherencias múltiples debido a que los términos de las señales que provienen de los términos no diagonales de ρ , se cancelan pronto debido a la “interferencia” de los términos oscilatorios. De acuerdo con los resultados de los experimentos de reversión temporal y del *sandwich mágico*, en la escala de tiempo de la Fig. 4.8 el sistema de espines aun no alcanzó un “verdadero estado de cuasi-equilibrio”, aunque tiende a este estado en un tiempo más largo.

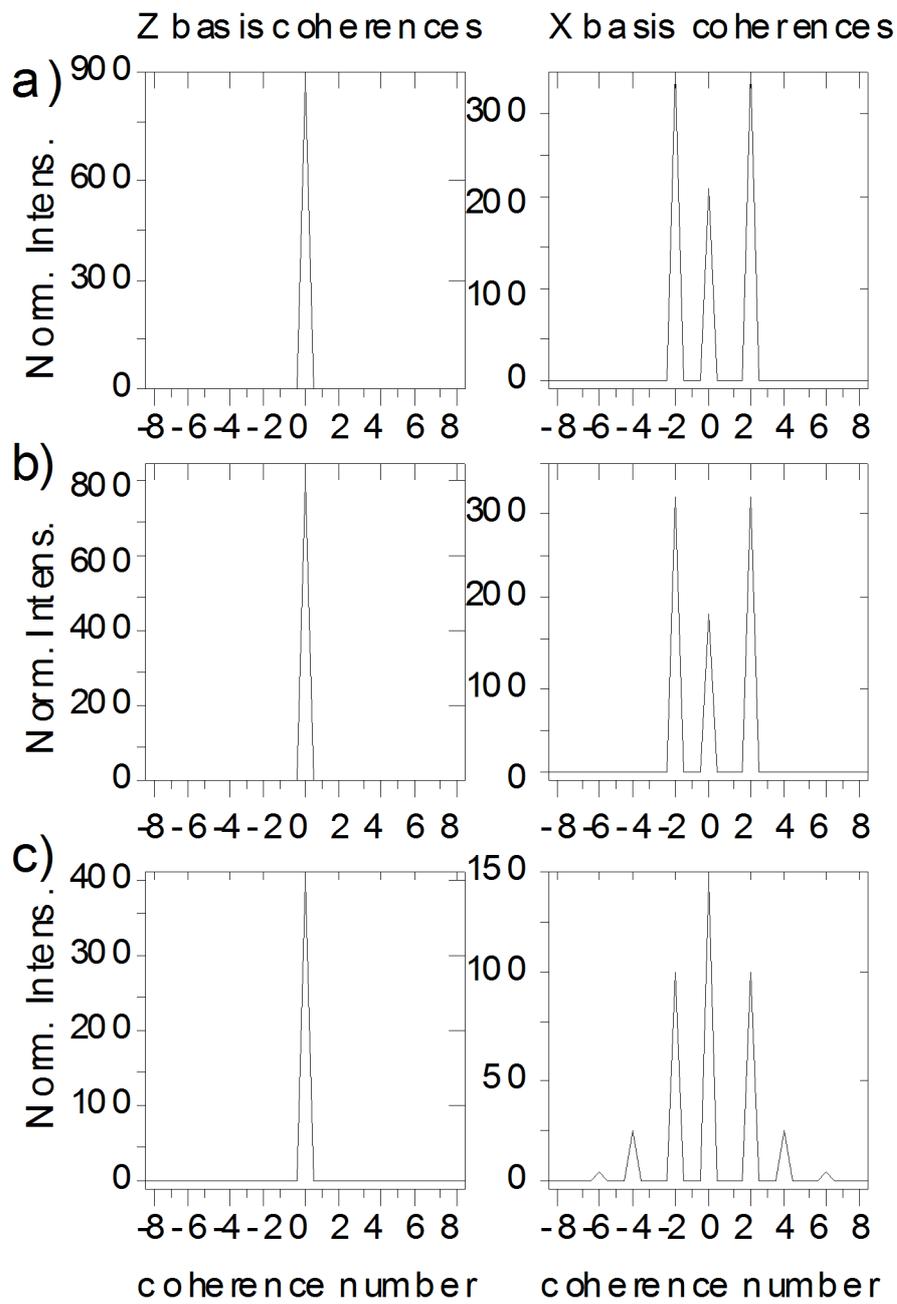


Figura 4.9: Proyecciones en las bases z y x del espectro de coherencia 2D para un campo de 300MHz. a) y b) polvo de Adamantano y 5CB en el estado \mathcal{S} respectivamente, para un tiempo de evolución $t_{23} \approx 300\mu s$. c) 5CB en el estado \mathcal{W} para $t_{23} \approx 2ms$.

$$\begin{aligned}
H_D^{inter|x\rangle} = \frac{1}{4} \sum_{A \neq B} D^{AB} & \left[-\frac{1}{2} T_{10}^{|x\rangle}(A) T_{10}^{|x\rangle}(B) - \frac{5}{4} (T_{11}^{|x\rangle}(A) T_{11}^{|x\rangle}(B) + T_{1-1}^{|x\rangle}(A) T_{1-1}^{|x\rangle}(B)) \right. \\
& - \frac{3}{4} (T_{11}^{|x\rangle}(A) T_{1-1}^{|x\rangle}(B) + T_{1-1}^{|x\rangle}(A) T_{11}^{|x\rangle}(B)) + 2(T_{21}^{|x\rangle}(A) T_{21}^{|x\rangle}(B) + T_{2-1}^{|x\rangle}(A) T_{21}^{|x\rangle}(B) \\
& + T_{21}^{|x\rangle}(A) T_{2-1}^{|x\rangle}(B) + T_{2-1}^{|x\rangle}(A) T_{2-1}^{|x\rangle}(B)) + 2(T_{22}^{|x\rangle}(A) T_{22}^{|x\rangle}(B) + T_{2-2}^{|x\rangle}(A) T_{2-2}^{|x\rangle}(B) \\
& \left. - T_{2-2}^{|x\rangle}(A) T_{22}^{|x\rangle}(B) - T_{22}^{|x\rangle}(A) T_{2-2}^{|x\rangle}(B)) \right].
\end{aligned} \tag{4.32}$$

Esto muestra ya que un Hamiltoniano dipolar truncado como el propuesto por Keller [20], aún para un sistema de pares débilmente interactuantes, contiene términos de coherencias cuánticas pares hasta orden 4.

PAA_{d6} y 5CB

En la Fig. 4.10 se muestra un experimento de codificación en la base-x realizado en el espectrómetro de 60MHz para los sistemas de CLs PAA_{d6} y 5CB. Al igual que en los experimentos realizados a campo de 300 MHz, el CL 5CB contiene coherencias de orden 2 y 0, con una relación de amplitud de aproximadamente 1,7. La relación de amplitudes entre las coherencias 2 y 0 para el CL PAA_{d6} da un cociente de 1,8. El orden \mathcal{W} de ambos sistemas también muestra una componente de coherencia cuántica de orden 4. A diferencia de los experimentos realizados en el espectrómetro de la marca Bruker de 300 MHz del LANAIS para el 5CB, aquí se observa una componente fuerte de coherencia cuántica de orden 1, que también está presente en la codificación en la base-x del PAA_{d6}. Como mostramos en las Figs. 4.11 y 4.12 para el CL 5CB, esta coherencia cuántica 1 muestra un comportamiento diferente a las coherencias de orden 0 y 2, reflejando que no pertenecerían al orden dipolar creado, tanto para el orden \mathcal{S} como para el orden \mathcal{W} en el 5CB. La aparición de este orden de coherencia podría provenir de un posible desajuste de la secuencia de pulsos de rf y del espectrómetro. La misma fenomenología vemos para el PAA_{d6}, por lo que no consideramos a esta coherencia como perteneciente a los ordenes dipolares creados.

En la Fig. 4.13(a) y (b) se grafican las coherencias en un experimento de codificación en la base-x, variando el tiempo de preparación t_1 entre experimentos para el CL 5CB. En la Fig. 4.13(a) se representa la amplitud de cada orden de coherencia en función del tiempo de preparación t_1 , mientras que en (b) se grafica el tiempo t del período de observación de la secuencia de JB, para el cual la coherencia tiene amplitud máxima. Los máximos de coherencias 0 y 2 en (a) corresponden a un tiempo t_1 del orden de $20\mu s$, dando un cociente entre las coherencias 2 y 0 de 1,7, es decir preparamos orden \mathcal{S} máximo. Por otro lado, las amplitudes mínimas de las coherencias 0 y 2, donde el cociente es diferente de 1,5, se da para un tiempo de preparación t_1 del orden de $60\mu s$, correspondiendo a un estado de orden \mathcal{W} en el CL 5CB. De la figura (b) podemos ver que efectivamente durante los primeros $50\mu s$ del período de preparación t_1 , el máximo contenido de coherencias 0 y 2 se da para el tiempo de observación $t \approx 20\mu s$, es decir, estas coherencias pertenecen al orden \mathcal{S} . Cuando el orden \mathcal{S} cruza por cero, el contenido de coherencias 2 y 0 máximas se corre a un tiempo de

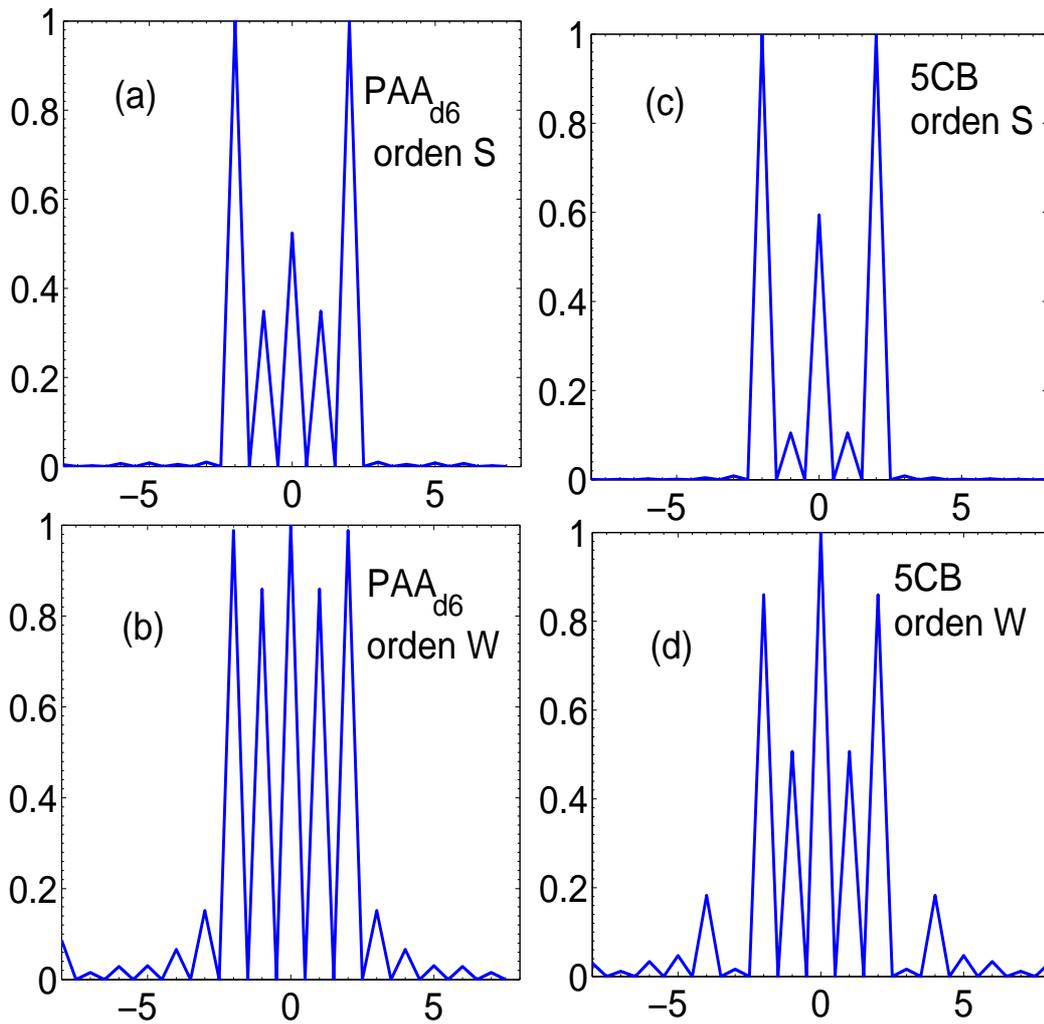


Figura 4.10: Espectro de coherencias de los experimentos de codificación en la base- x en el espectrómetro de 60MHz, para los CLs PAA_{d6} (a) y (b) y 5CB (c) y (d). (a) y (c) corresponden a un estado de orden \mathcal{S} , preparados para un tiempo $t_1 = 33\mu s$ para el CL PAA_{d6} y $t_1 = 23\mu s$ para el CL 5CB respectivamente. En (b) y (d) se prepara orden \mathcal{W} eligiendo $t_1 = 230\mu s$ para el PAA_{d6} y $t_1 = 59\mu s$ para el 5CB. El tiempo de evolución t_2 fue de $50ms$ para el PAA_{d6} y de $10ms$ para el 5CB.

observación $t \approx 60\mu s$, coincidiendo como se muestra en (b) con el máximo de la coherencia 4. Esto indica que estas coherencias 0, 2 y 4 pertenecen al orden \mathcal{W} . Sobre esta figura se hará referencia en el Capítulo 6 cuando estudiemos los tensores esféricos que expanden los estados de cuasi-equilibrio.

A modo de comparación con otro sistema físico, diferente de los CLs, en la Fig. 4.14 se grafica de la misma manera que en la Fig. 4.13 el contenido de coherencias en la base- x para el polvo de Adamantano. De la figura Fig. 4.14(a) se ve que a medida que el tiempo de preparación t_1 aumenta, las amplitudes de las coherencias 2 y 0 disminuyen, conservando,

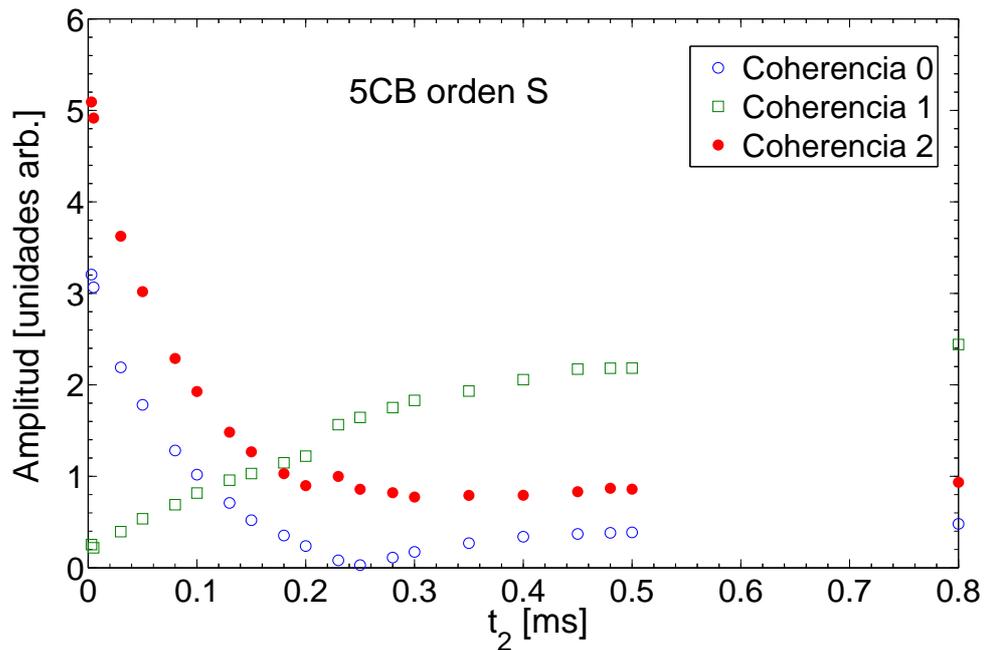


Figura 4.11: Evolución de los ordenes de coherencias 0, 1 y 2 del estado de orden \mathcal{S} del CL 5CB, en función del tiempo t_2 de la secuencia de JB y medidos en el espectrómetro de 60MHz. Aquí se logra ver que el orden de coherencia 1 presenta una dinámica distinta a los ordenes de coherencias 0 y 2, presentes en el estado de cuasi-equilibrio \mathcal{S} .

aproximadamente, el cociente 1,8 entre las coherencias 2 y 0, consistente con la presencia de un sólo cuasi-invariante del sistema. La Fig. 4.14(b) muestra que para todo tiempo de preparación t_1 el máximo de las coherencias 0 y 2 ocurren para el mismo tiempo de observación t . Notemos que la coherencia 4 en este gráfico, muestra un comportamiento caótico, que sumado a su baja amplitud, no pertenecería al orden creado. Es decir, en este sistema sólo tenemos un cuasi-invariante con un contenido de coherencias 0 y 2, consistentes con un Hamiltoniano representativo del orden proporcional a la energía dipolar secular.

4.4.3. Experimentos de Relajación de Coherencias en la Base-X a 300MHz 5CB y Adamantano

La separación en coherencias en las bases z y x permite medir los tiempos de relajación de los cuasi-invariantes dipolares sin contaminación del orden Zeeman [80], como fue propuesto por Cho et al. [50]. Dado que el orden Zeeman tiene sólo coherencia 1 en la base-x, mientras que el orden dipolar se codifica en coherencias pares y 0, podemos tener una medición limpia de la relajación dipolar siguiendo la evolución de estas coherencias pares para tiempos t_{23} largos. Las Fig. 4.15(a) y (b) muestran que la amplitud de las coherencias 0 y 2 tienen un comportamiento monoexponencial con una constante de relajación $T_{1D} = (665 \pm 30ms)$ en polvo de Adamantano, y $T_{1S} = (310 \pm 13)ms$ para el estado \mathcal{S} en 5CB.

Dado que el orden \mathcal{W} en 5CB tiene una amplitud de señal más débil que el estado \mathcal{S} , es más susceptible de contaminación por los ordenes \mathcal{S} y \mathcal{Z} , arrojando un valor diferente del

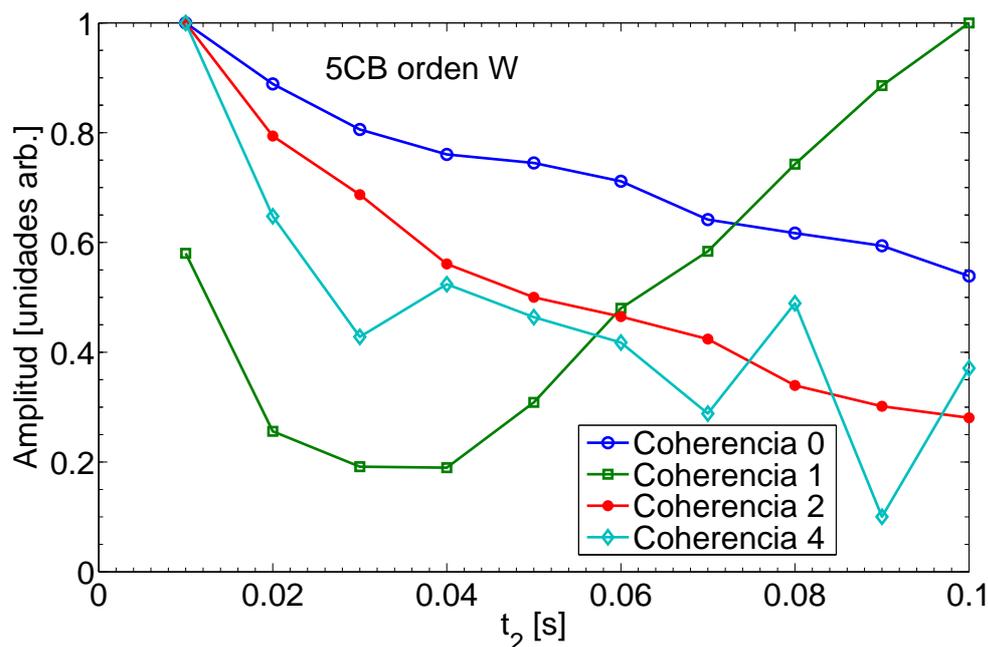


Figura 4.12: Evolución de los órdenes de coherencias 0, 1, 2 y 4 del estado de orden \mathcal{W} del CL 5CB, en función del tiempo t_2 de la secuencia de JB y medidos en el espectrómetro de 60MHz. Nuevamente vemos que el orden de coherencia 1 presenta una dinámica distinta a los órdenes de coherencias 0, 2 y 4, presentes en el estado de cuasi-equilibrio \mathcal{W} .

tiempo de relajación $T_{1\mathcal{W}}$. La Fig. 4.15c) muestra la evolución con t_{23} de todos los órdenes de coherencias del estado \mathcal{W} . Debe notarse que todos los datos de la Fig. 4.15 presentan un decaimiento monoexponencial. Los valores característicos de las constantes de relajación están representados en la Fig. 4.16. De esta figura es evidente que se ha puesto mucho cuidado en preparar un estado de orden \mathcal{W} puro. Si este no fuera el caso, la contaminación debido al orden \mathcal{S} influiría drásticamente la relajación de las coherencias 0 y 2, que también pertenecen a este estado.

Para Adamantano y 5CB en el estado \mathcal{S} , los valores obtenidos para las coherencias 0 y 2 caen dentro del 5% de error, mientras que para el orden \mathcal{W} en 5CB, los valores obtenidos para las coherencias 0, 2, 4, 6 y 8 caen dentro del 10% de error, dando un valor medio de $T_{1\mathcal{W}} = (126 \pm 15)ms$.

Estos resultados permiten aseverar que los tiempos de relajación son una característica de los diferentes estados de cuasi-equilibrio preparados, y pueden usarse por tanto, para determinar la naturaleza de cada coherencia presente en los diferentes cuasi-invariantes.

Volviendo a la Fig. 4.15(b), se observa una componente en coherencia de valor 4 en el estado de orden \mathcal{S} , la cual en principio no pertenece al cuasi-invariante $H_{\mathcal{S}}$. Esto es evidente dado que su tiempo de relajación arroja un valor de $(140 \pm 37)ms$, diferente al valor encontrado para las coherencias 0 y 2 $T_{1\mathcal{S}} = (310 \pm 13)ms$. Este valor coincide con la relajación de la coherencia 4 encontrado en el estado \mathcal{W} . Luego, esta pequeña componente de coherencia 4 puede explicarse como una contaminación desde el orden \mathcal{W} . Esta señal proveniente del orden \mathcal{W} puede observarse de la Fig. 4.1, donde se ve una pequeña cantidad de señal \mathcal{W} cuando se prepara orden \mathcal{S} máximo.

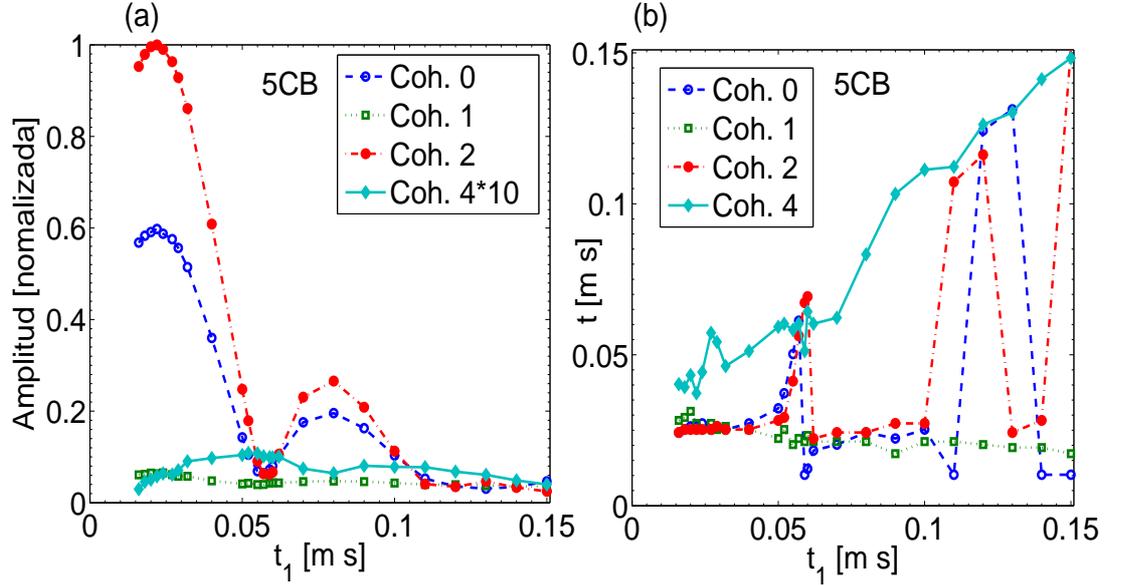


Figura 4.13: (a) Amplitud de las coherencias en la base-x vs t_1 para el CL 5CB, medidos en el espectrómetro de 60MHz. En (b) se representa el tiempo de observación t donde ocurre el máximo de amplitud de cada orden de coherencia para cada tiempo de preparación t_1 .

4.5. Conclusiones del Capítulo

Los experimentos mostrados en este Capítulo, dan evidencia de que el estado de cuasi-equilibrio preparado con la secuencia de JB en polvo de Adamantano está representado por el operador densidad de la Ec. (4.11), como en el caso del sistema de espines del CaF_2 [50]. Para los CLs 5CB y PAA_{d6} en fase nemática, los estados de cuasi-equilibrio que pueden prepararse para diferentes tiempos t_{12} , están representados por el operador densidad de la Ec. (4.10), donde los coeficientes β_S y β_W caracterizan el grado de orden transferido desde el reservorio Zeeman por la secuencia de rf de JB a los órdenes S y W , respectivamente. El estado S es similar al estado preparado en polvo de Adamantano, dado principalmente por la estructura bilineal de la Ec. (4.1). Estos estados se dicen que son estados *Two-Spin-Order*. Sin embargo, es posible que estos estados no sean exactamente representables por un operador de orden 2 y componente 0, dado que en todos los experimentos realizados el valor de R dió levemente superior al cociente 1,5; por ejemplo, para el Adamantano dió valores alrededor de 1,6, mientras que para el 5CB arrojó valores alrededor de 1,7. En contraste, el estado W del CL 5CB tiene una estructura tensorial más compleja que el estado S , mostrando coherencias pares mayores a 2 (en nuestros experimentos pudimos observar hasta coherencia 8). Órdenes de coherencias mayores a 2 requieren productos de más de 2 operadores de espín ($I^i I^j I^k \dots I^s$). También, el hecho que sólo observamos coherencias pares en el estado W desestima la posibilidad de que este orden provenga de interacciones entre espines del tipo *chemical-shift*. Estas características experimentales sugieren que los

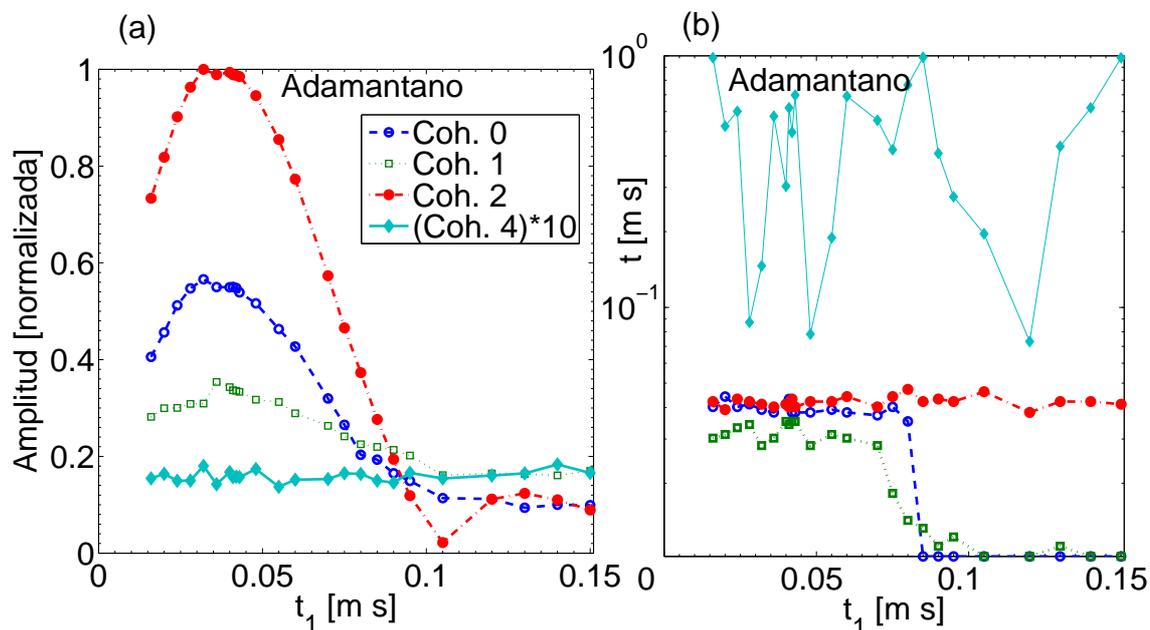


Figura 4.14: (a) Amplitud de las coherencias en la base-x vs t_1 para el polvo de Adamantano medidos en el espectrómetro de 60MHz. En (b) se representa el tiempo de observación t donde ocurre el máximo de amplitud de cada orden de coherencia para cada tiempo de preparación t_1 .

órdenes \mathcal{S} y \mathcal{W} derivan de la energía dipolar.

La evolución del estado coherente durante el tiempo t_{23} hacia el estado de quasi-equilibrio \mathcal{W} , es significativamente lenta ($\approx 2ms$) comparada con el estado \mathcal{S} ($\approx 300\mu s$). Esta característica destacable del estado \mathcal{W} , es consistente con la ocurrencia de correlaciones multi-espín, involucrando un gran número de espines, los cuales evolucionan en una escala más tardía. Órdenes de coherencias más altos en la base-x, son consecuencia de que durante el período de preparación se desarrollan, debido a la evolución con el Hamiltoniano dipolar, CC1 multi-espín, que luego son proyectadas por el segundo pulso de rf de JB a un orden multi-espín.

Dado que no existe en la literatura una descripción del quasi-invariante H_W para el *cluster* de espines de la molécula del 5CB, es interesante traer a la discusión el quasi-invariante *interpar* propuesto por Keller [20], para el sistema de pares débilmente interactuantes en POMH. Si bien este Hamiltoniano corresponde a un ensamble de pares lejanos (interacción interpar débil), y por tanto no puede considerarse para comparar cálculos con el sistema del 5CB, sirve para predecir coherencias pares mayores a 2 cuando se codifica en la base-x un Hamiltoniano obtenido truncando la energía dipolar. En este caso, se predice coherencias hasta de orden 4, mostrando que es posible un orden multi-espín a partir del truncamiento del Hamiltoniano dipolar interpar. Las amplitudes de los diferentes términos de órdenes de coherencias en la base-x, tienen un máximo para $x = 0$ y decrecen para $x = 2$ y $x = 4$, lo cual se corresponde cualitativamente con la Fig. 4.9.

El comportamiento monoexponencial de la relajación de cada orden preparado selectiva-

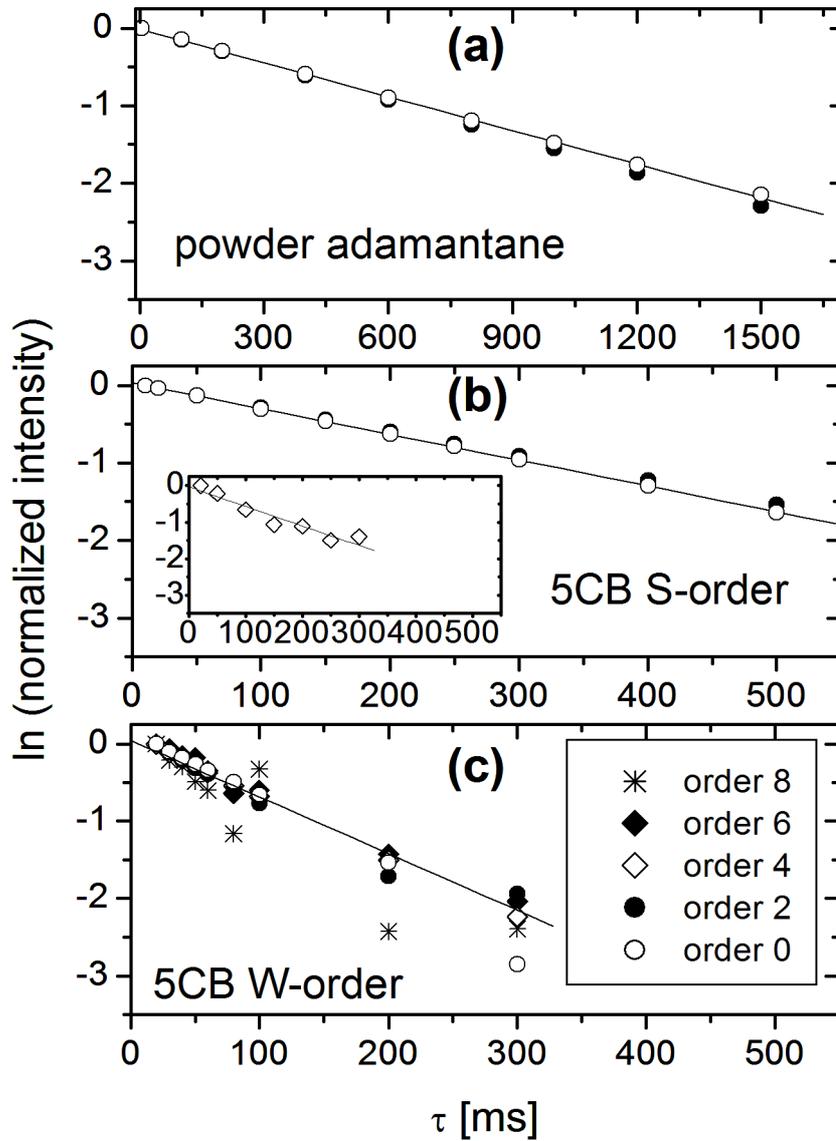


Figura 4.15: Relajaci3n de las CCMs pertenecientes a los 3rdenes preparados y codificadas en la base-x. a) Relajaci3n del orden dipolar H_D^0 en polvo de Adamantano, b) relajaci3n del orden \mathcal{S} y c) del orden \mathcal{W} en 5CB, a 7T y 301K. La figura insertada en b) muestra la relajaci3n de la coherencia 4 observada en 5CB cuando preparamos orden \mathcal{S} . La constante de relajaci3n de esta coherencia 4 difiere de los valores encontrados para las coherencias 0 y 2 pertenecientes al estado \mathcal{S} .

mente, es consistente con asignar a cada reservorio un car3cter *many-body*, con una 3nica temperatura de esp3n representando a toda la mol3cula en cada estado de cuasi-equilibrio. El hecho que todos los 3rdenes de coherencia que caracterizan al estado \mathcal{W} , relajan mono-exponencialmente con la misma constante de decaimiento, proporciona una confirmaci3n

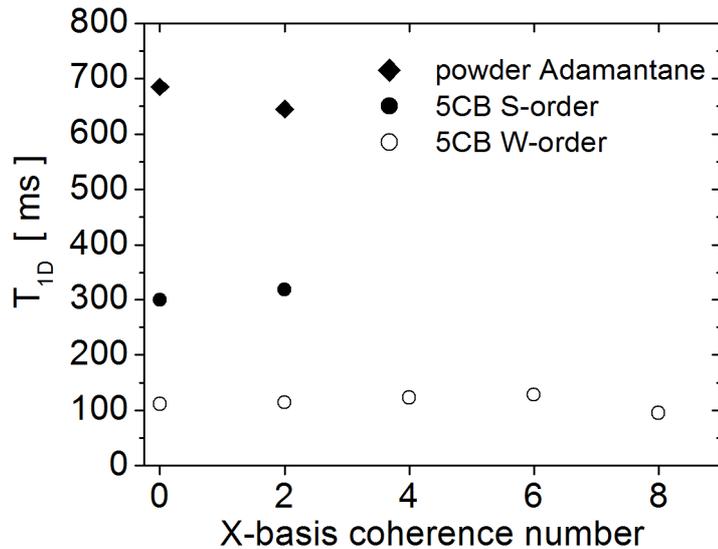


Figura 4.16: Tiempos de relajación dipolar vs. el número de coherencias en polvo de Adamantano (diamantes), 5CB en el estado \mathcal{S} (círculos sólidos) y orden \mathcal{W} (círculos abiertos) a 7T y 301K.

experimental que la constante $T_{1\mathcal{W}}$ es característica de un verdadero cuasi-invariante. Un resultado muy útil es que este tiempo puede determinarse de manera más precisa que con los métodos convencionales, siguiendo la relajación de la coherencia 4, la cual no pertenece a los órdenes \mathcal{Z} ni \mathcal{S} .

4.6. Detalles Experimentales para los Experimentos a 300MHz

Los experimentos a campo alto se realizaron *on-resonance* y a una temperatura de 300K, en un espectrómetro de RMN de la marca Bruker Avance II de 300MHz, usando un *probe* para ^1H modelo DOTY DSI-703. Las muestras de 5CB y Adamantano fueron envasadas en portamuestras ZrO de 4mm de diámetro externo con tapas de Kel – F. Este espectrómetro pertenece al LaNAIS-I.F.E.G.-Fa.M.A.F.-U.N.C. El ancho del pulso de $\frac{\pi}{2} \approx 2\mu\text{s}$. La condición de *on-resonance* para el 5CB corresponde a la condición *on-resonance* para la fase isotrópica (fase líquida).

Los tiempos de relajación espín-red Zeeman del 5CB y del polvo de Adamantano son respectivamente, $T_1 = 630\text{ms}$ y $T_1 = 1,2\text{s}$.

El tiempo de evolución t_{23} para los experimentos fue de 2ms. En este tiempo, las coherencias múltiples decayeron al valor de cero, quedando sólo los elementos diagonales (en bloque) de la matriz densidad.

4.7. Detalles Experimentales para los Experimentos a 60MHz

En los experimentos mostrados en las Figs. 4.2 y 4.3, el tiempo entre experimentos para el CL 5CB fue de 1,3s, mientras que para el PAA_{d6} fue de 10s. El tiempo de evolución t_2 entre el segundo y tercer pulso de la secuencia de JB, necesario para el establecimiento del orden, se eligió de $t_2 = 5ms$ para el 5CB (para una temperatura cercana a 20°C) y de $t_2 = 300ms$ para el PAA_{d6} (temperatura cercana a 110°C).

Los anchos de los pulsos de rf de 90° fueron de 6,2μs.

Las FID del 5CB fue promediada 500 veces y la FID del PAA_{d6} fue promediada unas 100 veces. Para hacer la derivada de la FID es necesario que estas señales tengan la menor figura de ruido posible.

El período de adquisición de las señales fue de 0,6μs.

Las señales mostradas en la Fig. 4.4 para el sistema del Adamantano fueron medidas dejando un tiempo de evolución $t_2 = 5ms$ y un tiempo entre experimentos de 5s y para una temperatura de 22°C. Para este sistema el ancho de pulso de 90° fue de 6μs.

Capítulo 5

Partición de la Energía Dipolar en CLs: Aproximación Perturbativa de dos Escalas de Energía en la Definición de los Cuasi-invariantes H_S y H_W

En este Capítulo se presenta un estudio numérico-experimental de la hipótesis que los órdenes \mathcal{S} y \mathcal{W} , creados en CLs con la secuencia de JB presentada en la Sección 3.7.2, se originan de una partición adecuada de la energía dipolar. Se propone que la evolución del estado del sistema bajo el Hamiltoniano dipolar secular H_D^0 , debe ser equivalente a la evolución dada por el Hamiltoniano expandido en los cuasi-invariantes H_S y H_W cuando la separación de escalas de energía de la interacción dipolar es la adecuada. Se encuentra que el cuasi-invariante H_S corresponde a una buena partición si se incluyen en él las interacciones de espín entre los dos vecinos más cercanos. Es decir, un espín i participa en la interacción con un espín j y con un espín k de la molécula. De esta manera se descarta la idea de pensar a este orden formado por pares débilmente interactuantes. [81]

5.1. Operador de Evolución Temporal: un Criterio Robusto para la Separación de dos Escalas de Energía Dipolar

A los efectos de buscar una partición adecuada en escalas de energía dipolar en CLs, es conveniente detenerse por un momento en el operador de evolución temporal $U(t)$ introducido en las Secciones 3.2.2 y 3.2.3. Asumamos nuevamente que el Hamiltoniano relevante del sistema de espines- $\frac{1}{2}$ es

$$H = H_Z + H_D^0 , \quad (5.1)$$

introducido en la Sección 4.1, donde el primer término de la derecha es la energía Zeeman y el segundo la interacción dipolar secular dada por la Ec. (4.1). Con el par de pulsos de rf de preparación de la secuencia de JB (ver Sección 3.7.2) y ajustando adecuadamente el tiempo de preparación t_1 , llevamos al estado de espines a un estado de orden dipolar \mathcal{S} . Recordemos que el estado de no equilibrio creado por el primero de los pulsos de rf de la secuencia de JB, conteniendo sólo coherencia cuántica de orden 1, evoluciona durante este tiempo t_1 principalmente bajo la interacción dipolar H_D^0 . Dada la característica tensorial de este Hamiltoniano, durante este tiempo el sistema de espines evoluciona a un estado coherente multi-espín pero de coherencia cuántica 1. El segundo pulso de rf de la secuencia de JB transforma parte de este estado multi-espín de CC1 en un estado *multi-spin-order* (términos multi-espín en la diagonal en bloques de la matriz densidad ρ) [10, 82, 61, 83]. Después de un tiempo T_2^* (tiempo característico del decaimiento de la señal de RMN), el sistema de espines alcanza un estado de cuasi-equilibrio interno, el cual puede ser caracterizado por una temperatura de espín. En la Sección 4.4.1 se vió que en el caso del reservorio de energía \mathcal{W} , el cuasi-equilibrio se alcanza para un tiempo mucho mayor que en el caso del cuasi-equilibrio \mathcal{S} y del orden dipolar en sólidos [10]. Esta característica se atribuyó a la naturaleza de correlación multi-espín del reservorio \mathcal{W} . En una escala temporal larga, la relajación espín-red hace que tanto la temperatura dipolar como la Zeeman aumenten tendiendo a la temperatura de la red.

Nuevamente asumimos que la energía dipolar admite una partición en dos escalas de energía, por lo que H_D^0 es suma de H_S y H_{resto} definidos en la Ec. (4.4). H_S contiene el subconjunto de interacciones dipolo-dipolo más fuertes dentro de la molécula, y H_{resto} el subconjunto de interacciones más débiles. La ocurrencia de dos cuasi-constantas dipolares del movimiento demanda que la energía Zeeman sea mucho mayor que la interacción \mathcal{S} y a su vez, ésta mucho mayor que la interacción \mathcal{W} como se expresa en la Ec. (4.3), justificando dejar sólo los términos seculares desde un punto de vista perturbativo [20]. Como se mencionó anteriormente, no hay una expresión cerrada para el operador H_W para un sistema de espines como el de los CLs 5CB y PAA_{d6}, y debido al proceso de truncamiento este operador pierde su forma bilineal. Para el cálculo numérico la matriz de este operador se obtuvo de la siguiente manera: del Hamiltoniano H_{resto} escrito en la autobase común de H_Z y H_S (dado que $[H_Z, H_S] = 0$) sólo retenemos los elementos de matriz de los bloques diagonales. Estos bloques diagonales sólo ocurren cuando tenemos autovalores degenerados [39]. El resto de los elementos de matriz constituyen el término no diagonal como se expresa en la Ec. (4.5). Los Hamiltonianos así definidos satisfacen las relaciones de conmutación de la Ec. (4.7) y además

$$[H_Z, H_{nd}] = 0, \quad [H_S, H_{nd}] \neq 0, \quad y \quad [H_D^0, H_S] \neq 0; \quad (5.2)$$

y las relaciones de ortogonalidad

$$Tr \{H_Z H_S\} = 0, \quad Tr \{H_Z H_W\} = 0 \quad y \quad Tr \{H_S H_W\} = 0. \quad (5.3)$$

El Hamiltoniano de interacción introducido en la Ec. (4.6) puede expresarse entonces, con-

siderando además el término no diagonal para el cómputo numérico, como

$$H_{int} = H_Z + H_S + H_W + H_{nd} , \quad (5.4)$$

donde los primeros tres términos de la derecha conforman la parte del Hamiltoniano expandido en los cuasi-invariantes.

Recordemos que se quiere clasificar los términos de la energía dipolar en interacciones fuertes y débiles, en consistencia con un esquema perturbativo con el propósito de definir el conjunto de interacciones de los observables relevantes del sistema. La elección del conjunto de interacciones (ver Tabla 2.1) que componen cada subconjunto \mathcal{S} y \mathcal{W} de la Ec. (4.4), no es tan evidente en CLs dada la dispersión en los acoples dipolares de la molécula de 5CB. Se adopta el criterio que los dos cuasi-invariantes dipolares \mathcal{S} y \mathcal{W} quedan correctamente definidos, sólo si la evolución temporal del estado de espín calculada con el Hamiltoniano dipolar secular completo H_D^0 , es indistinguible respecto de la calculada con el Hamiltoniano dipolar truncado $H_{ce} \equiv H_S + H_W$. De esta manera se asegura que la parte diagonal del operador densidad que describe el estado cuántico del sistema ρ_{ce} (ver Ec. (4.15)), no evoluciona en el tiempo (despreciando por supuesto los términos de relajación espín-red) mientras se desarrolla la dinámica del sistema. Para ilustrar la validez de este criterio primero se analizó el transitorio hacia el cuasi-equilibrio, luego del par de pulsos de preparación de la secuencia de JB.

La evolución temporal del operador densidad con H_{int} de la Ec. (5.4), al tiempo t_2 luego del segundo pulso de rf de JB es

$$\rho(t_1, t_2) = e^{-i(H_{ce}+H_{nd})t_2} \rho_{\mathcal{JB}} e^{i(H_{ce}+H_{nd})t_2} \quad (5.5)$$

con $\rho_{\mathcal{JB}}$ definido en la Ec. (4.15) correspondiente al estado creado por el par de pulsos representado por el superoperador de la Ec. (4.14). Esta última expresión puede describirse como

$$\rho(t_1, t_2) = U_{nd}(t_2) e^{-iH_{ce}t_2} \rho_{\mathcal{JB}} e^{iH_{ce}t_2} U_{nd}^\dagger(t_2) \quad (5.6)$$

donde

$$U_{nd}(t_2) \equiv T_- e^{-i \int_0^{t_2} H_{nd}(s) ds} \quad (5.7)$$

es un operador exponencial ordenado temporalmente de derecha a izquierda y con el tiempo decreciente [84]; y $H_{nd}(s) = e^{-iH_{ce}s} H_{nd} e^{iH_{ce}s}$. Podremos caracterizar adecuadamente al estado del *cluster* de espines de protones por dos cuasi-constantes dipolares del movimiento, siempre que se pueda separar dos subconjuntos de interacciones espín-espín de manera

que permitan definir H_{nd} tal que $U_{nd}(t_2) \simeq \mathbb{I}$ para $t_2 < T_{ce}$, siendo este último el tiempo necesario para el establecimiento de un verdadero estado de cuasi-equilibrio (cientos de microsegundo o inclusive algunas decenas de milisegundos). Bajo estas condiciones, la dependencia temporal del operador de espín de la Ec. (5.6) puede aproximarse por

$$\rho(t_1, t_2) \simeq e^{-iH_{ce}t_2} \rho_{\mathcal{JB}} e^{iH_{ce}t_2} \quad (5.8)$$

Usando la expresión para $\rho_{\mathcal{JB}}$ dada en la Ec. (4.15) podemos reescribir la última expresión como

$$\rho(t_1, t_2) \simeq \rho_{ce} + \rho_{nd}(t_1, t_2) \quad (5.9)$$

donde el primer término de la derecha no evoluciona durante t_2 y representa la expansión del estado en cuasi-invariantes como el dado en la Ec. (4.10) con $\beta_{\mathcal{Z}} = 0$. $\rho_{nd}(t_1, t_2)$ contiene términos de coherencias cuánticas múltiples que decaen en cientos de microsegundos para el estado \mathcal{S} , y algunos milisegundos en el estado \mathcal{W} como se observa en la Fig. 4.8 (ver también referencias [50, 10, 73, 74]). Notemos que para tiempos largos comparados con la evolución de las CCMs, el estado es invariante y sólo relaja al equilibrio térmico con la red para tiempos mucho mayores que los tiempos característicos T_{ce} , como se muestra en las Figs. (4.8) y (4.15).

Consideremos ahora con más detalles la evolución de un operador \mathcal{O} bajo el Hamiltoniano truncado H_{ce} . La evolución temporal con H_S puede escribirse en términos del desarrollo en conmutadores de Hausdorff-Baker

$$\mathcal{O}(t) \equiv e^{-iH_W t} \left\{ \mathcal{O} - it[H_S, \mathcal{O}] - \frac{t^2}{2} [H_S, [H_S, \mathcal{O}]] + \dots \right\} e^{iH_W t} \quad (5.10)$$

Esta expresión evidencia que la influencia del cuasi-invariante *strong* \mathcal{S} en el operador de evolución temporal, depende de la norma de los conmutadores, es decir $\|[H_S, \mathcal{O}]\|$ en vez de la relación entre las normas de $\|H_S\|$ y $\|H_W\|$, las cuales están directamente ligada con la intensidad de cada acople dipolar. Es decir, la elección de los acoples dipolares que integrarían el Hamiltoniano H_S dada por comparación directa de sus intensidades, no es un método robusto para generar este cuasi-invariante y por tanto el cuasi-invariante más débil H_W . [81]

5.2. Evolución de las Coherencias Cuánticas 1 y 2 en CLs

Las Fig. 5.1 (a) y (b) muestran las secuencias de pulsos de rf usadas para estudiar la naturaleza de los cuasi-invariantes preparados con la secuencia de JB (ver Fig. 3.10). En

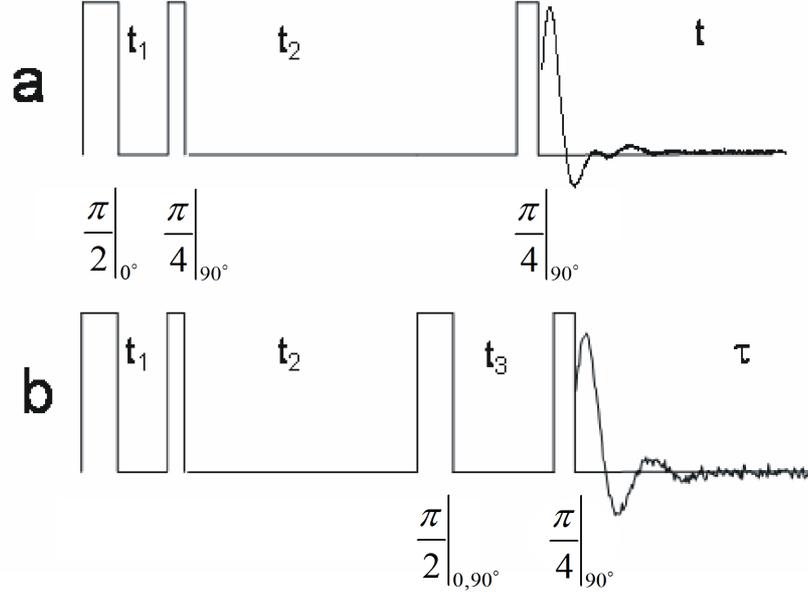


Figura 5.1: (a) Secuencia de JB y señal de CC1 después del pulso de lectura del quasi-equilibrio preparado al tiempo t_1 y luego de un período de evolución t_2 . (b) Secuencia de rf usada para excitación y detección selectiva de la CC2 proveniente del estado de orden S . Los primeros dos pulsos corresponden a los pulsos de preparación de la secuencia de JB. $t_2 = 2ms$.

la Fig. 5.1(b) se muestra la secuencia de rf que prepara de manera selectiva coherencia cuántica de orden 2 [85], proveniente del estado de quasi-equilibrio dipolar S luego del par de pulsos de rf de JB. La señal después del pulso de lectura de la secuencia de JB (Fig. 5.1(a)) es

$$S(t_1, t) \propto Tr \left\{ I_y U(t) P_y\left(\frac{\pi}{4}\right) \rho_{ce}(t_1) P_{-y}\left(\frac{\pi}{4}\right) U^\dagger(t_1) \right\} \quad (5.11)$$

donde

$$U(t) = e^{-iH_D^0 t} \quad (5.12)$$

La hipótesis que el estado del sistema puede representarse por un operador densidad como el de la Ec. (4.10), puede probarse estudiando $S(t_1, t)$ en función del tiempo de preparación t_1 . En la Fig. 5.2(a) se muestran las señales dipolares experimentales medidas en el 5CB a 300MHz (para los detalles experimentales ver Sección 5.2.2), usando la secuencia de pulsos de la Fig. 5.1(a) para tiempos de preparación en el intervalo $t_1 = [30 - 80]\mu s$. En las Fig. 5.2(b) y (c) se muestran las señales dipolares calculadas numéricamente para el CL 5CB para diferentes tiempos de preparación t_1 , y usando el modelo (ii) de la Tabla 5.1. En (b) la evolución temporal del sistema está regida por H_D^0 mientras que en (c) está determinada solo por H_S . El cálculo numérico de las señales de RMN para un sistema de N partículas

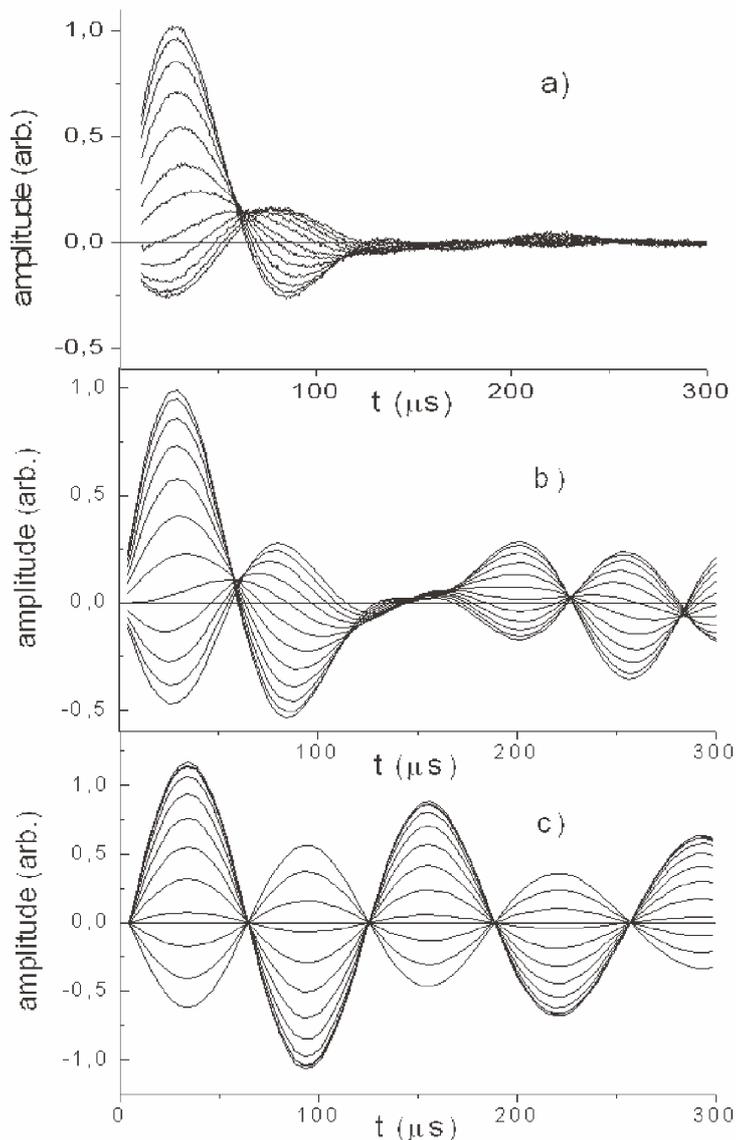


Figura 5.2: Señales dipolares luego del pulso de lectura de la secuencia de JB de la Fig. 5.1(a) para el intervalo de tiempo de preparación $t_1 = [30 - 80]\mu s$. En (a) se muestran las señales experimentales, mientras que en (b) y (c) se muestran las señales calculadas usando el modelo (ii) y dejando evolucionar el sistema bajo el Hamiltoniano dipolar secular H_D^0 o bajo H_S , respectivamente. El parámetro de orden usado para el cálculo fue $S_{zz} = 0,75$.

involucra matrices de $2^N \times 2^N$. Para el caso del CL 5CB $N = 19$ (número de protones de la molécula). Por este motivo usamos modelos reducidos de 10 espines para el 5CB: los 8 protones del *core* o anillos bencénicos y los 2 protones del grupo $\alpha - CH_2$ como se muestran en la molécula promedio de la Fig. 2.3. Estos modelos de acoples dipolo-dipolo se listan en la Tabla 5.1: el modelo (i) sólo incluye los pares fuertes (modelo de pares fuertes débilmente interactuantes); el modelo (ii) incluye además las interacciones de los protones del grupo $\alpha - CH_2$ con los protones vecinos del *core*, y la interacción entre protones vecinos de los anillos bencénicos. Notemos que en este último modelo todos los espines, a excepción de los

Tabla 5.1: Interacciones dipolo-dipolo de la molécula del CL 5CB usado en el cálculo numérico para definir el cuasi-invariante dipolar H_S .

Modelo	Interacciones dipolo-dipolo de la molécula
(i)	7-8, 9-10, 5-6, 3-4, 1-2
(ii)	7-8, 9-10, 5-6, 3-4, 1-2, 6-9, 4-7, 1-5, 2-3

espines 8 y 10, forman parte de dos interacciones.

Las matrices de los operadores que intervienen en el cálculo de las señales fueron expresadas primeramente en la base-z, es decir, en la auto-base en la cual la interacción Zeeman H_Z es diagonal. A los efectos de escribir la matriz del propagador temporal de la Ec. (5.12), es necesario diagonalizar la energía dipolar H_D^0 . Encontrando los autovectores de la energía dipolar tenemos la matriz de la transformación unitaria que diagonaliza además el propagador de evolución temporal (ver Apéndice C), permitiendo de esta manera escribir la matriz del propagador. Luego, los demás operadores deben transformarse a la base donde el propagador temporal es diagonal. Para optimizar el uso de memoria y velocidad en el cálculo se usaron matrices *sparse* con el criterio que elementos de matriz menores a 10^{-6} son reemplazados por cero. La Fig. 5.2(b) muestra que la señal calculada con el modelo (ii) y evolucionada en el tiempo con el propagador de la Ec. (5.12), da una buena descripción de las señales experimentales en el CL 5CB de la Fig. 5.2(a) aun cuando no se han introducido atenuaciones extras dadas por términos de decoherencia (ver por ejemplo [23]). Se pudo observar además que las señales calculadas usando los modelos (i) y (ii) y con operadores de evolución temporal dados por el Hamiltoniano dipolar secular completo, o sólo con el expandido en cuasi-invariantes, no dan resultados significativamente diferentes. Es decir, esta prueba no es lo suficientemente sensible como para discriminar las interacciones dipolo-dipolo que participan en cada cuasi-invariante, sin embargo, confirma la hipótesis planteada que la evolución del estado de espín debe ser invariante si ponemos en el operador de evolución temporal, el Hamiltoniano total o el expandido solamente en dos cuasi-invariantes dipolares del sistema elegidos adecuadamente. Sin embargo, puede verse de la Fig. 5.2(c) que las señales calculadas usando el modelo (ii) (y también el modelo (i)) pero evolucionadas con el propagador dado por H_S , en lugar del Hamiltoniano dipolar secular total H_D^0 , tiene una modulación diferente a las señales experimentales para todo tiempo t_1 . Esto indica que si bien $\|H_S\| \gg \|H_{resto}\|$, lo cual justifica desprestigiar los elementos no diagonales, no debe desprestigiar la diagonal de este término más débil H_W en la evolución del estado del sistema. Los términos *weak* como H_W juegan un rol decisivo en la transferencia del orden Zeeman inicial al orden dipolar, especialmente a tiempos de preparación t_1 largos.[81]

Estos resultados son consistentes con la suposición inicial de considerar sólo la energía dipolar intramolecular como la energía de interacción del sistema, sin términos extras como la energía dipolar intermolecular de largo alcance o términos de *chemical shifts* para explicar las características principales del experimento de JB. La interacción dipolar admite una partición de al menos dos escalas de energía a las que hemos denominado *strong* y *weak*, las cuales no deben ignorarse en la evolución del estado, sobre todo el término más débil H_W .

5.2.1. Espectro de Coherencia Cuántica Doble en 5CB

Para encontrar la partición adecuada de la energía dipolar que caracteriza los cuasi-invariantes dipolares H_S y H_W , estudiamos a través de un diagrama 2D frecuencia-tiempo, la señal de coherencia cuántica doble proveniente del estado de orden \mathcal{S} , preparado con el par de pulsos de preparación de la secuencia de JB para un tiempo t_1 al cual es máximo el orden transferido al reservorio dipolar \mathcal{S} . En la Fig. 5.1(b) se describe la secuencia de pulsos de rf usada para crear y observar la señal de CC2 proveniente del estado creado al tiempo $t_2 = 2ms$, suficiente para que decaigan los elementos no diagonales de la matriz densidad consistente con un estado de cuasi-equilibrio dipolar [79]. El tiempo de preparación t_1 fue de $26\mu s$ correspondiente al tiempo para el cual es máximo el orden transferido al estado \mathcal{S} . Por tanto, luego del segundo pulso de preparación de JB y para un tiempo t_2 largo, podemos representar al estado del sistema por

$$\rho_{ce} = \mathbb{I} - \beta_Z H_Z - \beta_S H_S \quad (5.13)$$

donde β_Z expresa el orden Zeeman proveniente ya sea de un desajuste de la secuencia, o debido a que durante t_2 apareció magnetización Zeeman (con un ciclado de fase adecuado puede eliminarse la contribución \mathcal{Z}). Inmediatamente después del tercer pulso de $\frac{\pi}{2}$ tenemos

$$\rho\left(\frac{\pi}{2}, \alpha_1\right) = \mathbb{I} + \beta_Z \omega_0 (\cos \alpha_1 I_y - \sin \alpha_1 I_x) + \beta_S \left[\frac{1}{2} H_S + \frac{3}{2} H_2^{(S)}(\alpha_1) \right] \quad (5.14)$$

donde

$$H_2^{(S)}(\alpha_1) \equiv \sum_{(i,j) \in \mathcal{S}} D_{ij} (e^{-2i\alpha_1} T_{22}(i,j) + e^{2i\alpha_1} T_{2-2}(i,j)) \quad (5.15)$$

siendo $T_{2\pm 2}(i,j) = \frac{1}{2} I_{\pm}^i I_{\pm}^j$. El tercer pulso entonces, transforma parte del orden dipolar \mathcal{S} en el operador de coherencia doble $H_2^{(S)}(\alpha_1)$, el cual depende de la fase del pulso α_1 . Más adelante se usa esta dependencia con la fase para diseñar el ciclado de las fases de los pulsos, para extraer solamente la señal de CC2 proveniente de este término. Los índices en la sumatoria corresponden a los sitios de espín de una molécula. La evolución temporal del estado del sistema al tiempo t_3 va a estar dada por el propagador de evolución temporal $U(t_3) = e^{-iH_{int}t_3}$, donde H_{int} es el Hamiltoniano dipolar secular total o el expandido en términos de las cuasi-constantes del movimiento. Puede demostrarse que durante este tiempo no hay señal observable proveniente del término de coherencia $2 H_2^{(S)}$. Esto sirve para ajustar correctamente los ancho y las fases de los pulsos de rf en el experimento.

El estado del sistema luego del pulso de lectura (cuarto pulso de la secuencia de la Fig. 5.1(b)) es

$$\begin{aligned}
\rho\left(\frac{\pi}{2}, \alpha_1, t_3, \frac{\pi}{4}, \alpha_2, \tau\right) &= \mathbb{I} + \beta_Z \omega_0 U(\tau) P_{-z}(\alpha_2) P_x\left(\frac{\pi}{4}\right) U(t_3) (\cos(\alpha_1 - \alpha_2) I_y - \\
&\quad \sin(\alpha_1 - \alpha_2) I_x) U(-t_3) P_{-x}\left(\frac{\pi}{4}\right) P_z(\alpha_2) U(-\tau) + \frac{\beta_S}{8} H_S + \frac{3i}{4} \beta_S \sum_{(i,j) \in \mathcal{S}} D_{ij} \\
&\quad U(\tau) (e^{-i\alpha_2} T_{21}(i, j) + e^{i\alpha_2} T_{2-1}(i, j)) U(-\tau) - \frac{3}{8} \beta_S U(\tau) H_2^{(S)}(\alpha_2) U(-\tau) \\
&\quad + \frac{3}{2} \beta_S U(\tau) P_{-z}(\alpha_2) P_x\left(\frac{\pi}{4}\right) U(t_3) H_2^{(S)}(\alpha_1 - \alpha_2) U(-t_3) P_{-x}\left(\frac{\pi}{4}\right) P_z(\alpha_2) U(-\tau)
\end{aligned} \tag{5.16}$$

Luego, la señal de RMN inducida en la bobina del *probe* es

$$\begin{aligned}
S\left(\frac{\pi}{2}, \alpha_1, t_3, \frac{\pi}{4}, \alpha_2, \tau, \varphi_{rec}\right) &\propto Tr \left\{ \rho\left(\frac{\pi}{2}, \alpha_1, t_3, \frac{\pi}{4}, \alpha_2, \tau\right) P_{-z}(\varphi_{rec}) I_x P_z(\varphi_{rec}) \right\} \\
&= \beta_Z \omega_0 Tr \left\{ U(\tau) P_x\left(\frac{\pi}{4}\right) U(t_3) [\cos(\alpha_1 - \alpha_2) I_y \right. \\
&\quad \left. - \sin(\alpha_1 - \alpha_2) I_x] U(-t_3) P_{-x}\left(\frac{\pi}{4}\right) U(-\tau) \right. \\
&\quad \left. P_{-z}(\varphi_{rec} - \alpha_2) I_x P_z(\varphi_{rec} - \alpha_2) \right\} + \frac{i3}{4} \beta_S Tr \left\{ U(\tau) \sum_{(i,j) \in \mathcal{S}} D_{ij} \right. \\
&\quad \left. (e^{-i(\alpha_2 - \varphi_{rec})} T_{21}(i, j) + e^{i(\alpha_2 - \varphi_{rec})} T_{2-1}(i, j)) U(-\tau) I_x \right\} \\
&\quad + \frac{3}{2} \beta_S Tr \left\{ U(\tau) P_x\left(\frac{\pi}{4}\right) U(t_3) H_2^{(S)}(\alpha_1 - \alpha_2) U(-t_3) P_{-x}\left(\frac{\pi}{4}\right) \right. \\
&\quad \left. U(-\tau) P_{-z}(\varphi_{rec} - \alpha_2) I_x P_z(\varphi_{rec} - \alpha_2) \right\}
\end{aligned} \tag{5.17}$$

Con el ciclado de fase mostrado en la Tabla 5.2 podemos eliminar las señales espúreas incluyendo la señal Zeeman, quedando sólo la señal proveniente de la CC2 del orden dipolar creado, la cual guarda la información de la evolución de esta coherencia durante el tiempo t_3 :

$$S_{cc2}(t_3, \tau) \propto \beta_S Tr \left\{ P_x\left(\frac{\pi}{4}\right) U(t_3) H_2^{(S)}(0) U(-t_3) P_{-x}\left(\frac{\pi}{4}\right) U(-\tau) I_x U(\tau) \right\} \tag{5.18}$$

Para cada tiempo de observación τ tenemos la evolución temporal de la coherencia 2 o pseudo-FID. En la autobase del Hamiltoniano de interacción H_{int} , el término $U(-\tau) I_x U(\tau)$ conecta estado con $\Delta M = 1$ (CC1) donde M es el número cuántico magnético total del sistema. Por otro lado, el término $U(t_3) H_2^{(S)}(0) U(-t_3)$ contiene saltos entre niveles energéticos con $\Delta M = \pm 2$, es decir CC2. El pulso $P_x\left(\frac{\pi}{4}\right)$ mezcla estos estados y hace visible el contenido de CC2.

La invarianza de la señal dipolar S_{cc2} usando el propagador temporal completo, es decir, $H_{int} = H_D^0$ o el truncado, donde H_{int} es el expandido en los cuasi-invariantes correctamente definidos, puede servir como criterio para probar los modelos usados al definir H_S y H_W . Notemos que el operador $H_2^{(S)}$ queda definido con la elección particular de interacciones involucradas en H_S . Por tanto, este experimento permite probar directamente el modelo de interacciones para definir los cuasi-invariantes, al comparar el espectro de frecuencias dado por la señal de CC2 (dimensión temporal t_3) y su modulación durante el tiempo de

Tabla 5.2: Ciclado de fases del receptor y del tercer pulso de la secuencia de rf de la Fig. 5.1(b).

Fase del Tercer Pulso ($^{\circ}$)	Fase del Receptor ($^{\circ}$)
0	0
90	180
180	0
270	180

observación τ calculado numéricamente según los modelos (i) y (ii) de la Tabla 5.1 con el experimento.[81]

En la Fig. 5.3 se muestra el contorno experimental del espectro de CC2 en función del tiempo de observación τ , siendo visible el hecho que el espectro depende de la ventana de observación. Las señales fueron adquiridas en la condición de *on-resonance* para la señal del CL 5CB en fase isotrópica. También se muestra en la figura dos cortes para tiempos $\tau = 27\mu s$ y $\tau = 127\mu s$ donde puede apreciarse cierta estructura alrededor de 6 y 15kHz.

En la Fig. 5.4 se muestran los contornos de la señal 2D de la Ec. (5.18) para los modelos (i) (primera fila) y (ii) (fila inferior) de 10 espines de la molécula del CL 5CB. La primera columna corresponde a la señal calculada usando para el propagador temporal el Hamiltoniano dipolar total, mientras que la segunda columna corresponde al propagador formado por el Hamiltoniano expandido en los cuasi-invariantes del sistema. Para el cálculo se consideró que la dinámica del sistema es dada por la Ecuación de Liouville-von Neumann, la cual no contiene otros términos más que la interacción entre espines. Para considerar los términos adicionales de decoherencia de las interacciones de espín no incluidas en los modelos usados y otras fuentes de decoherencia [23], las señales temporales fueron multiplicadas por decaimientos Gaussianos en ambas dimensiones temporales de anchos espectrales a media altura de 3kHz. De las Figs. 5.4(a) y (c) se ve que ambos modelos dan componentes en frecuencia alrededor de los 15kHz para tiempos $\tau < 100\mu s$ en concordancia con el experimento. Para tiempos mayores a $100\mu s$, el modelo (ii) parece describir mejor el experimento respecto del modelo (i) ya que con este último se pierde la estructura a frecuencias altas. Sin embargo, puede observarse de las Figs. 5.4(b) y (d) que al evolucionar con el propagador formado por un Hamiltoniano de interacción truncado, es decir expandido en cuasi-invariantes, el modelo (i) no es adecuado para conformar el cuasi-invariante H_S dado que el espectro pierde la estructura a frecuencias altas para todo tiempo de observación τ . El contorno observado en esta figura para frecuencias altas corresponde al decaimiento Gaussiano. Por otro lado, el efecto de truncar el propagador de evolución temporal es menos importante usando el modelo (ii) para caracterizar al cuasi-invariante dipolar H_S , para todo tiempo τ como puede verse inspeccionando las Figs. 5.4(c) y (d). Esta es justamente la condición que deben satisfacer los Hamiltonianos H_S y H_W cuando el modelo de interacciones dipolares usado para caracterizar al cuasi-invariante \mathcal{S} , es el adecuado para un sistema de espines con dos cuasi-constantas del movimiento dipolares. Notemos que este experimento 2D permite identificar las componentes altas en frecuencia, que de otra manera son enmascaradas por el ancho espectral de las componentes más bajas en un experimento 1D. Notemos también que en el caso particular del modelo (i) de pares débilmente interactuantes, el operador $H_2^{(S)}$ conmuta con H_S , por lo que este término no tiene efecto alguno en la evolución temporal

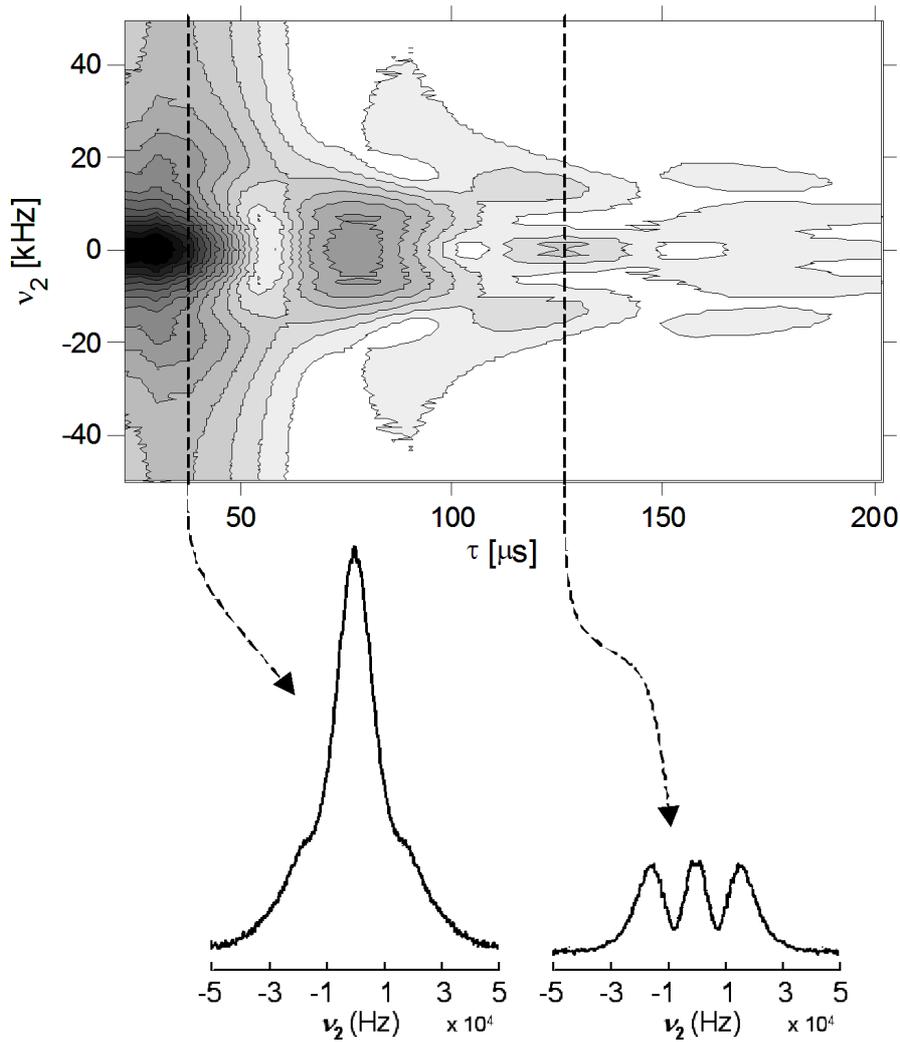


Figura 5.3: Contorno del espectro de CC2 experimental del CL 5CB como función del tiempo de observación τ . Las señales fueron adquiridas *on-resonance* a $27^\circ C$ y $300 MHz$. Las figuras de abajo muestran dos cortes del espectro de CC2 para $\tau = 27 \mu s$ (izquierda) y $\tau = 127 \mu s$ (derecha).

de la CC2, la cual sólo quedaría afectada por el propagador de evolución temporal con H_W como puede observarse de la Ec. (5.10). Esta peculiaridad del modelo (i) queda manifiesta en la pérdida de la estructura a frecuencias altas en la Fig. 5.4(b). De aquí podemos deducir también que la estructura a frecuencias altas es consecuencia de un comportamiento

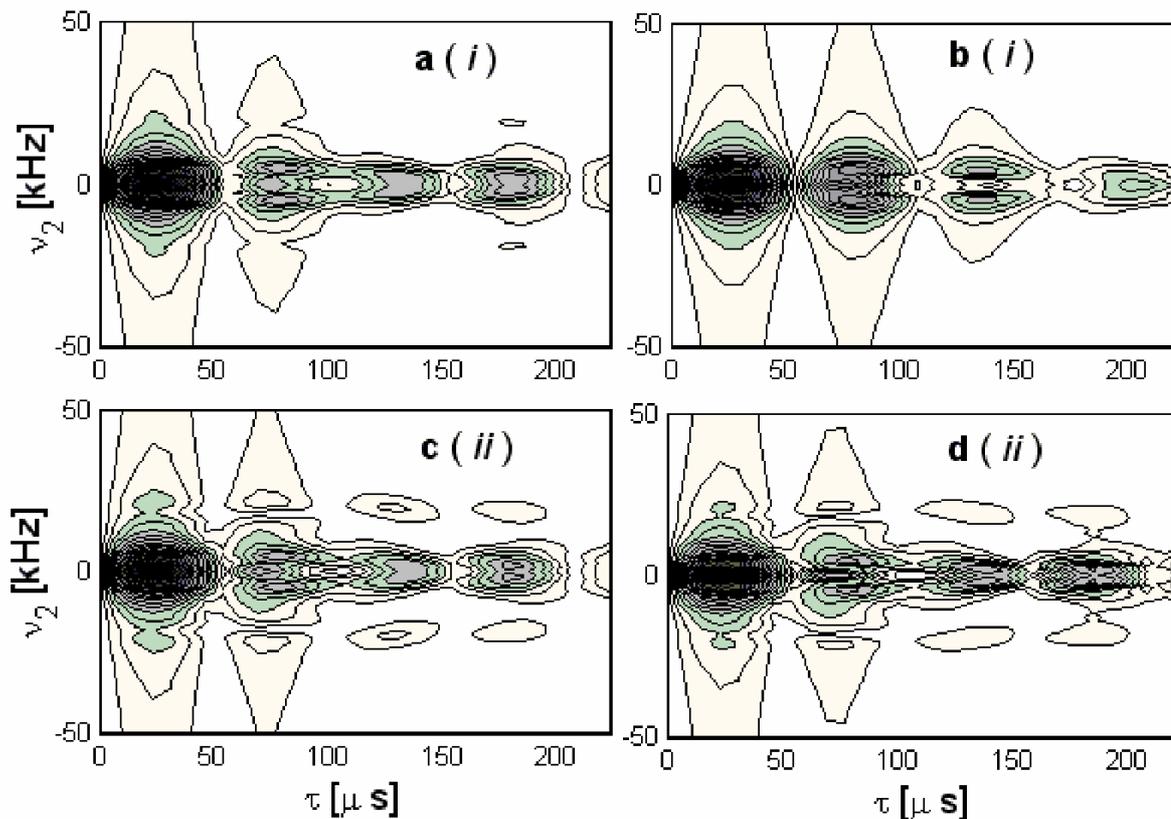


Figura 5.4: Contorno del espectro de CC2 calculado del CL 5CB como función del tiempo de observación τ para los modelos (i) y (ii) de la Tabla 5.1. (a) y (b) corresponden al modelo (i), es decir pares débilmente acoplados; (c) y (d) modelo (ii) o de correlación múltiple. (a) y (c) evolucionados con el propagador temporal con $H_{int} = H_D^0$, es decir el Hamiltoniano dipolar completo, mientras que en (b) y (d) la evolución del sistema se da con H_{int} expandido en los casi-invariantes del sistema. Para comparar con el espectro experimental los acoples de espín fueron afectados por el parámetro de orden $S_{zz} = 0,75$.

tipo pares pero multi-espín (un espín con al menos dos vecinos), como pudo verse para un modelo simplificado en la referencia [79]. Además el *cluster* de 10-espines provee suficiente complejidad al problema como para brindar los aspectos principales del experimento 2D. El incluir las interacciones dipolo-dipolo de la cadena alquílica, cuyos acoples son comparables con las intensidad entre los espines *ortho* y entre los anillos bencénicos, podría mejorar la similitud entre el experimento y la simulación numérica y reducir el factor de escala usado S_{zz} . Este parámetro de orden usado es mayor que el medido por RMN a $27^\circ C$ [86].

5.2.2. Detalles Experimentales a 300MHz

Los experimentos se realizaron en un espectrómetro Bruker Avance II de 7T de intensidad de campo magnético a 27°C. El ancho del pulso de $\frac{\pi}{2}$ fue de $2,7\mu s$; el tiempo de preparación de máximo orden \mathcal{S} fue de $t_1 = 26\mu s$ y el tiempo de evolución necesario para que se alcance el estado de cuasi-equilibrio fue de $t_2 = 2ms$ [10]. Dado que $T_{1Z} \approx 630ms$ suponemos que para el tiempo t_2 usado no tenemos orden Zeeman, es decir $\beta_Z = 0$ en la Ec. (4.10).

Para observar la señal de CC2 sin contaminación de señales espúreas, como la señal Zeeman proveniente de un desajuste de los pulsos de preparación de JB o debido al crecimiento de la magnetización paralela al campo durante t_2 , usamos el ciclado de fase de la Tabla 5.2 para el receptor y el tercer pulso de la secuencia graficada en la Fig. 5.1(b). En la misma figura se muestra una señal medida $S_{cc2}(t_3, \tau)$ en el CL 5CB para $t_3 = 10\mu s$. Las señales 2D son obtenidas variando t_3 desde $5 - 500\mu s$ en pasos de $10\mu s$ entre experimentos. El período de adquisición (paso en τ) fue de $4\mu s$. Las pseudo-FID $S_{cc2}(t_3)$ para valores de τ fijo se atenúan para $t_3 \approx 100\mu s$. Las amplitudes de estas pseudo-FIDs oscilan con el tiempo de observación τ .

5.3. Conclusiones del Capítulo

Los experimentos y simulaciones hechas en este Capítulo reafirman la hipótesis que el sistema de espines de la molécula del CL 5CB admite una partición de la energía dipolar en dos términos ortogonales, asociados con dos escalas de energía diferentes (aproximación perturbativa), proveyendo de esta manera dos reservorios donde la energía Zeeman inicial puede almacenarse por tiempos del orden de decenas o centenas de milisegundos. Estos experimentos confirman también la hipótesis de que el estado del sistema luego de un tiempo largo después del par de pulsos de preparación de la secuencia de JB, puede representarse por un operador densidad suma de cuasi-constantes del movimiento que derivan de la energía dipolar intramolecular. Dado que H_S puede describirse mejor si consideramos un modelo tipo pares donde cada espín interactúa con al menos dos vecinos, es compatible con el hecho que el estado \mathcal{W} es un estado de naturaleza *multi-spin-order*, donde la interacción es tipo bloque y no tipo pares. Este término débil juega un rol significativo en la dinámica del estado del sistema y no debe despreciarse en los cálculos, a pesar de las interacciones débiles involucradas en el Hamiltoniano que lo representa.

Se introdujo además un criterio robusto para determinar la separación de escalas de energía dipolar, consistente con la ocurrencia de un número pequeño de cuasi-invariantes del movimiento (H_S y H_W en este caso) en CLs: proponiendo que la dinámica del sistema debe ser indistinguible usando un operador de evolución temporal regido por el Hamiltoniano dipolar secular completo H_D^0 , o por el Hamiltoniano H_{int} expandido en cuasi-invariantes dipolares H_S y H_W , una vez que fueron adecuadamente determinados.

Capítulo 6

Caracterización Tensorial Exacta de los Cuasi-invariantes Dipolares para un Sistema Modelo de 4-Espines- $\frac{1}{2}$

En este Capítulo se dará una representación completa de los estados de cuasi-equilibrio que pueden prepararse con la secuencia de JB, expresados en una base de tensores esféricos irreducibles y para un sistema modelo de cuatro espines- $\frac{1}{2}$. La base de tensores esféricos en términos de las componentes I_+ , I_- e I_z para 4-espines- $\frac{1}{2}$ se detalla en el Apéndice D. Si bien es un modelo reducido para representar un sistema como el 5CB, resulta una buena aproximación para un sistema de espines como el CL PAA_{d6}. Este bloque de cuatro espines representaría uno de los dos anillos bencénicos de la molécula de este CL (ver Fig. 2.4). Además este modelo de pocas partículas permite realizar un tratamiento desde primeros principios de los estados de espín preparados con la secuencia de JB, permitiendo de esta manera clarificar la naturaleza física de los cuasi-invariantes que hemos denominado H_S y H_W en Capítulos anteriores.

El enfoque es diferente al dado en los Capítulos 4 y 5, dado que aquí no se usará un tratamiento perturbativo para encontrar escalas de energía dipolar para truncar el Hamiltoniano dipolar secular, sino que se abordará el problema analíticamente desde primeros principios, ayudado por cálculos numéricos usando la dinámica Liouvillana exacta y el álgebra matricial ordinaria. Otra cuestión sobre la cual arrojamamos cierta luz es sobre el hecho que para un sistema de N espines- $\frac{1}{2}$ hay al menos 2^N constantes del movimiento, sin embargo un modelo de sólo dos estados de cuasi-equilibrio es suficiente para explicar los resultados experimentales en una escala de tiempos temprana.

6.1. La Base del Espacio de Liouville del Sistema Modelo

Recordemos que el operador densidad $\rho(t)$, el cual describe el estado de un sistema de N -espines- $\frac{1}{2}$ al tiempo t , puede expandirse en una base $\{B_k\}$ del espacio de Liouville

correspondiente [87], es decir

$$\rho(t) = \sum_{i=1}^{4^N} b_i(t) B_i. \quad (6.1)$$

Para el caso de 4-espines- $\frac{1}{2}$ la base producto de operadores de espín que expanden el espacio de Liouville de dimensión 256 es

$$\begin{aligned} & \mathbb{I} \\ 1 \text{ espín} & \quad \{I_{x,y,z}^1; I_{x,y,z}^2; I_{x,y,z}^3; I_{x,y,z}^4 \\ 2 \text{ espines} & \quad \{I_{x,y,z}^1 I_{x,y,z}^2; I_{x,y,z}^1 I_{x,y,z}^3; I_{x,y,z}^1 I_{x,y,z}^4; I_{x,y,z}^2 I_{x,y,z}^3; I_{x,y,z}^2 I_{x,y,z}^4; I_{x,y,z}^3 I_{x,y,z}^4 \\ 3 \text{ espines} & \quad \{I_{x,y,z}^1 I_{x,y,z}^2 I_{x,y,z}^3; I_{x,y,z}^1 I_{x,y,z}^2 I_{x,y,z}^4; I_{x,y,z}^1 I_{x,y,z}^3 I_{x,y,z}^4; I_{x,y,z}^2 I_{x,y,z}^3 I_{x,y,z}^4 \\ 4 \text{ espines} & \quad \{I_{x,y,z}^1 I_{x,y,z}^2 I_{x,y,z}^3 I_{x,y,z}^4 \}. \end{aligned} \quad (6.2)$$

La notación compacta $I_{x,y,z}^1$ por ejemplo, representa formalmente $I_x^1 \otimes \mathbb{I}^2 \otimes \mathbb{I}^3 \otimes \mathbb{I}^4$ o $I_y^1 \otimes \mathbb{I}^2 \otimes \mathbb{I}^3 \otimes \mathbb{I}^4$ o $I_z^1 \otimes \mathbb{I}^2 \otimes \mathbb{I}^3 \otimes \mathbb{I}^4$. Notemos que esta base está formada por productos tensoriales de operadores de dos espines correlacionados, de tres espines y por un operador de cuatro espines correlacionados, además de los operadores de un espín y del operador identidad \mathbb{I} . Cada elemento de la base pertenece al mismo espacio de Liouville 256-dimensional, por lo que en los operadores base de 1, 2 y 3 espines debe incluirse una identidad en el o los espines faltantes.

Como ya hemos adelantado en la Sección 3.2.6, la complejidad de los cálculos depende en gran medida de la elección de la base. Una base de tensores esféricos irreducibles surge como candidata para representar el estado del sistema (ver Ec. (3.28)). Dado que son bien conocidas sus propiedades de rotación resulta muy conveniente desde el punto de vista de la RMN. Esta base de tensores esféricos puede escribirse como combinación lineal de los elementos de la base producto $\{B_k\}$ dada en la Ec. (6.2), reemplazando las componentes cartesianas del momento de espín \vec{I} por las componentes esféricas I_{\pm} e I_z . La base de tensores esféricos irreducibles para el sistema de 4-espines- $\frac{1}{2}$ se detalla en el Apéndice D. Estos operadores base son operadores tensoriales esféricos irreducibles dado que satisfacen las relaciones de conmutación de las Ecs. 3.39 y 3.40. Además, dado que son base del espacio de Liouville 256-dimensional, forman un conjunto ortonormal de operadores de traza nula, a excepción del operador identidad.

6.2. Dinámica de las Correlaciones Multi-espín durante la Creación de los Estados de Cuasi-equilibrio del Sistema de 4-Espines- $\frac{1}{2}$

Veamos ahora cómo se crean las correlaciones multi-espín durante el período de preparación t_1 de la secuencia de JB mostrada en la Fig. 3.10.

Tabla 6.1: Acoples dipolares promediados y redondeados usados en los cálculos para el sistema representativo de un anillo bencénico (ver Fig. 2.4).

Pares de espines (i,j)	Acople dipolar D_{ij} (Hz)
(1, 2)	-4000
(3, 4)	-4000
(1, 3)	300
(2, 4)	300
(1, 4)	70
(2, 3)	70

En la Tabla 6.1 se listan los acoples dipolares promedios usados en el cálculo, para nuestro sistema modelo de cuatro espines representativos de un anillo bencénico de la molécula de PAA_{d6} o 5CB (ver Figs. 2.4 y 2.3). En la Fig. F.1 del Apéndice se muestra el diagrama en bloques del programa usado para los cálculos.

Suponiendo que el sistema de 4-espines- $\frac{1}{2}$ se encuentra inicialmente en un estado de equi-

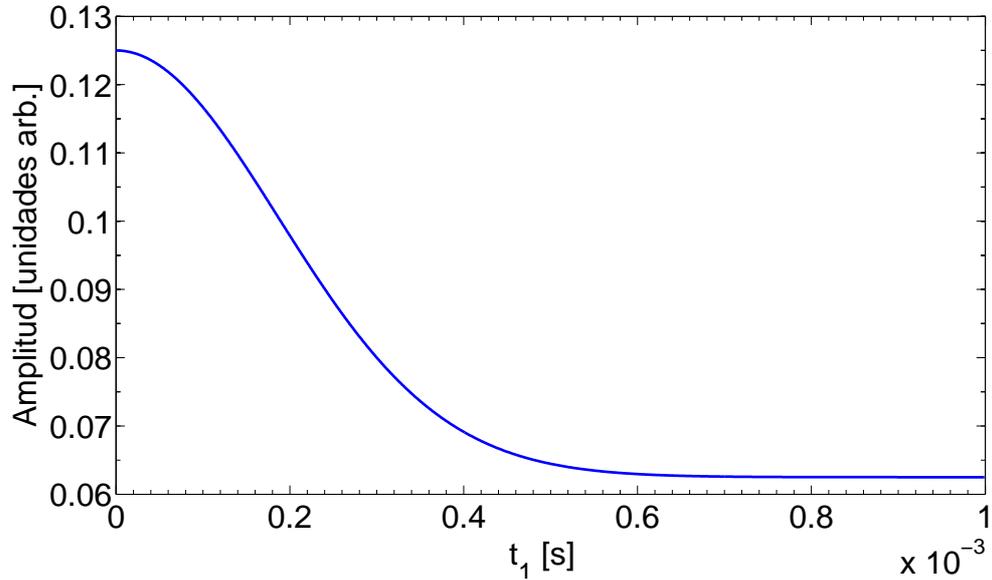


Figura 6.1: Evolución de $||\rho(t_1)||^2$ durante el período de evolución t_1 de la secuencia de JB.

librio térmico con la red, e inmerso en un campo magnético externo \vec{B}_0 , el estado es representado por la distribución de Boltzmann dada en la Ec. (3.79). Bajo la hipótesis de temperatura elevada y a campo B_0 alto, el estado inicial del sistema puede ser representado por la Ec. (3.80). Éste es el estado inicial del sistema en los cálculos. Se introdujo la constante de normalización tal que $Tr\{\rho_0\} = Tr\{\rho(t_1, t_2, t_3)\} = 1$, donde los tiempos t_1 , t_2 y t_3 corresponden a los períodos de *preparación*, *evolución* y *detección* de la secuencia

de JB de la Fig. 3.10 respectivamente. Se ve que $Tr\{\rho_0^2\} = \frac{1}{8}$, indicando que el sistema de espines se encuentra inicialmente en un estado mezcla (ver Sección 3.2.1). También se tiene que $Tr\{\rho^2(t_1, t_2)\} = \frac{1}{8}$ eligiendo el parámetro de decoherencia $\sigma = 0$ de la Ec. (3.26). Por otro lado, eligiendo $\sigma = 0,1$ como factor de decoherencia, elegido de manera tal que el tiempo de vida de la señal calculada con 4 espines sea similar al tiempo de vida de la señal experimental del CL PAA_{d6}, tenemos la evolución de la $Tr\{\rho^2(t_1)\}$ dada en la Fig. 6.1 durante el período de preparación t_1 .

Notemos del gráfico, que el sistema está en un estado *despolarizado* para un tiempo $t_1 \approx 800\mu s$, dado por $Tr\{\rho^2(t_1)\} = \frac{Tr\{\mathbf{I}\}}{Tr\{\mathbf{I}\}^2} = \frac{1}{16}$.

En la Fig. 6.2 se muestra la señal de RMN (FID) calculada (como indica la Ec. (3.65)) usando los acoplos dipolares promedios de la Tabla 6.1, luego de un pulso *on-resonance* de 90° en la dirección \hat{x} del sistema rotante. A la señal calculada se le sumó un ruido blanco (*random*), introducido para simular el ruido en el experimento. Tanto la FID como el espectro de potencia mostrados presentan características similares a la señal experimental del CL PAA_{d6} mostrada en la Fig. 3.7.

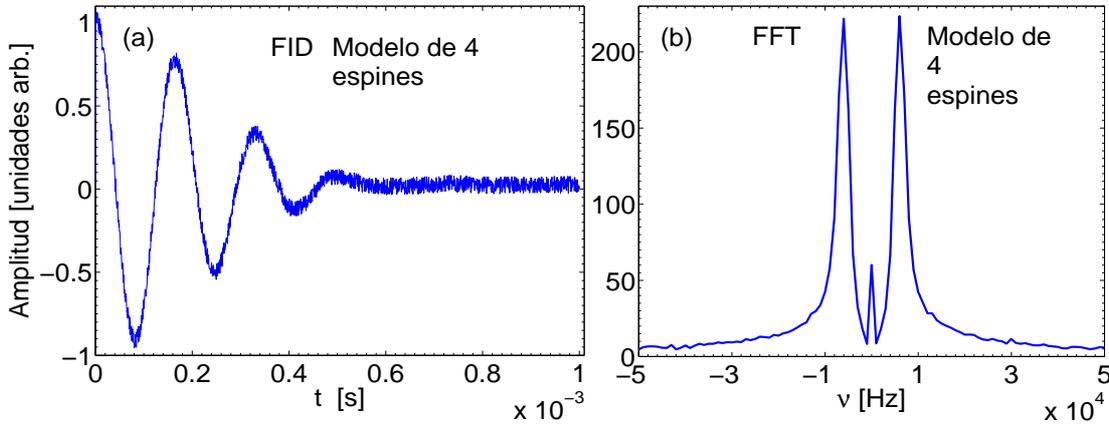


Figura 6.2: Señal de RMN calculada del sistema de 4-espines- $\frac{1}{2}$. (a) FID y (b) espectro de potencias.

Descompongamos ahora el estado del sistema en la base de tensores esféricos dada en el Apéndice D. El coeficiente de la proyección del elemento T_{LM} de la base está dado por $Tr\{T_{LM}^\dagger \rho\}$.

El estado del sistema durante el período de preparación de la secuencia de JB, representado por el operador densidad $\rho(t_1)$, presenta la siguiente descomposición tensorial (ver Ec.

(3.28)),

$$\begin{aligned}
\rho(t_1) = & \frac{1}{4}I + i \left[0,01105e^{-794681300\sigma^2 t_1^2} \cos(39867t_1) + 0,03314e^{-758025590\sigma^2 t_1^2} \right. \\
& \cos(38936t_1) + 0,02210e^{-585228556\sigma^2 t_1^2} \cos(34212t_1) + 0,01105e^{-848154817\sigma^2 t_1^2} \\
& \left. \cos(41186t_1) + 0,01105e^{-631240652\sigma^2 t_1^2} \cos(35531t_1) \right] \left(T_{11} + T_{1-1} \right) \\
& + \left[-0,05332e^{-758025590\sigma^2 t_1^2} \sin(38936t_1) + 0,02706e^{-848154817\sigma^2 t_1^2} \sin(41186t_1) \right. \\
& \left. + 0,02706e^{-631240652\sigma^2 t_1^2} \sin(35531t_1) \right] \left(T_{2-1}^{(5)}(1, 2, 3, 4) - T_{21}^{(5)}(1, 2, 3, 4) \right) \\
& + \left[0,02432e^{-758025590\sigma^2 t_1^2} \sin(38936t_1) - 0,01446e^{-585228556\sigma^2 t_1^2} \sin(34212t_1) \right. \\
& - 0,00723e^{-794681301\sigma^2 t_1^2} \sin(39867t_1) - 0,02893e^{-848154817\sigma^2 t_1^2} \sin(41186t_1) \\
& \left. + 0,02893e^{-631240652\sigma^2 t_1^2} \sin(35531t_1) \right] \left(T_{2-1}^{(4)}(1, 2, 3, 4) - T_{21}^{(4)}(1, 2, 3, 4) \right) \\
& + \left[-0,02953e^{-794681301\sigma^2 t_1^2} \sin(398687t_1) + 0,01900e^{-758025590\sigma^2 t_1^2} \sin(38936t_1) \right. \\
& + 0,01181e^{-585228556\sigma^2 t_1^2} \sin(34212t_1) + 0,00590e^{-848154817\sigma^2 t_1^2} \sin(41186t_1) \\
& \left. - 0,00590e^{-631240652\sigma^2 t_1^2} \sin(35531t_1) \right] \left(T_{2-1}^{(3)}(1, 2, 3, 4) - T_{21}^{(3)}(1, 2, 3, 4) \right) \\
& + \left[-0,01860e^{-758025590\sigma^2 t_1^2} \sin(38936t_1) - 0,01914e^{-794681301\sigma^2 t_1^2} \sin(39867t_1) \right. \\
& \left. + 0,02551e^{-848154817\sigma^2 t_1^2} \sin(41186t_1) + 0,01276e^{-585228556\sigma^2 t_1^2} \sin(34212t_1) \right] \\
& \left(T_{2-1}^{(2)}(1, 2, 3, 4) - T_{21}^{(2)}(1, 2, 3, 4) \right) \\
& + \left[0,02701e^{-758025590\sigma^2 t_1^2} \sin(38936t_1) + 0,00902e^{-848154817\sigma^2 t_1^2} \sin(41186t_1) \right. \\
& - 0,02706e^{-794681301\sigma^2 t_1^2} \sin(39867t_1) - 0,02706e^{-631240652\sigma^2 t_1^2} \sin(35531t_1) \\
& \left. + 0,01804e^{-585228556\sigma^2 t_1^2} \sin(34212t_1) \right] \left(T_{2-1}^{(1)}(1, 2, 3, 4) - T_{21}^{(1)}(1, 2, 3, 4) \right) \\
& + \left[0,01562e^{-794681301\sigma^2 t_1^2} \sin(39867t_1) + 0,04678e^{-758025590\sigma^2 t_1^2} \sin(38936t_1) \right. \\
& + 0,03125e^{-585228556\sigma^2 t_1^2} \sin(34212t_1) + 0,01562e^{-848154817\sigma^2 t_1^2} \sin(41186t_1) \\
& \left. + 0,01562e^{-631240652\sigma^2 t_1^2} \sin(35531t_1) \right] \left(T_{2-1}(3, 4) + T_{2-1}(1, 2) - T_{21}(3, 4) - T_{21}(1, 2) \right) \\
& + \left[-0,01562e^{-794681301\sigma^2 t_1^2} \sin(39867t_1) - 0,01827e^{-758025590\sigma^2 t_1^2} \sin(38936t_1) \right. \\
& + 0,03125e^{-585228556\sigma^2 t_1^2} \sin(34212t_1) - 0,01562e^{-848154817\sigma^2 t_1^2} \sin(41186t_1) \\
& \left. + 0,01562e^{-631240652\sigma^2 t_1^2} \sin(35531t_1) \right] \left(T_{2-1}(2, 4) + T_{2-1}(1, 3) - T_{21}(2, 4) - T_{21}(1, 3) \right)
\end{aligned} \tag{6.3}$$

$$\begin{aligned}
& + \left[0,01562e^{-794681301\sigma^2 t_1^2} \sin(39867t_1) - 0,01479e^{-758025590\sigma^2 t_1^2} \sin(38936t_1) \right. \\
& + 0,03125e^{-585228556\sigma^2 t_1^2} \sin(34212t_1) - 0,01562e^{-848154817\sigma^2 t_1^2} \sin(41186t_1) \\
& \left. - 0,01562e^{-631240652\sigma^2 t_1^2} \sin(35531t_1) \right] \left(T_{2-1}(2, 3) + T_{2-1}(1, 4) - T_{21}(2, 3) - T_{21}(1, 4) \right) \\
& + \left[0,02243e^{-758025590\sigma^2 t_1^2} \sin(38936t_1) - 0,02046e^{-794681301\sigma^2 t_1^2} \sin(39867t_1) \right. \\
& \left. - 0,01023e^{-848154817\sigma^2 t_1^2} \sin(41186t_1) + 0,01023e^{-631240652\sigma^2 t_1^2} \sin(35531t_1) \right] \\
& \left(T_{2-1}^{(6)}(1, 2, 3, 4) - T_{21}^{(6)}(1, 2, 3, 4) \right) \\
& + i \left[-0,03423e^{-758025590\sigma^2 t_1^2} \cos(38936t_1) + 0,03423e^{-585228556\sigma^2 t_1^2} \cos(34212t_1) \right] \left(T_{31}(2, 3, 4) + \right. \\
& T_{31}(1, 3, 4) + T_{31}(1, 2, 4) + T_{31}(1, 2, 3) + T_{3-1}(2, 3, 4) + T_{3-1}(1, 3, 4) + T_{3-1}(1, 2, 4) + T_{3-1}(1, 2, 3) \left. \right) \\
& + i \left[-0,01712e^{-758025590\sigma^2 t_1^2} \cos(38936t_1) - 0,01141e^{-585228556\sigma^2 t_1^2} \cos(34212t_1) \right. \\
& \left. + 0,02853e^{-631240652\sigma^2 t_1^2} \cos(35531t_1) \right] \left(T_{11}^{(3)}(2, 3, 4) + T_{1-1}^{(3)}(2, 3, 4) \right) \\
& + i \left[-0,01712e^{-758025590\sigma^2 t_1^2} \cos(38936t_1) - 0,01141e^{-585228556\sigma^2 t_1^2} \cos(34212t_1) \right. \\
& \left. + 0,02853e^{-848154817\sigma^2 t_1^2} \cos(41186t_1) \right] \left(T_{1-1}^{(3)}(1, 2, 3) + T_{1-1}^{(3)}(1, 2, 4) + T_{11}^{(3)}(1, 2, 3) + T_{11}^{(3)}(1, 2, 4) \right) \\
& + i \left[0,02853e^{-794681301\sigma^2 t_1^2} \cos(39867t_1) - 0,01712e^{-758025590\sigma^2 t_1^2} \cos(38936t_1) \right. \\
& \left. - 0,01141e^{-585228556\sigma^2 t_1^2} \cos(34212t_1) \right] \left(T_{1-1}^{(3)}(1, 3, 4) + T_{11}^{(3)}(1, 3, 4) \right) \\
& + i \left[-0,01914e^{-758025590\sigma^2 t_1^2} \cos(38936t_1) + 0,01914e^{-794681301\sigma^2 t_1^2} \cos(39867t_1) \right. \\
& \left. - 0,01276e^{-585228556\sigma^2 t_1^2} \cos(34212t_1) + 0,01914e^{-848154817\sigma^2 t_1^2} \cos(41186t_1) - \right. \\
& \left. 0,0064e^{-631240652\sigma^2 t_1^2} \cos(35531t_1) \right] \left(T_{11}^{(1)}(2, 3, 4) + T_{1-1}^{(1)}(2, 3, 4) \right) \\
& + i \left[-0,01914e^{-758025590\sigma^2 t_1^2} \cos(38936t_1) + 0,01914e^{-794681301\sigma^2 t_1^2} \cos(39867t_1) \right. \\
& \left. - 0,01276e^{-585228556\sigma^2 t_1^2} \cos(34212t_1) - 0,00638e^{-848154817\sigma^2 t_1^2} \cos(41186t_1) \right. \\
& \left. + 0,01914e^{-631240652\sigma^2 t_1^2} \cos(35531t_1) \right] \left(T_{1-1}^{(1)}(1, 2, 3) + T_{1-1}^{(1)}(1, 2, 4) + T_{11}^{(1)}(1, 2, 3) + T_{11}^{(1)}(1, 2, 4) \right) \\
& + i \left[-0,01914e^{-758025590\sigma^2 t_1^2} \cos(38936t_1) - 0,00638e^{-794681301\sigma^2 t_1^2} \cos(39867t_1) \right. \\
& \left. - 0,01276e^{-585228556\sigma^2 t_1^2} \cos(34212t_1) + 0,01914e^{-848154817\sigma^2 t_1^2} \cos(41186t_1) \right. \\
& \left. + 0,01914e^{-631240652\sigma^2 t_1^2} \cos(35531t_1) \right] \left(T_{1-1}^{(1)}(1, 3, 4) + T_{11}^{(1)}(1, 3, 4) \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + i \left[-0,02210e^{-794681301\sigma^2 t_1^2} \cos(39867t_1) + 0,02210e^{-631240652\sigma^2 t_1^2} \cos(35531t_1) \right] \\
& \left(T_{11}^{(2)}(1, 2, 3) + T_{1-1}^{(2)}(1, 2, 3) - T_{11}^{(2)}(1, 2, 4) - T_{1-1}^{(2)}(1, 2, 4) \right) \\
& + i \left[0,02210e^{-848154817\sigma^2 t_1^2} \cos(41186t_1) - 0,02210e^{-631240652\sigma^2 t_1^2} \cos(35531t_1) \right] \\
& \left(T_{11}^{(2)}(1, 3, 4) + T_{1-1}^{(2)}(1, 3, 4) \right) \\
& + i \left[-0,02210e^{-794681301\sigma^2 t_1^2} \cos(39867t_1) + 0,02210e^{-848154817\sigma^2 t_1^2} \cos(41186t_1) \right] \\
& \left(T_{11}^{(2)}(2, 3, 4) + T_{1-1}^{(2)}(2, 3, 4) \right) \\
& + \left[-0,02935e^{-758025590\sigma^2 t_1^2} \sin(38936t_1) + 0,03341e^{-585228556\sigma^2 t_1^2} \sin(34212t_1) \right] \\
& \left(T_{4-1}(1, 2, 3, 4) - T_{41}(1, 2, 3, 4) \right),
\end{aligned}$$

donde $T_{1\pm 1} = \sum_{i=1}^4 = T_{1\pm 1}(i)$.

De aquí puede verse que el operador densidad $\rho(t_1)$ durante el período de preparación contiene términos de coherencia cuántica 1 (CC1) de espines descorrelacionados, de dos, tres y hasta cuatro espines correlacionados: \mathbb{I} ; $T_{1\pm 1}(i)$; $T_{1\pm 1}^{(1)-(3)}(i, j, k)$; $T_{2\pm 1}(i, j)$; $T_{2\pm 1}^{(1)-(6)}(i, j, k, l)$; $T_{3\pm 1}(i, j, k)$ y $T_{4\pm 1}(i, j, k, l)$. Notemos que durante la evolución temporal se conserva el número de coherencia, en este caso CC1. Esto es consecuencia de que el operador de evolución temporal está regido por el Hamiltoniano dipolar secular H_D^0 (el cual es proporcional a $T_{20}(i, j)$).

La señal de RMN (FID) detectada durante este período, obtenida tomando la traza del producto del operador densidad $\rho(t_1)$ con I_{\pm} como se introdujo en la Sección 3.4.3, es solamente el coeficiente del segundo término de la Ec. (6.3), es decir, el factor del término $i(T_{11} + T_{1-1}) = \frac{1}{\sqrt{2}}I_y$. Esta señal coincide con la graficada en la Fig. 6.2 (a).

En la Fig. 6.3 se muestran las evoluciones durante el período t_1 de todos los coeficientes (valor absoluto) del desarrollo de la $\rho(t_1)$ de la Ec. (6.3).

De esta figura se puede ver que los distintos coeficientes del desarrollo tensorial tienen contribuciones diferentes en las distintas escalas temporales. En la Fig. 6.3(a) se observa que el primer coeficiente, el cual multiplica al término $i(T_{11} + T_{1-1})$ (representa la FID), tiene su máximo en $t_1 = 0$ y luego presenta la modulación típica de la FID mostrada en la Fig. 6.2(a). Por otro lado, el coeficiente número once el cual multiplica al factor $(T_{2-1}(3, 4) + T_{2-1}(1, 2) - T_{21}(3, 4) - T_{21}(1, 2))$ (segundo coeficiente de mayor amplitud de la Fig. 6.3(a)) muestra un comportamiento diferente: comienza de cero y tiene su máximo aproximadamente cuando la FID tiene pendiente máxima. Más adelante se verá que este coeficiente coincide con la derivada de la FID, o lo que nosotros llamamos la señal dipolar del orden \mathcal{S} . El resto de los coeficientes arrancan de cero pero cobran importancia a tiempos mayores, aproximadamente a $300\mu s$ como puede verse en la Fig. 6.3(a) o (b). Es notable también de la Fig. 6.3(b) que mientras el coeficiente proveniente del término que contiene $T_{21}(1, 2)$ (par fuerte) disminuye en amplitud, otros coeficientes como el que multiplica, por ejemplo al $T_{41}(1, 2, 3, 4)$ (término de correlación multi-espín), ganan importancia para tiempos largos. La Fig. 6.3(c) muestra la evolución durante la escala temporal

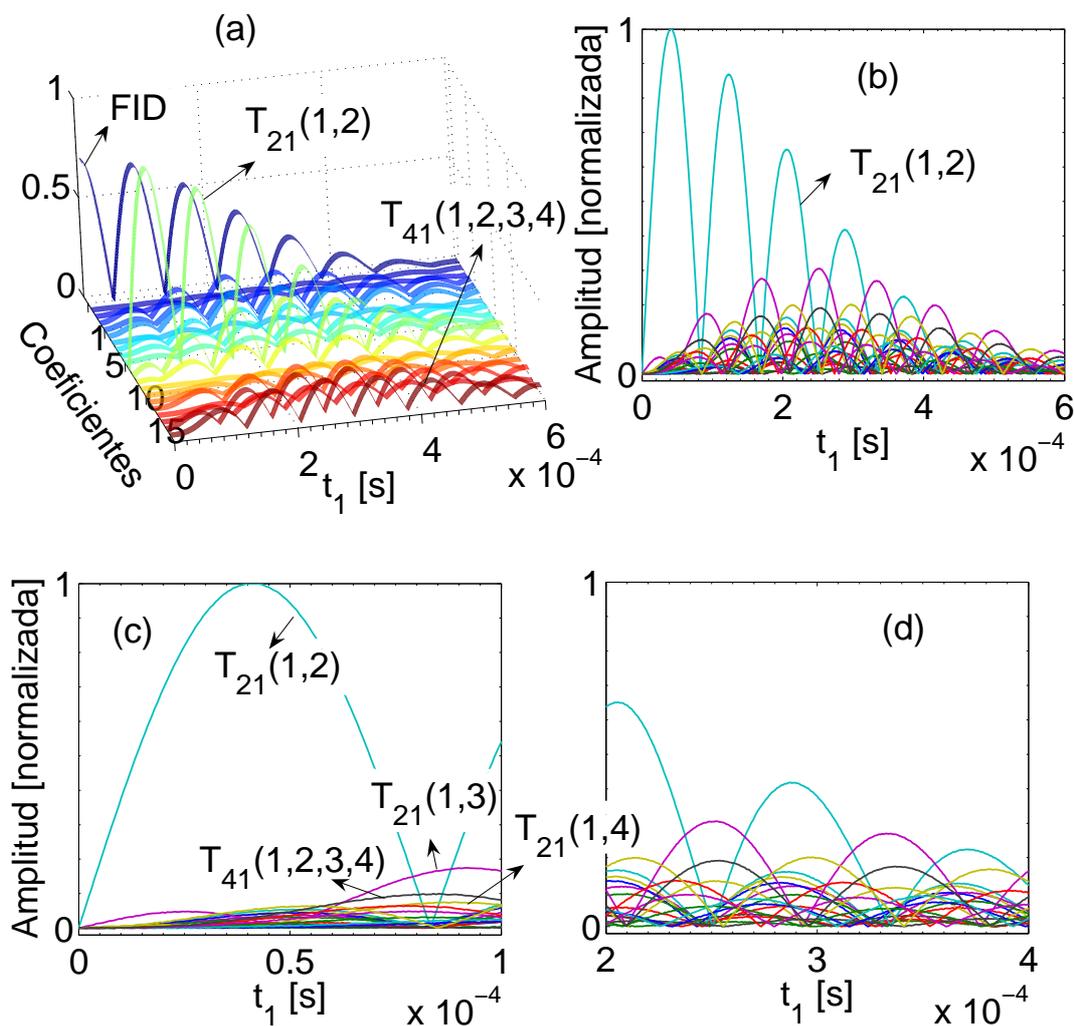


Figura 6.3: Valor absoluto de los coeficientes del desarrollo del operador densidad $\rho(t_1)$ vs. tiempo de preparación t_1 . (a) Vista 3D de las modulaciones de todos los coeficientes en función del tiempo t_1 . (b), (c) y (d) son vistas de perfil del gráfico (a). En (b) se muestra la evolución de todos los coeficientes distintos de la FID en toda la escala temporal, mientras que en (c) y (d) se muestran estas modulaciones en una escala temprana (hasta $100\mu s$) y una escala intermedia ($200 - 400\mu s$).

temprana hasta $100\mu s$. Durante esta escala temporal se ve que no todos los coeficientes son relevantes. Del total, los más importantes en cuanto a amplitud son no más de cuatro como se muestra en la Fig. 6.3(c). Estos cuatro coeficientes pueden agruparse en dos conjuntos comparando su comportamiento temporal: un grupo contendría sólo los pares fuertes (coeficiente de $T_{21}(1,2)$ y $T_{21}(3,4)$) y el otro grupo el resto, compuesto de los coeficientes de los pares débiles $T_{21}(1,3)$ y $T_{21}(1,4)$ y del término multi-espín $T_{41}(1,2,3,4)$. Esto sugiere la suposición considerada en los Capítulos anteriores, es decir que el sistema presenta sólo dos cuasi-invariantes dipolares en esta escala temporal temprana, ya que para otra escala

más tardía alrededor de los $300\mu s$ como se muestra en la Fig. 6.3(d), empiezan a cobrar relevancia otros términos y ya no es simple poder diferenciar los coeficientes y acomodarlos en grupos según su comportamiento. En esta escala tardía no valdría la suposición de sólo dos cuasi-invariantes dipolares, teniéndose que considerar otros para representar la dinámica de espín para tiempos más largos. Otra observación que puede hacerse de la Fig. 6.3 (c) es su consistencia con la Fig. 4.13 (b). Comparando estas Figuras, vemos que a tiempos tempranos tenemos mayoritariamente un cuasi-invariante dado por los términos de acoples fuertes, es decir términos como $T_{21}(1, 2)$ y $T_{21}(3, 4)$, conteniendo sólo coherencias cuánticas 2 y 0 en el orden creado a este tiempo. Cuando esta señal se hace cero aparecen los términos de los pares débiles como $T_{21}(1, 3)$ y términos multi-espín como $T_{41}(1, 2, 3, 4)$, estos términos contribuirían con coherencias 0, 2 y 4, como puede verse en la Fig. 4.13 (b).

Observando los coeficientes del desarrollo en tensores del operador densidad dado en la Ec. (6.3), podemos encontrar una explicación de porqué los pares fuertes predominan en una escala temprana, mientras que los términos multi-espín y los pares débiles tienen relevancia a un tiempo posterior. La mayoría de los coeficientes del desarrollo, en general, tienen cualitativamente el mismo contenido en frecuencias; lo que parece ser determinante es la fase con la que estas frecuencias aparecen en el coeficiente que multiplica a los distintos términos tensoriales. Notemos que al coeficiente de los pares fuertes $T_{21}(1, 2)$ y $T_{21}(3, 4)$ contribuyen todas las frecuencias en fase (interfiriendo constructivamente al comienzo). Esta relación entre las fases se va perdiendo con el tiempo dado que son frecuencias cercanas. Por otro lado, en los coeficientes de los pares débiles y de los demás términos multi-espín, las contribuciones de algunas frecuencias están desfasadas en 180° inicialmente, interfiriendo destructivamente a tiempos cortos y desfasándose, y en consecuencia, amplificándose en la escala temporal tardía.

Esta característica mostrada en la Ec. (6.3) en un sistema reducido de cuatro espines, podría extenderse a lo que sucede en un sólido común como el CaF_2 . En estos sólidos se tendría una dispersión de intensidades de acoples dipolares dando una distribución cuasi-homogénea de frecuencias características dentro de un cierto intervalo. En estos sólidos también deberíamos tener un término de pares de espines como $(T_{2-1}(3, 4) + T_{2-1}(1, 2) - T_{21}(3, 4) - T_{21}(1, 2))$, y otros formados por los acoples más débiles y por términos multi-espín. Estos grupos estarían formado por un número mucho mayor de términos comparado con el sistema modelo presentado aquí, dando una contribución aun mayor al término de pares que contiene todas las frecuencias en fase y retardando aun mas aquellos términos que tienen sus frecuencias desfasadas en 180° (términos multi-espín o de coherencia alta). Estos términos multi-espín serían relevantes en una escala temporal muy tardía siendo, por tanto, muy afectados por los procesos de decoherencia y de esta manera siendo indetectables.

En la Fig. 6.4 se muestran las modulaciones de los coeficientes con decoherencia ((a) y (c)) y sin decoherencia ((b) y (d)) a modo de visualizar el efecto de la función decoherencia usada.

El segundo pulso de la secuencia de JB (pulso de 45°) aplicado en la dirección \hat{y} rota el estado $\rho(t_1)$ desplegando las componentes de los tensores base. La rotación de los tensores da

$$R\left(0, -\frac{\pi}{4}, 0\right)T_{1\pm 1}R^{-1}\left(0, -\frac{\pi}{4}, 0\right) = \left(\frac{1}{2} \mp \frac{\sqrt{2}}{4}\right)T_{1-1} \mp \frac{1}{2}T_{10} + \left(\frac{1}{2} \pm \frac{\sqrt{2}}{4}\right)T_{11}; \quad (6.4)$$

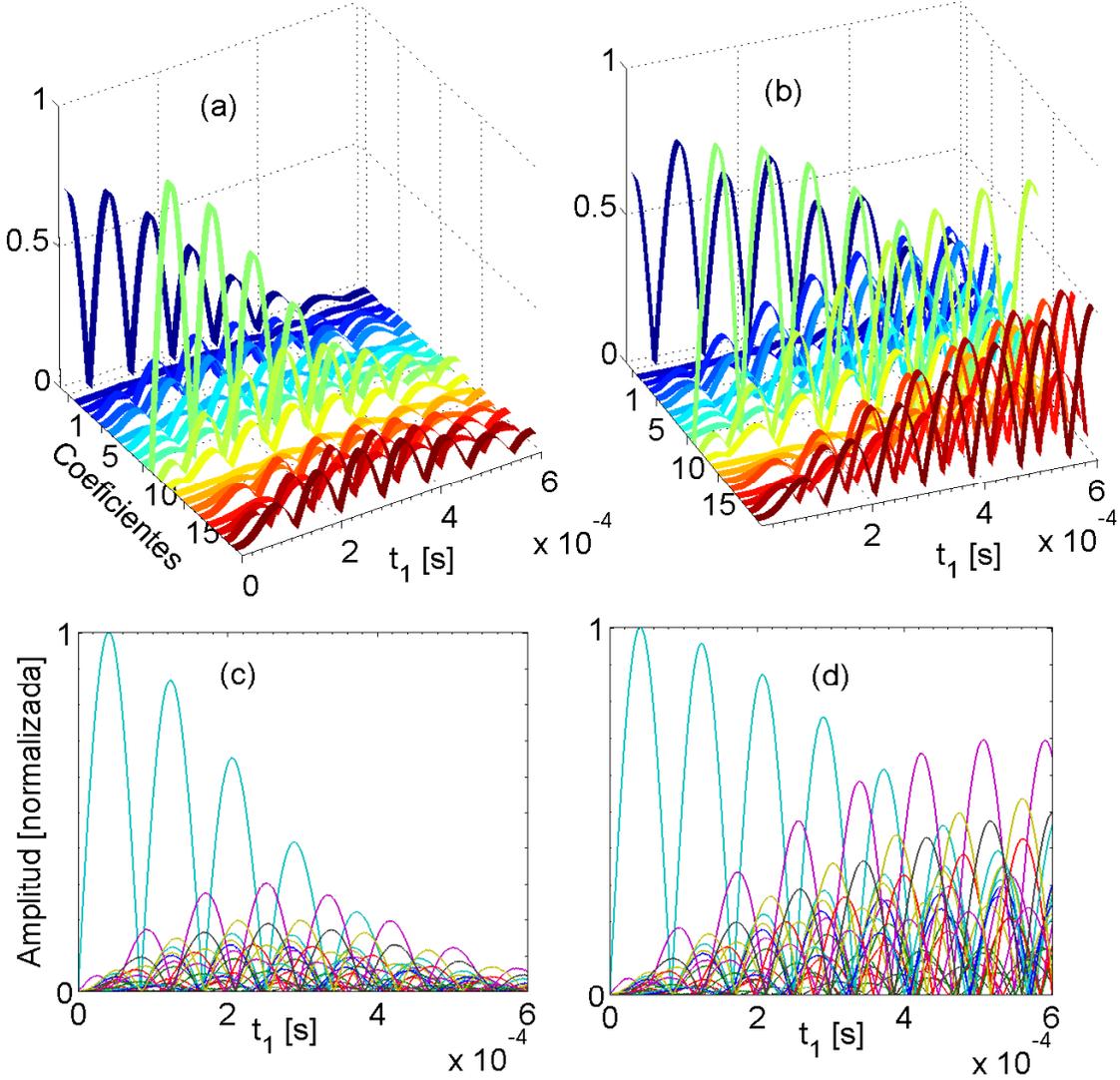


Figura 6.4: Valor absoluto de los coeficientes del desarrollo del operador densidad $\rho(t_1)$ vs. tiempo de preparación t_1 . (a) y (b) vista 3D de las modulaciones de todos los coeficientes en función del tiempo t_1 con decoherencia (a) y sin decoherencia (b). (c) y (d) son vistas de perfil de los gráficos (a) y (b).

$$\begin{aligned}
 R\left(0, -\frac{\pi}{4}, 0\right) T_{2\pm 1} R^{-1}\left(0, -\frac{\pi}{4}, 0\right) &= \left(\pm \frac{1}{4} - \frac{\sqrt{2}}{4}\right) T_{2-2} + \frac{\sqrt{2}}{4} T_{2-1} \mp \frac{\sqrt{6}}{4} T_{20} + \frac{\sqrt{2}}{4} T_{21} \\
 &+ \left(\pm \frac{1}{4} + \frac{\sqrt{2}}{4}\right) T_{22}; \tag{6.5}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 R\left(0, -\frac{\pi}{4}, 0\right) T_{3\pm 1} R^{-1}\left(0, -\frac{\pi}{4}, 0\right) &= \mp \frac{\sqrt{15}}{32} \left(\sqrt{2} \mp 2\right) T_{3-3} \pm \frac{\sqrt{10}}{32} \left(\sqrt{2} \mp 4\right) T_{3-2} + \\
 \left(\pm \frac{7\sqrt{2}}{32} + \frac{3}{16}\right) T_{3-1} \mp \frac{3\sqrt{6}}{16} T_{30} &+ \left(\mp \frac{7\sqrt{2}}{32} + \frac{3}{16}\right) T_{31} \pm \frac{\sqrt{10}}{32} \left(\sqrt{2} \pm 4\right) T_{32} \\
 \pm \frac{\sqrt{15}}{32} \left(\sqrt{2} \pm 2\right) T_{33}; \tag{6.6}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
R\left(0, -\frac{\pi}{4}, 0\right)T_{4\pm 1}R^{-1}\left(0, -\frac{\pi}{4}, 0\right) &= -\frac{\sqrt{14}}{32}\left(\sqrt{2} \mp 1\right)T_{4-4} + \frac{\sqrt{7}}{32}\left(\mp 2 + 3\sqrt{2}\right)T_{4-3} \\
&- \frac{\sqrt{2}}{32}\left(5\sqrt{2} \pm 2\right)T_{4-2} + \left(\frac{\sqrt{2}}{32} \pm \frac{7}{16}\right)T_{4-1} \mp \frac{\sqrt{5}}{16}T_{40} + \left(\mp \frac{7}{16} + \frac{\sqrt{2}}{32}\right)T_{41+} \\
&\frac{\sqrt{2}}{32}\left(\mp 2 + 5\sqrt{2}\right)T_{42} + \frac{\sqrt{7}}{32}\left(3\sqrt{2} \pm 2\right)T_{43} + \frac{\sqrt{14}}{32}\left(\pm 1 + \sqrt{2}\right)T_{44}.
\end{aligned} \tag{6.7}$$

Dado que en la Ec. (6.3) los términos de tensores de rango L impar contienen la suma de las componentes $M = \pm 1$, mientras que los tensores de rango L par contienen la diferencia entre las componentes $M = \pm 1$, inmediatamente después del pulso de 45° tenemos la siguiente composición tensorial del estado representado por $\rho(t_1, t_2)$:

$$R\left(0, -\frac{\pi}{4}, 0\right)\left(T_{1+1} + T_{1-1}\right)R^{-1}\left(0, -\frac{\pi}{4}, 0\right) \xrightarrow{P_y(45^\circ)} \left(T_{1-1} + T_{11}\right); \tag{6.8}$$

$$R\left(0, -\frac{\pi}{4}, 0\right)\left(T_{21} - T_{2-1}\right)R^{-1}\left(0, -\frac{\pi}{4}, 0\right) \longrightarrow \frac{1}{2}\left(T_{2-2} + T_{22}\right) - \frac{\sqrt{6}}{2}T_{20}; \tag{6.9}$$

$$\begin{aligned}
R\left(0, -\frac{\pi}{4}, 0\right)\left(T_{31} + T_{3-1}\right)R^{-1}\left(0, -\frac{\pi}{4}, 0\right) &\longrightarrow \frac{\sqrt{15}}{8}\left(T_{3-3} + T_{33}\right) - \frac{\sqrt{10}}{4}\left(T_{3-2} \right. \\
&\left. - T_{32}\right) + \frac{3}{8}\left(T_{3-1} + T_{31}\right);
\end{aligned} \tag{6.10}$$

$$\begin{aligned}
R\left(0, -\frac{\pi}{4}, 0\right)\left(T_{41} - T_{4-1}\right)R^{-1}\left(0, -\frac{\pi}{4}, 0\right) &\longrightarrow \frac{\sqrt{14}}{16}\left(T_{4-4} + T_{44}\right) - \frac{\sqrt{7}}{8}\left(T_{4-3} \right. \\
&\left. - T_{43}\right) - \frac{\sqrt{2}}{8}\left(T_{4-2} + T_{42}\right) + \frac{7}{8}\left(T_{4-1} - T_{41}\right) - \frac{\sqrt{5}}{8}T_{40}.
\end{aligned} \tag{6.11}$$

6.3. Establecimiento del Cuasi-equilibrio del Sistema

Dejando evolucionar al sistema de espines libremente (sólo con el Hamiltoniano dipolar secular H_D^0) luego del pulso de 45° , durante un tiempo t_2 lo suficientemente largo como para que la decoherencia adiabática haya afectado los términos de coherencias no diagonales (en bloque) del estado ρ , el estado remanente, invariante ante H_D^0 , está dado solo por la matriz diagonal en bloques (donde los bloques se deben a los autovalores degenerados) respecto del Hamiltoniano dipolar secular. Esta matriz diagonal en bloques que conmuta con H_D^0 depende del período de preparación t_1 . En la Fig. 6.5 se grafican la $\|\rho(t_1, t_2)\|^2$ (figura (a)), $\|\rho_{nd}(t_1, t_2)\|^2$ (figura (b)) y $\|\rho_{ce}(t_1, t_2)\|^2$ (figura (c)), correspondiendo al estado total

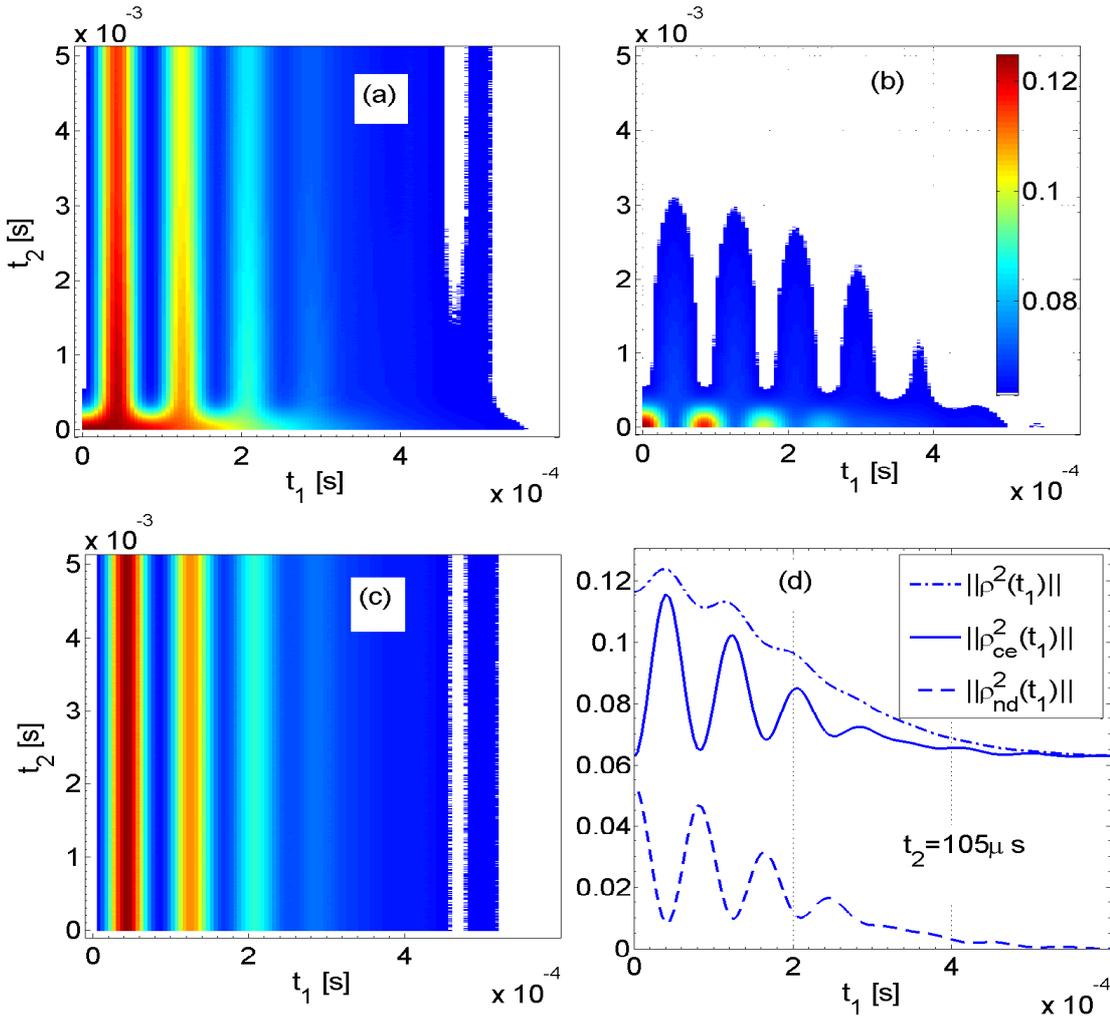


Figura 6.5: Cuadrado de la norma del estado del sistema vs. tiempo de preparación t_1 y de evolución t_2 de la secuencia de JB. En (a) se grafica $\|\rho(t_1, t_2)\|^2$ (estado total del sistema), en (b) la $\|\rho_{nd}(t_1, t_2)\|^2$ (términos no diagonales del estado $\rho(t_1, t_2)$) y en (c) tenemos $\|\rho_{ce}(t_1, t_2)\|^2$ (cuasi-equilibrio). En (d) se muestran los perfiles de las curvas graficadas en (a), (b) y (c) para un tiempo de evolución $t_2 = 105 \mu\text{s}$ donde todavía están presentes los términos no diagonales del estado del sistema de espines.

representado por $\rho(t_1, t_2)$, los elementos no diagonales del estado ($\rho_{nd}(t_1, t_2)$) y el estado de cuasi-equilibrio designado $\rho_{ce}(t_1, t_2)$, respectivamente¹. Las franjas verticales presentes en las figuras 6.5(a) y (c) para tiempos de preparación t_1 fijos denotan los estados de cuasi-equilibrio preparados con la secuencia de JB.

Para la observación del orden debe esperarse un tiempo suficiente para que los elementos no diagonales (respecto de H_D^0) del estado $\rho(t_1, t_2)$ decaigan a cero, de al menos del orden de 3ms en este caso como puede apreciarse de la Fig. 6.5(b). El estado de cuasi-equilibrio del sistema tiene la siguiente descomposición tensorial:

¹La norma de un operador fue definido en la Ec. (3.13)

$$\begin{aligned}
\rho_{ce}(t_1, t_2) = & \frac{1}{4}I + \left[0,00003A - 0,00002B \right] \left(T_{00}(1, 2) + T_{00}(3, 4) \right) + \left[0,00876A - \right. \\
& \left. 0,00769B \right] \left(T_{00}(1, 3) + T_{00}(2, 4) \right) + \left[0,00977A - 0,00859B \right] \left(T_{00}(1, 4) + T_{00}(2, 3) \right) + \\
& \left[0,00102A - 0,00089B \right] T_{00}^{(1)}(1, 2, 3, 4) - \left[0,00003A + 0,00003B \right] T_{00}^{(2)}(1, 2, 3, 4) - \\
& \left[0,01434A - 0,01260B \right] T_{00}^{(3)}(1, 2, 3, 4) - 0,00781 \left[A + C + E + D \right] \left(T_{22}(1, 2) + \right. \\
& \left. T_{22}(3, 4) + T_{2-2}(1, 2) + T_{2-2}(3, 4) \right) + 0,00781 \left[-A - C + E + D \right] \left(T_{22}(1, 3) + \right. \\
& \left. T_{22}(2, 4) + T_{2-2}(1, 3) + T_{2-2}(2, 4) \right) + 0,00781 \left[-A + C - E + D \right] \left(T_{22}(1, 4) + \right. \\
& \left. T_{22}(2, 3) + T_{2-2}(1, 4) + T_{2-2}(2, 3) \right) + \left[0,03768A + 0,01914C + 0,05782B + 0,01914E \right. \\
& \left. + 0,01914D \right] \left(T_{20}(1, 2) + T_{20}(3, 4) \right) + \left[0,03185A + 0,01914C - 0,01673B - 0,01914E \right. \\
& \left. - 0,01914D \right] \left(T_{20}(1, 3) + T_{20}(2, 4) \right) + \left[0,03216A - 0,01914C - 0,01274B + 0,01914E \right. \\
& \left. - 0,01914D \right] \left(T_{20}(1, 4) + T_{20}(2, 3) \right) + \left[-0,00451A + 0,01353C + 0,01353E - \right. \\
& \left. 0,00451D \right] \left(T_{22}^{(1)}(1, 2, 3, 4) + T_{2-2}^{(1)}(1, 2, 3, 4) \right) + \left[0,02176A - 0,03315C + 0,03338B - \right. \\
& \left. 0,03315E + 0,01105D \right] T_{20}^{(1)}(1, 2, 3, 4) + \left[-0,00319A + 0,00957E - 0,01276D \right] \quad (6.12) \\
& \left(T_{22}^{(2)}(1, 2, 3, 4) + T_{2-2}^{(2)}(1, 2, 3, 4) \right) + \left[0,01200A - 0,01961B - 0,02344E + 0,03125D \right] \\
& T_{20}^{(2)}(1, 2, 3, 4) + \left[-0,00295A + 0,00295C + 0,01476E - 0,00295D \right] \left(T_{22}^{(3)}(1, 2, 3, 4) + \right. \\
& \left. T_{2-2}^{(3)}(1, 2, 3, 4) \right) + \left[0,01436A - 0,00723C + 0,02336B - 0,03616E + 0,00723D \right] \\
& T_{20}^{(3)}(1, 2, 3, 4) + \left[0,00362A - 0,01447C + 0,00362E + 0,01447D \right] \left(T_{22}^{(4)}(1, 2, 3, 4) \right. \\
& \left. + T_{2-2}^{(4)}(1, 2, 3, 4) \right) + \left[-0,01332A + 0,03543C + 0,02592B - 0,00886E - 0,03543D \right] \\
& T_{20}^{(4)}(1, 2, 3, 4) - 0,01353 \left[C + D \right] \left(T_{22}^{(5)}(1, 2, 3, 4) + T_{2-2}^{(5)}(1, 2, 3, 4) \right) + \left[-0,00478A + \right. \\
& \left. 0,03315C - 0,06111B + 0,03315D \right] T_{20}^{(5)}(1, 2, 3, 4) + \left[-0,00511C + 0,01023E + \right. \\
& \left. 0,00511D \right] \left(T_{22}^{(6)}(1, 2, 3, 4) + T_{2-2}^{(6)}(1, 2, 3, 4) \right) + \left[0,00201A + 0,01253C + 0,02571B - \right. \\
& \left. 0,02506E - 0,01253D \right] T_{20}^{(6)}(1, 2, 3, 4) + \left[-0,00781A + 0,00686B \right] \left(T_{44}(1, 2, 3, 4) + \right. \\
& \left. T_{4-4}(1, 2, 3, 4) \right) + 0,02362A \left(T_{42}(1, 2, 3, 4) + T_{4-2}(1, 2, 3, 4) \right) + \left[0,02470A - 0,02171B \right] \\
& T_{40}(1, 2, 3, 4),
\end{aligned}$$

donde

$$\begin{aligned}
A &= e^{-0,58523*10^7 t_1^2} \sin(34212t_1); \\
B &= e^{-0,75803*10^7 t_1^2} \sin(38936t_1); \\
C &= e^{-0,63124*10^7 t_1^2} \sin(35531t_1); \\
D &= e^{-0,84815*10^7 t_1^2} \sin(41186t_1); \\
E &= e^{-0,79468*10^7 t_1^2} \sin(39867t_1) .
\end{aligned} \tag{6.13}$$

De esta expresión podemos ver que el cuasi-equilibrio contiene los tensores $T_{2\pm 2}$, T_{20} , $T_{4\pm 4}$, $T_{4\pm 2}$ y T_{40} rotados por el pulso de 45° dados en las Ecs. (6.4)-(6.7). Sin embargo aparecen tensores T_{00} de pares y multi-espín los cuales no provienen del período de preparación t_1 . Además el término que contiene los $T_{2\pm 2}$ de los pares fuertes por ejemplo, pierde una componente en frecuencia como así también la amplitud del coeficiente que multiplica a este término difiere del proyectado del período anterior por el pulso². Esto indica que durante el período de evolución se generan términos que van a parar a la diagonal, es decir al cuasi-equilibrio. Los únicos términos que se transfieren completamente al cuasi-equilibrio del período t_1 son el $T_{4\pm 4}$ y los T_{20} de los pares fuertes. Esto implicaría que en estos sistemas de pocas partículas el estado de cuasi-equilibrio no está completamente formado inmediatamente después del pulso de 45° , como sí ocurre en los sistemas de espines en sólidos comunes [73, 74]. Notemos que en los sólidos, el único estado de cuasi-equilibrio dipolar que puede crearse es proporcional a H_D^0 (es decir, $T_{20}(i, j)$ de los pares). En la Fig. 6.6 se grafican las modulaciones de los coeficientes de algunos tensores que participan del estado de cuasi-equilibrio, obtenidos proyectando el estado total $\rho(t_1, t_2)$ hasta un tiempo de evolución t_2 largo como para que el sistema alcance un estado de equilibrio propio, pero no tanto como para que la relajación sea apreciable³. Puede verse en este grafico las modulaciones para tiempos t_2 cortos (previo al establecimiento del estado de cuasi-equilibrio) de los coeficientes de los tensores, y para tiempos de preparación $t_1 = 0 - 0,9ms$. Puede notarse que algunos tensores como el $T_{20}(i, j)$ de los pares fuertes no son alterados durante el período de evolución, mientras que otros como el T_{00} de los pares débiles como también términos multi-espín como T_{4-2} y T_{22} de los pares fuertes sí son afectados durante este período. Esto podría indicar que inmediatamente después de aplicar el pulso de 45° sólo el estado denominado orden \mathcal{S} , el cual tiene la misma estructura tensorial que el estado correspondiente al orden dipolar representado por H_D^0 en los sólidos, estaría completamente formado, necesitando desde luego un tiempo t_2 suficiente como para eliminar los términos de coherencias no diagonales para su observación. Pero este estado de cuasi-equilibrio ya queda completamente formado luego del pulso como sucede en los sólidos [73, 74]. Sin embargo, los demás estados de cuasi-equilibrio que pueden prepararse en un sistema reducido de espines como tenemos en CLs, no estarían formados completamente después del pulso de 45° , y durante el período de evolución se estarían generando componentes que terminarán

²Como este resultado (no esperado por nosotros) proviene de un cálculo numérico, para probar que el programa de cálculo está funcionando adecuadamente se proyectó el estado total $\rho(t_1, t_2)$ para $t_2 = 0$ en la base esférica dando efectivamente las componentes tensoriales proyectadas por el pulso de 45° dadas en las Ecs. (6.5)-(6.7).

³Recordemos que en esta Tesis no contemplamos la escala temporal tardía donde surte efecto la relajación dada por el contacto térmico con los demás grados de libertad del sistema completo. Es decir, siempre estamos bajo la suposición que el sistema es esencialmente adiabático [23].

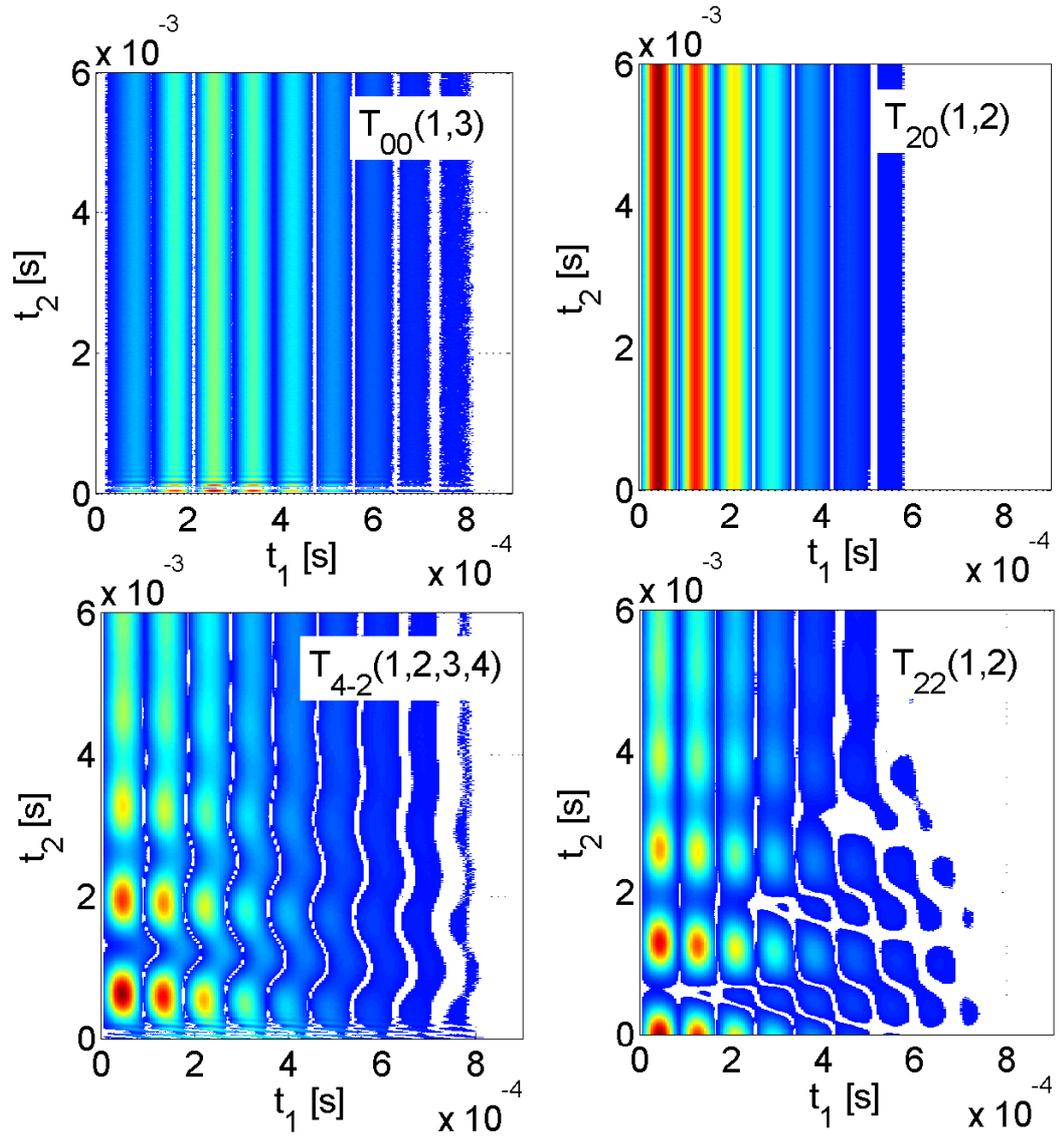


Figura 6.6: Evolución de los coeficientes de algunos de los tensores involucrados en el quasi-equilibrio en función de los tiempos de preparación t_1 y de evolución t_2 .

formando parte del quasi-invariante, como por ejemplo, tensores del tipo T_{00} (estos tensores se generan durante el período t_2). Esta característica puede visualizarse mejor en la Fig. 6.7, donde se representa de manera pictórica la matriz densidad total $\rho(t_1, t_2)$ y del quasi-equilibrio $\rho_{ce}(t_1, t_2)$. En la Fig. 6.7(a) se representa el estado de quasi-equilibrio alcanzado para un tiempo t_2 largo como para que los elementos no diagonales hayan sido eliminados por la decoherencia y para un tiempo de preparación $t_1 = 40\mu s$, correspondiente al estado de orden \mathcal{S} (ver Fig. 6.3(c)). En la Fig. 6.7(b) se representa la matriz densidad total para este tiempo de preparación y para un tiempo de evolución $t_2 = 0$, correspondiente al estado del sistema inmediatamente posterior al pulso de 45° . Aquí puede apreciarse que la diagonal en bloques es la misma que la mostrada en la Fig. 6.7(a). Además se observan los elementos no diagonales existentes antes que la decoherencia empiece a actuar. Se muestra que este

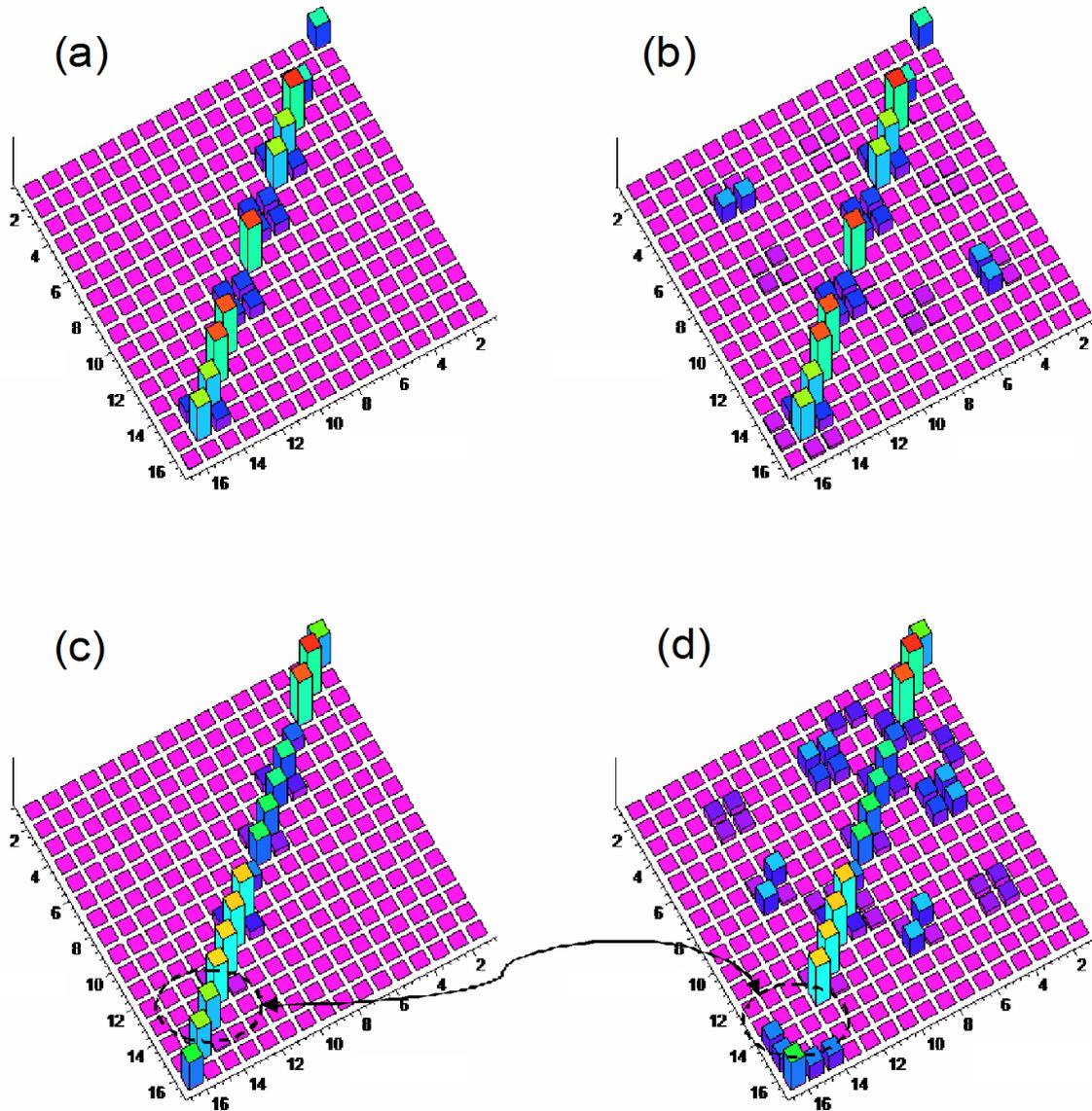


Figura 6.7: Representación pictórica de la matriz densidad total $\rho(t_1, t_2 = 0)$ y de la matriz densidad del cuasi-equilibrio $\rho_{ce}(t_1, t_2)$, para dos valores particulares del tiempo de preparación t_1 : en (a) se representa la matriz densidad del cuasi-equilibrio para $t_1 = 40\mu s$ (estaríamos preparando lo que denominamos orden \mathcal{S}) y en (b) se grafica la matriz densidad total para el mismo tiempo de preparación. En (c) y (d) se representan las matrices densidad del cuasi-equilibrio y total, para un tiempo de preparación $t_1 = 260\mu s$ respectivamente.

orden al igual que el orden dipolar creado en los sólidos está formado ya luego del pulso de 45° . Por otro lado, como puede verse en las Figs. 6.7(c) y 6.7(d) el cuasi-equilibrio preparado a un tiempo posterior $t_1 = 260\mu s$ (orden \mathcal{W} multi-espín) no está completamente formado

inmediatamente después del pulso, aunque no difiere sustancialmente del cuasi-equilibrio final para este tiempo de preparación. En esta Figura se resaltan los elementos de matriz faltantes que serían generados durante la evolución con t_2 , como también puede verse la complejidad mayor de la matriz densidad total respecto de la mostrada en la Fig. 6.7(b).

Si bien en la Ec. (6.12) se da la composición tensorial para todo tiempo de preparación t_1 de los diferentes estados de cuasi-equilibrio que pueden prepararse con el par de pulsos de rf de JB, y para nuestro sistema representativo de 4-espines- $\frac{1}{2}$, no queda claro de aquí cuáles y cuántos estados cuasi-invariantes podemos preparar. Para responder esta cuestión se pensó en la siguiente estrategia: todos los estados de cuasi-equilibrio que pueden prepararse deben ser alguna combinación lineal de los elementos de la diagonal en bloque de la matriz del cuasi-equilibrio $\rho(t_1, t_2)$ (o proyectores sobre los autoestados de H_D^0 como se introdujo en la Sección 3.7). En particular cada elemento de la matriz en bloque (es decir, poner un uno en ese elemento y ceros en el resto de la matriz) es un invariante de H_D^0 , dando un número de cuasi-invariantes mayor a dos como indicaría la teoría, resultando en este caso un total de 26. Sin embargo, que sean más de dos los cuasi-invariantes que presenta el sistema, no implica que todos puedan prepararse de manera pura por un experimento de RMN. En general se esperaría que a un dado tiempo el sistema se encuentre en un estado mezcla de estados de cuasi-equilibrio, posiblemente no muy diferentes entre ellos (con un contenido tensorial similar), dando quizá un único tiempo de relajación promedio (decaimiento monoexponencial).

Representando por ρ_i a la matriz que representa cada elemento de la matriz de cuasi-equilibrio, es decir, poniendo un 1 en ese elemento “ i ” (donde “ i ” será algún elemento (j,k) de la matriz diagonal en bloques) de matriz y 0 en el resto, y definiendo el coeficiente α_i como el elemento de matriz del estado $\rho_{ce}(t_1, t_2)$ en la ubicación i en los bloques, podemos expandir el estado de cuasi-equilibrio para todo tiempo t_1 como

$$\rho_{ce}(t_1, t_2) = \sum_{i=1}^{26} \alpha_i(t_1) \rho_i, \quad (6.14)$$

donde estos elementos ρ_i que expanden el espacio cuasi-invariante tienen la siguiente descomposición tensorial

$$\begin{aligned} \rho_1 = & \frac{1}{4} \mathbb{I} - \frac{87505\sqrt{3}}{351078} \left(T_{00}(1, 2) + T_{00}(3, 4) \right) - \frac{4945\sqrt{3}}{351078} \left(T_{00}(1, 3) + T_{00}(2, 4) \right) + \\ & \frac{9361\sqrt{3}}{702156} \left(T_{00}(1, 4) + T_{00}(2, 3) \right) + \frac{6417\sqrt{3}}{234052} T_{00}^{(1)}(1, 2, 3, 4) + \frac{525559}{702156} T_{00}^{(2)}(1, 2, 3, 4) \quad (6.15) \\ & + \frac{529\sqrt{5}}{702156} T_{00}^{(3)}(1, 2, 3, 4); \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\rho_2 = & \frac{1}{4}I - \frac{\sqrt{3}}{12} \left(T_{00}(1,2) - T_{00}(1,3) + T_{00}(1,4) + T_{00}(2,3) - T_{00}(2,4) + T_{00}(3,4) \right) + \\
& \frac{\sqrt{3}}{6} T_{00}^{(1)}(1,2,3,4) - \frac{1}{4} T_{00}^{(2)}(1,2,3,4) - \frac{\sqrt{6}}{12} \left(T_{20}(1,2) - T_{20}(1,3) + T_{20}(1,4) + T_{20}(2,3) \right. \\
& \left. - T_{20}(2,4) + T_{20}(3,4) \right) + \frac{\sqrt{2}}{4} T_{20}^{(1)}(1,2,3,4) + \frac{1}{4} T_{20}^{(2)}(1,2,3,4) + \frac{5\sqrt{42}}{84} T_{20}^{(3)}(1,2,3,4) \\
& + \frac{\sqrt{7}}{28} T_{20}^{(4)}(1,2,3,4) + \frac{\sqrt{14}}{14} T_{20}^{(6)}(1,2,3,4);
\end{aligned} \tag{6.16}$$

$$\begin{aligned}
\rho_3 = & \frac{1}{4}I + 0,14388 \left(T_{00}(1,2) + T_{00}(3,4) \right) - 0,00013 \left(T_{00}(1,3) + T_{00}(2,4) \right) - \\
& 0,01692 \left(T_{00}(1,4) + T_{00}(2,3) \right) - 0,01679 T_{00}^{(1)}(1,2,3,4) + 0,08387 T_{00}^{(2)}(1,2,3,4) + \\
& 0,31111 T_{00}^{(3)}(1,2,3,4) - 0,40766 \left(T_{20}(1,2) + T_{20}(3,4) \right) + 0,01726 \left(T_{20}(1,3) + \right. \\
& \left. T_{20}(2,4) \right) - 0,00547 \left(T_{20}(1,4) + T_{20}(2,3) \right) - 0,23536 T_{20}^{(1)}(1,2,3,4) + 0,07987 T_{20}^{(2)}(1,2,3,4) \\
& - 0,16267 T_{20}^{(3)}(1,2,3,4) - 0,11160 T_{20}^{(4)}(1,2,3,4) + 0,34831 T_{20}^{(5)}(1,2,3,4) - 0,14653 T_{20}^{(6)}(1,2,3,4) \\
& + 0,46359 T_{40}(1,2,3,4);
\end{aligned} \tag{6.17}$$

$$\begin{aligned}
\rho_4 = & \frac{1}{4}I + 0,14349 \left(T_{00}(1,2) + T_{00}(3,4) \right) - 0,11981 \left(T_{00}(1,3) + T_{00}(2,4) \right) - \\
& 0,15051 \left(T_{00}(1,4) + T_{00}(2,3) \right) - 0,03070 T_{00}^{(1)}(1,2,3,4) + 0,08431 T_{00}^{(2)}(1,2,3,4) + \\
& 0,50709 T_{00}^{(3)}(1,2,3,4) + 0,20353 \left(T_{20}(1,2) + T_{20}(3,4) \right) - 0,22139 \left(T_{20}(1,3) + T_{20}(2,4) \right) \\
& - 0,19866 \left(T_{20}(1,4) + T_{20}(2,3) \right) + 0,11751 T_{20}^{(1)}(1,2,3,4) - 0,16320 T_{20}^{(2)}(1,2,3,4) + \\
& 0,08552 T_{20}^{(3)}(1,2,3,4) + 0,20609 T_{20}^{(4)}(1,2,3,4) - 0,34831 T_{20}^{(5)}(1,2,3,4) + 0,14653 T_{20}^{(6)}(1,2,3,4) \\
& + 0,25355 T_{40}(1,2,3,4);
\end{aligned} \tag{6.18}$$

$$\begin{aligned}
\rho_{5,8} = & \frac{1}{4}I - \frac{\sqrt{3}}{12} \left(T_{00}(1,2) - T_{00}(1,3) + T_{00}(1,4) + T_{00}(2,3) - T_{00}(2,4) + T_{00}(3,4) \right) + \\
& \frac{\sqrt{3}}{6} T_{00}^{(1)}(1,2,3,4) - \frac{1}{4} T_{00}^{(2)}(1,2,3,4) \mp \frac{1}{8} \left(T_{10}(1) + T_{10}(2) + T_{10}(3) + T_{10}(4) \right) \mp \frac{\sqrt{3}}{8} \left(T_{10}^{(1)}(1,2,3) \right. \\
& \left. + T_{10}^{(1)}(1,2,4) + T_{10}^{(1)}(2,3,4) \right) \pm \frac{\sqrt{3}}{24} T_{10}^{(1)}(1,3,4) \pm \frac{1}{4} \left(T_{10}^{(2)}(1,2,3) - T_{10}^{(2)}(1,2,4) + T_{10}^{(2)}(2,3,4) \right) \\
& \mp \frac{\sqrt{15}}{12} T_{10}^{(3)}(1,3,4) + \frac{\sqrt{6}}{24} \left(T_{20}(1,2) - T_{20}(1,3) + T_{20}(1,4) + T_{20}(2,3) - T_{20}(2,4) + T_{20}(3,4) \right) \\
& - \frac{\sqrt{2}}{8} T_{20}^{(1)}(1,2,3,4) - \frac{1}{8} T_{20}^{(2)}(1,2,3,4) - \frac{5\sqrt{42}}{168} T_{20}^{(3)}(1,2,3,4) - \frac{\sqrt{7}}{56} T_{20}^{(4)}(1,2,3,4) - \\
& \frac{\sqrt{14}}{28} T_{20}^{(6)}(1,2,3,4);
\end{aligned} \tag{6.19}$$

$$\begin{aligned} \rho_{6,7} = & \frac{1}{4} \left(T_{2\mp 2}(1, 2) - T_{2\mp 2}(1, 3) + T_{2\mp 2}(1, 4) + T_{2\mp 2}(2, 3) - T_{2\mp 2}(2, 4) + T_{2\mp 2}(3, 4) \right) - \\ & \frac{\sqrt{3}}{4} T_{2\mp 2}^{(1)}(1, 2, 3, 4) - \frac{\sqrt{6}}{8} T_{2\mp 2}^{(2)}(1, 2, 3, 4) - \frac{5\sqrt{7}}{28} T_{2\mp 2}^{(3)}(1, 2, 3, 4) - \frac{\sqrt{42}}{56} T_{2\mp 2}^{(4)}(1, 2, 3, 4) - \\ & \frac{\sqrt{21}}{14} T_{2\mp 2}^{(6)}(1, 2, 3, 4); \end{aligned} \quad (6.20)$$

$$\begin{aligned} \rho_{9,12} = & \frac{1}{4} \mathbb{I} + \frac{\sqrt{3}}{12} \left(T_{00}(1, 2) + T_{00}(1, 3) + T_{00}(1, 4) + T_{00}(2, 3) + T_{00}(2, 4) + T_{00}(3, 4) \right) + \\ & \frac{1}{12} T_{00}^{(2)}(1, 2, 3, 4) + \frac{\sqrt{5}}{30} T_{00}^{(3)}(1, 2, 3, 4) \mp \frac{1}{8} \left(T_{10}(1) + T_{10}(2) + T_{10}(3) + T_{10}(4) \right) \pm \frac{\sqrt{3}}{24} \\ & \left(T_{10}^{(1)}(1, 2, 3) + T_{10}^{(1)}(1, 2, 4) + T_{10}^{(1)}(1, 3, 4) + T_{10}^{(1)}(2, 3, 4) \right) \pm \frac{\sqrt{15}}{60} \left(T_{10}^{(3)}(1, 2, 3) + \right. \\ & \left. T_{10}^{(2)}(1, 2, 4) + T_{10}^{(2)}(1, 3, 4) + T_{10}^{(2)}(2, 3, 4) \right) - \frac{\sqrt{6}}{24} \left(T_{20}(1, 2) + T_{20}(1, 3) + T_{20}(1, 4) + \right. \\ & \left. T_{20}(2, 3) + T_{20}(2, 4) + T_{20}(3, 4) \right) - \frac{\sqrt{2}}{24} T_{20}^{(1)}(1, 2, 3, 4) - \frac{1}{24} T_{20}^{(2)}(1, 2, 3, 4) - \\ & \frac{\sqrt{42}}{168} T_{20}^{(3)}(1, 2, 3, 4) + \frac{\sqrt{7}}{56} T_{20}^{(4)}(1, 2, 3, 4) \pm \frac{\sqrt{10}}{10} \left(T_{30}(1, 2, 3) + T_{30}(1, 2, 4) + T_{30}(1, 3, 4) + \right. \\ & \left. T_{30}(2, 3, 4) \right) - \frac{2\sqrt{70}}{35} T_{40}(1, 2, 3, 4); \end{aligned} \quad (6.21)$$

$$\begin{aligned} \rho_{10,11} = & \frac{1}{4} \left(T_{2\mp 2}(1, 2) + T_{2\mp 2}(1, 3) + T_{2\mp 2}(1, 4) + T_{2\mp 2}(2, 3) + T_{2\mp 2}(2, 4) + T_{2\mp 2}(3, 4) \right) + \\ & \frac{\sqrt{3}}{12} T_{2\mp 2}^{(1)}(1, 2, 3, 4) + \frac{\sqrt{6}}{24} T_{2\mp 2}^{(2)}(1, 2, 3, 4) + \frac{\sqrt{7}}{28} T_{2\mp 2}^{(3)}(1, 2, 3, 4) - \frac{\sqrt{42}}{56} T_{2\mp 2}^{(4)}(1, 2, 3, 4) - \\ & \frac{2\sqrt{7}}{7} T_{4\mp 2}(1, 2, 3, 4); \end{aligned} \quad (6.22)$$

$$\begin{aligned} \rho_{13} = & \frac{1}{4} \mathbb{I} + \frac{\sqrt{3}}{12} \left(T_{00}(1, 2) - T_{00}(1, 3) - T_{00}(1, 4) - T_{00}(2, 3) - T_{00}(2, 4) + T_{00}(3, 4) \right) + \\ & \frac{1}{12} T_{00}^{(2)}(1, 2, 3, 4) - \frac{\sqrt{5}}{6} T_{00}^{(3)}(1, 2, 3, 4) + \frac{\sqrt{6}}{12} \left(T_{20}(1, 2) - T_{20}(1, 3) - T_{20}(1, 4) - T_{20}(2, 3) \right. \\ & \left. - T_{20}(2, 4) + T_{20}(3, 4) \right) + \frac{\sqrt{2}}{12} T_{20}^{(1)}(1, 2, 3, 4) + \frac{1}{3} T_{20}^{(2)}(1, 2, 3, 4) + \frac{\sqrt{42}}{84} T_{20}^{(3)}(1, 2, 3, 4) \\ & - \frac{\sqrt{7}}{7} T_{20}^{(4)}(1, 2, 3, 4) + \frac{\sqrt{2}}{4} T_{20}^{(5)}(1, 2, 3, 4) - \frac{\sqrt{14}}{28} T_{20}^{(6)}(1, 2, 3, 4); \end{aligned} \quad (6.23)$$

$$\begin{aligned}
\rho_{14,17} = & \frac{1}{4}I + \frac{\sqrt{3}}{12} \left(T_{00}(1,2) - T_{00}(1,3) - T_{00}(1,4) - T_{00}(2,3) - T_{00}(2,4) + T_{00}(3,4) \right) + \\
& \frac{1}{12}T_{00}^{(2)}(1,2,3,4) - \frac{\sqrt{5}}{6}T_{00}^{(3)}(1,2,3,4) \pm \frac{1}{8} \left(T_{10}(1) + T_{10}(2) + T_{10}(3) + T_{10}(4) \right) \\
& \mp \frac{\sqrt{3}}{24} \left(T_{10}^{(1)}(1,2,3) + T_{10}^{(1)}(1,2,4) \right) \pm \frac{\sqrt{3}}{8} \left(T_{10}^{(1)}(1,3,4) + T_{10}^{(1)}(2,3,4) \right) \pm \frac{1}{4} \left(T_{10}^{(2)}(1,3,4) \right. \\
& \left. + T_{10}^{(2)}(2,3,4) \right) \pm \frac{\sqrt{15}}{12} \left(T_{10}^{(3)}(1,2,3) + T_{10}^{(3)}(1,2,4) \right) - \frac{\sqrt{6}}{24} \left(T_{20}(1,2) - T_{20}(1,3) - T_{20}(1,4) \right. \\
& \left. - T_{20}(2,3) - T_{20}(2,4) + T_{20}(3,4) \right) - \frac{\sqrt{2}}{24}T_{20}^{(1)}(1,2,3,4) - \frac{1}{6}T_{20}^{(2)}(1,2,3,4) - \\
& \frac{\sqrt{42}}{168}T_{20}^{(3)}(1,2,3,4) + \frac{\sqrt{7}}{14}T_{20}^{(4)}(1,2,3,4) - \frac{\sqrt{2}}{8}T_{20}^{(5)}(1,2,3,4) + \frac{\sqrt{42}}{56}T_{20}^{(6)}(1,2,3,4); \tag{6.24}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\rho_{15,16} = & \frac{1}{4} \left(T_{2\pm 2}(1,2) - T_{2\pm 2}(1,3) - T_{2\pm 2}(1,4) - T_{2\pm 2}(2,3) - T_{2\pm 2}(2,4) + T_{2\pm 2}(3,4) \right) + \\
& \frac{\sqrt{3}}{12}T_{2\pm 2}^{(1)}(1,2,3,4) + \frac{\sqrt{6}}{6}T_{2\pm 2}^{(2)}(1,2,3,4) + \frac{\sqrt{7}}{28}T_{2\pm 2}^{(3)}(1,2,3,4) - \frac{\sqrt{42}}{14}T_{2\pm 2}^{(4)}(1,2,3,4) + \\
& \frac{\sqrt{3}}{4}T_{2\pm 2}^{(5)}(1,2,3,4) - \frac{\sqrt{21}}{28}T_{2\pm 2}^{(6)}(1,2,3,4); \tag{6.25}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\rho_{18,21} = & \frac{1}{4}I + \frac{\sqrt{3}}{12} \left(T_{00}(1,2) + T_{00}(1,3) + T_{00}(1,4) + T_{00}(2,3) + T_{00}(2,4) + T_{00}(3,4) \right) + \\
& \frac{1}{12}T_{00}^{(2)}(1,2,3,4) + \frac{\sqrt{5}}{30}T_{00}^{(3)}(1,2,3,4) \mp \frac{1}{4} \left(T_{10}(1) + T_{10}(2) + T_{10}(3) + T_{10}(4) \right) \pm \\
& \frac{\sqrt{3}}{12} \left(T_{10}^{(1)}(1,2,3) + T_{10}^{(1)}(1,2,4) + T_{10}^{(1)}(1,3,4) + T_{10}^{(1)}(2,3,4) \right) \pm \frac{\sqrt{15}}{30} \left(T_{10}^{(3)}(1,2,3) + T_{10}^{(3)}(1,2,4) \right. \\
& \left. + T_{10}^{(3)}(1,3,4) + T_{10}^{(3)}(2,3,4) \right) + \frac{\sqrt{6}}{12} \left(T_{20}(1,2) + T_{20}(1,3) + T_{20}(1,4) + T_{20}(2,3) + T_{20}(2,4) \right. \\
& \left. + T_{20}(3,4) \right) + \frac{\sqrt{2}}{12}T_{20}^{(1)}(1,2,3,4) + \frac{1}{12}T_{20}^{(2)}(1,2,3,4) + \frac{\sqrt{42}}{84}T_{20}^{(3)}(1,2,3,4) - \frac{\sqrt{7}}{28}T_{20}^{(4)}(1,2,3,4) \\
& \mp \frac{\sqrt{10}}{20} \left(T_{30}(1,2,3) + T_{30}(1,2,4) + T_{30}(1,3,4) + T_{30}(2,3,4) \right) + \frac{\sqrt{70}}{70}T_{40}(1,2,3,4); \tag{6.26}
\end{aligned}$$

$$\rho_{19,20} = T_{4\mp 4}(1,2,3,4); \tag{6.27}$$

$$\begin{aligned}
\rho_{22,25} = & \frac{1}{4}I - \frac{\sqrt{3}}{12} \left(T_{00}(1,2) + T_{00}(1,3) - T_{00}(1,4) - T_{00}(2,3) + T_{00}(2,4) + T_{00}(3,4) \right) \\
& - \frac{\sqrt{3}}{6} T_{00}^{(1)}(1,2,3,4) - \frac{1}{4} T_{00}^{(2)}(1,2,3,4) \pm \frac{1}{8} \left(T_{10}(1) + T_{10}(2) + T_{10}(3) + T_{10}(4) \right) \pm \\
& \frac{\sqrt{3}}{8} \left(T_{10}^{(1)}(1,2,3) + T_{10}^{(1)}(1,2,4) + T_{10}^{(1)}(1,3,4) \right) \mp \frac{\sqrt{3}}{24} T_{10}^{(1)}(2,3,4) \pm \frac{1}{4} \left(T_{10}^{(2)}(1,2,3) \right. \\
& \left. - T_{10}^{(2)}(1,2,4) - T_{10}^{(2)}(1,3,4) \right) \pm \frac{\sqrt{15}}{12} T_{10}^{(3)}(2,3,4) + \frac{\sqrt{6}}{24} \left(T_{20}(1,2) + T_{20}(1,3) - T_{20}(1,4) \right. \\
& \left. - T_{20}(2,3) + T_{20}(2,4) + T_{20}(3,4) \right) - \frac{\sqrt{2}}{8} T_{20}^{(1)}(1,2,3,4) - \frac{\sqrt{42}}{168} T_{20}^{(3)}(1,2,3,4) + \\
& \frac{\sqrt{7}}{14} T_{20}^{(4)}(1,2,3,4) + \frac{\sqrt{2}}{8} T_{20}^{(5)}(1,2,3,4) + \frac{\sqrt{42}}{56} T_{20}^{(6)}(1,2,3,4); \tag{6.28}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\rho_{23,24} = & \frac{1}{4} \left(T_{2\pm 2}(1,2) + T_{2\pm 2}(1,3) - T_{2\pm 2}(1,4) - T_{2\pm 2}(2,3) + T_{2\pm 2}(2,4) + T_{2\pm 2}(3,4) \right) \\
& - \frac{\sqrt{3}}{4} T_{2\pm 2}^{(1)}(1,2,3,4) - \frac{\sqrt{7}}{28} T_{2\pm 2}^{(3)}(1,2,3,4) + \frac{\sqrt{42}}{14} T_{2\pm 2}^{(4)}(1,2,3,4) + \frac{\sqrt{3}}{4} T_{2\pm 2}^{(5)}(1,2,3,4) \tag{6.29} \\
& + \frac{\sqrt{21}}{28} T_{2\pm 2}^{(6)}(1,2,3,4);
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\rho_{26} = & \frac{1}{4}I - \frac{\sqrt{3}}{12} \left(T_{00}(1,2) + T_{00}(1,3) - T_{00}(1,4) - T_{00}(2,3) + T_{00}(2,4) + T_{00}(3,4) \right) \\
& - \frac{\sqrt{3}}{6} T_{00}^{(1)}(1,2,3,4) - \frac{1}{4} T_{00}^{(2)}(1,2,3,4) - \frac{\sqrt{6}}{12} \left(T_{20}(1,2) + T_{20}(1,3) - T_{20}(1,4) - T_{20}(2,3) \right. \\
& \left. + T_{20}(2,4) + T_{20}(3,4) \right) + \frac{\sqrt{2}}{4} T_{20}^{(1)}(1,2,3,4) + \frac{\sqrt{42}}{84} T_{20}^{(3)}(1,2,3,4) - \frac{\sqrt{7}}{7} T_{20}^{(4)}(1,2,3,4) \\
& - \frac{\sqrt{2}}{4} T_{20}^{(5)}(1,2,3,4) - \frac{\sqrt{42}}{28} T_{20}^{(6)}(1,2,3,4). \tag{6.30}
\end{aligned}$$

Los coeficientes $\alpha_i(t_1)$ del desarrollo del cuasi-equilibrio en los invariantes ρ_i quedan definido como

$$\begin{aligned}
\alpha_1(t_1) &= \frac{1}{16}; \\
\alpha_2(t_1) &= \frac{1}{16} \left(1 - E\right); \\
\alpha_3(t_1) &= 0,0625 - 0,03030A - 0,09458B; \\
\alpha_4(t_1) &= 0,0625 + 0,08085B - 0,01657A; \\
\alpha_5(t_1) = \alpha_8(t_1) &= \frac{1}{16} \left(1 + \frac{1}{2}E\right); \\
\alpha_6(t_1) = \alpha_7(t_1) &= -\frac{1}{32}E; \\
\alpha_9(t_1) = \alpha_{12}(t_1) &= \frac{1}{16} \left(1 - \frac{1}{2}A\right); \\
\alpha_{10}(t_1) = \alpha_{11}(t_1) &= -\frac{1}{32}A; \\
\alpha_{13}(t_1) &= \frac{1}{16} \left(1 + D\right); \\
\alpha_{14}(t_1) = \alpha_{17}(t_1) &= \frac{1}{16} \left(1 - \frac{1}{2}D\right); \\
\alpha_{15}(t_1) = \alpha_{16}(t_1) &= -\frac{1}{32}D; \\
\alpha_{18}(t_1) &= 0,0625 + 0,00686B + 0,05469A; \\
\alpha_{19}(t_1) = \alpha_{20}(t_1) &= 0,00686B - 0,00781A; \\
\alpha_{21}(t_1) &= 0,0625 + 0,00686B + 0,05469A; \\
\alpha_{22}(t_1) = \alpha_{25}(t_1) &= \frac{1}{16} \left(1 + \frac{1}{2}C\right); \\
\alpha_{23}(t_1) = \alpha_{24}(t_1) &= -\frac{1}{32}C; \\
\alpha_{26}(t_1) &= \frac{1}{16} \left(1 - C\right),
\end{aligned} \tag{6.31}$$

donde A, \dots, E han sido definidos en la Ec. (6.13).

Los 26 bloques unitarios y ortonormales ρ_i expanden el espacio invariante de H_D^0 . En general tienen un contenido tensorial similar, siendo los más diferentes los bloques ρ_{19} y ρ_{20} conteniendo el término multi-espín de componente de coherencia cuántica máxima $T_{4\pm 4}(1, 2, 3, 4)$. Los demás bloques no difiere sustancialmente entre sí conteniendo tensores: T_{00} , T_{20} , $T_{2\pm 2}$ de pares y multi-espín y tensores T_{40} y $T_{4\pm 2}$. Los bloques ρ_5 y ρ_8 tienen componentes tensoriales de rango impar T_{10} y T_{30} . Estos bloques ortonormales conmutan con H_D^0 pero en general no lo hacen entre ellos. El estado $\rho_{ce}(t_1, t_2)$ no conmuta exactamente con H_Z , sin embargo la $\| [H_Z, \rho_{ce}(t_1, t_2)] \|$ es en el peor de los casos del orden de 4 veces menor que $\| \rho_{ce}(t_1, t_2) \|$ y unas 500 veces menor respecto de $\| H_Z \|$. Es decir, se puede considerar que “cuasi-conmuta” también con H_Z . En principio no es necesario que conmute con H_Z dado que la dinámica está regida por H_D^0 .

Notemos además que dado que estos bloques unitarios expanden el espacio invariante de H_D^0 , este operador puede describirse como combinación lineal de los bloques ρ_i , siendo nula la proyección en los bloques: ρ_1 , ρ_6 , ρ_7 , ρ_{10} , ρ_{11} , ρ_{15} , ρ_{16} , ρ_{19} , ρ_{20} , ρ_{23} y ρ_{24} . Como no

todos los coeficientes α_i son distintos, podemos agrupar estos bloques unidad según estos coeficientes. El estado de cuasi-equilibrio ρ_{ce} queda entonces

$$\rho_{ce}(t_1, t_2) = \frac{1}{16} \mathbb{I} + \sum_{i=1}^8 \beta_i(t_1) H_i, \quad (6.32)$$

donde los invariantes H_i son combinaciones lineales de los bloques unidad ρ_i

$$H_1 = -\rho_2 + \frac{1}{2}\rho_5 - \frac{1}{2}\rho_6 - \frac{1}{2}\rho_7 + \frac{1}{2}\rho_8; \quad (6.33)$$

$$H_2 = \rho_9 + \rho_{10} + \rho_{11} + \rho_{12}; \quad (6.34)$$

$$H_3 = \rho_{13} - \frac{1}{2}\rho_{14} - \frac{1}{2}\rho_{15} - \frac{1}{2}\rho_{16} - \frac{1}{2}\rho_{17}; \quad (6.35)$$

$$H_4 = \rho_{18} + \rho_{21}; \quad (6.36)$$

$$H_5 = \rho_{19} + \rho_{20}; \quad (6.37)$$

$$H_6 = \frac{1}{2}\rho_{22} - \frac{1}{2}\rho_{23} - \frac{1}{2}\rho_{24} + \frac{1}{2}\rho_{25} - \rho_{26}; \quad (6.38)$$

$$H_7 = \rho_3; \quad (6.39)$$

$$H_8 = \rho_4, \quad (6.40)$$

y los coeficientes β_i se han definido como

$$\beta_1(t_1) = \frac{E}{16}; \quad (6.41)$$

$$\beta_2(t_1) = -\frac{A}{32}; \quad (6.42)$$

$$\beta_3(t_1) = \frac{D}{16}; \quad (6.43)$$

$$\beta_4(t_1) = (\alpha_{18}(t_1) - \frac{1}{16}); \quad (6.44)$$

$$\beta_5(t_1) = \alpha_{19}(t_1); \quad (6.45)$$

$$\beta_6(t_1) = \frac{C}{16}; \quad (6.46)$$

$$\beta_7(t_1) = (\alpha_3(t_1) - \frac{1}{16}); \quad (6.47)$$

$$\beta_8(t_1) = (\alpha_4(t_1) - \frac{1}{16}). \quad (6.48)$$

$$(6.49)$$

Los 26 invariantes se reducen a sólo 8 operadores que también son invariantes ante H_D^0 y ortogonales entre sí, dado que están formados por los bloques ρ_i . Cada bloque ρ_i pertenece a

un sólo invariante. Otra característica que presentan es que conmutan entre ellos y sólo H_4 , H_7 y H_8 conmutan con H_Z . Notemos que los tensores de rango L impar han sido cancelados en los invariantes H_i debido a la combinación lineal particular de los bloques ρ_i . Es decir, los 8 cuasi-invariantes ortogonales contienen tensores de rango L par solamente. H_D^0 tiene proyección en todos los cuasi-invariantes H_i a excepción de H_5 . Este conjunto no expande completamente el Hamiltoniano dipolar secular.

Como vimos en los Capítulos 4 y 5, es posible preparar al sistema de espines en dos

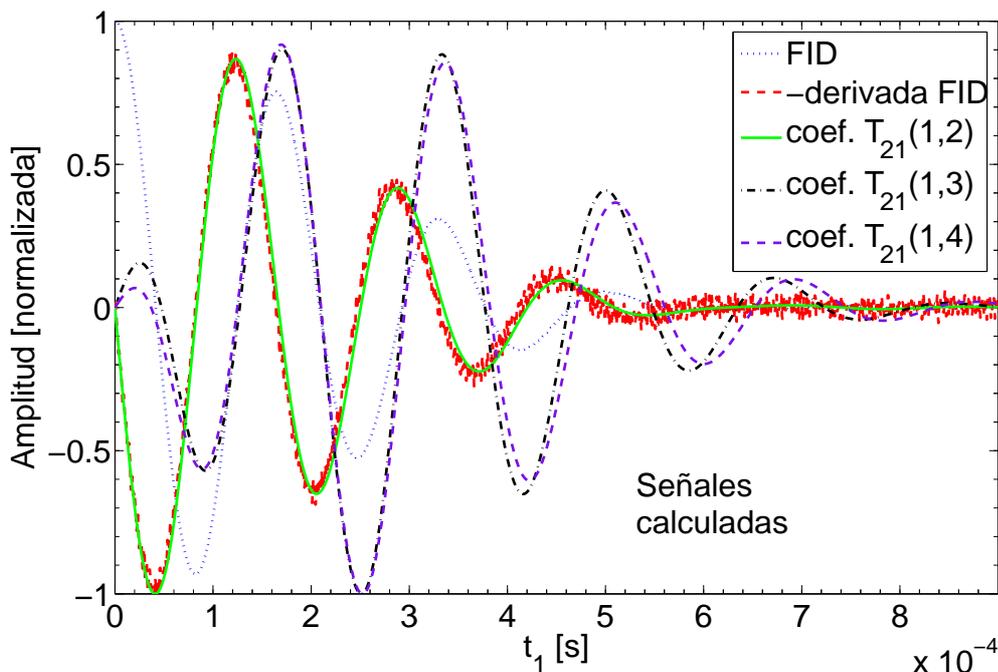


Figura 6.8: Gráficos de la FID (coeficiente de $(T_{11} + T_{1-1})$ de $\rho(t_1)$), derivada de la FID, señal de los pares fuertes (1,2) y de los pares más débiles (1,3) y (1,4) calculados usando el modelo de 4-espines- $\frac{1}{2}$. La derivada de la FID coincide con la señal de los pares fuertes.

estados de cuasi-equilibrio sustancialmente diferentes, para la escala temporal t_1 (período de preparación) temprana. A estos estados de cuasi-equilibrio los hemos denominado H_S (por *strong*) y H_W (por *weak*). Los experimentos muestran que H_S tiene una estructura tensorial consistente con el Hamiltoniano dipolar, conteniendo sólo los pares cuyos acoplos dipolares son los más fuertes. El ajuste con las señales dipolares en el Capítulo 5 se logró eligiendo adecuadamente el conjunto de los pares fuertes que forman H_S . Una vez elegido H_S , el orden más débil queda conformado por el resto de los pares. Este Hamiltoniano debe truncarse respecto de H_S . En el truncamiento se estaría generando la complejidad multi-espín que presenta este orden en los experimentos.

Para nuestro modelo entonces, los pares que deberían conformar el cuasi-invariante H_S serían los pares fuertes (1,2) y (3,4), dado que las señales de estos pares coinciden con la derivada de la FID como se muestra en la Fig. 6.8. En esta figura hemos graficado los coeficientes de los términos $T_{21}(i, j)$ de la Ec. (6.3) debido a la simetría entre los tiempos de observación t_3 y de preparación t_1 (ver Sección 3.7.3). Notemos también de la Fig. 6.8 que los pares más débiles (1,3) (y por tanto (2,4)) y (1,4) (y (2,3)) no contribuyen significativamente a la derivada de la FID y dan una señal completamente diferente. Estos pares darían una señal característica de un orden \mathcal{W} ya que tiene su máximo cuando la señal del orden \mathcal{S}

se hace cero. Estos pares débiles se diferencian a un tiempo t_1 mayor, del orden de $400\mu\text{s}$ como puede verse en la Fig. 6.8. Esto indica que considerar al sistema formado sólo por dos estados posible de cuasi-equilibrio diferentes para tiempos cortos es adecuada, y que la aproximación perturbativa que considera al orden más fuerte \mathcal{S} formado de los pares fuertes, mientras que el orden débil formado de los pares más débiles (haciendo un truncamiento de estos términos respecto de H_S) es una buena aproximación para esta escala temporal temprana. El hecho que la derivada de la FID coincida con la señal proveniente de los pares fuertes puede verse de la siguiente manera: la FID $S(t) = \text{Tr}\{U(t)I_yU^\dagger(t)I_y\}$, siendo $U(t) = \exp(-iH_D^0t)$, luego

$$\begin{aligned}\frac{\partial S(t)}{\partial t} &= \text{Tr}\left\{\frac{\partial}{\partial t}\left(U(t)I_yU^\dagger(t)I_y\right)\right\} \\ &= -i\text{Tr}\left\{U(t)\left[H_D^0, I_y\right]U^\dagger(t)I_y\right\} \\ &= 3\sum_{i<j}D_{ij}\text{Tr}\left\{\left(T_{21}(i,j) - T_{2-1}(i,j)\right)U^\dagger(t)I_yU(t)\right\}.\end{aligned}\quad (6.50)$$

De aquí puede verse que la mayor contribución a esta señal va a estar dada por los pares fuertes y en mucho menor medida por los pares débiles, dado que los acoples dipolares D_{ij} de los pares débiles es un orden de magnitud menor respecto de los pares fuertes (ver Tabla 6.1). Luego

$$H_S = \sqrt{6}\left[D_{12}T_{20}(1,2) + D_{34}T_{20}(3,4)\right].\quad (6.51)$$

Notemos que este cuasi-invariante no coincide con ninguno de los cuasi-invariantes H_i definidos en las Ecs. 6.33-6.40. Sin embargo, esto no debería ser un problema dado que los cuasi-invariantes H_i fueron deducidos desde primeros principios y de manera exacta, mientras que para la definición del cuasi-invariante H_S hemos usado una hipótesis perturbativa. Además H_S no conmuta con H_D^0 (aunque sí conmuta con H_Z u orden Zeeman), por tanto no vive en el subespacio invariante de H_D^0 estrictamente hablando. H_S tiene proyección en todos los cuasi-invariantes H_i a excepción de H_5 , dando máxima las proyecciones sobre H_4 y H_7 . H_S conmuta con todos los operadores H_i menos con H_7 y H_8 .

El resto de los acoples van a parar al Hamiltoniano que denominamos en el Capítulo 4 como H_{resto}

$$H_{resto} = \sqrt{6}\left[D_{13}T_{20}(1,3) + D_{24}T_{20}(2,4) + D_{14}T_{20}(1,4) + D_{23}T_{20}(2,3)\right].\quad (6.52)$$

Recordemos que H_{resto} es suma del término diagonal (respecto del Hamiltoniano H_S) que representa al orden débil H_W y de los elementos no diagonales H_{nd} . Por tanto, para encontrar la representación matricial de H_W es necesario hallar la base de autovectores que

diagonaliza H_S y describir las matrices que representan estos invariantes H_S y H_W en esa base. Luego retenemos sólo los elementos diagonales en bloques (debido a autovalores degenerados) de H_W respecto de H_S . Una vez determinada la matriz del cuasi-invariante H_W volvemos a la base que diagonaliza al Hamiltoniano dipolar H_D^0 , base en la cual se hicieron los cálculos numéricos. En este modelo, H_S conmuta con H_W y H_W conmuta con H_Z , y además son ortogonales entre sí, pero ninguno de los dos conmuta con H_D^0 . La proyección en la base de tensores esféricos del cuasi-invariante H_S da efectivamente los términos de pares fuertes como fue definido inicialmente en la Ec. (6.51). Por otro lado, el cuasi-invariante H_W presenta la siguiente descomposición tensorial

$$\begin{aligned}
H_W = & 671 \left(T_{00}(1, 3) + T_{00}(1, 4) + T_{00}(2, 3) + T_{00}(2, 4) \right) - 1040 T_{00}^{(3)}(1, 2, 3, 4) + \\
& 3258 \left(T_{20}(1, 3) + T_{20}(2, 4) \right) + 1488 \left(T_{20}(1, 4) + T_{20}(2, 3) \right) + 252 T_{20}^{(2)}(1, 2, 3, 4) \quad (6.53) \\
& + 669 T_{20}^{(3)}(1, 2, 3, 4) + 1354 T_{20}^{(4)}(1, 2, 3, 4) + 355 T_{20}^{(5)}(1, 2, 3, 4) + 1024 T_{20}^{(6)}(1, 2, 3, 4) \\
& + 1111 T_{40}(1, 2, 3, 4).
\end{aligned}$$

Este cuasi-invariante no tiene proyección sobre el cuasi-invariante H_5 , y tiene su máxima proyección sobre H_4 . Notemos además que este orden contiene términos de coherencia cuántica 0, 2 y 4, como fue observado en los experimentos mostrados en el Capítulo 4 al codificar en la base x . Además guarda conexión con el Hamiltoniano *inter* propuesto por Keller [20] reproducido en la Ec. (4.8). Los dos primeros términos del Hamiltoniano H_D^{inter} propuesto por Keller son suma de un tensor T_{20} y de un T_{00} de pares, mientras que el tercer término de la Ec. (4.8) es una parte de un tensor T_{40} .

Las temperaturas inversas $\beta_S(t_1)$ y $\beta_W(t_1)$ se obtienen proyectando los Hamiltonianos H_S y H_W sobre la matriz densidad del cuasi-equilibrio total $\rho_{ce}(t_1)$ respectivamente, de manera similar a como se obtuvieron las temperaturas de espín β_Z y β_D en la Sección 3.7.2. Luego

$$\beta_S(t_1) = 0,02706 \left(C + D + E \right) + 0,08176B + 0,05329A; \quad (6.54)$$

$$\beta_W(t_1) = 0,02348 \left(C - E \right) - 0,03778D - 0,02697B + 0,06333A, \quad (6.55)$$

siendo los coeficientes A, \dots, E aquellos definidos en la Ec. (6.13). Puede observarse que $\beta_S(t_1)$ es suma de los coeficientes de los tensores $T_{21}(i, j)$ de los pares fuertes de $\rho(t_1)$ (ver Ec. (6.3)), multiplicados por un factor que introduce la rotación dada por el pulso de 45° . Luego, podemos escribir el operador densidad de cuasi-equilibrio expandido en los órdenes \mathcal{S} y \mathcal{W} (aproximación perturbativa de $\rho_{ce}(t_1)$) como

$$\rho_{ce}^{SW}(t_1) = \frac{1}{16} \mathbb{I} + \beta_S(t_1) H_S + \beta_W(t_1) H_W. \quad (6.56)$$

6.4. Observación de los Estados de Cuasi-equilibrio

Una vez establecido el estado de cuasi-equilibrio, al cabo de un tiempo t_2 suficientemente largo como para que los elementos no diagonales de $\rho(t_1, t_2)$ hayan sido eliminados por efecto de la decoherencia cuántica adiabática, se aplica el último pulso de la secuencia de JB de 45° llamado pulso de lectura. Este pulso rota el estado de cuasi-equilibrio creado para un tiempo de preparación t_1 a un nuevo estado conteniendo tensores de componentes $M = \pm 1$, los cuales crean durante la evolución libre del sistema, es decir, evolución sólo con el Hamiltoniano dipolar secular H_D^0 , las componentes esféricas del momento angular I_\pm permitiendo de esta manera la detección de señales provenientes del orden. En la Fig. 6.9 se muestran las señales experimentales medidas en el CL PAA_{d6} y las calculadas con el sistema modelo usando el estado de cuasi-equilibrio dado por $\rho_{ce}(t_1)$. Aquí puede

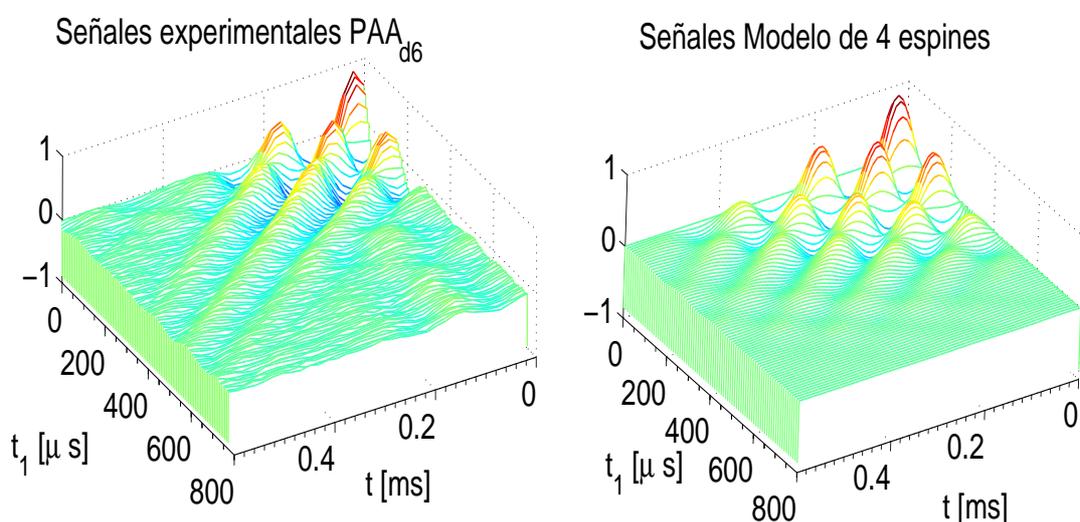


Figura 6.9: Señales experimentales del CL PAA_{d6} medidas en el espectrómetro de 60MHz construido y del modelo de 4-espines- $\frac{1}{2}$, para distintos tiempos de preparación t_1 de la secuencia de JB.

verse la similitud entre las señales medidas y las obtenidas mediante el cálculo numérico. Las diferencias observadas entre estas señales puede atribuirse al hecho que los acoplos usados en el modelo (ver Tabla 6.1), no coinciden con los acoplos de la molécula del CL PAA_{d6} dados en la Tabla 2.2, y por supuesto, al hecho de que este CL es un sistema de 8 espines interactuantes.

Otro parámetro que podría ajustarse es la constante de decaimiento σ que designa la decoherencia cuántica adiabática, que en los cálculos le hemos dado el valor de $\sigma = 0,1$ dado que la señal calculada tiene un tiempo de vida del orden de la señal medida del CL PAA_{d6}.

En este trabajo no se intentó buscar la coincidencia sino ver el comportamiento general del modelo, como por ejemplo, las modulaciones a tiempos cortos que reproducen el experimento y la tendencia del comportamiento para tiempos largos. A tiempos largos la diferencia es más marcada, posiblemente debido a la mayor complejidad que presenta el sistema real, dado que contiene ocho espines en la molécula a diferencia de los cuatro espines del modelo. Un mayor número de espines correlacionados generarían más términos multi-espín, los cuales contribuirían a la señal dipolar principalmente en estos tiempos largos. Por otro

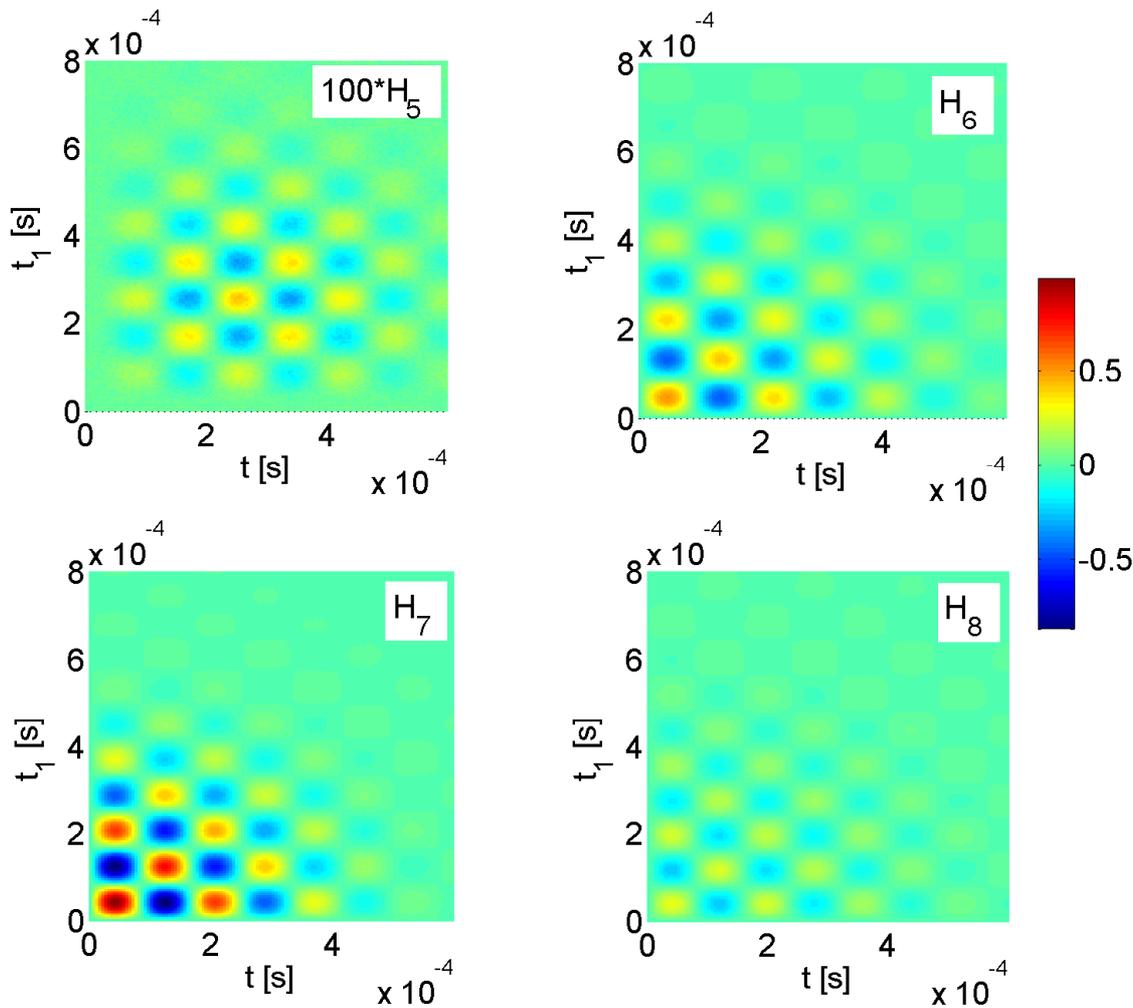


Figura 6.10: Señales 2D calculadas (t_1 vs t) con el modelo de 4-espines- $\frac{1}{2}$ provenientes de los estados de cuasi-equilibrio H_5 , H_6 , H_7 y H_8 . El resto de los cuasi-invariantes, es decir: H_1 , H_2 , H_3 y H_4 presentan modulaciones similares a las mostradas en esta figura.

lado, en la Fig. 6.10 se muestran las contribuciones de algunos de los cuasi-invariantes H_i que expanden el estado de cuasi-equilibrio $\rho_{ce}(t_1)$. En particular se muestran señales 2D en función de los tiempos de preparación t_1 y de observación t de cuatro de ellos: H_5 , H_6 ,

H_7 y H_8 . El resto de los cuasi-invariantes H_i con $(i = 1, \dots, 4)$ muestran comportamientos relativamente similares a los dados por $H_6 - H_8$. Aquí puede verse que si bien las señales muestran características similares, cada cuasi-invariante tiene relevancia en escalas temporales diferentes, incluso algunos tienen más peso que otros, por ejemplo el cuasi-invariante H_5 muestra un comportamiento diferente al resto y es particularmente más débil. Posiblemente, en un sistema con un número mayor de partículas como el PAA_{d6}, estos términos débiles alcancen mayor relevancia dando un mejor ajuste con las señales experimentales, sobre todo a tiempos largos. Otra característica que puede apreciarse en esta figura es la simetría entre los tiempos de preparación y de evolución como hemos marcado anteriormente (y como demostramos en la Sección 3.7.3). La suma de todos estos cuasi-invariantes H_i con $(i = 1, \dots, 8)$ dan las señales características mostradas en la Fig. 6.9.

En la Fig. 6.11 se grafican las señales 2D t_1 vs. t usando el operador densidad de cuasi-

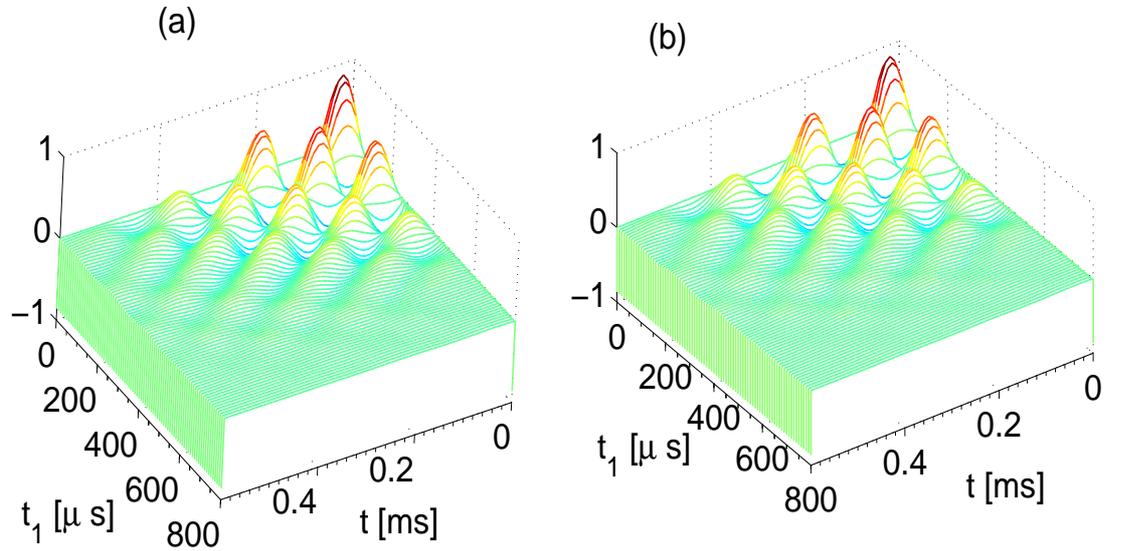


Figura 6.11: Señales dipolares calculadas con el modelo de 4-espines- $\frac{1}{2}$, en función de los tiempos de preparación t_1 y de evolución t , usando el operador de cuasi-equilibrio total $\rho_{ce}(t_1)$ (a) y (b) con el operador de cuasi-equilibrio expandido en los dos cuasi-invariantes H_S (orden *strong*) y H_W (orden *weak*), obtenidos mediante un tratamiento perturbativo de la energía dipolar.

equilibrio $\rho_{ce}(t_1)$ (a), y con el operador densidad de cuasi-equilibrio $\rho_{ce}^{SW}(t_1)$ (b) expandido en los cuasi-invariantes H_S representativo del orden \mathcal{S} u orden *strong* y H_W u orden *weak*. En esta figura puede verse la correspondencia casi exacta entre las señales dipolares dadas por el pulso de lectura, provenientes de un estado de cuasi-equilibrio expandido en los ocho cuasi-invariantes H_i que representan el estado completo, y aquellas obtenidas por nuestro método perturbativo, considerando un orden fuerte formado por los pares de acoplos más intensos H_S y un orden más débil formado por el resto de los pares: H_W (truncado respecto de H_S), para nuestro modelo reducido de 4-espines- $\frac{1}{2}$. La similitud mostrada entre las señales

dipolares mediante estos dos enfoques diferentes (uno a partir de un cálculo exacto y el otro a través de un enfoque perturbativo de la energía dipolar) avala el tratamiento perturbativo, al menos para sistemas de pocas partículas y sobre todo a tiempos cortos, frente al tratamiento exacto. La contribución del orden \mathcal{S} , es decir de los pares fuertes, predominaría a tiempos t_1 cortos, mientras que a tiempos más largos la dinámica multi-espín estaría marcada por el orden \mathcal{W} . Comparando nuevamente con las señales experimentales medidas en el espectrómetro de 60MHz para el CL PAA_{d6}, mostradas en la Fig. 6.9, deberíamos esperar que considerando un sistema con un número mayor de espines interactuantes, la partición del estado de cuasi-equilibrio en un orden \mathcal{S} y un orden \mathcal{W} reproduzca el comportamiento de las señales en una escala temporal temprana como se muestra en esa figura usando el modelo de cuatro espines exacto. Mientras que para una escala temporal más tardía, esta aproximación perturbativa no debería mostrar la dinámica que presenta las señales experimentales, debiendo ser necesario considerar una nueva partición de la energía dipolar, es decir un nuevo cuasi-invariante el cual se construiría en primera medida truncando respecto de los ordenes \mathcal{S} y \mathcal{W} . Esto puede verse observando la Fig. 6.12 donde se contrasta el

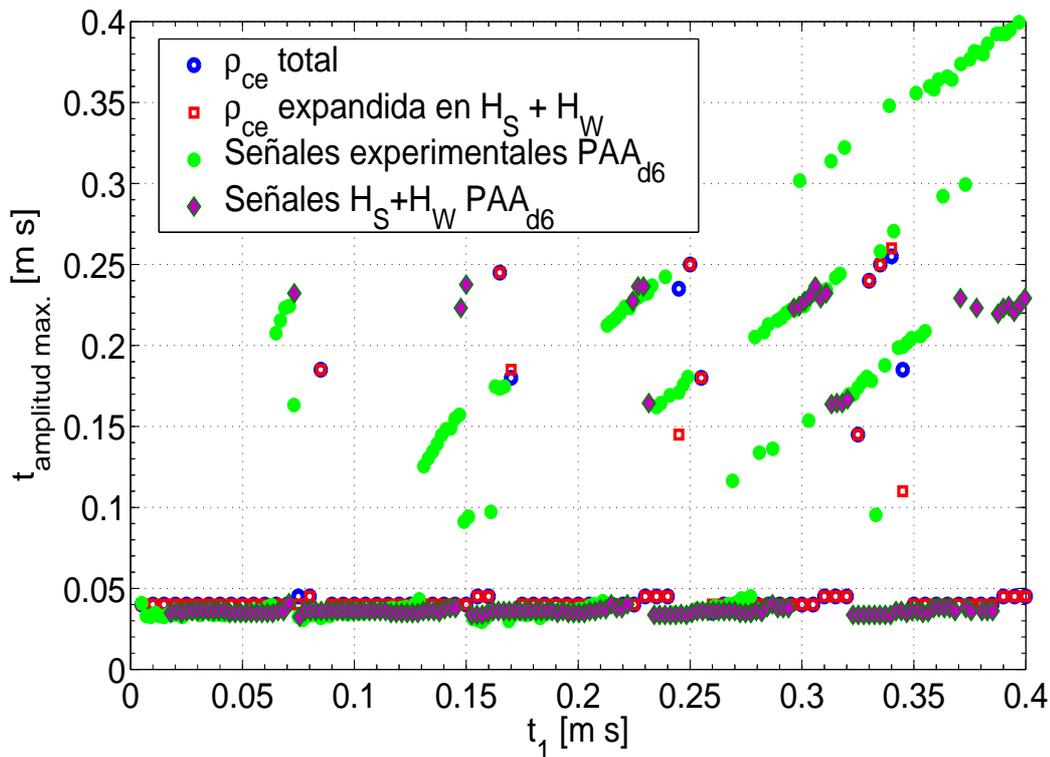


Figura 6.12: Tiempo de evolución t correspondiente al tiempo para el cual la señal dipolar tiene amplitud máxima (valor absoluto) vs. tiempo de preparación del orden t_1 , medidas experimentalmente en el espectrómetro de 60MHz para el CL PAA_{d6} y obtenidas mediante el cálculo numérico usando el estado de cuasi-equilibrio exacto (expandido en los H_i), y usando el estado de cuasi-equilibrio representado por el cuasi-invariante H_S y por H_W .

experimento en el CL PAA_{d6} en el espectrómetro de 60MHz con los cálculos numéricos. En esta figura se representa en el eje vertical el tiempo t para el cual el valor absoluto de la

señal dipolar graficada en la Fig. 6.9 tiene amplitud máxima, mientras que en el eje horizontal está representado el tiempo de preparación t_1 correspondiente. En la escala temporal t_1 representada en la figura, vemos que para ciertos momentos las señales dipolares tienen máxima amplitud para un valor del tiempo de observación t fijo, mientras que en otros intervalos de t_1 tienen su máximo a otro tiempo de observación t . En la escala temporal previa a los $60\mu s$, el máximo de la señal se da para un valor de $t \approx 30\mu s$, mientras que alrededor de $t_1 \approx 70\mu s$ el máximo de la señal dipolar se presenta para $t \approx 230\mu s$. Los ordenes preparados para estos dos tiempos particulares ($30\mu s$ y $70\mu s$) corresponderían a los estados de máximo orden \mathcal{S} y un estado de orden \mathcal{W} como se mostró en la Fig. 4.2(b). Notemos de esa figura que el máximo orden \mathcal{W} se alcanza para un tiempo de preparación $t_1 \approx 230\mu s$, el cual coincide, dada la simetría entre los tiempos de observación y de preparación, con el tiempo t . Es por esto que el máximo para $t_1 \approx 70\mu s$ colapsa al valor de $t \approx 230\mu s$ en la Fig. 6.12. El hecho que estos valores de t para el cual se obtiene máxima amplitud de la señal del orden preparado se repita en la escala mostrada, se debe a que estamos preparando nuevamente orden \mathcal{S} y orden \mathcal{W} , correspondientes a los máximos y los cruces por cero sucesivos de las señales dipolares mostradas en la Fig. 4.2(b) (considerando la simetría entre estos tiempos). Observamos también de esta figura que en ciertos momentos, el máximo de la señal dipolar se da para un tiempo $t \approx t_1$ (comportamiento tipo *eco de espines*), siendo predominante este comportamiento para tiempos más largos. Este comportamiento tipo *eco de espines* lo asociamos principalmente con la existencia de otros cuasi-invariantes de naturaleza multi-espín que predominan en la escala temporal t_1 más larga, y correspondería al comportamiento de las señales dipolares mostradas en la Fig. 6.9 a tiempos largos.

Usando la simetría entre los tiempos de observación t y de preparación t_1 , podemos predecir un estado de cuasi-equilibrio para el CL PAA_{d6} usando las señales experimentales para los tiempos de preparación $t_1 = 33\mu s$ (es decir, orden \mathcal{S} máximo) y $t_1 = 230\mu s$ correspondiente a un orden \mathcal{W} máximo. Las señales experimentales para estos dos tiempos se muestran en la Fig. 6.13. Dada la simetría entre los tiempos podemos considerar que las amplitudes de estas señales para cada tiempo t son proporcionales a las temperaturas inversas de espín del orden, es decir $\beta_{\mathcal{S}}(t_1) \propto Amp(t)$. Análogamente podemos obtener la temperatura de espín inversa del orden \mathcal{W} haciendo $\beta_{\mathcal{W}}(t_1) \propto Amp(t)$. Haciendo esto podemos simular a través de señales experimentales un estado de cuasi-equilibrio para el CL PAA_{d6}, representado por la suma de sólo dos cuasi-invariantes $H_{\mathcal{S}}$ y $H_{\mathcal{W}}$. El comportamiento de los máximos en función del tiempo de preparación t_1 mostrado en la Fig. 6.12, reproduce en gran medida el observado por las señales dipolares experimentales para el rango $t \in [30 - 230]\mu s$ pero no para $t > 230\mu s$, es decir no reproduce el comportamiento lineal tipo *eco de espín* observado a tiempos largos. Esto muestra que la dinámica de espín del estado de cuasi-equilibrio para un sistema como el CL PAA_{d6}, no puede representarse por dos cuasi-invariantes solamente, para todo el rango temporal. Sólo es posible hacerlo para la escala temprana. Un tercer cuasi-invariante podría obtenerse truncando respecto de los ordenes \mathcal{S} y \mathcal{W} adecuadamente elegidos. Este nuevo cuasi-invariante representaría un orden más débil aun que el orden \mathcal{W} , pero aún detectable experimentalmente. Cálculos numéricos del sistema modelo son representados también en esta figura, mostrando concordancia con el modelo de sólo dos cuasi-invariantes para el CL PAA_{d6} a partir de dos señales experimentales. A modo de comentario puede verse que el cálculo con el operador de cuasi-equilibrio total $\rho_{ce}(t_1)$, difiere mínimamente con aquel expandido en los cuasi-invariantes $H_{\mathcal{S}}$ y $H_{\mathcal{W}}$ para el sistema modelo de 4-espines- $\frac{1}{2}$. Esta diferencia no es visible a partir de la Fig. 6.11.

En la Fig. 6.14 se muestran los espectros de frecuencias de las señales dipolares de la Fig. 6.13. De aquí se puede ver la naturaleza diferente de las señales provenientes de los ordenes

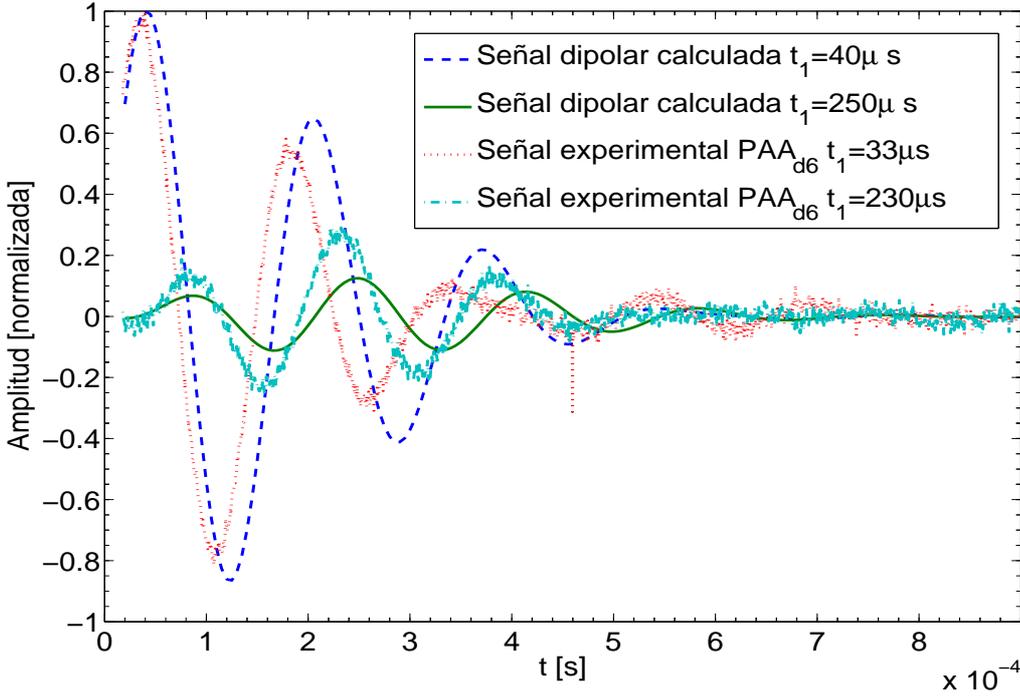


Figura 6.13: Señales experimentales del CL PAA_{d6} medidas en el espectrómetro de 60MHz para tiempos de preparación $t_1 = 33\mu s$ (máximo orden \mathcal{S}) y $t_1 = 230\mu s$ (máximo orden \mathcal{W}). También se grafican las señales calculadas, correspondientes a los órdenes \mathcal{S} y \mathcal{W} para el modelo de 4-espines- $\frac{1}{2}$. Las señales experimentales se usaron para generar las temperaturas de espín inversas ($\beta_{\mathcal{S},\mathcal{W}}(t_1)$) para simular la dinámica del cuasi-equilibrio con sólo dos cuasi-invariantes.

\mathcal{S} y \mathcal{W} , tanto en el experimento como en los resultados numéricos. Se ve que en estos *clusters* de espines presentes en los sistemas de CLs como el PAA_{d6} subyace una estructura tipo pares débilmente interactuantes, como en el sistema modelo presentado en este trabajo y en algunas sales hidratadas como el gypsum (o yeso) o el POMH (oxalato de potasio monohidratado) o el gypsum (yeso) [24].

Un parámetro que resulta interesante calcular aquí es el *parámetro de transferencia* “ ζ ” definido en el trabajo de Licenciatura de Sainz [88]. Este parámetro mide la transferencia al orden para un dado tiempo t_1 , relativa al resto de los posibles estados de orden. Es decir, considerando el estado de cuasi-equilibrio del sistema modelo de 4-espines- $\frac{1}{2}$ completo, dado en la Ec. (6.32), el parámetro de transferencia del cuasi-invariante H_i es la proyección del orden representado por este cuasi-invariantes ($\beta_i(t_1) \|H_i\| \frac{H_i}{\|H_i\|}$) en la parte de cuasi-equilibrio de $\rho_{ce}(t_1)$, es decir, en $(\rho_{ce}(t_1) - \frac{1}{16}I)$. Este parámetro está normalizado respecto de todos los posibles órdenes del cuasi-equilibrio. El parámetro de transferencia ζ_i queda entonces definido como

$$\zeta_i(t_1) = \frac{\beta_i^2(t_1) \|H_i\|^2}{\sum_{k=1}^8 \beta_k^2(t_1) \|H_k\|^2}. \quad (6.57)$$

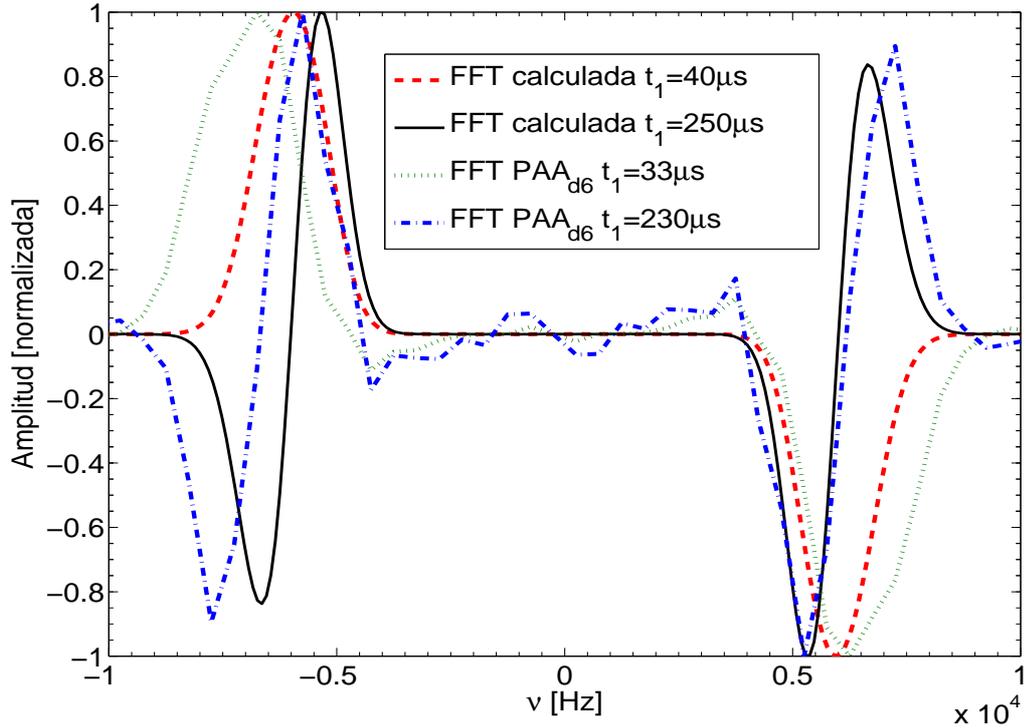


Figura 6.14: Espectro de frecuencias de las señales dipolares experimentales para $t_1 = 33\mu s$ y $t_1 = 230\mu s$, correspondiendo a los órdenes \mathcal{S} y \mathcal{W} respectivamente, para el CL PAA_{d6} y medidos en el espectrómetro de 60MHz. También se grafican los espectros de las señales calculadas de los órdenes \mathcal{S} ($t_1 = 40\mu s$) y \mathcal{W} ($t_1 = 250\mu s$) para el modelo de 4-espines- $\frac{1}{2}$.

Dado que están normalizados debe cumplirse que $\sum_{i=1}^8 \zeta_i(t_1) = 1$ para todo tiempo. En la Fig. 6.15 se muestran los parámetros de transferencia para los ocho cuasi-invariantes H_i en función del tiempo de preparación t_1 . En este gráfico se muestran los comportamientos para dos escalas temporales: una escala corta hasta $t_1 = 250\mu s$ y otra escala hasta $t_1 = 1,5ms$. Estos parámetros permiten diferenciar mejor la naturaleza de cada cuasi-invariante H_i que los gráficos de la Fig. 6.10. Podemos ver que para tiempos t_1 muy tempranos, menores a $30\mu s$, todos los cuasi-invariantes H_i presentan una *meseta*, es decir, estamos preparando cantidades constantes de órdenes H_i para todos estos tiempos. A un tiempo posterior $t_1 \approx 80\mu s$ la transferencia a los distintos estados de cuasi-equilibrio H_i cambia: la transferencia a algunos órdenes disminuye mientras que para otros aumenta. Dado que debe conservarse la normalización, no puede suceder que la transferencia a todos los órdenes sea nula para algún valor del tiempo de preparación t_1 .

Notemos también que si bien algunos órdenes comienzan con un comportamiento similar como H_1 , H_3 , H_7 y H_8 dado que disminuye la transferencia a medida que t_1 se acerca a $70\mu s$, uno de ellos (H_7) se separa del resto. Esto indica que los cuasi-invariantes H_i representan una naturaleza diferente. También tenemos que otros órdenes van en aumento hasta los $70\mu s$, como ser H_2 , H_4 y H_6 y siguen aproximadamente en fase, incluso en la escala temporal de los milisegundos.

La transferencia al orden H_5 siempre es baja aumentando levemente para tiempos del orden

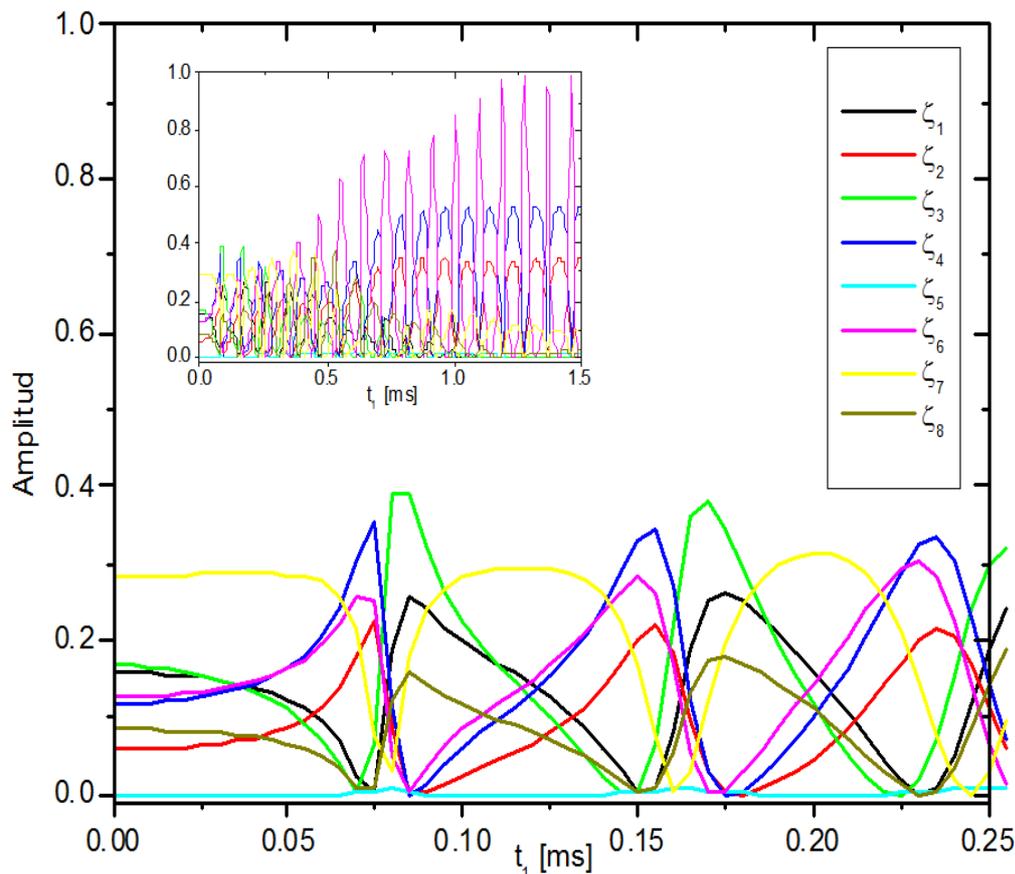


Figura 6.15: Parámetros de transferencia ζ_i de los cuasi-invariantes H_i que expanden el estado de cuasi-equilibrio completo del sistema modelos de 4-espines- $\frac{1}{2}$ vs. tiempo de preparación t_1 . En la figura insertada en la parte superior izquierda se grafican los mismos parámetros hasta un tiempo $t_1 = 1,5ms$. El parámetro de transferencia ζ_i está normalizado respecto de los ocho cuasi-invariantes H_i .

de $500\mu s$. Recordemos que este estado multi-espín es el más diferente de todos, conteniendo sólo tensores multi-espín $T_{4\pm 4}$. El hecho que sea muy pobre la transferencia a este cuasi-invariante multi-espín, puede deberse en parte a la secuencia de pulsos de rf usada y también al número de grados de libertad del sistema. Por un lado, la secuencia de pulsos de JB fue originalmente diseñada para transferir máximo orden dipolar en sólidos, donde el único estado de cuasi-equilibrio que puede prepararse es el estado de orden dipolar representado por un cuasi-invariante proporcional a H_D^0 , como se mostró en el Capítulo 4 para el polvo de Adamantano. El pulso de 45° de la secuencia maximiza la rotación de tensores T_{2M} solamente. Otros anchos de pulsos podrían maximizar la rotación de tensores de rangos L mayores a 2.

Por el otro lado, para un sistema reducido de pocos espines como en este modelo, el tensor de mayor rango T_{4M} tiene contribución de un sólo término. Sin embargo, para un sistema

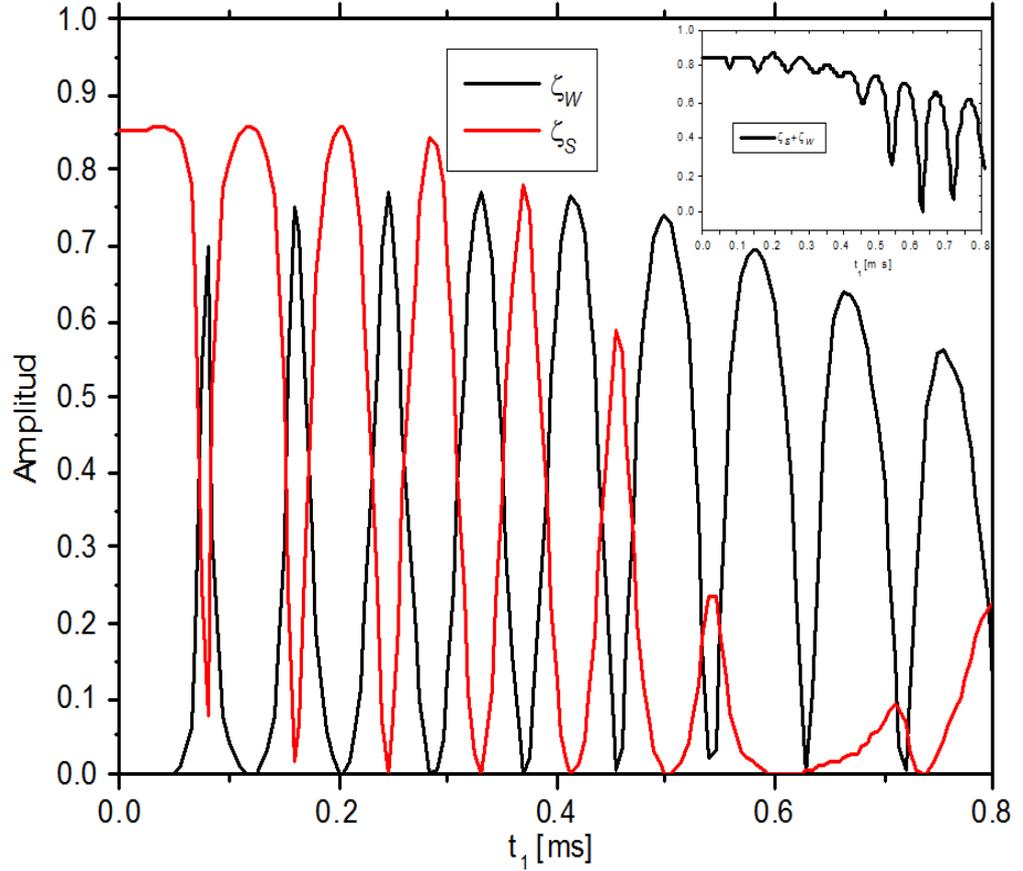


Figura 6.16: Parámetros de transferencia ζ_S y ζ_W de los órdenes \mathcal{S} y \mathcal{W} , considerando el estado de cuasi-equilibrio del sistema modelo de 4-espines- $\frac{1}{2}$ representado (perturbativamente) como suma de dos cuasi-invariantes dipolares. Los parámetros de transferencia ζ_S y ζ_W están normalizados respecto de los ocho cuasi-invariantes H_i . En la figura insertada en la parte superior derecha se grafica la suma $\zeta_S + \zeta_W$. Esta suma debería dar uno en el caso que estos cuasi-invariantes representen completamente el estado de cuasi-equilibrio.

con más grados de libertad, por ejemplo 8 como presenta el CL PAA_{d6}, el número de términos potenciales que contribuirían como T_{4M} formado por sólo 4-espines- $\frac{1}{2}$ es $\binom{8}{4} = 70$. Además hay otros términos T_{4M} formados por un número mayor de espines, aumentando las contribuciones multi-espín principalmente en la escala temporal larga de cientos de microsegundos.

Otro hecho que puede observarse de la Fig. 6.15 para la escala de los milisegundos, es que mientras la transferencia a algunos órdenes va en decremento, otros parecen potenciarse, incluso pudiéndose preparar orden H_6 casi puro para ciertos valores de t_1 como puede verse en esta Figura. Sin embargo, los efectos de la decoherencia cuántica (apantallados en este parámetro ζ , lo cual lo hace notable) para estos valores t_1 tan largos harían inobservables

estos órdenes para estos tiempos de preparación.

En la Fig. 6.16 se muestra la situación en la cual hemos descrito al estado de cuasi-equilibrio del modelo de 4-espines- $\frac{1}{2}$, conformado por sólo dos cuasi-invariantes: el correspondiente al orden \mathcal{S} representado por H_S y el cuasi-invariante multi-espín representado por H_W . Comparando con la Fig. 6.15 vemos que el cuasi-invariante H_7 es el que tiene un comportamiento más tipo \mathcal{S} , siendo consistente con el hecho que el cuasi-invariante H_S presenta máxima proyección sobre H_7 . Los parámetros de transferencia ζ_S y ζ_W fueron calculados elevando al cuadrado la proyección de H_S y H_W respectivamente, en $\rho_{ce}(t_1)$ y usando el mismo coeficiente de normalización que para los ζ_i de los cuasi-invariantes H_i . De esta manera se puede ver cuán bien representa esta partición del cuasi-equilibrio en dos cuasi-invariantes respecto de la $\rho_{ce}(t_1)$ exacta. Como puede verse de la Fig. 6.16, esta partición es adecuada para una cierta escala temporal t_1 . Para tiempos $t_1 > 400\mu s$, esta representación perturbativa del cuasi-equilibrio del modelo propuesto en este trabajo empieza a fallar, dado que la suma del orden \mathcal{S} y del \mathcal{W} , como se aprecia en la figura insertada, comienza a disminuir en amplitud, mostrando la necesidad de tener que considerar otros cuasi-invariantes además de estos dos para describir la dinámica del sistema para tiempos largos. La partición de dos cuasi-invariantes representa en un 80 % al cuasi-equilibrio total para los primeros $400\mu s$ y luego empeora. Si esta aproximación perturbativa del cuasi-equilibrio representara exactamente al estado, la suma $\zeta_S + \zeta_W$ debería dar uno.

6.5. Conclusiones del Capítulo

En este Capítulo se presenta por primera vez (en nuestro conocimiento) un tratamiento analítico desde primeros principios y usando una base de tensores esféricos irreducibles (muy adecuada desde el punto de vista de la espectroscopía por RMN), que permite estudiar la dinámica de espín en la formación de estados de cuasi-equilibrio con la secuencia de pulsos de rf de JB. Aquí se usó un modelo simplificado de 4-espines- $\frac{1}{2}$ que representa en buena medida el comportamiento experimental del sistema de 8-espines- $\frac{1}{2}$ del CL PAA_{d6} para tiempos de preparación cortos. De este análisis puede verse cómo se forman los cuasi-invariantes para diferentes tiempos de preparación t_1 de la secuencia de JB. Se ve que para tiempos de preparación cortos, el orden creado está dado principalmente por los pares cuyos acoples dipolares son más intensos. La contribución de estos pares está modulada por coeficientes con sumas de funciones senoidales con frecuencias que se encuentran inicialmente en fase, generando una interferencia constructiva para estos tiempos de preparación t_1 cortos, reflejándose en una temperatura de espín muy baja para este orden generado principalmente por los pares. A tiempos t_1 más largos las contribuciones correspondientes a distintas frecuencias se desfasan debido a que éstos son levemente diferentes entre sí, disminuyendo la transferencia a los órdenes donde predominan los pares fuertes y por ende aumentando la temperatura de espín de estos reservorios. Por otro lado, los coeficientes que modulan las contribuciones provenientes de los pares más débiles y de los términos multi-espín, contienen términos de frecuencias los cuales no están inicialmente todos en fase (algunos están 180° fuera de fase). Este desfase hace que inicialmente estos términos de frecuencias interfieran destructivamente, mientras que al desfasearse para tiempos más largos lo hacen constructivamente. Por este motivo, los órdenes generados principalmente

por los acoples más débiles y por los términos multi-espín, se ven amplificados a tiempos posteriores, principalmente en los momentos donde los órdenes generados por los acoples más fuertes presentan mínima transferencia. Este comportamiento (de interferencias), puede extenderse a los sistemas en sólidos donde el número de grados de libertad es mucho mayor que en el presente modelo. Deberíamos esperar que un número mucho mayor de términos de frecuencias contribuyan constructivamente durante los primeros tiempos de preparación, a los órdenes donde predomina la contribución de los pares fuertes. Dado el gran número de frecuencias que tendríamos en ese caso (casi un continuo), el desfase de esos términos se daría para tiempos mayores, extendiéndose el tiempo durante el cual se puede preparar órdenes de pares fuertes. En este caso la distinción entre pares fuertes y débiles es menos sencilla que en el sistema modelo, teniéndose que considerar la mayoría de las interacciones. De la misma manera, los coeficientes que modulan las contribuciones de los pares débiles a los ordenes respectivos, aumentarían su interferencia destructiva al comienzo necesitando tiempos de preparación mucho mayores para dar contribuciones significativas a estos órdenes débiles. En esta escala temporal larga, los procesos de decoherencia cuántica afectarían fuertemente estas contribuciones por lo que serían indetectables en un sistema real. Otra característica que puede observarse durante el período de creación del orden, es el rol fundamental que jugarían los procesos de decoherencia cuántica, simulados aquí por la función decoherencia cuántica adiabática dada por la Ec. (3.26) y deducida en la referencia [23], en la creación y transferencia de los distintos estados de cuasi-equilibrio. Los distintos términos de frecuencias componentes de los coeficientes en la expansión del estado $\rho(t_1)$, que luego darán las temperaturas de espín de los ordenes creados, son afectados de manera diferente por esta función decoherencia. Otro efecto inducido por la decoherencia es el establecimiento del estado de cuasi-equilibrio durante el período de evolución t_2 . Los elementos de matriz que son afectados por la decoherencia son justamente aquellos que no pertenecen al espacio invariante del Hamiltoniano que rige la dinámica de espín en el operador de evolución temporal.

Otra cuestión que se muestra en este Capítulo es que los pares fuertes son los que dan señales tipo \mathcal{S} , dado que son principalmente ellos los que contribuyen a la derivada de la FID, mientras que los acoples más débiles y los términos multi-espín dan señales tipo \mathcal{W} dando una justificación del procedimiento de truncamiento de la energía dipolar.

Hemos visto además que existen diferentes escalas temporales en el establecimiento de los estados de cuasi-equilibrio. Tenemos una escala temporal muy corta del orden de cientos de microsegundos, característica de los tiempos de vida de las FIDs, y otra escala más lenta del orden de milisegundos donde los términos tensoriales que tienen participación tanto en el cuasi-equilibrio como en la no diagonal respecto del espacio invariante ante H_D^0 , muestran modulaciones en el tiempo. Esto podría estar indicando porqué los primeros puntos en experimentos de relajación (del orden de algunos milisegundos mientras que las señales tienen tiempos de vida de cientos de microsegundos) tienen un comportamiento diferente que a tiempos más largos de cientos de milisegundos, y son indiscriminadamente eliminados para el ajuste de las curvas en la determinación del tiempo de relajación característico del orden (tiempo de relajación espín-red T_1).

Otra característica observada en ciertos cálculos con el modelo usado en este trabajo, es que podría no ser cierto que inmediatamente finalizado el pulso de 45° todos los estados de cuasi-equilibrio están completamente formados, como es usual en la teoría tradicional para sólidos comunes donde tenemos sólo dos estados de cuasi-equilibrio [73, 74]. Hemos visto que el orden preparado a tiempos cortos, correspondientes principalmente a los órdenes dados

por los acoples fuertes sí están completamente formados inmediatamente después del pulso. El tiempo de evolución t_2 que debe esperarse en el experimento es solamente para eliminar las coherencias que provienen de los elementos no diagonales respecto del espacio invariante de H_D^0 . Estos órdenes están conformados principalmente por tensores $T_{20}(i, j)$ de los pares fuertes. Sin embargo, para tiempos de preparación más largos donde los órdenes creados son generados principalmente por términos multi-espín, podrían no estar completamente conformados, existiendo entonces alguna dinámica dentro del espacio invariante durante el período t_2 dada por los propios elementos de la diagonal en bloque, y que no provienen de la no diagonal. Sin embargo, esto es por el momento un comentario que merece mayor discusión al respecto. Este hecho resulta inusual para nosotros y no está tratado en la literatura, posiblemente debido al fuerte arraigo de la teoría tradicional de sólidos.

Una crítica constante que hemos recibido en los referatos de los trabajos publicados [10, 11] se refiere al número de cuasi-invariantes del sistema de espines. En esos trabajos presentamos un tratamiento perturbativo donde al estado de cuasi-equilibrio total del sistema lo hemos considerado como suma de sólo dos cuasi-invariantes dipolares⁴ denominados H_S por *strong* y H_W por *weak*. La teoría indica que al menos podrían existir 2^N constantes o cuasi-constantes del movimiento para un sistema de N -espines- $\frac{1}{2}$. Entonces surge la pregunta de porqué decimos que el sistema de espines presenta dos estados de cuasi-equilibrio. A través del análisis desde primeros principios desarrollados en este Capítulo vemos que efectivamente el sistema tiene formalmente un número mayor de estados de cuasi-equilibrio, en particular tenemos 26 estados ortonormales de cuasi-equilibrio que el sistema puede elegir para acomodarse. Sin embargo, debido a la topología del sistema de espines y a la secuencia de pulsos de rf usada para preparar los estados de cuasi-equilibrio, el número total de estados diferentes, ortogonales y con temperatura de espín característica, se reduce significativamente. En nuestro modelo podemos reducirlo sólo a ocho estados de cuasi-equilibrio ortogonales e invariantes ante H_D^0 . Ninguno de ellos concide exactamente con los cuasi-invariantes H_S y H_W , pero puede verse que algunos tienen el comportamiento característico del orden \mathcal{S} y otros del orden \mathcal{W} . Este comportamiento se ve mejor reflejado por el **parámetro de transferencia** del orden definido en la referencia [88]. Las señales calculadas con el modelo como así también las generadas con señales experimentales del CL PAA_{d6}, considerando al estado de cuasi-equilibrio expandido por suma de sólo dos cuasi-invariantes correctamente elegidos, junto con el parámetro de transferencia de estos estados cuasi-invariantes, permiten corroborar la correctitud del tratamiento perturbativo del cuasi-equilibrio para tiempos de preparación cortos, de hasta cientos de microsegundos en algunos sistemas. Este enfoque perturbativo muestra sus deficiencias para tiempos más largos, donde creemos que otros términos multi-espín deberían ser considerados formando parte de un nuevo cuasi-invariante (formado con un mayor número de términos multi-espín o similarmente con tensores de rango L más grandes), que desde el punto de vista de este enfoque perturbativo podría obtenerse haciendo un nuevo truncamiento de la energía dipolar respecto de los órdenes \mathcal{S} y \mathcal{W} . Estos cuasi-invariantes “más multi-espín” podrían explicar el comportamiento observado en el CL PAA_{d6} a tiempos largos. Hacemos notar que órdenes a tiempos muy largos, más allá del orden \mathcal{S} y \mathcal{W} no son considerados en la literatura en general.

Un resultado interesante de este Capítulo es la expresión exacta de un cuasi-invariante multi-

⁴Nosotros usamos la denominación “Dipolar” en el sentido que estos cuasi-invariantes derivan de un truncamiento de la energía dipolar. Debe aclararse que esta denominación puede inducir a errores de concepto, dado que en la jerga la denominación cuasi-invariante dipolar se refiere a un orden cuyo cuasi-invariante es proporcional a la energía dipolar secular H_D^0 , es decir *two-spin order*.

espín en una base de tensores esféricos, a nuestro parecer, no reportado aun en la literatura. La única expresión que conocemos de la literatura para un cuasi-invariante multi-espín es la reportada por Keller [20], aunque él simplifica la interacción *interpar* y no describe este cuasi-invariante en una base de tensores esféricos.

Por último hacemos la observación que en este Capítulo no se ha usado el concepto de temperatura de espín para alcanzar estados de cuasi-equilibrio. La pérdida de coherencia introducida por un ambiente en contacto con el sistema observado (en este caso el sistema de espines), podría simularse con la función decoherencia dada en la Ec. (3.26) y deducida en la referencia [23]. Esta función decoherencia ha mostrado ser suficiente en este trabajo para preparar estados de cuasi-equilibrio luego del segundo pulso de la secuencia de JB, para un modelo extremadamente reducido de cuatro espines, representando en buena medida el comportamiento de un sistema real como el PAA_{d6} para tiempos de preparación cortos. Esto evitaría introducir consideraciones termodinámicas en sistemas con pocos grados de libertad, para eliminar los elementos no diagonales (en bloque) de la matriz densidad luego del segundo pulso de JB, para obtener estados de cuasi-equilibrio como combinación lineal de cuasi-invariantes, donde los coeficientes representan las temperaturas de espín inversas correspondientes. Aquí, los ocho coeficientes β_i de los cuasi-invariantes H_i correspondientes, aparecen de consideraciones puramente cuánticas [23].

Capítulo 7

Espectrómetro Pulsado de RMN de 60MHz

Este capítulo de la Tesis contiene en líneas generales, lo detallado en la Sección “Desarrollo de circuitos electrónicos y programas de control del equipo de Resonancia Magnética Nuclear construido ” en el trabajo de Tesis del Dr. Ing. H. H. Segnorile [23], con quien tuve el agrado de trabajar durante estos últimos años (con permiso del autor). Además se agregan algunas características que complementan la descripción del espectrómetro construido durante el período de esta Tesis.

7.1. Características Generales del Espectrómetro Construido

El equipamiento construido en el laboratorio durante el período de la Tesis, utiliza un imán permanente de 60MHz (frecuencia de Larmor de los protones) con control de homogeneidad de campo magnético mediante bobinas de *shimming*, perteneciente a un espectrómetro de RMN de onda continua (baja potencia) marca VARIAN modelo EM360A ¹. Dado que el espectrómetro pertenecía a la generación de onda continua, operaba con un nivel de potencia media en la muestra, ocho órdenes de magnitud menor a la potencia de un espectrómetro pulsado (alta potencia), necesario para los experimentos planeados en esta Tesis. Por este motivo hubo que adaptar el *probe* del espectrómetro a nuestras exigencias. La potencia de rf usada permite anchos de pulsos de $\frac{\pi}{2}$ (o 90°) de aproximadamente $6\mu s$ en el CL 5CB y de $8\mu s$ en H_2OCuSO_4 , dependiendo de la susceptibilidad magnética de la muestra. El pulso de π es de unos $13\mu s$ (ver Fig. 7.2).

El ancho a media altura del espectro de frecuencias de una FID en una muestra de $H_2O + CuSO_4$ es de 80Hz con el *shimming* activado (ver Fig. 7.1(a)), mientras que es de unos 533Hz sin *shimming* como se muestra en la Fig. 7.1(b). Las bobinas de *shimming* permiten corregir la inhomogeneidad del campo polarizante a valores del orden de 1ppm. Para el ajuste de la homogeneidad del campo magnético se adoptó el criterio que la FID de la muestra de H_2OCuSO_4 en la condición *off-resonance*, fuera lo más larga posible y con un decaimiento cualitativamente Gaussiano. El procedimiento fue el siguiente: las corrientes en las bobinas

¹Este espectrómetro de onda continua fue cedido por el Grupo de Ana María Kneetman de la Facultad de Ingeniería Química de la U.N.L., a través del Dr. Mario Paseggi.

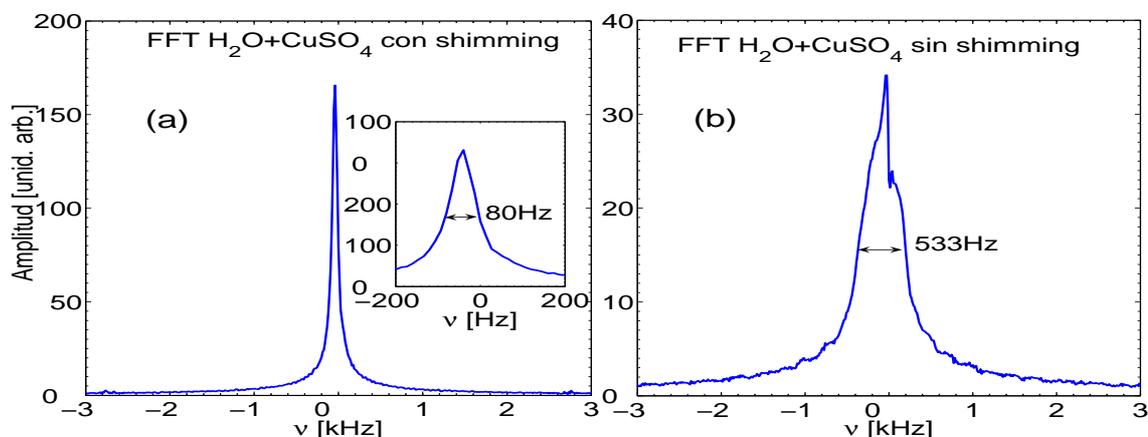


Figura 7.1: Señal de inducción libre (FID) después de un pulso de $\frac{\pi}{2} = 8\mu s$ en una muestra de H_2OCuSO_4 . El volumen de la muestra es de unos $100mm^3$. En (a) tenemos encendido el *shimming* que corrige las inhomogeneidades del campo \vec{B}_0 , mientras que en (b) hemos desactivado las bobinas de *shimming*.

de *shimming* se pusieron a su mínimo valor poniendo los controles correspondientes a la mitad de su rango de variación. Luego, mientras se observaba la FID (*off-resonance*) en el osciloscopio, se comenzó variando el control de ajuste grueso del campo magnético polarizante *Coarse Field Adjust* hasta lograr una señal más larga y menos deformada. Luego se variaron paulatinamente los controles *Y Coarse*, *Curv Coarse*, los controles de gradientes *X*, *Z*, *XY*, *YZ*, *3rd* y *4th* respectivamente, buscando siempre que la FID fuera la más larga y con un decaimiento cualitativamente Gaussiano. Este procedimiento permitió obtener anchos de línea del orden de 1ppm para una muestra de H_2OCuSO_4 como se muestra en la Fig. 7.1(a).

Las capacidades de la electrónica permiten técnicas multi-pulsos con control de fase con una precisión de 0.022° , con un paso de tiempo de 40ns y con un mínimo de tiempo configurable de 240ns. La frecuencia de rf del DDS tiene una fluctuación de unos 2ppm entre experimentos.

El tiempo muerto en la adquisición de la señal depende de la ganancia del amplificador de audio en la recepción y es de unos $18\mu s$.

El control de temperatura construido funciona con aire a temperatura ambiente suministrado por un compresor, y permite un rango de variación (controlable por el usuario) entre temperatura ambiente y $150^\circ C$, con una precisión en la estabilidad de $\pm 0.1^\circ C$. La tarea de control se realiza mediante un algoritmo PID, donde los parámetros pueden ser cambiados por el usuario.

El *software* de control del espectrómetro de RMN fue desarrollado en el lenguaje de programación virtual LabVIEW. Los dispositivos a controlar son: el Programador de Pulsos (PP), el convertor de señales Analógicas a Digitales (A/D), un sintetizador digital de frecuencias (DDS por sus siglas en inglés: *Direct Digital Synthesizer*) y el control de temperaturas (para una completa referencia ver Tesis [23]). El PP, A/D y el DDS fueron diseñados y construidos en el Grupo de Electrónica de la Fa.M.A.F.-U.N.C. por el Ing. Walter Zaninetti.

Siempre que se suministre una señal armónica y acotada temporalmente en un circuito

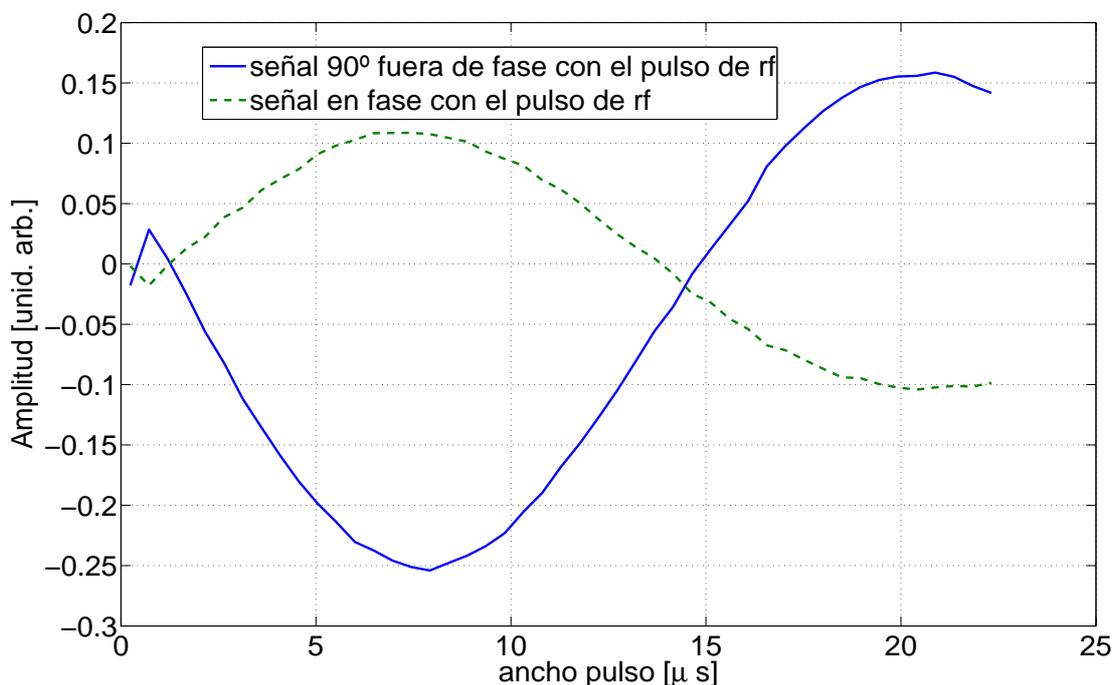


Figura 7.2: Experimento de nutación en H_2OCuSO_4 . Ancho de pulso de $\frac{\pi}{2} \approx 8\mu\text{s}$. En este caso se tiene además la componente en fase con el pulso de la FID debido a la fluctuación de la frecuencia dada por el DDS ($\sim 2\text{ppm}$).

RLC, tendremos una señal en fase y una en cuadratura durante los períodos de *rise-time* y *fall-time* del pulso, aun cuando el circuito resonante ha sido cuidadosamente ajustado. Esta señal en cuadratura recibe el nombre de *phase glitch* y es una fuente de error en los pulsos aplicados a la muestra. En la Fig. 7.3 se muestran los pulsos en fase y el *phase glitch*.

7.2. Malla de Acople

La malla de acople permite la transmisión de los pulsos de rf a la muestra y la recepción de la señal de RMN de los núcleos de la misma. La impedancia característica de la malla es de 50Ω . En la Fig. 7.4 se muestra el circuito esquemático de la misma, mientras que en la Fig. 7.5 se puede observar su implementación en el *probe* del espectrómetro. En la Fig. 7.6 se muestra el *probe* completo del espectrómetro donde puede apreciarse sus partes componentes. En la Fig. 7.7 se muestra una simulación de la malla de acople con el circuito esquemático mostrado en la Fig. 7.4. También se muestra la sintonización de la malla real observando la variación de la tensión en función de la frecuencia en un osciloscopio.

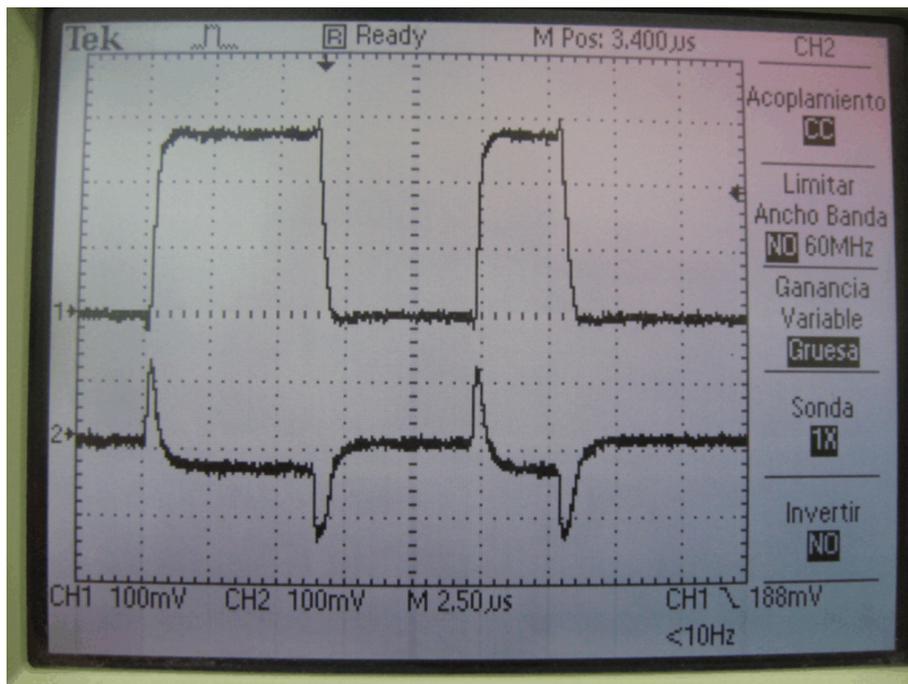


Figura 7.3: Formas de los pulsos de rf en fase y en cuadratura capturados por una antena, fuera del probe y demodulado por la etapa de audio. Los anchos de los pulsos programados son de $6,24\mu s$ y $3,2\mu s$ respectivamente, separados por un tiempo de $5\mu s$.

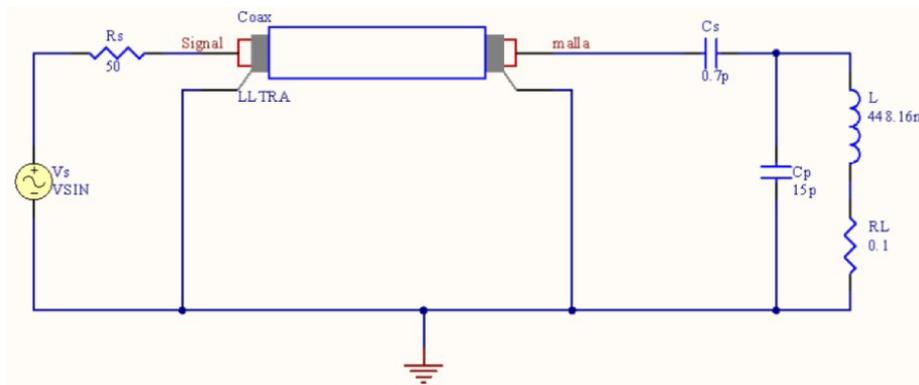


Figura 7.4: Circuito esquemático de la malla de acople del espectrómetro construido. La fuente V_s representa la potencia suministrada, L es la inductancia de la bobina solenoidal dentro de la cual se ubica la muestra en estudio. El capacitor grande es el capacitor de sintonía, mientras que C_p es el de *matching*.

7.3. Módulo de la Fuente de Alimentación de 3A

En la Fig. 7.8 se muestra el circuito esquemático de uno de los módulos de 3A de la fuente de alimentación construida para alimentar todas las etapas del espectrómetro de RMN. En la Fig. 7.9 se muestra la fuente durante su etapa de construcción.



Figura 7.5: Vista de la Malla de acople dentro del *probe* del espectrómetro. En la parte superior derecha se puede apreciar el capacitor grande o de sintonía de la malla, mientras que el de menor tamaño es el de *matching*. También pueden verse en esta imagen la bobina solenoidal (centro) fijada a la pared del tubo de vidrio por fastic de alta temperatura (el mismo fue retirado en la configuración actual del espectrómetro dado que generaba señal de RMN proveniente de los ^1H de su composición química), y una de las bobinas de *shimming* (color rojo oscuro).

7.4. Etapa de Recepción: Demodulador|Amplificador de Audio

La señal de rf de los núcleos de la muestra es recibida y convertida de decenas de MHz a frecuencia de audio por lo que se conoce comunmente como el amplificador de audio o etapa de audio o *mixer*. En realidad son dos dispositivos, el *mixer* que recibe dos señales de frecuencias ω_1 y ω_2 y devuelve una señal con dos componentes en frecuencias: $|\omega_1 \pm \omega_2|$. En nuestro caso, una de las señales es la de referencia de aproximadamente 60MHz y la otra es la señal proveniente de los protones de la muestra que estamos estudiando. El otro dispositivo es el amplificador de audio propiamente dicho, el cual es un amplificador de instrumentación de dos canales. La señal proveniente del *mixer* pasa por el amplificador de audio, el cual filtra la componente de frecuencia alta dejando pasar entonces la componente $|\omega_1 - \omega_2|$. Del amplificador de audio salen dos señales 90° fuera de fase, correspondientes a las señales transversales al campo estático en las direcciones x e y . El amplificador de audio permite también ajustar la ganancia y el *offset* de estos canales. En la Fig. 7.10 se muestra el esquema del circuito, mientras que en la Fig. 7.11 se puede observar el amplificador de audio construido.

7.5. Pre-Amplificador de RF

La señal de la muestra que sale de la malla de acople durante la etapa de recepción pasa por la etapa inicial de filtrado y amplificación (pre-amplificador). Este dispositivo debe tener por tanto la menor figura de ruido posible y gran ganancia. En la Fig. 7.12 se muestra el circuito esquemático de este módulo mientras que en la Fig. 7.13 se muestra el

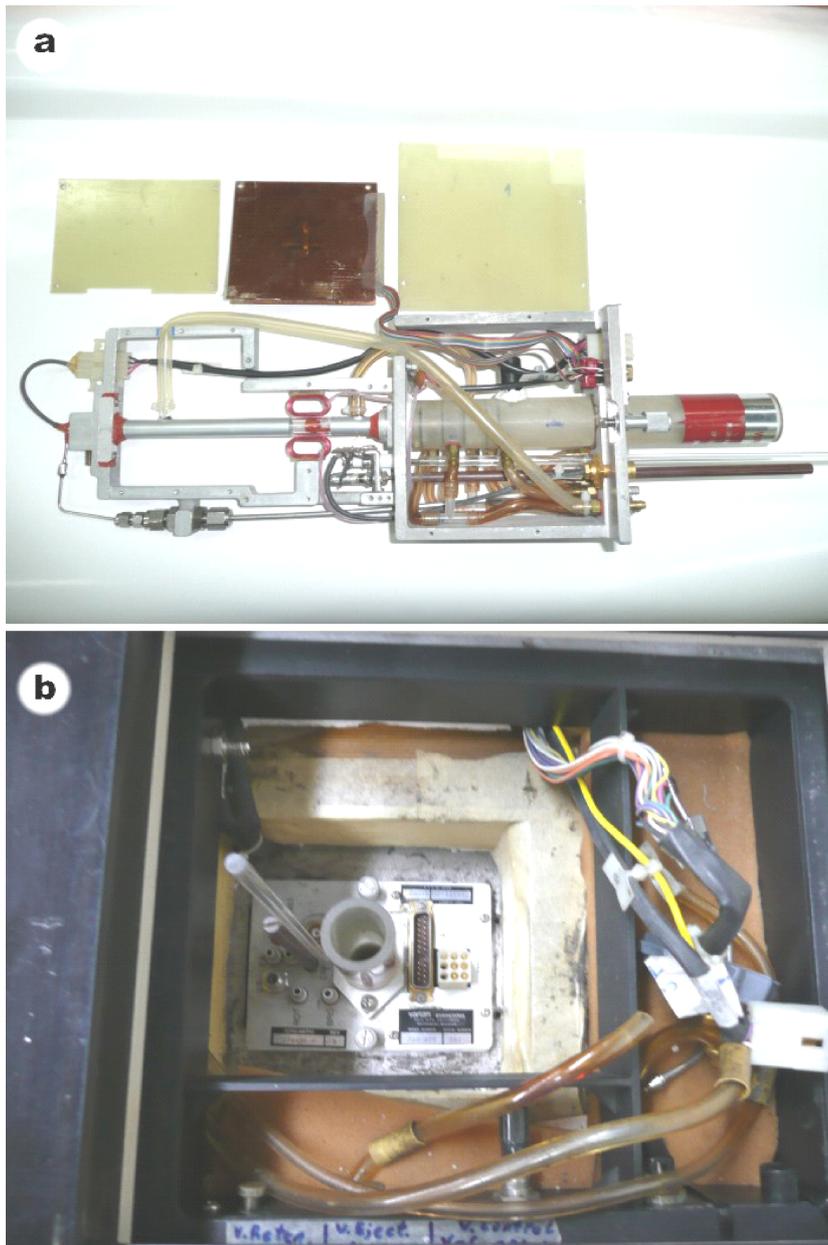


Figura 7.6: Malla de acople junto con sus partes componentes.

pre-amplificador construido.

7.6. Circuito $\frac{\lambda}{4}$ con Diodos

Este circuito simula el efecto de un cable de longitud $\frac{\lambda}{4}$ para la frecuencia de 60MHz. Este módulo posee además un conjunto de diodos que se conectan en paralelo a la entrada del receptor y otros en serie para conectar la salida del amplificador de potencia. Esto

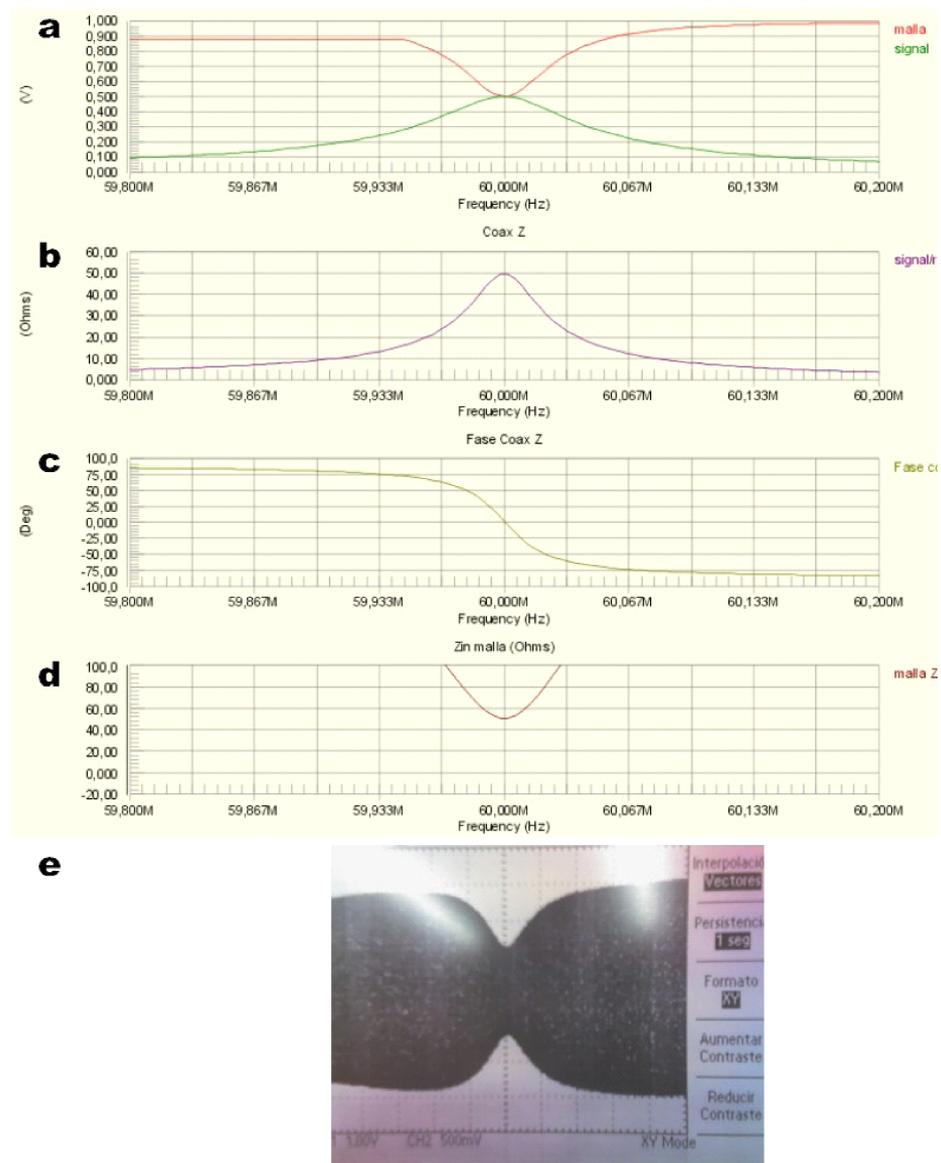


Figura 7.7: Simulación de la malla de acople del circuito esquemático mostrado en la Fig. 7.4 y sintonización de la malla del *probe* del espectrómetro: a) amplitud de la tensión para la entrada del cable coaxial (línea verde) y entrada de la malla de acople (línea roja); b) impedancia de entrada del cable coaxial; c) desfasaje en la entrada del cable coaxial; d) impedancia en la entrada de la malla de acople y e) sintonización de la malla de acople real mediante un osciloscopio. Se observa la caída de tensión a la mitad cuando la malla está en sintonía.

permite desacoplar la etapa de potencia de la de recepción durante un pulso de rf, y adapta la impedancia de entrada del receptor a la malla de acople durante la recepción de la señal de la muestra. En la Fig. 7.14 se muestra el circuito esquemático, mientras que en la Fig. 7.15 se muestra el circuito real junto con el pre-amplificador de rf.

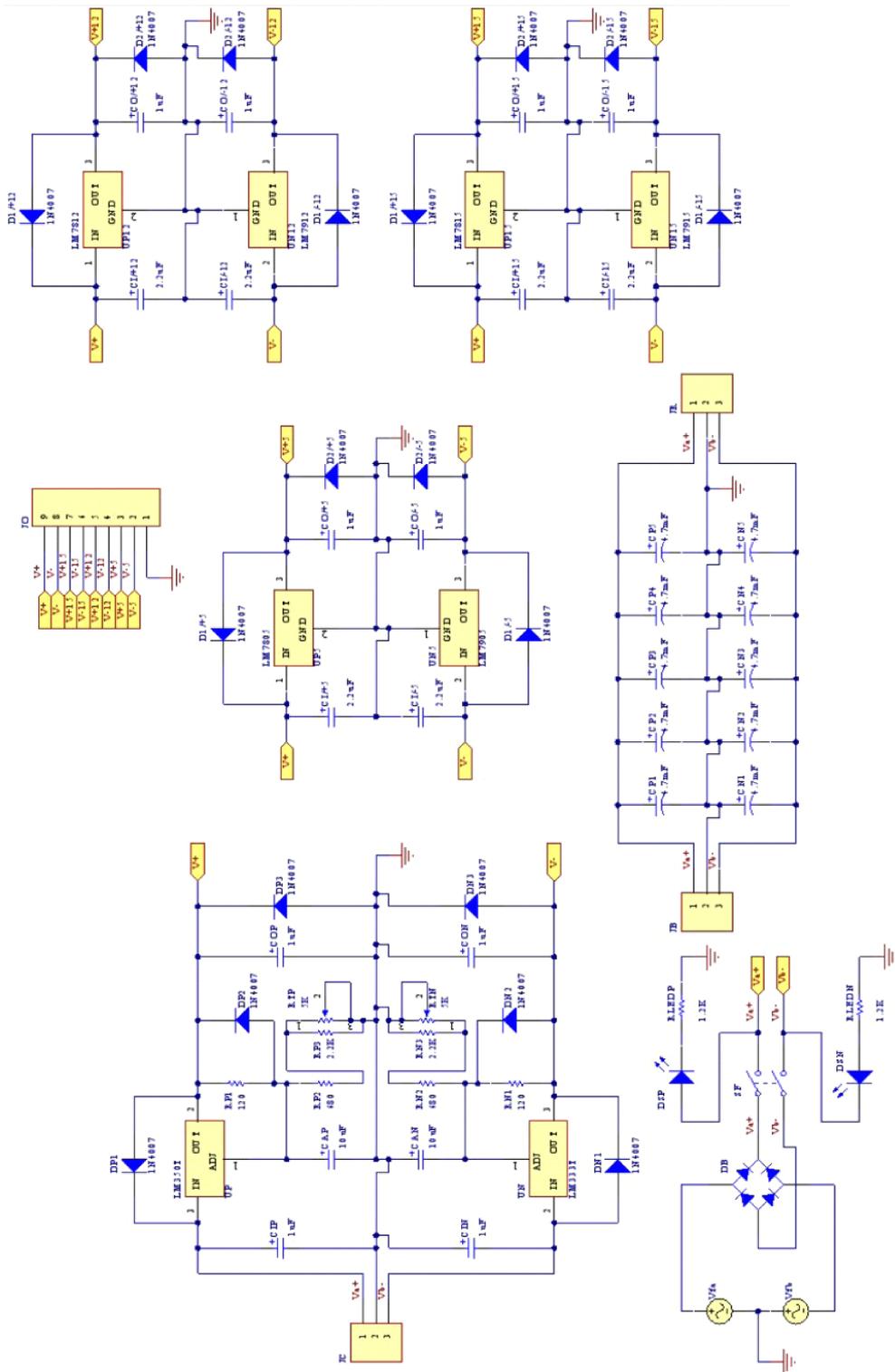


Figura 7.8: Esquema del circuito de uno de los módulos de 3A de la fuente de alimentación construido para el espectrómetro.

7.7. Amplificador de RF de Adaptación

Este módulo forma parte de un conjunto de amplificadores que adaptan la señal de referencia del DDS con los circuitos de rf. En la Fig. 7.16 se muestra el diagrama esquemático

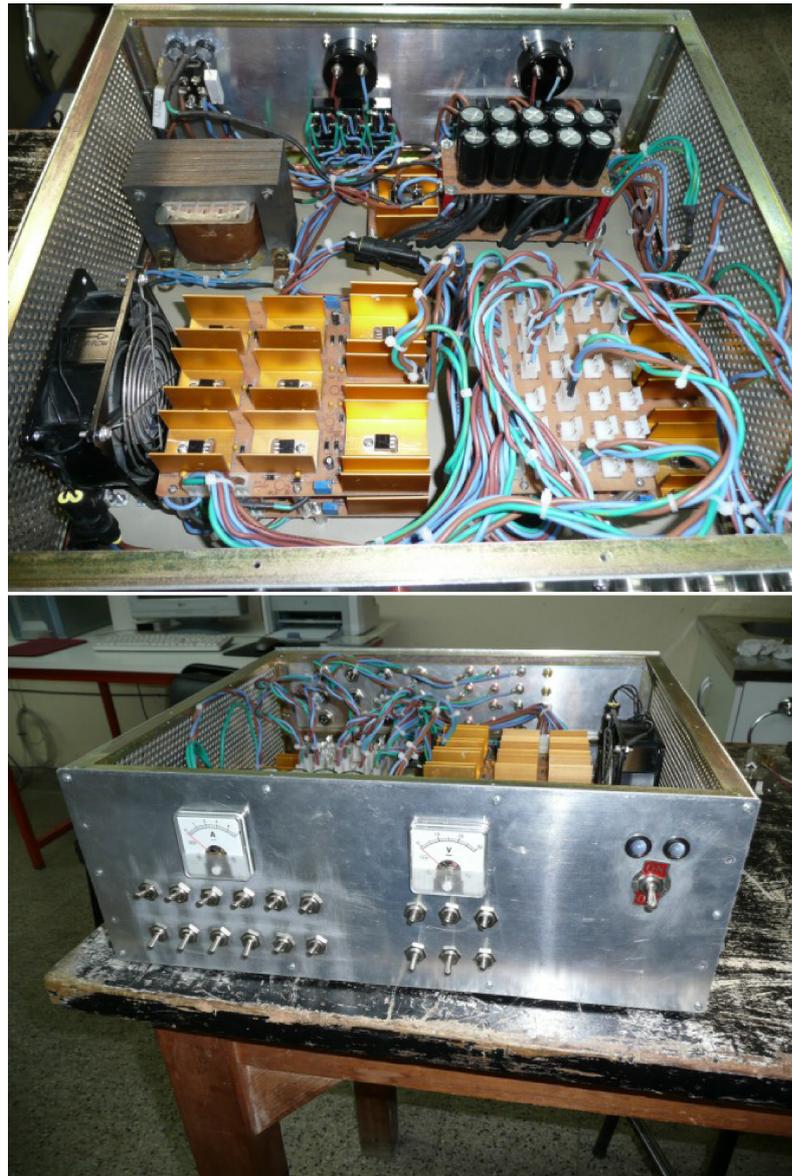


Figura 7.9: Fuente de alimentación de 10A del espectrómetro durante su etapa de construcción.

del circuito, mientras que en la Fig. 7.17 se muestra el módulo ensamblado para el espectrómetro y su conexión con el DDS.

7.8. Desfasador Activo de RF

Este módulo divide la señal proveniente de los núcleos de la muestra durante el período de recepción en dos señales, una en fase y la otra, aproximadamente 90° fuera de fase respecto de la señal de referencia proveniente del DDS (detección en cuadratura). Es decir, en esta etapa se definen los ejes ortogonales al campo estático x e y . En la Fig. 7.18 se

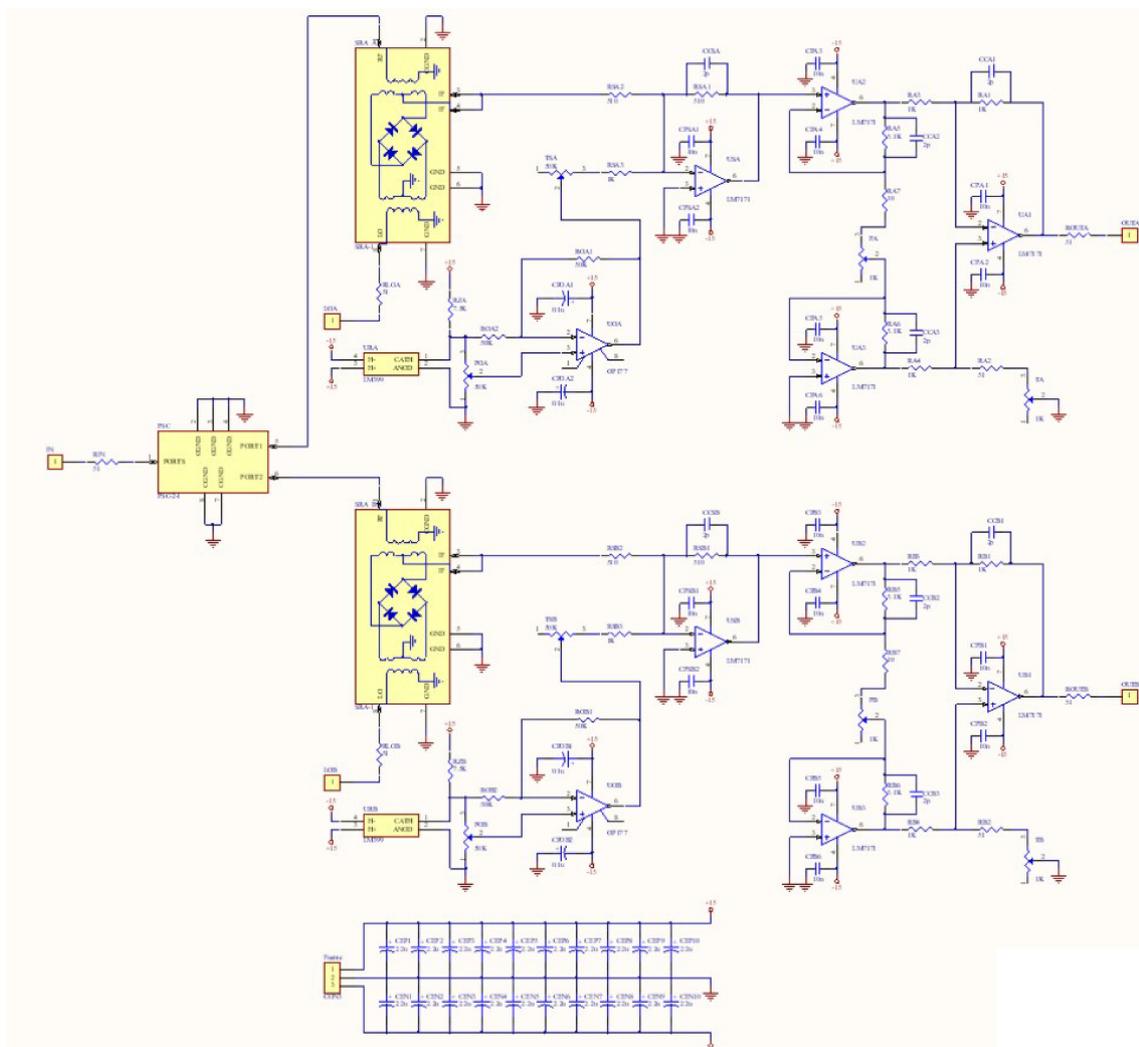


Figura 7.10: Esquema del circuito del demodulador|amplificador de audio.

muestra el esquema del circuito, mientras que en la Fig. 7.19 se muestra una simulación del amplificador y la red desfasadora LR de entrada en función de la frecuencia de la señal de entrada. La red LR de alimentación cumple la función de filtro sintonizado en 60MHz. En la entrada del amplificador se conecta un mini-circuito pasivo PSCQ-2 que provee una salida de 0° y 90° aproximadamente. El amplificador corrige las desviaciones del PSCQ-2 para obtener señales en cuadratura, generando un desfase que se puede configurar alrededor de los 180° por medio de ajustes en la bobina L_r . La salida del amplificador provee la señal del eje x (correspondiente a 0°) y una salida del PSCQ-2, la señal del eje y (o 90°).

7.9. Filtro Activo de RF

El esquema del circuito del filtro activo pasa-banda sintonizable y de alto Q se muestra en la Fig. 7.20. En la Fig. 7.21 se muestra el circuito armado para el espectrómetro. Se



Figura 7.11: Demodulador|amplificador de audio construido para el espectrómetro.

sintoniza la red LR a la frecuencia deseada ajustando el valor de L.

7.10. Llave de RF con *Blanking*

La llave de rf es el módulo inmediatamente anterior a la etapa de potencia. La salida de la llave de rf, y por tanto entrada de la potencia, es una señal de rf (programada por el usuario) alrededor de 60MHz, modulada por una ventana temporal finita correspondiente al ancho de pulso programado por el usuario. A este módulo se le incorporó un *relay* para desconectar mecánicamente la excitación de la potencia cuando se realiza la medición, actuando como *blanking* de manera tal de mejorar la relación señal/ruido de la adquisición. En la Fig. 7.22 se muestra el diagrama del circuito de la llave de rf.

7.11. Filtro Pasivo de RF de 60MHz

Este componente es un filtro pasa-banda centrado en 60MHz y con un ancho de banda de 5MHz, aproximadamente. Este filtro se construyó para mejorar la relación señal/ruido de la etapa de recepción. La salida de este filtro se conecta a la entrada del módulo Demodulador|Amplificador de Audio que se explicó en la Sección 7.4. En la Fig. 7.23 se muestra el esquema del circuito del filtro y los valores calculados de los componentes, mientras que en la Fig. 7.24 se muestra el circuito del filtro construido. El cálculo de la ganancia en función de la frecuencia, para una simulación del filtro dado por los valores de la Fig. 7.23, puede verse en la Fig. 7.25. El cálculo muestra una atenuación de unos 8dB para 60MHz. En la Fig. 7.26 se ve la medición en un osciloscopio de la respuesta del filtro en

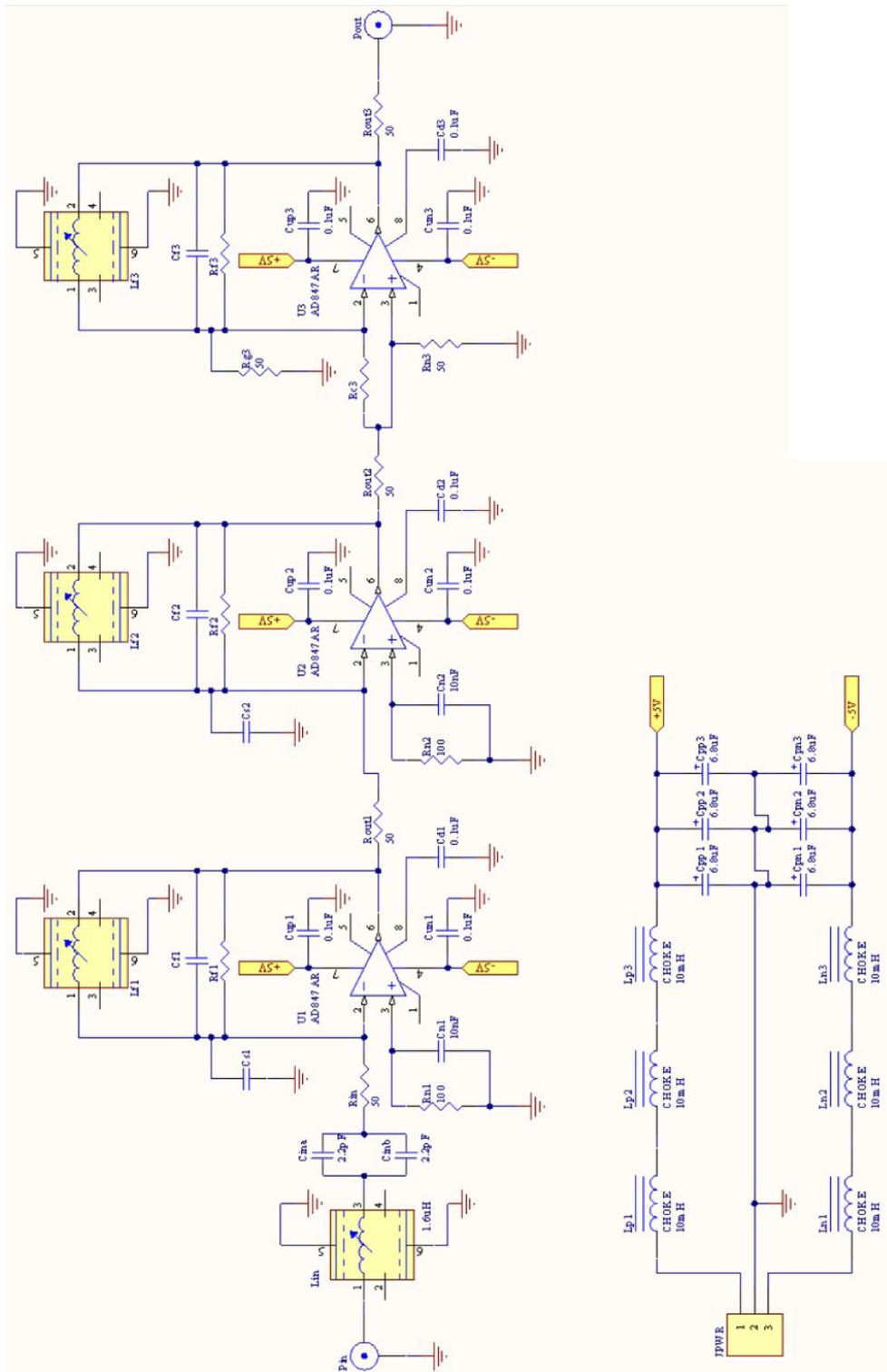


Figura 7.12: Circuito esquemático del pre-amplificador de rf construido para el espectrómetro.

frecuencia.

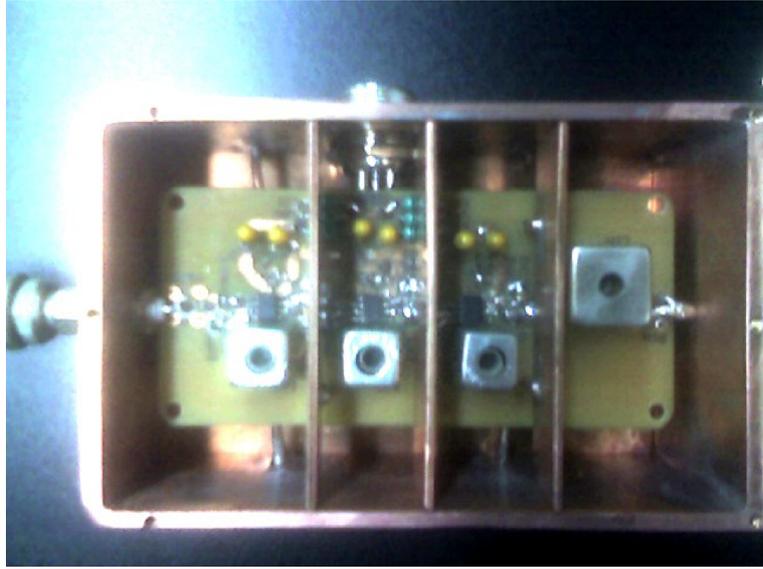


Figura 7.13: Pre-amplificador de rf construido para el espectrómetro.

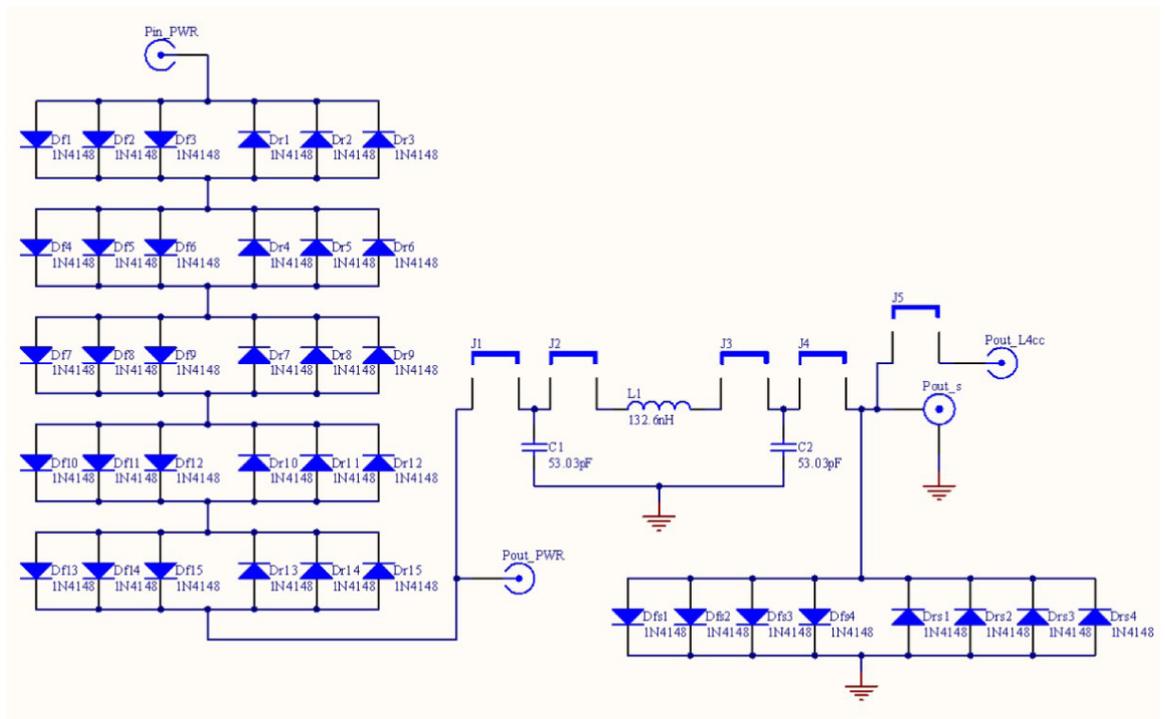


Figura 7.14: Circuito esquemático de la $\frac{\lambda}{4}$ junto con los diodos construido para el espectrómetro.

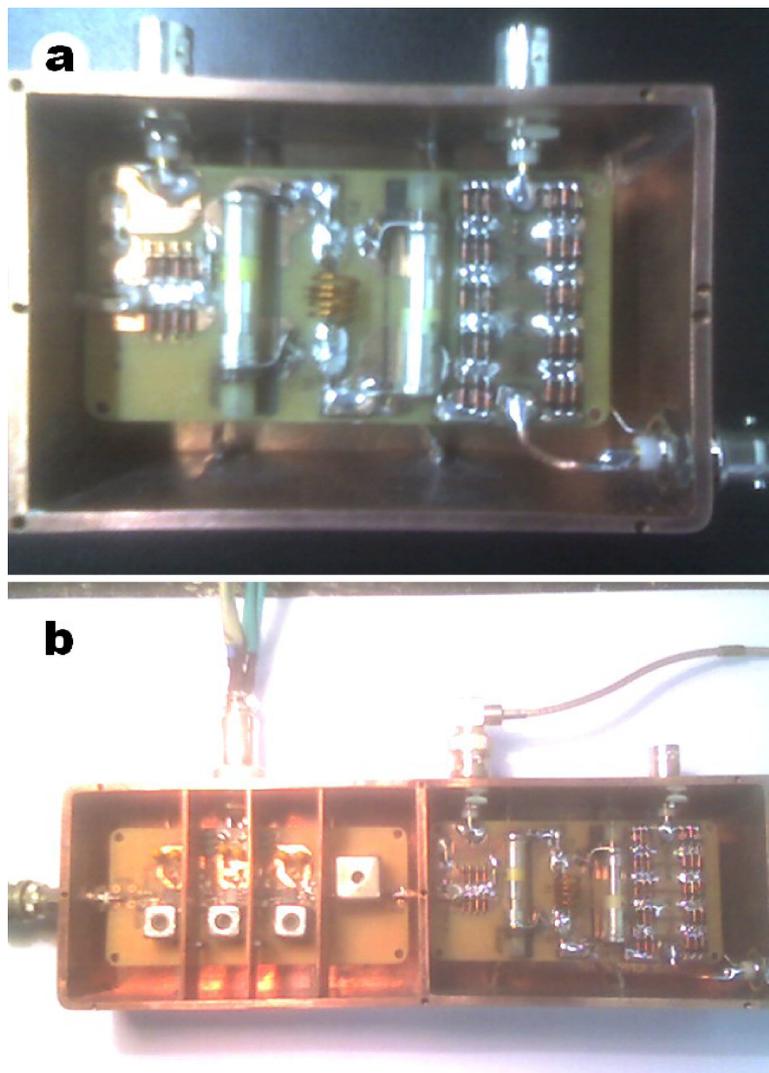


Figura 7.15: Circuito de la $\lambda/4$ junto con los diodos y el pre-amplificador de rf construido para el espectrómetro.

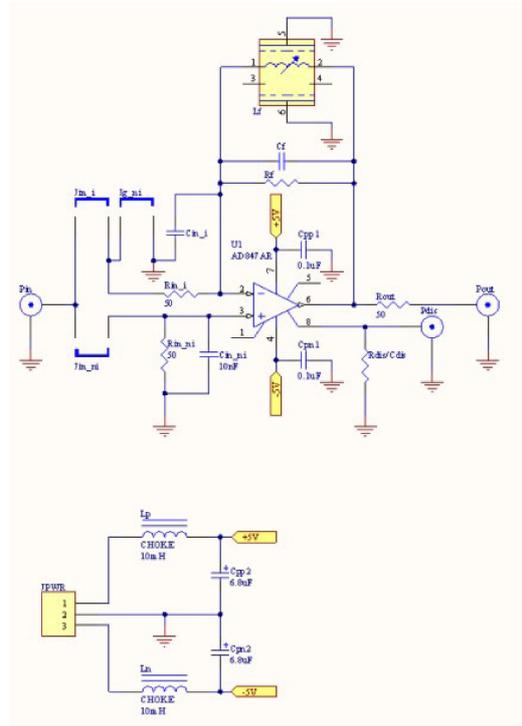


Figura 7.16: Esquema de un circuito amplificador de rf construido para el espectrómetro.

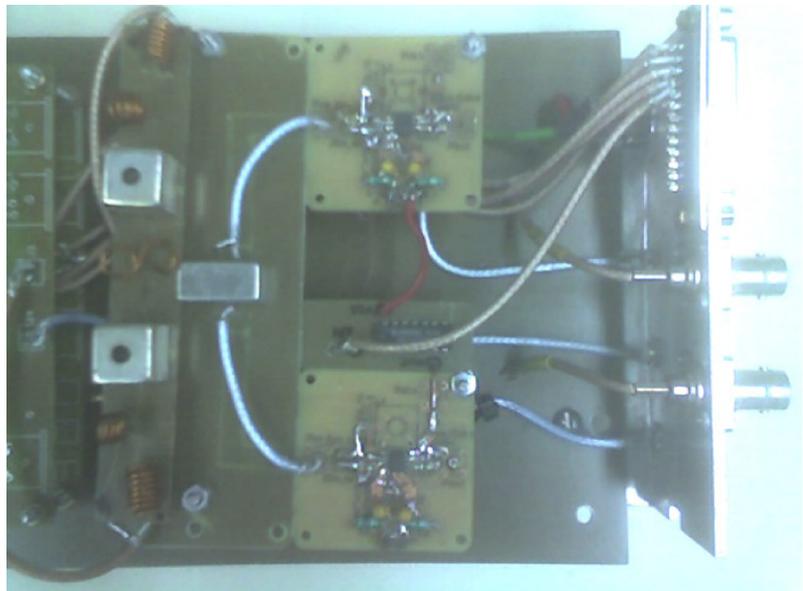


Figura 7.17: Amplificadores de rf de adaptación y filtro construido para el espectrómetro y conexión con el DDS.

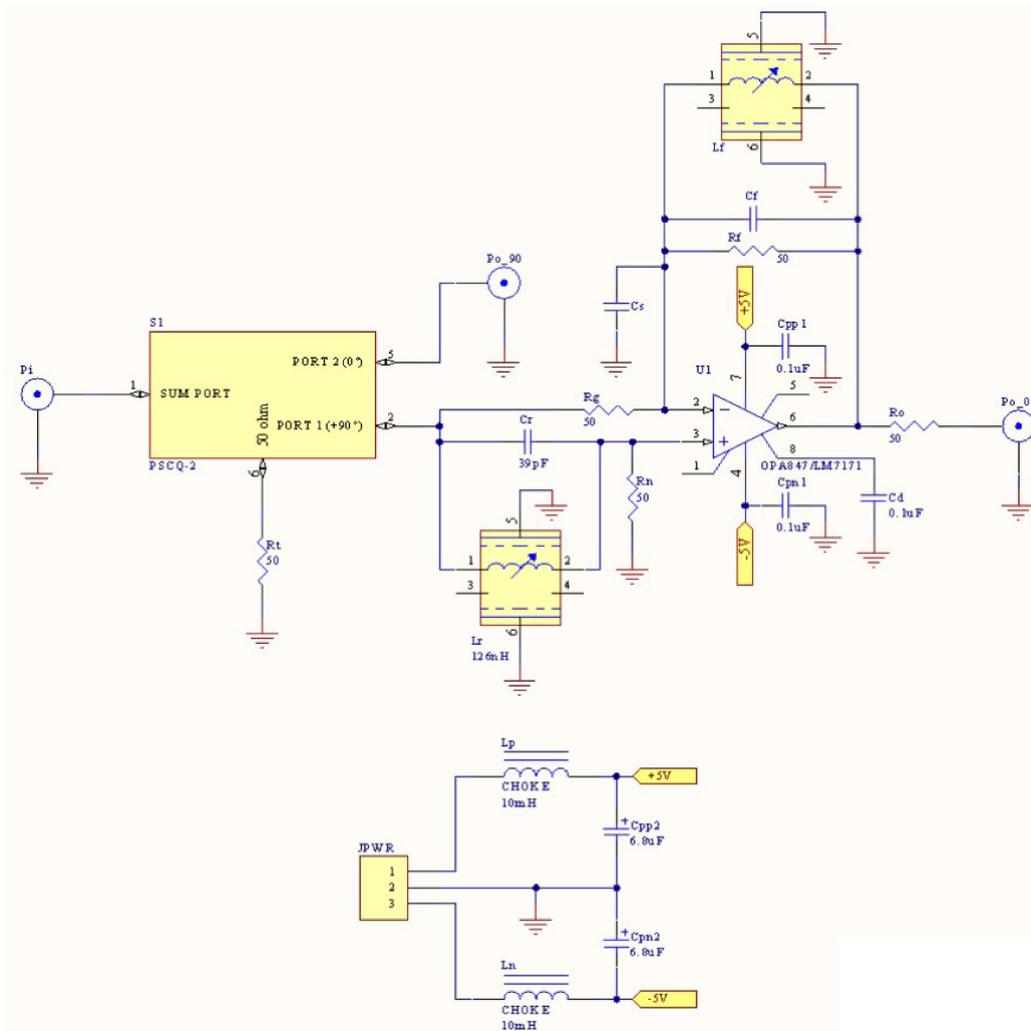


Figura 7.18: Esquema del desfasador activo de rf construido para el espectrómetro.

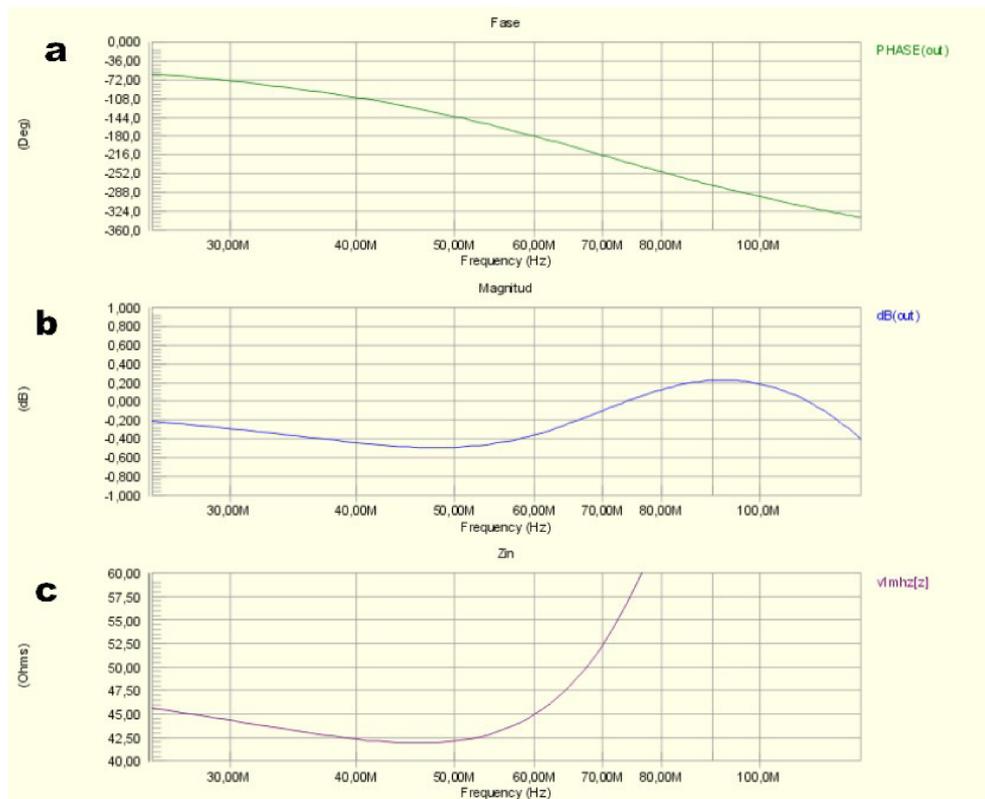


Figura 7.19: Simulación del desfasador activo de rf con la red LR de entrada configurada en los valores: $C_r = 39\text{pF}$, $L_r = 126\text{nH}$. a) Fase de salida, b) magnitud en dB de salida y c) impedancia de entrada.

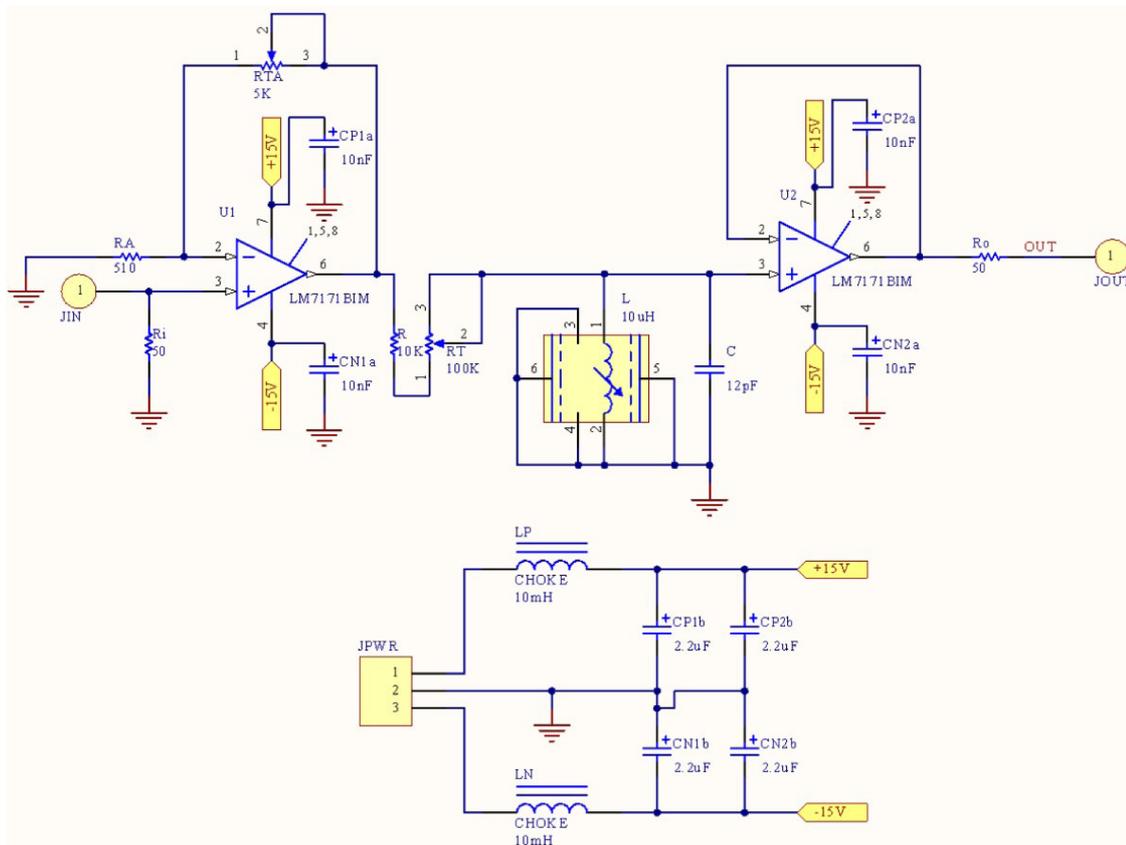


Figura 7.20: Esquema del circuito del filtro activo de rf.

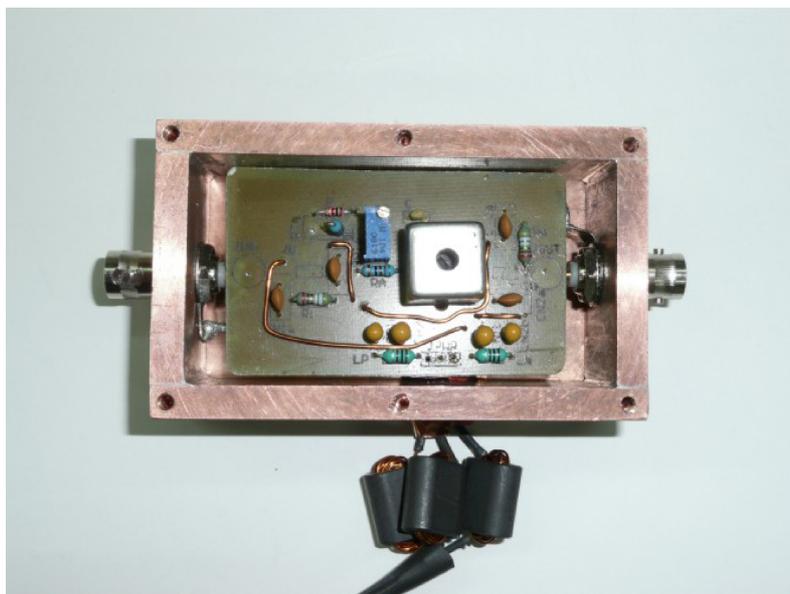


Figura 7.21: Filtro activo de rf construido para el espectrómetro.

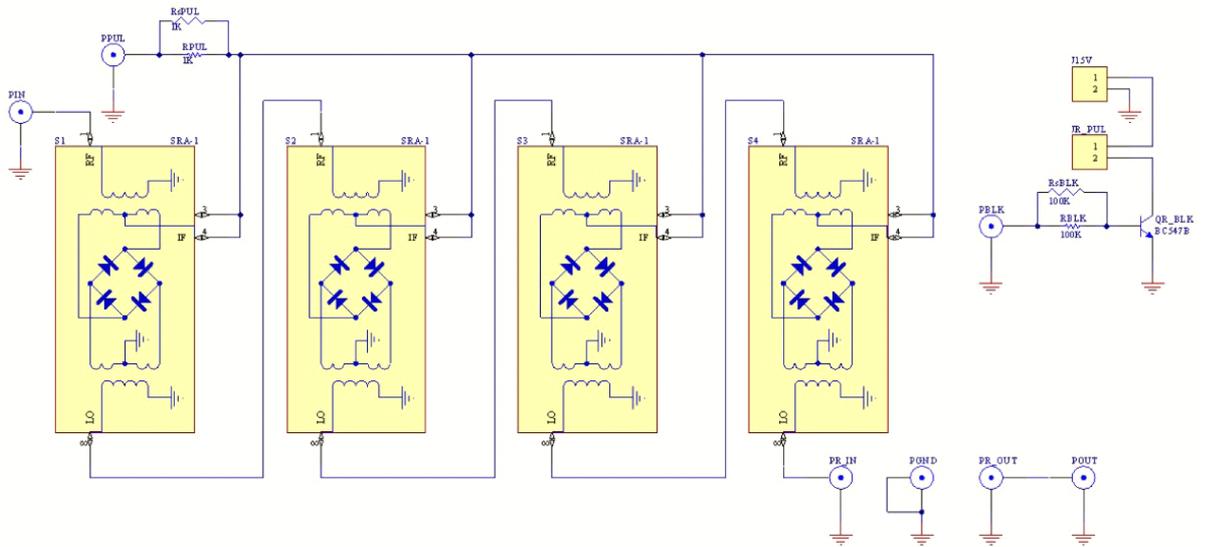
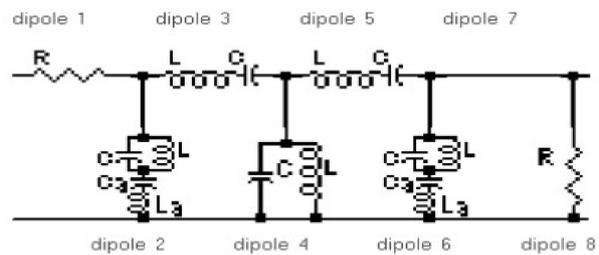


Figura 7.22: Esquema del circuito de la llave de rf construida para el espectrómetro.



DIPOLE 1
R 1=50,

DIPOLE 2
C 2=281,pF
L 2=25,04nHy
Qu~100,
Ca 2=36,2pF
La 2=194,37nHy
Qu~100,

DIPOLE 3
C 3=4,4pF
L 3=1,6uHy
Qu~100,

DIPOLE 4
C 4=636,4pF
L 4=11,06nHy
Qu~100,

DIPOLE 5
C 5=4,4pF
L 5=1,6uHy
Qu~100,

DIPOLE 6
C 6=281,pF
L 6=25,04nHy
Qu~100,
Ca 6=36,2pF
La 6=194,37nHy
Qu~100,

DIPOLE 8
R 8=50,

Figura 7.23: Esquema del circuito del filtro de rf de la etapa de recepción construido para el espectrómetro.



Figura 7.24: Filtro de rf a 60MHz de la etapa de recepción construido para el espectrómetro.

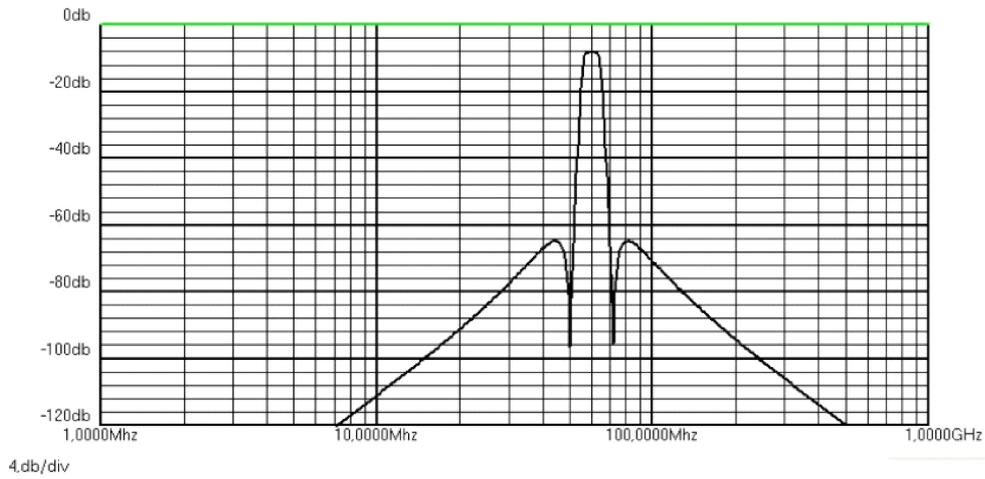


Figura 7.25: Cálculo de la ganancia (dB) en función de la frecuencia del filtro pasivo de rf a 60MHz.

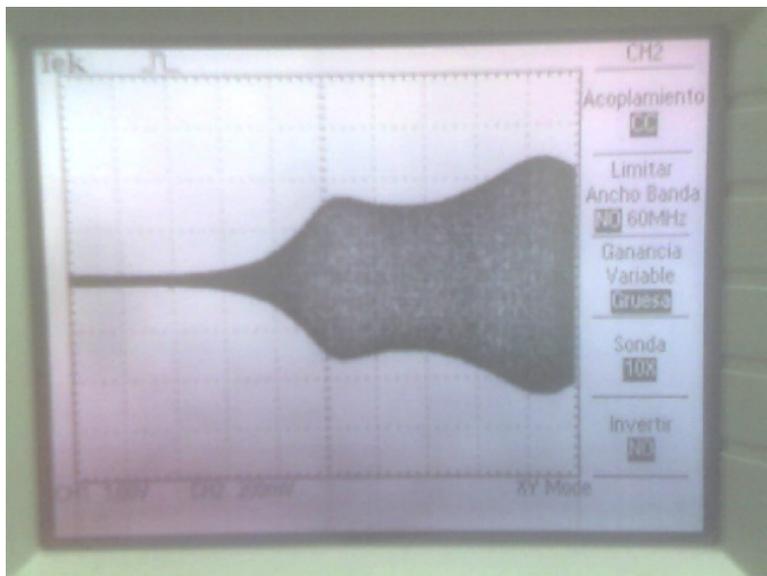


Figura 7.26: Medición de la respuesta en frecuencia del filtro pasivo de rf a 60MHz.

Capítulo 8

Discusión y Conclusiones Generales

Cuando nos aventuramos en este trabajo de Tesis algunos años atrás, se conocía de la literatura [14, 12, 89] que al igual que en ciertos sistemas de espines de sólidos cristalinos hidratados [90, 20, 24] (sistemas de tamaño mesoscópico), en un sistema de pocos grados de libertad como presentan los CLs 5CB (y 5CB_{d11}) y PAA_{d6} en fases nemáticas, era posible preparar dos estados de cuasi-equilibrio para dos valores diferentes del tiempo de preparación t_1 de la secuencia de JB. Estos estados eran reconocidos según el comportamiento de las señales observadas de estos reservorios. El espectro de dichas señales sugería la presencia de una naturaleza física característica de pares débilmente interactuantes. Es decir, un doblete resuelto ensanchado por las interacciones más débiles como se muestra en la Fig.(6) de la referencia [12] o como la mostrada en la Fig. 6.14 del Capítulo 6 de la Tesis. Los tiempos de preparación t_1 de estos órdenes coinciden con el tiempo para el cual la FID tiene pendiente máxima (orden fuerte), y el otro orden, más débil (dado que su señal tiene menor amplitud que la del primero), se prepara cuando el primer orden dipolar (orden fuerte) cruza por cero. Sin embargo, a pesar de la clara similitud con el caso de los pares débilmente interactuantes en sólidos, la naturaleza física de los estados de orden dipolar en CLs no era aun bien comprendida ni ampliamente aceptada en la comunidad científica. La fenomenología de los cuasi-invariante era traída de los sistemas físicos presentes en los sólidos, incluso la secuencia de pulsos de rf usada fue diseñada originalmente por Jeener y Broekaert (JB) [68] para sólidos.

En los sistemas de CLs a diferencia de los sólidos, es muy criticable la *hipótesis de temperatura de espín* de los reservorios preparados, dado el número reducido de grados de libertad de los clusters de espines en CLs. El orden más fuerte, preparado para un tiempo t_1 corto y denominado por entonces H_{intra} (denominación derivada de la interacción *intrapar* de la molécula de agua del sólido cristalino hidratado), parecía provenir de la interacción de los pares fuertes; mientras que el orden más débil, preparado a un tiempo t_1 posterior y denominado H_{inter} (por la interacción *interpar* de diferentes moléculas de agua del hidrato) parecía provenir de los acoples débiles. Un tratamiento perturbativo adecuado para estos sistemas de CLs no estaba disponible aun, sólo se conocía un tratamiento realizado por Jeener en gypsum (yeso) y por Keller [20] en la sal hidratada oxalato de potasio monohidratado (POMH). Los pares de espines- $\frac{1}{2}$ de las moléculas de agua de esta sal hidratada eran tratados como entidades de espín $I = 1$. Tampoco se tenía una caracterización precisa experimental o analítica de dichos cuasi-invariantes.

Otra cuestión no comprendida por entonces, era que en los sólidos comunes como el CaF_2 sólo se puede preparar un único estado de cuasi-equilibrio correspondiente, principalmente,

a un orden proporcional a la energía dipolar secular H_D^0 , mientras que en los CLs como en ciertas sales hidratadas pueden prepararse dos posibles estados cuasi-invariantes no representados por H_D^0 . Algunos comentarios recibidos en los referatos proponían la posibilidad de que estos estados de cuasi-equilibrio, presentes en los CLs como el 5CB, podían provenir de grupos de espines diferentes, es decir, sugerían que H_{intra} podría generarse en los espines de los anillos bencénicos de la molécula, mientras que el orden *inter* podría provenir de los grupos de espines de los CH_2 de la cadena alquílica, incluso debido a ordenes adicionales debido a términos de *chemical shift*.

Esto mostró la necesidad de generar un modelo realista de los dos reservorios en los que se puede transferir el orden Zeeman inicial.

Otra cuestión sin respuesta estaba asociada con el número total de cuasi-invariantes del sistema: desde el punto de vista teórico, un sistema de N -espines- $\frac{1}{2}$ tiene al menos un conjunto de 2^N constantes de movimiento y no solamente dos. ¿Qué tienen de especial estos dos cuasi-invariantes preparados experimentalmente con la secuencia de JB en sistemas físicos reales con pocos grados de libertad?

El método de truncamiento adecuado para obtener una representación matricial, no analítica, tampoco estaba desarrollado para CLs.

Otros referatos sugerían la posibilidad que estos cuasi-invariantes, sobre todo el cuasi-invariante H_{inter} , debía provenir de acoples intermoleculares y no de una sola molécula. Este tipo de discusión, en torno a la naturaleza de estos estados, mostraban claramente que importantes preguntas acerca de la aplicabilidad a CLs del concepto acuñado históricamente para sólidos permanecían aun abiertas.

En este trabajo de Tesis se buscó dar respuesta a estas cuestiones que presentan los sistemas de espines de pocos grados de libertad como se tiene en CLs. En particular estudiamos los sistemas de 19-espines- $\frac{1}{2}$ del CL 5CB y de los 8-espines- $\frac{1}{2}$ del CL PAA_{d6}. Los estudios comprendieron experimentos de RMN, cálculo numérico y analítico, y desarrollo instrumental. Los experimentos incluyeron adaptación y generalización de secuencias de pulsos modernas de codificación en bases ortogonales (originalmente diseñadas en el grupo de Cory [50] para sólidos comunes) usadas en el Capítulo 4; como también secuencias que permiten obtener diagramas 2D de espectros de coherencias dobles vs. tiempo de observación (ver Capítulo 5). En el aspecto teórico se desarrolló un método perturbativo para proporcionar una teoría perturbativa adecuada, con el fin de particionar la energía dipolar del sistema de espines (ver Capítulo 5) para generar los cuasi-invariantes observados experimentalmente. Además se da una base de tensores esféricos para el espacio de Liouville de un modelo de 4-espines- $\frac{1}{2}$ que representa una parte de la molécula de los CLs estudiados. Se escribió un programa de cálculo analítico que permite estudiar la dinámica de espín en la creación de estados de cuasi-equilibrio con la secuencia de JB desde primeros principios, a través de las proyecciones sobre la base de tensores esféricos para el modelo de 4-espines- $\frac{1}{2}$ del estado del sistema. Esto permite ganar *insight* durante la etapa de creación de las correlaciones multi-espín, previa a la formación del cuasi-equilibrio. En cuanto a la tarea de desarrollo de instrumentos, dada la elevada temperatura de la fase estudiada para el CL PAA_{d6}, alrededor de 110°C, fue necesaria la construcción de un espectrómetro de RMN para estos sistemas. Resumiendo se atacó el problema de los cuasi-invariante dipolares en sistemas de pocos grados de libertad contrastando experimentos, desarrollos analíticos y cálculos numéricos.

Hemos mostrado que los estados de cuasi-equilibrio de estos sistemas permiten una partición de la energía dipolar en términos fuertes y débiles que reproducen en gran medida los

resultados experimentales para tiempos de preparación cortos. De esta manera se evita la necesidad de recurrir a cálculos analíticos para determinar los cuasi-invariantes relevantes del sistema de espines, que en principio forman un conjunto del orden de 2^N . La hipótesis de que una correcta partición de la energía dipolar en un término H_S y otro H_W , permite reemplazar el Hamiltoniano H_D^0 que rige la dinámica del operador de evolución temporal por estos cuasi-invariantes (en el operador de evolución temporal), generando la misma dinámica multi-espín, es muy adecuada para la escala temporal temprana. Sin embargo, para los tiempos de preparación más largos, con sólo dos cuasi-invariante no se puede reproducir la dinámica mostrada en los experimentos. Esto exige reformular los cuasi-invariante, sobre todo el H_W , para permitir un nuevo truncamiento de las interacciones más débiles respecto de H_S y H_W (ver por ejemplo la Fig. 6.12 del Capítulo 6). Estos estados de cuasi-equilibrio H_S y H_W son de naturaleza física muy diferentes. H_S es un orden de correlación bilineal o tipo pares, dado que el cuasi-invariante H_S es suma de tensores esféricos de los pares fuertes $T_{20}(i, j)$. Por otro lado, el cuasi-equilibrio \mathcal{W} muestra un estado de espín más correlacionado, al menos ocho espines correlacionados como un sólo bloque o unidad cuántica ($I^1 \otimes \dots \otimes I^8$), dado que los experimentos mostrados en el Capítulo 4 evidencian términos de coherencia cuántica hasta ocho en el 5CB.

Como consecuencia del carácter multi-espín del orden \mathcal{W} , se propuso un método que permite medir de manera más precisa los tiempos de relajación de estos órdenes más débiles, siguiendo la relajación de las coherencias más altas que no están en el orden H_S . Por ejemplo, siguiendo la relajación de la coherencia 4 presente sólo en el cuasi-invariante H_W y no en H_S , evitando de esta manera la contaminación del orden \mathcal{W} , como generalmente sucede en los experimentos convencionales de relajación. Recordemos que el orden \mathcal{W} se prepara para un tiempo t_1 (tiempo de preparación de la secuencia de JB) igual al tiempo donde la señal proveniente del orden \mathcal{S} cruza por cero. Como la señal de este orden tiene pendiente máxima a este tiempo, un pequeño desajuste en el tiempo de preparación genera orden \mathcal{S} el cual contamina la señal del orden \mathcal{W} . Con el experimento de codificación en una base ortogonal a la base Zeeman puede filtrarse esta señal minimizando la introducción de errores. En este trabajo medimos por primera vez la relajación del orden \mathcal{W} en el CL 5CB, con este método y a campo alto.

Hemos presentado por primera vez un tratamiento analítico-numérico de la dinámica de cuasi-equilibrio para un sistema de 4-espines- $\frac{1}{2}$, usando un base de tensores esféricos irreducibles que expanden el espacio de Liouville 256-dimensional. La dinámica de este modelo reproduce en gran medida la dinámica del sistema de espines de la molécula de CL PAA_{d6}. Este CL está formado por dos bloque de 4-espines- $\frac{1}{2}$ (representando los dos anillos bencénicos de la molécula) débilmente interactuantes. Desde el punto de vista moderno de la espectroscopía de RMN, una base de tensores esféricos resulta muy adecuada para representar los experimentos, dado que son bien conocidas las propiedades de transformación ante el grupo de rotaciones espaciales. Los pulsos de rf representan rotaciones espaciales alrededor de los ejes ortogonales al campo polarizante (eje de cuantización Zeeman) \vec{B}_0 . Mediante el modelo anterior puede estudiarse en detalle la dinámica de espín previa y durante el establecimiento del cuasi-equilibrio, en términos de las componentes tensoriales, las cuales guardan una conexión directa con las coherencias cuántica de espín. En la dinámica Liouvilliana hemos usado una función de decoherencia cuántica adiabática que podría simular el hecho que el sistema de espines, en la escala temporal anterior a la relajación, no está aislado sino *esencialmente aislado* [23]. De esta manera, este término de decoherencia

influye en la dinámica de espín dado que afecta de manera diferente cada frecuencia correspondiente a los saltos entre niveles de energía del operador dipolar secular.

De la expansión del estado del sistema en la base de tensores esféricos durante el período de preparación del orden (ver Capítulo 6), podemos ver porqué los pares fuertes contribuyen al orden en la escala temporal temprana mientras que los pares más débiles y los términos multi-espín (tensores formados por un número de espines mayor a dos) reverberan a tiempos más largos. Los coeficientes de los pares fuertes tienen las componentes de frecuencias en fase, interfiriendo constructivamente al comienzo y desfasándose lentamente a medida que evolucionan con t_1 (tiempo de preparación), dada la cercanía entre las frecuencias componentes. Por otro lado, los coeficientes de los pares débiles y de los términos multi-espín tienen algunas componentes en fase y otras 180° fuera de fase interfiriendo destructivamente para tiempos cortos. La evolución con t_1 hace que estas frecuencias coincidan en fase a tiempos posteriores. Es decir, esto está indicando que el cuasi-equilibrio para los diferentes tiempos de preparación es consecuencia de una interferencia de señales. Esta dinámica presente en este modelo reducido, podría extenderse a un sistema de espines de un sólido común de la siguiente manera: estos sistemas tienen un número mayor de grados de libertad que contribuyen como pares fuertes y como pares débiles. Luego, dado que los pares fuertes tendrían inicialmente sus componentes en frecuencia en fase, contribuirían de manera dominante al orden preparado a tiempos cortos, disminuyendo su contribución a tiempos más largos. Por otro lado, los pares débiles tendrían un número mayor de términos en fase y 180° fuera de fase que el modelo presentado aquí. Debería esperarse por lo que se ve con este modelo de solo cuatro espines, que estos pares débiles y los términos multi-espín se tomen un tiempo mucho mayor para dar una contribución apreciable a un posible orden débil \mathcal{W} en sólidos comunes. Posiblemente estos órdenes no lleguen a formarse debido a proceso de decoherencia. En otras palabras, la decoherencia cuántica eliminaría la posibilidad de un orden \mathcal{W} en estos sistemas con muchos grados de libertad. La función decoherencia cuántica usada en este trabajo es responsable de eliminar los términos no diagonales del operador densidad luego del segundo pulso de JB, dejando invariantes sólo los elementos de la diagonal en bloques respecto del Hamiltoniano que rige la dinámica del operador de evolución temporal, en este caso H_D^0 .

A través del modelo presentado, también podemos detectar la existencia de escalas temporales diferentes de las modulaciones del estado de espín. Una escala temporal corta de cientos de microsegundos, donde viven las coherencias cuánticas de orden uno o FID; y otra escala más larga de hasta algunos milisegundos, donde todavía se modulan algunos coeficientes de tensores que tienen componentes en el espacio invariante del Hamiltoniano dipolar secular. Esto explicaría porqué muchas veces en los experimentos de relajación de los órdenes creados, los primeros puntos de estas curvas muestran un comportamiento distinto que los puntos a tiempos más largos, y son eliminados por el espectroscopista.

Otra cuestión en la cual podemos aportar algo a la discusión, es acerca del número de constantes del movimiento que tiene el sistema. Vimos que para nuestro modelo de cuatro espines existen 26 constantes de movimiento ortonormales que conmutan con el operador de evolución temporal, es decir, que forman una base del espacio invariante de H_D^0 . Sin embargo, dada la topología del sistema de espines y la secuencia de pulsos de rf usada para generar estos estados de cuasi-equilibrio, el número de constantes de movimiento se reduce significativamente, hasta 8 en nuestro modelo. Estos cuasi-invariantes conmutan con H_D^0 y

forman un conjunto ortogonal. La ortogonalidad permite asignarles a cada orden H_i coeficientes que se comportan como temperaturas características de cada orden. Definiendo los parámetros de transferencia de los ordenes H_i , podemos ver que cada uno tiene una función de transferencia del orden Zeeman inicial distintiva. Esto indica que cada orden contribuye de manera distinta al estado de cuasi-equilibrio en diferentes ventanas temporales del período de preparación. Comparando los cuasi-invariantes H_i obtenidos de un tratamiento analítico exacto, con aquellos cuasi-invariantes H_S y H_W deducidos a través de un enfoque perturbativo de la energía dipolar, vemos que ninguno coincide con estos últimos. Sin embargo, H_S y H_W tienen proyecciones con distintos pesos en varios de los operadores H_i . Esto indica que estos enfoques dan resultados similares, al menos en la escala temporal t_1 corta.

Usando la base de tensores esféricos hemos obtenido por primera vez una expresión cerrada exacta del estado de cuasi-equilibrio H_W . Esta expresión nos dice que además de contener los términos de los pares débiles, este cuasi-invariante contiene tensores de rango 2 y componente 0 multi-espín (de cuatro espines) y T_{40} , consistente con los experimentos de codificación de los CLs 5CB y PAA_{d6} mostrados en el Capítulo 4.

En resumen, se ha mostrado en este trabajo que la creación de estados de cuasi-equilibrio o cuasi-invariantes (QI) en CLs, es reproducible por procesos puramente cuánticos, llevado adelante por las interacciones dipolares del *cluster* de espines de la molécula. Estas interacciones juegan un papel preponderante durante el período de preparación del estado QI, donde se establecen las necesarias correlaciones multi-espín en forma de interferencia constructiva de contribuciones de diferentes frecuencias. Estas correlaciones pueden luego ser “transferidas” mediante el segundo pulso de la secuencia de JB, a un estado cuya parte diagonal queda conformada por cuasi-invariantes, y cuya parte no diagonal decae debido a procesos de decoherencia. Es decir, mostramos que la creación del orden de espín es un proceso que podría describirse en términos de las interacciones cuánticas de los miembros del *cluster*, sin necesidad de incluir a priori argumentos de tipo termodinámicos, como los tradicionalmente utilizados en RMN de sólidos comunes para sustentar el concepto de temperatura de espín. En CLs, el aspecto macroscópico intervendría a través de los grados de libertad del sistema *no observado*, en la forma de decoherencia cuántica necesaria para la atenuación de los elementos no diagonales del operador densidad.

De esta manera, la controversia histórica surgida sobre la naturaleza del mecanismo que puede ser capaz de crear un estado de cuasi-equilibrio *interno* mediado por las propias interacciones de un sistema pequeño, quedaría resuelta a partir de los resultados de este trabajo. La idea física detrás del concepto de temperatura de espín es semiclásica y apela a conceptos como *mixing* de las interacciones dipolares a manera de procesos de difusión de espín. En un *cluster* pequeño, esos procesos no serían viables por la falta de suficientes grados de libertad del sistema observado. Sin embargo, como se ha mostrado en este trabajo, la *combinación* del fenómeno de decoherencia adiabática (que acopla al sistema con el entorno de una manera que no es relajación) [23, 9] y la descripción detallada de las correlaciones cuánticas multi-espín del sistema observado, sería suficiente para asegurar el establecimiento de estados cuánticos de cuasi-equilibrio, que son afectados únicamente por los procesos de termalización de larga escala temporal.

Los resultados de esta Tesis brindan respuesta a cuestiones abiertas desde hace tiempo, acerca de la naturaleza de los estados de espín de cuasi-equilibrio en CLs, dado que se

ha logrado una descripción detallada desde primeros principios de los procesos que llevan a un sistema pequeño de un estado cuántico inicial de *no equilibrio*, hasta un estado de cuasi-equilibrio en donde cesa la evolución, excepto por los efectos de relajación con el baño térmico.

Si bien el tratamiento realizado no involucra la complejidad real del *cluster* de espines, se ha mostrado que mantiene una característica importante del enfoque histórico de temperatura de espín al representar la dinámica por medio de pocos observables. En particular se mostró que el enfoque perturbativo que hace uso de la existencia de diferentes escalas de la energía dipolar, brinda resultados correctos en una escala temprana de la dinámica. Esta característica es interesante desde el punto de vista práctico ya que habilita un modo intuitivo para definir los cuasi-invariantes relevantes en esta escala de tiempo.

Apéndice A

Transformación de la Base-z Zeeman a la Base-x

En este apéndice se obtiene el operador unitario que transforma un operador expresado en la autobase del sistema o base-z, en donde el eje de cuantización coincide con la dirección del campo externo polarizante \vec{B}_0 , a la base-x donde ahora el eje de cuantización es paralelo al eje-x, ortogonal al campo externo.

La base-z es la autobase $\{|z\rangle\}$ que diagonaliza el cuadrado del momento angular total \vec{J}^2

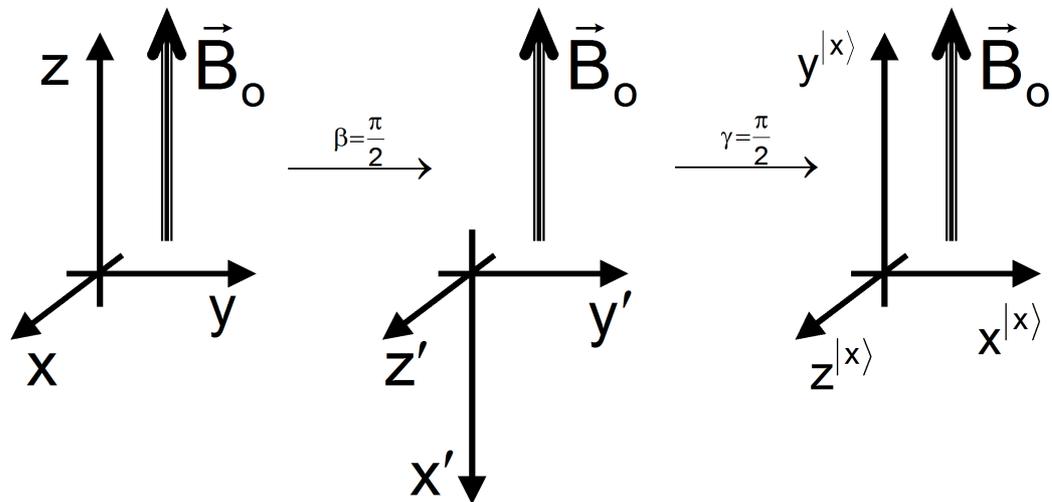


Figura A.1: Ángulos de Euler de la transformación de la base-z a la base-x: $\alpha = 0$, $\beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$. \vec{B}_0 es el campo externo que polariza la muestra.

y su componente z (paralela al campo externo) J_z . En esta base se definen los operadores $I_{\pm} \equiv I_x \pm iI_y$. La base-x es la base que diagonaliza además del momento angular total al cuadrado, la componente x , es decir J_x . En esta base también podemos definir los operadores I_{\pm} en donde I_x e I_y están expresados en la nueva base: $I_{\pm}^{(x)} \equiv I_x^{(x)} \pm iI_y^{(x)}$. Si $R(\alpha, \beta, \gamma)$ es el operador de rotación Ec. (3.32), la rotación pasiva que transforma la terna (x, y, z) en

$(x^{|x\rangle}, y^{|x\rangle}, z^{|x\rangle})$ puede representarse como

$$R^\dagger I_z R = I_y^{|x\rangle} = -\frac{i}{2} (I_+^{|x\rangle} - I_-^{|x\rangle}) \quad (\text{A.1})$$

$$R^\dagger I_\pm R = I_z^{|x\rangle} \pm i I_x^{|x\rangle} = I_z^{|x\rangle} \pm \frac{i}{2} (I_+^{|x\rangle} + I_-^{|x\rangle}) \quad (\text{A.2})$$

De la Sección § 3.3.1 tenemos

$$R^\dagger I_z R = \cos \beta I_z^{|x\rangle} - \sin \beta \cos \gamma I_x^{|x\rangle} + \sin \beta \sin \gamma I_y^{|x\rangle} \quad (\text{A.3})$$

$$R^\dagger I_\pm R = e^{\pm i\alpha} \sin \beta I_z^{|x\rangle} + \frac{e^{\pm i(\alpha+\gamma)}}{2} (1 + \cos \beta) I_\pm^{|x\rangle} - \frac{e^{\pm i(\alpha-\gamma)}}{2} (1 - \cos \beta) I_\mp^{|x\rangle} \quad (\text{A.4})$$

De estas ecuaciones se obtiene que los ángulos de Euler deben satisfacer

$$\alpha = 0 \quad \beta = \gamma = \frac{\pi}{2} \quad (\text{A.5})$$

o bien

$$\alpha = \pi \quad \beta = \gamma = -\frac{\pi}{2} \quad (\text{A.6})$$

Ambas rotaciones son equivalentes. En la Fig. A.1 se representa la rotación del sistema de coordenadas dada por la elección de la Ec. (A.5). Luego, el operador unitario que transforma un operador en la base-z a la base-x está dado por

$$R(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-i\frac{\pi}{2}I_z} e^{-i\frac{\pi}{2}I_x} \quad (\text{A.7})$$

donde el operador en la nueva base debe representarse como $R^\dagger O R$.

Con un poco de álgebra, se desprende de la definición del Hamiltoniano dipolar secular dado en la Ec. (4.1) que

$$\left[H_D^{o|x\rangle}, I_y^{|x\rangle} \right] = 0 \quad (\text{pues } [H_D^o, I_z] = 0) \quad (\text{A.8})$$

$$\left[H_D^{o|x\rangle}, e^{i\pi I_u^{|x\rangle}} \right] = 0 \quad \text{con } u = x, y, z \quad (\text{pues } [H_D^o, e^{i\pi I_u^{|x\rangle}}] = 0) \quad (\text{A.9})$$

Apéndice B

VARIABLES CONJUGADAS NÚMERO DE COHERENCIA-FASE DE LA TRANSFORMADA DE FOURIER

Hagamos una analogía con las variables conjugadas frecuencia-tiempo de la Transformada de Fourier (TF). Esta Sección es importante para los experimentos de codificación de coherencias llevados a cabo en el Capítulo 4. Las funciones monocromáticas $e^{i\omega t} = e^{i2\pi\nu t}$ del espacio conjugado frecuencia-tiempo, tienen su correlato en el espacio conjugado número de coherencia-fase

$$e^{in\phi} = e^{i2\pi p\phi} ,$$

donde: n es adimensional, $[p] : \frac{1}{rad}$ y $[\phi] : radianes$. Definimos también las siguientes cantidades en analogía las variables conjugadas frecuencia-tiempo,

- *dwell phase*: $dw_\phi \equiv \Delta\phi$ o paso de codificación de la fase ϕ , $[dw_\phi] : radianes$;
- *acquisition phase*: $AP \equiv dw_\phi \times (N - 1)$ o fase total adquirida, donde N es el número de puntos total que se adquieren, $[AP] : radianes$;
- *spectral window*: $s_\phi \equiv \frac{2\pi}{2dw_\phi} = \frac{\pi}{\Delta\phi}$ o semi ancho total del espacio conjugado ($-s_\phi \leq$ espectro adquirido $\leq s_\phi$), notemos que s_ϕ es adimensional y no es otra cosa que el número de coherencia máximo codificado n_{max} , es decir $s_\phi \equiv n_{max}$. Si dividimos por 2π tenemos $\nu_\phi = \frac{s_\phi}{2\pi} = \frac{1}{2\Delta\phi}$, ahora $\nu_\phi \equiv p_{max}$ y $[\nu_\phi] : \frac{1}{rad}$. De aquí ya se puede deducir que

$$\Delta\phi = \frac{\pi}{n_{max}} .$$

Esta expresión se usa para ajustar el paso de la fase en los experimentos de codificación, según el número de coherencia máximo que se desee codificar;

- *digital resolution*: $Res \equiv \frac{2\pi}{\Delta P}$, o también $Res = \frac{2n_{max}}{N-1}$;
- *sampling frequency*: $\omega_s = \frac{2\pi}{d\omega_\phi}$ o bien $\omega_s = 2n_{max}$. Notemos que esta última expresión no es otra cosa que el Teorema de Nyquist para el espacio conjugado número de coherencia-fase.

Dado que sólo tenemos órdenes de coherencias enteros en sistemas de espines- $\frac{1}{2}$, necesitamos resolver a lo más 1 orden de coherencia, es decir $Res = 1$. De esto surge que el número N de fases necesario para codificar hasta un número de coherencia n_{max} es $N \simeq 2 \times n_{max}$. Por ejemplo, para codificar hasta coherencia máxima 8 ($n_{max} = 8$), necesitamos que la fase ϕ varíe en pasos de $22,5^\circ$ entre experimentos y 16 fases distintas serán necesarias para satisfacer el Teorema de Nyquist y cubrir el rango $[0^\circ - 360^\circ]$.

Apéndice C

Diagonalización de Operadores

Teorema 1. *Es condición necesaria y suficiente para que un conjunto de operadores Hermitianos sean diagonalizados por la misma transformación unitaria, si ellos conmutan entre sí [91].*

Teorema 2. *Un conjunto ortogonal de vectores no nulos es linealmente independiente [92].*

Teorema 3. *Sea el operador $\mathcal{A} : \mathcal{V} \rightarrow \mathcal{V}$, Hermitiano, i.e., $\mathbf{A} = \mathbf{A}^\dagger$, donde \mathbf{A} es su representación matricial en alguna base de \mathcal{V} ; y la $\dim(\mathcal{V}) = n$. Sea el polinomio característico $\wp_{\mathbf{A}}(\lambda) = \det(\lambda \mathbf{I} - \mathbf{A}) = (\lambda - \lambda_1)^{q_1} (\lambda - \lambda_2)^{q_2} \cdots (\lambda - \lambda_r)^{q_r}$; y $\sum_{i=1}^r q_i = n$. Tenemos entonces que:*

1. *las raíces λ_i con $i = 1, \dots, r$ son todas reales y para cada autovalor λ_i hay asociados q_i autovectores no necesariamente ortonormales;*
2. *los autovectores de \mathbf{A} forman una base de \mathcal{V} y por lo tanto, \mathbf{A} es diagonal en esta base. En particular, si*

$$\mathbf{V} \equiv \begin{pmatrix} V_1 & V_2 & \cdots & V_n \\ \downarrow & \downarrow & & \downarrow \end{pmatrix}$$

y

$$\mathbf{V}^{-1} = \mathbf{V}^\dagger \equiv \begin{pmatrix} V_1^\dagger & \rightarrow \\ V_2^\dagger & \rightarrow \\ \vdots & \\ V_n^\dagger & \rightarrow \end{pmatrix},$$

donde V_i con $i = 1, \dots, n$ son los autovectores de \mathcal{A} en la base que hemos representado \mathbf{A} ; entonces $\mathbf{V}^\dagger \mathbf{A} \mathbf{V} = \text{diag} \left(\underbrace{\lambda_1, \dots, \lambda_1}_{q_1 \text{ veces}}; \underbrace{\lambda_2, \dots, \lambda_2}_{q_2 \text{ veces}}; \cdots; \underbrace{\lambda_r, \dots, \lambda_r}_{q_r \text{ veces}} \right)$, y donde $\mathbf{V} \mathbf{V}^\dagger = \mathbf{I}$, con \mathbf{I} matriz identidad.

Apéndice D

Base de Tensores Esféricos Irreducibles para un Sistema de 4-Espines- $\frac{1}{2}$

En este Apéndice se detalla el conjunto de 256 operadores tensoriales irreducibles ortonormales del espacio de Liouville de 4-espines- $\frac{1}{2}$. Estos tensores base están normalizados ya que han sido divididos por el factor $\sqrt{\text{Tr}\{T_{LM}^{(s)}(\dots)\dagger T_{LM}^{(s)}(\dots)\}}$. Estos tensores pertenecen al espacio de Liouville 256-dimensional. Esto indica que deben introducirse identidades cuando corresponda para aquellos operadores con un número de espines menor a cuatro, dado que para reducir la notación no han sido incluidos. Además, las componentes esféricas I_{\pm} y I_z corresponden al espín o al orden de los espines que aparecen entre paréntesis, por ejemplo:¹

$$T_{1\pm 1}(2) = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} I_{\pm}^1 I_{\pm}^2 I_{\pm}^3 I_{\pm}^4 ;$$

$$T_{4\pm 3}(1, 2, 3, 4) = \mp \frac{1}{4\sqrt{2}} \left[I_z^1 I_{\pm}^2 I_{\pm}^3 I_{\pm}^4 + I_{\pm}^1 I_z^2 I_{\pm}^3 I_{\pm}^4 + I_{\pm}^1 I_{\pm}^2 I_z^3 I_{\pm}^4 + I_{\pm}^1 I_{\pm}^2 I_{\pm}^3 I_z^4 \right] .$$

El conjunto de espines individuales, de los pares y de las ternas de espines son: $i = \{1, \dots, 4\}$; $(i, j) = \left\{ (1, 2), (1, 3), (1, 4), (2, 3), (2, 4), (3, 4) \right\}$; y $(i, j, k) = \left\{ (1, 2, 3), (1, 2, 4), (1, 3, 4), (2, 3, 4) \right\}$.

$$\frac{1}{4} I ;$$

$$T_{00}(i, j) = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[I_z I_z + \frac{1}{2} (I_+ I_- + I_- I_+) \right] ;$$

$$T_{00}(i, j, k) = \frac{1}{\sqrt{6}} \left[I_+ I_- I_z - I_- I_+ I_z + I_z I_+ I_- - I_z I_- I_+ - I_+ I_z I_- + I_- I_z I_+ \right] ;$$

$$T_{00}^{(1)}(1, 2, 3, 4) = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[I_z I_+ I_z I_- + I_z I_- I_z I_+ - I_z I_+ I_- I_z - I_z I_- I_+ I_z - I_+ I_z I_z I_- - I_- I_z I_z I_+ + I_+ I_z I_- I_z + I_- I_z I_+ I_z + \frac{1}{2} \left(-I_+ I_- I_+ I_- + I_+ I_- I_- I_+ + I_- I_+ I_+ I_- - I_- I_+ I_- I_+ \right) \right] ;$$

¹Los operadores $I_{\alpha}^i \dots I_{\beta}^k$ representan formalmente $I_{\alpha}^i \otimes \dots \otimes I_{\beta}^k$.

$$T_{00}^{(2)}(1, 2, 3, 4) = \frac{4}{\sqrt{3}} \left[I_z I_z I_z I_z + \frac{1}{2} \left(I_z I_z I_+ I_- + I_z I_z I_- I_+ + I_+ I_- I_z I_z + I_- I_+ I_z I_z \right) + \frac{1}{4} \left(I_+ I_- I_+ I_- + I_+ I_- I_- I_+ + I_- I_+ I_+ I_- + I_- I_+ I_- I_+ \right) \right];$$

$$T_{00}^{(3)}(1, 2, 3, 4) = \frac{2}{\sqrt{45}} \left[4I_z I_z I_z I_z - I_z I_z I_+ I_- - I_z I_z I_- I_+ - I_+ I_- I_z I_z - I_- I_+ I_z I_z + \frac{3}{2} \left(I_z I_+ I_z I_- + I_z I_- I_z I_+ + I_z I_+ I_- I_z + I_z I_- I_+ I_z + I_+ I_z I_z I_- + I_- I_z I_z I_+ + I_+ I_z I_- I_z + I_- I_z I_+ I_z \right) + \frac{3}{2} \left(I_+ I_+ I_- I_- + I_- I_- I_+ I_+ \right) + \frac{1}{4} \left(I_+ I_- I_+ I_- + I_+ I_- I_- I_+ + I_- I_+ I_+ I_- + I_- I_+ I_- I_+ \right) \right];$$

$$T_{1\pm 1}(i) = \mp \frac{1}{2\sqrt{2}} I_{\pm}; \quad T_{10}(i) = \frac{1}{2} I_z;$$

$$T_{1\pm 1}(i, j) = \frac{1}{2} \left[I_{\pm} I_z - I_z I_{\pm} \right]; \quad T_{10}(i, j) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left[I_+ I_- - I_- I_+ \right];$$

$$T_{1\pm 1}^{(1)}(i, j, k) = \pm \sqrt{\frac{2}{3}} \left[I_z I_z I_{\pm} + \frac{1}{2} \left(I_{\mp} I_{\pm} I_{\pm} + I_{\pm} I_{\mp} I_{\pm} \right) \right];$$

$$T_{10}^{(1)}(i, j, k) = -\frac{1}{\sqrt{3}} \left[I_+ I_- I_z + I_- I_+ I_z + 2I_z I_z I_z \right];$$

$$T_{1\pm 1}^{(2)}(i, j, k) = \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \left[-I_{\pm} I_z I_z + I_z I_{\pm} I_z + \frac{1}{2} \left(I_{\mp} I_{\pm} I_{\pm} - I_{\pm} I_{\mp} I_{\pm} \right) \right];$$

$$T_{10}^{(2)}(i, j, k) = \frac{1}{2} \left[-I_+ I_z I_- + I_z I_+ I_- - I_- I_z I_+ + I_z I_- I_+ \right];$$

$$T_{1\pm 1}^{(3)}(i, j, k) = \pm \frac{1}{\sqrt{30}} \left[3 \left(I_{\pm} I_z I_z + I_z I_{\pm} I_z + I_{\pm} I_{\pm} I_{\mp} \right) - 2I_z I_z I_{\pm} + \frac{1}{2} \left(I_{\mp} I_{\pm} I_{\pm} + I_{\pm} I_{\mp} I_{\pm} \right) \right];$$

$$T_{10}^{(3)}(i, j, k) = \frac{1}{2\sqrt{15}} \left[-8I_z I_z I_z + 2 \left(I_+ I_- I_z + I_- I_+ I_z \right) - 3 \left(I_+ I_z I_- + I_z I_+ I_- + I_- I_z I_+ + I_z I_- I_+ \right) \right];$$

$$T_{1\pm 1}^{(1)}(1, 2, 3, 4) = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[I_{\pm} I_{\mp} I_{\pm} I_z - I_{\pm} I_z I_{\pm} I_{\mp} - I_{\mp} I_{\pm} I_{\pm} I_z + I_z I_{\pm} I_{\pm} I_{\mp} + I_{\mp} I_z I_{\pm} I_{\pm} - I_z I_{\mp} I_{\pm} I_{\pm} \right];$$

$$T_{10}^{(1)}(1, 2, 3, 4) = \sqrt{\frac{2}{3}} \left[-I_+ I_- I_z I_z + I_+ I_z I_z I_- + I_- I_+ I_z I_z - I_z I_+ I_z I_- - I_- I_z I_z I_+ + I_z I_- I_z I_+ \right];$$

$$T_{1\pm 1}^{(2)}(1, 2, 3, 4) = \sqrt{\frac{2}{11}} \left[I_z I_{\pm} I_z I_z - I_z I_z I_z I_{\pm} + I_{\pm} I_{\mp} I_z I_{\pm} + I_{\mp} I_{\pm} I_{\pm} I_z - I_z I_{\mp} I_{\pm} I_{\pm} + \frac{1}{2} \left(I_{\pm} I_{\pm} I_z I_{\mp} - I_z I_{\pm} I_{\pm} I_{\mp} + I_{\mp} I_z I_{\pm} I_{\pm} \right) + \frac{3}{2} \left(-I_{\pm} I_z I_{\mp} I_{\pm} + I_z I_{\pm} I_{\mp} I_{\pm} - I_{\mp} I_{\pm} I_z I_{\pm} \right) \right];$$

$$T_{10}^{(2)}(1, 2, 3, 4) = \frac{1}{\sqrt{11}} \left[I_z I_+ I_z I_- + I_- I_z I_z I_+ + I_z I_z I_+ I_- - I_z I_- I_z I_+ - I_z I_z I_- I_+ - I_+ I_z I_z I_- + 2 \left(I_- I_+ I_z I_z + I_z I_- I_+ I_z - I_+ I_- I_z I_z - I_z I_+ I_- I_z \right) + 3 \left(I_+ I_z I_- I_z - I_- I_z I_+ I_z \right) + \frac{1}{2} \left(I_+ I_+ I_- I_- + I_- I_+ I_+ I_- - I_- I_- I_+ I_+ - I_+ I_- I_- I_+ \right) \right];$$

$$T_{1\pm 1}^{(3)}(1, 2, 3, 4) = \sqrt{\frac{384}{199}} \left[I_{\pm} I_z I_z I_z - \frac{1}{8} \left(3I_z I_z I_z I_{\pm} + 5I_z I_{\pm} I_z I_z \right) + \frac{1}{16} \left(3I_{\pm} I_{\pm} I_z I_{\mp} - 3I_{\mp} I_{\pm} I_z I_{\pm} + 5I_{\pm} I_z I_{\mp} I_{\pm} - 5I_z I_{\pm} I_{\mp} I_{\pm} \right) + \frac{1}{24} \left(7I_{\pm} I_{\mp} I_{\pm} I_z - 7I_z I_{\mp} I_{\pm} I_{\pm} + 5I_{\pm} I_z I_{\pm} I_{\mp} \right) + \frac{1}{48} \left(5I_{\mp} I_z I_{\pm} I_{\pm} - 19I_z I_{\pm} I_{\pm} I_{\mp} \right) + \frac{1}{12} I_{\mp} I_{\pm} I_{\pm} I_z \right];$$

$$T_{10}^{(3)}(1, 2, 3, 4) = 4\sqrt{\frac{3}{199}} \left[I_+ I_- I_+ I_- - I_- I_+ I_- I_+ + \frac{3}{8} \left(I_+ I_+ I_- I_- - I_- I_- I_+ I_+ \right) + \frac{5}{8} \left(I_+ I_- I_- I_+ - I_- I_+ I_+ I_- \right) + \frac{5}{6} \left(I_+ I_- I_z I_z - I_- I_+ I_z I_z \right) + \frac{5}{12} \left(I_+ I_z I_z I_- + I_z I_- I_z I_+ - I_z I_+ I_z I_- - I_- I_z I_z I_+ \right) + \frac{3}{4} \left(I_+ I_z I_- I_z + I_z I_z I_+ I_- - I_- I_z I_+ I_z - I_z I_z I_- I_+ \right) \right];$$

$$T_{1\pm 1}^{(4)}(1, 2, 3, 4) = \frac{1}{\sqrt{35}} \left[I_{\mp} I_{\pm} I_{\pm} I_z - I_{\mp} I_{\pm} I_z I_{\pm} - I_{\pm} I_{\mp} I_z I_{\pm} + I_{\pm} I_{\mp} I_{\pm} I_z + 6 \left(I_z I_z I_{\pm} I_z - I_z I_z I_z I_{\pm} \right) + 4 \left(I_{\pm} I_{\pm} I_{\mp} I_z - I_{\pm} I_{\pm} I_z I_{\mp} \right) + 2 \left(-I_{\pm} I_z I_{\mp} I_{\pm} + I_{\pm} I_z I_{\pm} I_{\mp} + I_z I_{\pm} I_{\pm} I_{\mp} - I_z I_{\pm} I_{\mp} I_{\pm} \right) \right];$$

$$T_{10}^{(4)}(1, 2, 3, 4) = \frac{1}{\sqrt{70}} \left[4 \left(I_- I_z I_+ I_z + I_z I_- I_+ I_z + I_z I_+ I_z I_- + I_+ I_z I_z I_- - I_- I_z I_z I_+ - I_z I_- I_z I_+ - I_z I_+ I_- I_z - I_+ I_z I_- I_z \right) + 2 \left(I_z I_z I_- I_+ - I_z I_z I_+ I_- \right) + 3 \left(I_+ I_- I_+ I_- + I_- I_+ I_+ I_- - I_- I_+ I_- I_+ - I_+ I_- I_- I_+ \right) \right];$$

$$T_{1\pm 1}^{(5)}(1, 2, 3, 4) = \sqrt{\frac{44}{4095}} \left[-I_z I_z I_{\pm} I_z - 5I_{\pm} I_z I_{\pm} I_{\mp} + \frac{1}{11} \left(-101I_z I_z I_z I_{\pm} + 112I_z I_{\pm} I_z I_z \right. \right. \\ \left. \left. - 53I_{\pm} I_{\mp} I_z I_{\pm} + 46I_{\mp} I_{\pm} I_{\pm} I_z - 8I_z I_{\pm} I_{\mp} I_{\pm} \right) + \frac{1}{2} \left(I_{\pm} I_{\pm} I_{\mp} I_z + 9I_{\pm} I_{\mp} I_{\pm} I_z \right) + \right. \\ \left. \frac{1}{22} \left(101I_{\pm} I_{\pm} I_z I_{\mp} + 5I_{\pm} I_z I_{\mp} I_{\pm} + 9I_z I_{\pm} I_{\pm} I_{\mp} + 27I_{\mp} I_{\pm} I_z I_{\pm} - 119I_{\mp} I_z I_{\pm} I_{\pm} + 7I_z I_{\mp} I_{\pm} I_{\pm} \right) \right];$$

$$T_{10}^{(5)}(1, 2, 3, 4) = \sqrt{\frac{22}{4095}} \left[\frac{1}{11} \left(7I_+ I_- I_z I_z - 7I_- I_+ I_z I_z + 117I_z I_+ I_- I_z - 117I_z I_- I_+ I_z \right. \right. \\ \left. \left. + 2I_z I_+ I_z I_- - 2I_z I_- I_z I_+ + 16I_- I_z I_+ I_z - 16I_+ I_z I_- I_z + 90I_z I_z I_+ I_- - 90I_z I_z I_- I_+ + \right. \right. \\ \left. \left. 9I_+ I_z I_z I_- - 9I_- I_z I_z I_+ + 56I_+ I_+ I_- I_- - 56I_- I_- I_+ I_+ \right) + \frac{101}{22} \left(I_- I_+ I_+ I_- - I_+ I_- I_- I_+ \right) \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \left(I_- I_+ I_- I_+ - I_+ I_- I_+ I_- \right) \right];$$

$$T_{1\pm 1}^{(6)}(1, 2, 3, 4) = \sqrt{\frac{468}{995}} \left[I_{\pm} I_z I_z I_z + \frac{1}{117} \left(101I_z I_{\pm} I_z I_z - 199I_z I_z I_{\pm} I_z - 19I_z I_z I_z I_{\pm} - 40I_{\mp} I_{\pm} I_{\pm} I_z \right. \right. \\ \left. \left. - 49I_z I_{\pm} I_{\mp} I_{\pm} - 50I_{\mp} I_z I_{\pm} I_{\pm} - 59I_z I_{\mp} I_{\pm} I_{\pm} \right) + \frac{1}{234} \left(199I_{\pm} I_{\pm} I_{\mp} I_z + 199I_{\pm} I_{\mp} I_z I_{\pm} + \right. \right. \\ \left. \left. 19I_{\pm} I_{\pm} I_z I_{\mp} - 101I_{\pm} I_z I_{\mp} I_{\pm} - I_{\pm} I_z I_{\pm} I_{\mp} \right) - \frac{9}{26} I_{\pm} I_{\mp} I_{\pm} I_z + \frac{1}{13} \left(-I_z I_{\pm} I_{\pm} I_{\mp} + 10I_{\mp} I_{\pm} I_z I_{\pm} \right) \right];$$

$$T_{10}^{(6)}(1, 2, 3, 4) = \sqrt{\frac{234}{995}} \left[\frac{1}{117} \left(I_- I_+ I_z I_z - I_+ I_- I_z I_z + 19I_+ I_z I_- I_z - 19I_- I_z I_+ I_z + \right. \right. \\ \left. \left. 100I_z I_+ I_z I_- - 100I_z I_- I_z I_+ + 109I_+ I_+ I_- I_- - 109I_- I_- I_+ I_+ + 49I_+ I_- I_- I_+ \right. \right. \\ \left. \left. - 49I_- I_+ I_+ I_- + 41I_- I_+ I_- I_+ - 41I_+ I_- I_+ I_- \right) + \frac{1}{13} \left(11I_+ I_z I_z I_- - 11I_- I_z I_z I_+ \right. \right. \\ \left. \left. + 20I_z I_z I_- I_+ - 20I_z I_z I_+ I_- \right) \right];$$

$$T_{2\pm 2}(i, j) = \frac{1}{2} I_{\pm} I_{\pm}; \quad T_{2\pm 1}(i, j) = \mp \frac{1}{2} \left[I_z I_{\pm} + I_{\pm} I_z \right];$$

$$T_{20}(i, j) = \frac{1}{\sqrt{6}} \left[2I_z I_z - \frac{1}{2} \left(I_+ I_- + I_- I_+ \right) \right];$$

$$T_{2\pm 2}^{(1)}(i, j, k) = \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \left[I_{\pm} I_z I_{\pm} - I_z I_{\pm} I_{\pm} \right];$$

$$T_{2\pm 1}^{(1)}(i, j, k) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[I_z I_{\pm} I_z - I_{\pm} I_z I_z + \frac{1}{2} \left(I_{\pm} I_{\mp} I_{\pm} - I_{\mp} I_{\pm} I_{\pm} \right) \right];$$

$$T_{20}^{(1)}(i, j, k) = \frac{1}{2\sqrt{3}} \left[I_z I_+ I_- - I_+ I_z I_- + I_- I_z I_+ - I_z I_- I_+ - 2 \left(I_+ I_- I_z - I_- I_+ I_z \right) \right];$$

$$T_{2\pm 2}^{(2)}(i, j, k) = \pm \frac{1}{\sqrt{6}} \left[I_z I_{\pm} I_{\pm} + I_{\pm} I_z I_{\pm} - 2 I_{\pm} I_{\pm} I_z \right];$$

$$T_{2\pm 1}^{(2)}(i, j, k) = \frac{1}{\sqrt{6}} \left[I_z I_{\pm} I_z + I_{\pm} I_z I_z - I_{\pm} I_{\pm} I_{\mp} - 2 I_z I_z I_{\pm} + \frac{1}{2} \left(I_+ I_- I_{\pm} + I_- I_+ I_{\pm} \right) \right];$$

$$T_{20}^{(2)}(i, j, k) = \frac{1}{2} \left[I_z I_+ I_- + I_+ I_z I_- - I_- I_z I_+ - I_z I_- I_+ \right];$$

$$T_{2\pm 2}^{(1)}(1, 2, 3, 4) = \frac{2}{\sqrt{3}} \left[I_z I_z I_{\pm} I_{\pm} + \frac{1}{2} \left(I_{\pm} I_{\mp} I_{\pm} I_{\pm} + I_{\mp} I_{\pm} I_{\pm} I_{\pm} \right) \right];$$

$$T_{2\pm 1}^{(1)}(1, 2, 3, 4) = \mp \frac{2}{\sqrt{3}} \left[I_z I_z I_z I_{\pm} + I_z I_z I_{\pm} I_z + \frac{1}{2} \left(I_{\pm} I_{\mp} I_z I_{\pm} + I_{\pm} I_{\mp} I_{\pm} I_z + I_{\mp} I_{\pm} I_z I_{\pm} + I_{\mp} I_{\pm} I_{\pm} I_z \right) \right];$$

$$T_{20}^{(1)}(1, 2, 3, 4) = \frac{\sqrt{2}}{3} \left[-I_z I_z I_- I_+ - I_z I_z I_+ I_- + 2 \left(I_+ I_- I_z I_z + I_- I_+ I_z I_z \right) - \frac{1}{2} \left(I_+ I_- I_- I_+ + I_+ I_- I_+ I_- + I_- I_+ I_- I_+ + I_- I_+ I_+ I_- \right) + 4 I_z I_z I_z I_z \right];$$

$$T_{2\pm 2}^{(2)}(1, 2, 3, 4) = \sqrt{\frac{3}{2}} \left[I_{\pm} I_z I_z I_{\pm} - \frac{1}{3} \left(I_z I_z I_{\pm} I_{\pm} - I_{\pm} I_{\mp} I_{\pm} I_{\pm} \right) + \frac{1}{2} I_{\pm} I_{\pm} I_{\mp} I_{\pm} - \frac{1}{6} I_{\mp} I_{\pm} I_{\pm} I_{\pm} \right];$$

$$T_{2\pm 1}^{(2)}(1, 2, 3, 4) = \pm \sqrt{\frac{3}{2}} \left[-I_{\pm} I_z I_z I_z - \frac{1}{3} \left(2 I_z I_z I_z I_{\pm} - I_z I_z I_{\pm} I_z + I_{\pm} I_{\mp} I_{\pm} I_z \right) + \frac{1}{6} \left(I_{\pm} I_{\mp} I_z I_{\pm} + I_{\mp} I_{\pm} I_z I_{\pm} + I_{\mp} I_{\pm} I_{\pm} I_z \right) - \frac{1}{2} \left(I_z I_{\mp} I_{\pm} I_{\pm} + I_z I_{\pm} I_{\mp} I_{\pm} + I_{\pm} I_{\pm} I_{\mp} I_z \right) \right];$$

$$T_{20}^{(2)}(1, 2, 3, 4) = \frac{1}{2} \left[-I_- I_z I_z I_+ - I_+ I_z I_z I_- + 2 \left(I_z I_- I_+ I_z + I_z I_+ I_- I_z \right) + \frac{1}{3} \left(I_z I_z I_- I_+ + I_z I_z I_+ I_- \right) - \frac{2}{3} \left(I_- I_+ I_z I_z + I_+ I_- I_z I_z \right) + \frac{1}{6} \left(I_+ I_- I_- I_+ + I_- I_+ I_+ I_- \right) - \frac{1}{2} \left(I_- I_- I_+ I_+ + I_+ I_+ I_- I_- \right) - \frac{1}{3} \left(I_+ I_- I_+ I_- + I_- I_+ I_- I_+ \right) + \frac{8}{3} I_z I_z I_z I_z \right];$$

$$T_{2\pm 2}^{(3)}(1, 2, 3, 4) = \frac{2}{\sqrt{7}} \left[I_{\pm} I_{\pm} I_z I_z - I_{\pm} I_z I_{\pm} I_z + I_z I_{\pm} I_{\pm} I_z + \frac{1}{2} \left(-I_{\pm} I_{\mp} I_{\pm} I_{\pm} + I_{\pm} I_{\pm} I_{\mp} I_{\pm} + I_{\pm} I_{\pm} I_{\pm} I_{\mp} + I_{\mp} I_{\pm} I_{\pm} I_{\pm} \right) \right];$$

$$T_{2\pm 1}^{(3)}(1, 2, 3, 4) = \pm \frac{2}{\sqrt{7}} \left[-2I_z I_{\pm} I_z I_z - I_{\pm} I_z I_{\pm} I_{\mp} + \frac{1}{2} \left(I_z I_{\mp} I_{\pm} I_{\pm} + I_{\pm} I_{\mp} I_z I_{\pm} - I_z I_{\pm} I_{\mp} I_{\pm} - I_{\pm} I_z I_{\mp} I_{\pm} - I_{\mp} I_z I_{\pm} I_{\pm} - I_{\mp} I_{\pm} I_z I_{\pm} \right) \right];$$

$$T_{20}^{(3)}(1, 2, 3, 4) = \frac{2}{\sqrt{42}} \left[I_+ I_z I_- I_z + I_- I_z I_+ I_z - I_- I_+ I_z I_z - I_z I_+ I_- I_z - I_+ I_- I_z I_z - I_z I_- I_+ I_z - I_+ I_- I_+ I_- - I_- I_+ I_- I_+ + 4I_z I_z I_z I_z + 2 \left(I_+ I_z I_z I_- + I_z I_z I_+ I_- + I_- I_z I_z I_+ + I_z I_z I_- I_+ - I_z I_- I_z I_+ - I_z I_+ I_z I_- \right) \right];$$

$$T_{2\pm 2}^{(4)}(1, 2, 3, 4) = 2\sqrt{\frac{2}{21}} \left[-2I_{\pm} I_z I_{\pm} I_z - I_z I_{\pm} I_z I_{\pm} - I_{\pm} I_{\pm} I_{\pm} I_{\mp} + \frac{1}{4} \left(3I_{\pm} I_z I_z I_{\pm} + 3I_z I_z I_{\pm} I_{\pm} - I_{\pm} I_{\mp} I_{\pm} I_{\pm} \right) - \frac{1}{8} \left(I_{\pm} I_{\pm} I_{\mp} I_{\pm} + I_{\mp} I_{\pm} I_{\pm} I_{\pm} \right) \right];$$

$$T_{2\pm 1}^{(4)}(1, 2, 3, 4) = \pm 2\sqrt{\frac{2}{21}} \left[I_z I_{\pm} I_z I_z + I_z I_{\pm} I_{\pm} I_{\mp} + I_{\pm} I_{\pm} I_z I_{\mp} + \frac{1}{4} \left(5I_z I_z I_{\pm} I_z + 5I_{\pm} I_z I_z I_z - 3I_{\pm} I_{\mp} I_{\pm} I_z \right) + \frac{1}{2} \left(-I_z I_z I_z I_{\pm} + I_{\pm} I_z I_{\mp} I_{\pm} + I_{\mp} I_z I_{\pm} I_{\pm} \right) + \frac{1}{8} \left(5I_{\pm} I_{\mp} I_z I_{\pm} - 3I_{\mp} I_{\pm} I_z I_{\pm} - 3I_z I_{\pm} I_{\mp} I_{\pm} + 5I_z I_{\mp} I_{\pm} I_{\pm} + I_{\pm} I_{\pm} I_{\mp} I_z + I_{\mp} I_{\pm} I_{\pm} I_z \right) \right];$$

$$T_{20}^{(4)}(1, 2, 3, 4) = \frac{2}{\sqrt{7}} \left[-I_z I_- I_z I_+ - I_z I_+ I_z I_- + \frac{1}{2} \left(I_z I_- I_+ I_z + I_+ I_- I_z I_z + I_- I_+ I_z I_z + I_z I_+ I_- I_z \right) - \frac{1}{4} \left(I_z I_z I_+ I_- + I_+ I_z I_z I_- + I_- I_z I_z I_+ + I_z I_z I_- I_+ \right) - \frac{1}{4} \left(I_+ I_- I_+ I_- + I_- I_+ I_- I_+ \right) + \frac{3}{8} \left(I_+ I_- I_- I_+ + I_- I_- I_+ I_+ + I_+ I_+ I_- I_- + I_- I_+ I_+ I_- \right) - 2I_z I_z I_z I_z \right];$$

$$T_{2\pm 2}^{(5)}(1, 2, 3, 4) = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[-2I_{\pm} I_{\pm} I_z I_z + I_{\pm} I_z I_z I_{\pm} + 2I_z I_{\pm} I_{\pm} I_z - I_z I_z I_{\pm} I_{\pm} + \frac{1}{2} \left(I_{\mp} I_{\pm} I_{\pm} I_{\pm} - I_{\pm} I_{\pm} I_{\mp} I_{\pm} \right) \right];$$

$$T_{2\pm 1}^{(5)}(1, 2, 3, 4) = \pm \frac{1}{\sqrt{3}} \left[I_{\pm} I_z I_z I_z - I_z I_z I_{\pm} I_z + I_{\pm} I_z I_{\mp} I_{\pm} - I_{\pm} I_{\pm} I_z I_{\mp} + I_z I_{\pm} I_{\pm} I_{\mp} - I_{\mp} I_z I_{\pm} I_{\pm} + \frac{1}{2} \left(-I_{\pm} I_{\pm} I_{\mp} I_z + I_{\pm} I_{\mp} I_z I_{\pm} + I_{\mp} I_{\pm} I_{\pm} I_z - I_z I_{\mp} I_{\pm} I_{\pm} + I_z I_{\pm} I_{\mp} I_{\pm} - I_{\mp} I_{\pm} I_z I_{\pm} \right) \right];$$

$$T_{20}^{(5)}(1, 2, 3, 4) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[I_+ I_z I_z I_- + I_- I_z I_z I_+ - I_z I_z I_- I_+ - I_z I_z I_+ I_- + \frac{1}{2} \left(-I_+ I_+ I_- I_- + I_+ I_- I_- I_+ + I_- I_+ I_+ I_- - I_- I_- I_+ I_+ \right) \right];$$

$$T_{2\pm 2}^{(6)}(1, 2, 3, 4) = \frac{2}{\sqrt{21}} \left[I_{\pm} I_{\pm} I_z I_z + I_z I_{\pm} I_{\pm} I_z - 3I_z I_{\pm} I_z I_{\pm} + I_{\pm} I_{\pm} I_{\mp} I_{\mp} + \frac{1}{2} \left(I_{\pm} I_z I_z I_{\pm} + I_z I_z I_{\pm} I_{\pm} + I_{\pm} I_{\mp} I_{\pm} I_{\pm} \right) - \frac{3}{4} \left(I_{\pm} I_{\pm} I_{\mp} I_{\pm} + I_{\mp} I_{\pm} I_{\pm} I_{\pm} \right) \right];$$

$$T_{2\pm 1}^{(6)}(1, 2, 3, 4) = \pm \frac{2}{\sqrt{21}} \left[I_z I_{\pm} I_z I_z + 2I_z I_z I_z I_{\pm} + I_{\pm} I_z I_{\mp} I_{\pm} + I_{\mp} I_z I_{\pm} I_{\pm} - I_{\pm} I_z I_{\pm} I_{\mp} - \frac{3}{2} \left(I_{\pm} I_z I_z I_z + I_z I_z I_{\pm} I_z \right) + \frac{5}{4} \left(I_{\pm} I_{\pm} I_{\mp} I_z + I_{\mp} I_{\pm} I_{\pm} I_z \right) - \frac{1}{2} \left(I_{\pm} I_{\pm} I_z I_{\mp} + I_z I_{\pm} I_{\pm} I_{\mp} + I_{\pm} I_{\mp} I_{\pm} I_z \right) - \frac{1}{4} \left(I_{\pm} I_{\mp} I_z I_{\pm} + I_z I_{\mp} I_{\pm} I_{\pm} \right) - \frac{3}{4} \left(I_{\mp} I_{\pm} I_z I_{\pm} + I_z I_{\pm} I_{\mp} I_{\pm} \right) \right];$$

$$T_{20}^{(6)}(1, 2, 3, 4) = \sqrt{\frac{2}{7}} \left[I_z I_+ I_z I_- + I_z I_- I_z I_+ - 2 \left(I_+ I_z I_- I_z + I_- I_z I_+ I_z \right) + \frac{1}{2} \left(I_+ I_z I_z I_- + I_- I_z I_z I_+ + I_z I_z I_- I_+ + I_z I_z I_+ I_- - I_- I_+ I_- I_+ - I_+ I_- I_+ I_- \right) + \frac{1}{4} \left(I_+ I_+ I_- I_- + I_+ I_- I_- I_+ + I_- I_+ I_+ I_- + I_- I_- I_+ I_+ \right) \right];$$

$$T_{3\pm 3}(i, j, k) = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} I_{\pm} I_{\pm} I_{\pm}; \quad T_{3\pm 2}(i, j, k) = \frac{2}{\sqrt{12}} \left[I_z I_{\pm} I_{\pm} + I_{\pm} I_z I_{\pm} + I_{\pm} I_{\pm} I_z \right];$$

$$T_{3\pm 1}(i, j, k) = \pm \frac{2}{\sqrt{120}} \left[I_{\mp} I_{\pm} I_{\pm} + I_{\pm} I_{\mp} I_{\pm} + I_{\pm} I_{\pm} I_{\mp} - 4 \left(I_{\pm} I_z I_z + I_z I_{\pm} I_z + I_z I_z I_{\pm} \right) \right];$$

$$T_{30}(i, j, k) = \frac{1}{\sqrt{10}} \left[4I_z I_z I_z - I_- I_z I_+ - I_- I_+ I_z - I_z I_- I_+ - I_+ I_- I_z - I_z I_+ I_- - I_+ I_z I_- \right];$$

$$T_{3\pm 3}^{(1)}(1, 2, 3, 4) = \left[I_{\pm} I_z I_{\pm} I_{\pm} - I_z I_{\pm} I_{\pm} I_{\pm} \right];$$

$$T_{3\pm 2}^{(1)}(1, 2, 3, 4) = \pm \frac{1}{\sqrt{6}} \left[I_{\pm} I_{\mp} I_{\pm} I_{\pm} - I_{\mp} I_{\pm} I_{\pm} I_{\pm} + 2 \left(I_z I_{\pm} I_{\pm} I_z + I_z I_{\pm} I_z I_{\pm} - I_{\pm} I_z I_{\pm} I_z - I_{\pm} I_z I_z I_{\pm} \right) \right];$$

$$T_{3\pm 1}^{(1)}(1, 2, 3, 4) = \frac{1}{\sqrt{15}} \left[I_{\mp} I_z I_{\pm} I_{\pm} - I_z I_{\mp} I_{\pm} I_{\pm} - I_{\pm} I_z I_{\mp} I_{\pm} - I_{\pm} I_z I_{\pm} I_{\mp} + \right. \\ \left. I_z I_{\pm} I_{\mp} I_{\pm} + I_z I_{\pm} I_{\pm} I_{\mp} + 2 \left(I_{\mp} I_{\pm} I_z I_{\pm} + I_{\mp} I_{\pm} I_{\pm} I_z - I_{\pm} I_{\mp} I_z I_{\pm} - I_{\pm} I_{\mp} I_{\pm} I_z \right) + \right. \\ \left. 4 \left(I_{\pm} I_z I_z I_z - I_z I_{\pm} I_z I_z \right) \right];$$

$$T_{30}^{(1)}(1, 2, 3, 4) = \frac{1}{\sqrt{20}} \left[I_- I_+ I_- I_+ + I_- I_+ I_+ I_- - I_+ I_- I_- I_+ - I_+ I_- I_+ I_- + \right. \\ \left. 2 \left(I_z I_- I_z I_+ + I_z I_- I_+ I_z + I_+ I_z I_- I_z + I_+ I_z I_z I_- - I_- I_z I_z I_+ - I_- I_z I_+ I_z - \right. \right. \\ \left. \left. I_z I_+ I_- I_z - I_z I_+ I_z I_- \right) + 4 \left(I_+ I_- I_z I_z - I_- I_+ I_z I_z \right) \right];$$

$$T_{3\pm 3}^{(2)}(1, 2, 3, 4) = \left[I_{\pm} I_{\pm} I_{\pm} I_z - I_{\pm} I_{\pm} I_z I_{\pm} \right];$$

$$T_{3\pm 2}^{(2)}(1, 2, 3, 4) = \pm \frac{1}{\sqrt{6}} \left[I_{\pm} I_{\pm} I_{\pm} I_{\mp} - I_{\pm} I_{\pm} I_{\mp} I_{\pm} + 2 \left(I_{\pm} I_z I_z I_{\pm} + I_z I_{\pm} I_z I_{\pm} - I_{\pm} I_z I_{\pm} I_z - \right. \right. \\ \left. \left. I_z I_{\pm} I_{\pm} I_z \right) \right];$$

$$T_{3\pm 1}^{(2)}(1, 2, 3, 4) = \frac{1}{\sqrt{15}} \left[I_{\pm} I_{\pm} I_{\mp} I_z + I_{\mp} I_{\pm} I_z I_{\pm} + I_{\pm} I_{\mp} I_z I_{\pm} - I_{\pm} I_{\pm} I_z I_{\mp} - \right. \\ \left. I_{\mp} I_{\pm} I_{\pm} I_z - I_{\pm} I_{\mp} I_{\pm} I_z + 2 \left(I_z I_{\pm} I_{\mp} I_{\pm} + I_{\pm} I_z I_{\mp} I_{\pm} - I_z I_{\pm} I_{\pm} I_{\mp} - I_{\pm} I_z I_{\pm} I_{\mp} \right) + \right. \\ \left. 4 \left(I_z I_z I_{\pm} I_z - I_z I_z I_z I_{\pm} \right) \right];$$

$$T_{30}^{(2)}(1, 2, 3, 4) = \frac{1}{2\sqrt{5}} \left[I_+ I_- I_- I_+ + I_- I_+ I_- I_+ - I_+ I_- I_+ I_- - I_- I_+ I_+ I_- + \right. \\ \left. 2 \left(I_- I_z I_+ I_z + I_z I_- I_+ I_z + I_z I_+ I_z I_- + I_+ I_z I_z I_- - I_z I_+ I_- I_z - I_+ I_z I_- I_z - \right. \right. \\ \left. \left. I_- I_z I_z I_+ - I_z I_- I_z I_+ \right) + 4 \left(I_z I_z I_+ I_- - I_z I_z I_- I_+ \right) \right];$$

$$T_{3\pm 3}^{(3)}(1, 2, 3, 4) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[I_{\pm} I_{\pm} I_{\pm} I_z + I_{\pm} I_{\pm} I_z I_{\pm} - I_{\pm} I_z I_{\pm} I_{\pm} - I_z I_{\pm} I_{\pm} I_{\pm} \right];$$

$$T_{3\pm 2}^{(3)}(1, 2, 3, 4) = \pm \frac{1}{2\sqrt{3}} \left[I_{\pm} I_{\pm} I_{\pm} I_{\mp} + I_{\pm} I_{\pm} I_{\mp} I_{\pm} - I_{\pm} I_{\mp} I_{\pm} I_{\pm} - I_{\mp} I_{\pm} I_{\pm} I_{\pm} + 4 \left(I_z I_z I_{\pm} I_{\pm} - \right. \right. \\ \left. \left. I_{\pm} I_{\pm} I_z I_z \right) \right];$$

$$T_{3\pm 1}^{(3)}(1, 2, 3, 4) = \frac{1}{\sqrt{30}} \left[I_{\mp} I_{\pm} I_{\pm} I_z + I_{\pm} I_{\mp} I_{\pm} I_z + I_{\mp} I_{\pm} I_z I_{\pm} + I_{\pm} I_{\mp} I_z I_{\pm} - I_{\pm} I_z I_{\mp} I_{\pm} - I_z I_{\pm} I_{\mp} I_{\pm} - I_{\pm} I_z I_{\pm} I_{\mp} - I_z I_{\pm} I_{\pm} I_{\mp} + 3 \left(I_z I_{\mp} I_{\pm} I_{\pm} + I_{\mp} I_z I_{\pm} I_{\pm} - I_{\pm} I_{\pm} I_z I_{\mp} - I_{\pm} I_{\pm} I_{\mp} I_z \right) + 4 \left(I_{\pm} I_z I_z I_z + I_z I_{\pm} I_z I_z - I_z I_z I_z I_{\pm} - I_z I_z I_{\pm} I_z \right) \right];$$

$$T_{30}^{(3)}(1, 2, 3, 4) = \frac{1}{\sqrt{10}} \left[I_- I_- I_+ I_+ - I_+ I_+ I_- I_- + 2 \left(I_+ I_z I_z I_- + I_z I_+ I_z I_- + I_z I_+ I_- I_z + I_+ I_z I_- I_z - I_z I_- I_z I_+ - I_- I_z I_z I_+ - I_z I_- I_+ I_z - I_- I_z I_+ I_z \right) \right];$$

$$T_{4\pm 4}(1, 2, 3, 4) = I_{\pm} I_{\pm} I_{\pm} I_{\pm};$$

$$T_{4\pm 3}(1, 2, 3, 4) = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} \left[I_z I_{\pm} I_{\pm} I_{\pm} + I_{\pm} I_z I_{\pm} I_{\pm} + I_{\pm} I_{\pm} I_z I_{\pm} + I_{\pm} I_{\pm} I_{\pm} I_z \right];$$

$$T_{4\pm 2}(1, 2, 3, 4) = -\frac{2}{\sqrt{112}} \left[I_{\mp} I_{\pm} I_{\pm} I_{\pm} + I_{\pm} I_{\mp} I_{\pm} I_{\pm} + I_{\pm} I_{\pm} I_{\mp} I_{\pm} + I_{\pm} I_{\pm} I_{\pm} I_{\mp} - 4 \left(I_z I_z I_{\pm} I_{\pm} + I_z I_{\pm} I_z I_{\pm} + I_z I_{\pm} I_{\pm} I_z + I_{\pm} I_z I_z I_{\pm} + I_{\pm} I_z I_{\pm} I_z + I_{\pm} I_{\pm} I_z I_z \right) \right];$$

$$T_{4\pm 1}(1, 2, 3, 4) = \pm \frac{4}{\sqrt{224}} \left[I_{\mp} I_z I_{\pm} I_{\pm} + I_{\mp} I_{\pm} I_z I_{\pm} + I_{\mp} I_{\pm} I_{\pm} I_z + I_z I_{\mp} I_{\pm} I_{\pm} + I_{\pm} I_{\mp} I_z I_{\pm} + I_{\pm} I_{\mp} I_{\pm} I_z + I_z I_{\pm} I_{\mp} I_{\pm} + I_{\pm} I_z I_{\mp} I_{\pm} + I_z I_{\pm} I_{\pm} I_{\mp} + I_{\pm} I_z I_{\pm} I_{\mp} + I_{\pm} I_{\pm} I_z I_{\mp} - 4 \left(I_z I_z I_z I_{\pm} + I_z I_z I_{\pm} I_z + I_z I_{\pm} I_z I_z + I_{\pm} I_z I_z I_z \right) \right];$$

$$T_{40}(1, 2, 3, 4) = \frac{4}{\sqrt{1120}} \left[I_- I_- I_+ I_+ + I_- I_+ I_- I_+ + I_- I_+ I_+ I_- + I_+ I_- I_- I_+ + I_+ I_- I_+ I_- + I_+ I_+ I_- I_- + 16 I_z I_z I_z I_z - 4 \left(I_- I_z I_z I_+ + I_- I_z I_+ I_z + I_- I_+ I_z I_z + I_z I_- I_z I_+ + I_z I_- I_+ I_z + I_+ I_- I_z I_z + I_z I_z I_- I_+ + I_z I_+ I_- I_z + I_+ I_z I_- I_z + I_z I_z I_+ I_- + I_z I_+ I_z I_- + I_+ I_z I_z I_- \right) \right].$$

Apéndice E

Algunas Propiedades Útiles de los $d_{m'm}^j(\beta)$

Aquí listamos algunas propiedades de los elementos de matriz de Wigner $d_{m'm}^j(\beta)$, introducidos en la Sección § 3.3.1.

$$d_{m'm}^j(\beta) = d_{mm'}^j(-\beta) \quad (\text{E.1})$$

$$d_{m'm}^j(-\beta) = (-1)^{m'-m} d_{m'm}^j(\beta) \quad (\text{E.2})$$

$$\Rightarrow d_{m'm}^j(\beta) = (-1)^{m'-m} d_{mm'}^j(\beta) \quad (\text{E.3})$$

$$d_{m'm}^j(\beta) = d_{-m-m'}^j(\beta) \quad (\text{E.4})$$

$$\Rightarrow d_{m'm}^j(\beta) = (-1)^{m'-m} d_{-m'-m}^j(\beta) . \quad (\text{E.5})$$

Dado que el operador de rotación R es un operador unitario, los elementos de matriz de R^{-1} son idénticos a

$$\langle j, m' | R^{-1} | j, m \rangle = \langle j, m | R | j, m' \rangle^* . \quad (\text{E.6})$$

Luego, tenemos

$$D_{m'm}^j(-\gamma, -\beta, -\alpha) = D_{mm'}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) \quad (\text{E.7})$$

$$D_{m'm}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) = (-1)^{m'-m} e^{i(m'\alpha+m\gamma)} d_{-m'-m}^j(\beta) \quad (\text{E.8})$$

$$= (-1)^{m'-m} D_{-m'-m}^j(\alpha, \beta, \gamma) . \quad (\text{E.9})$$

Propiedades de Ortogonalidad de las Matrices de Rotación

$$\sum_m D_{m'm}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) D_{m''m}^j(\alpha, \beta, \gamma) = \delta_{m'm''} \quad (\text{E.10})$$

$$\sum_m D_{mm'}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) D_{mm''}^j(\alpha, \beta, \gamma) = \delta_{m'm''} \quad (\text{E.11})$$

Apéndice F

Estructura del Programa de Cálculo de la Dinámica de espín

El código del programa de cálculo se escribió en MAPLE 8 Waterloo, usando para el cálculo 30 dígitos significativos. El programa calcula las evoluciones de las señales usando las reglas del álgebra convencional. Aquellos valores numéricos $\leq 10^{-17}$ son considerados 0 de valor numérico. En la Fig. F.1 se muestra el diagrama en bloques del programa. Los autovalores de H_D^0 para el sistema modelo presentado en la Tesis y su degeneración, son los siguientes:

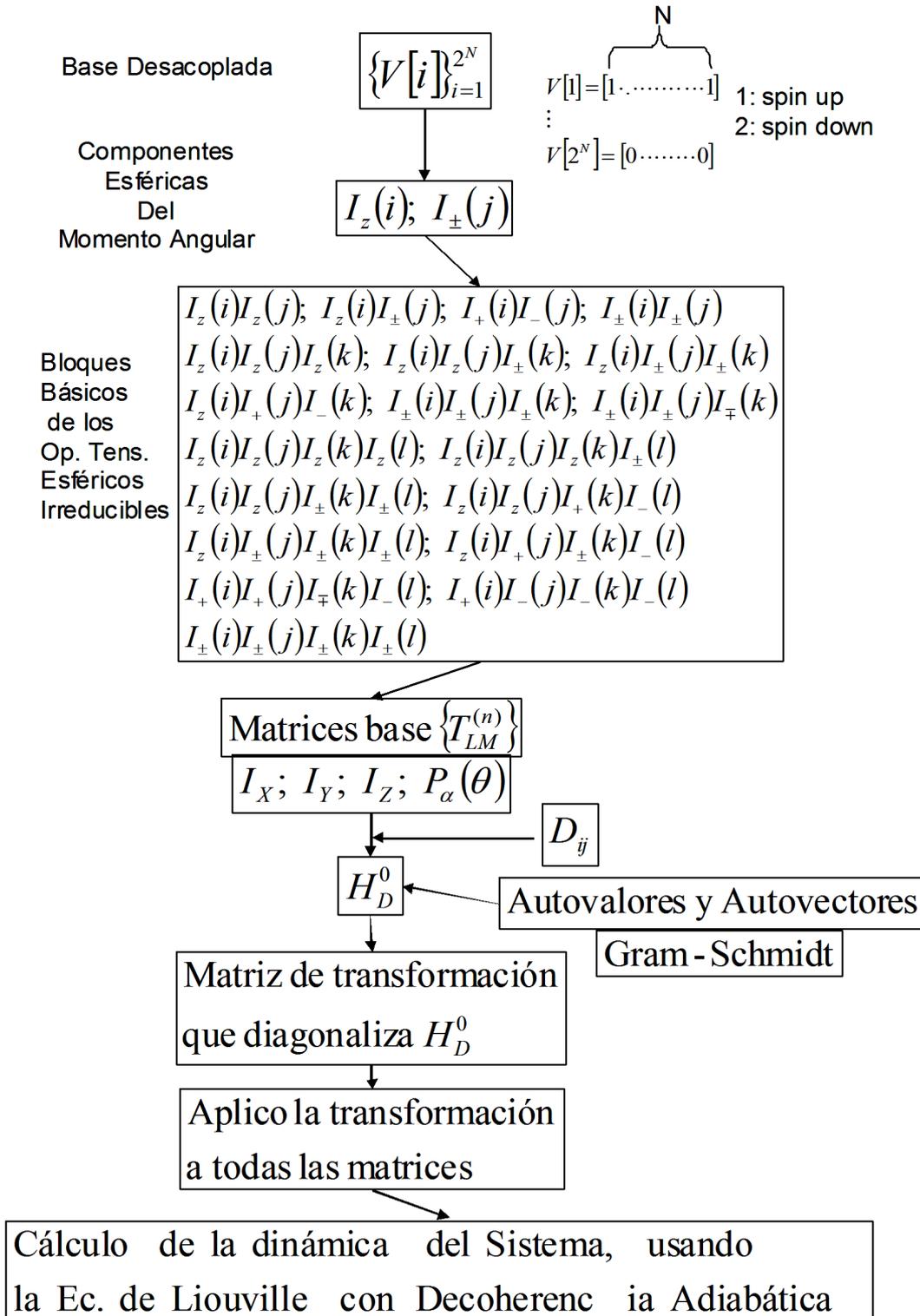


Figura F.1: Diagrama en bloques del programa de cálculo.

Tabla F.1: Autovalores del Hamiltoniano dipolar secular H_D^0 del modelo de 4-espines- $\frac{1}{2}$.

i	Autovalor	Degeneración
1	0	1
2	4230	1
3	$1815 + 5\sqrt{1536081}$	1
4	$1815 - 5\sqrt{1536081}$	1
5	-2115	2
6	1815	2
7	-4370	1
8	2185	2
9	-3630	2
10	-1885	2
11	3770	1

Bibliografía

- [1] W. H. Zurek, *Rev. Mod. Phys.* **75**(2003)715.
- [2] E. Joos et al., *Decoherence and the Appearance of a Classical World in Quantum Theory*, Second ed., Springer, Berlin 2003.
- [3] D. Mozyrsky and V. Privman, *J. Stat. Phys.* **91**(1998)787.
- [4] M. Merkli, I. M. Sigal and G. P. Berman, *Phys. Rev. Lett.* **98**(2007)130401.
- [5] H. G. Krojansky and D. Suter, *Phys. Rev. Lett.* **97**(2006)150503.
- [6] A. Fedorov and L. Fedichkin, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**(2006)3217.
- [7] Suter and T. S. Mahesh, *J. Chem. Phys.* **128**(2009)052206.
- [8] J. S. Lee and K. Khitrin, *J. Chem. Phys.* **122**(2005)041101.
- [9] C. E. González, H. H. Segnorile and R. C. Zamar, *Phys. Rev. E* **83** (2011) 011705.
- [10] L. Buljubasich, G. A. Monti and R. H. Acosta; C. J. Bonin, C. E. González and R. C. Zamar, *J. Chem. Phys.* **130** (2009) 024501.
- [11] H.H. Segnorile, L. Barberis, C.E. González and R.C. Zamar, *Phys. Rev. E* **74** (2006) 051702.
- [12] O. Mensio, C. E. Gonzalez and R. C. Zamar, *Phys. Rev. E* **71** (2005) 11704.
- [13] R. C. Zamar, E. Anoardo, O. Mensio, D. J. Pusiol, S. Becker and F. Noack, *J. Chem. Phys.* **109** (1998) 1220.
- [14] O. Mensio, C.E. Gonzalez, R. C. Zamar, D. J. Pusiol and R. Y. Dong, *Physica B* **320** (2002) 416.
- [15] O. Mensio, R.C. Zamar, E. Anoardo, R. H. Acosta and R. Y. Dong, *J. Chem. Phys.* **123** (2005) 204911.
- [16] R. C. Zamar and O. Mensio, *J. Chem. Phys.* **121** (2004) 11927.
- [17] T. Charpentier, D. Sakellariou, J. Virlet, F. S. Dzheparov, J. F. Jacquinet, *J. Chem. Phys.* **127**(2007)224506.
- [18] D. A. Lidar, I. L. Chuang and K. B. Whaley, *Phys. Rev. Lett.* **81**(1998)2594.
- [19] S. Matsui, S. Saito, T. Hashimoto and T. Inouye, *J. Magn. Res.* **160**(2003)13.

- [20] A. Keller, *Adv. Magn. Reson.* **12** (1988) 183.
- [21] J. Jeener, comunicación privada.
- [22] A. Pines, comunicación privada.
- [23] H. H. Segnorile, Tesis Doctoral en Física, Fa.M.A.F.-U.N.C. (2009).
- [24] H. Eisendrath, W. Stone and J. Jeener, *Phys. Rev. B* **17** (1978) 47.
- [25] P. G. de Gennes, *The Physics of the Liquid Crystals*, 2nd Edition, Clarendon Press (1993).
- [26] R. Y. Dong, *Nuclear Magnetic Resonance of Liquid Crystals*, 2nd Edition, Springer-Verlag, New York (1997).
- [27] M. J. Stephen and J. P. Staley, *Rev. Mod. Phys.* **46** (1974) 617.
- [28] *HandBook of Liquid Crystals* Vols.: 1-3, editado por D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, Wiley VCH.
- [29] A. Ramamoorthy, *Thermotropic Liquid Crystals. Recent Advances*, Sringer 2007.
- [30] G. Friedel, *Ann. Phys.* **19** (1922) 273.
- [31] A. Saupe, *Z. Naturforsch.* **20a** (1965) 572.
- [32] A. Messiah, *Quantum Mechanics*, Interscience, New York 1964.
- [33] B. Stevansson, A. V. Komolkin, D. Sandström and A. Maliniak, *J. Chem. Phys.* **114** (2001) 2332.
- [34] S. W. Sinton and A. Pines, *Chem. Phys. Lett.* **76** (1980) 263.
- [35] S. W. Sinton, D. B. Zax, J. B. Murdoch and A. Pines, *Mol. Phys.* **53** (1984) 333.
- [36] Y. Chatani, W. R. Krigbaum and P. G. Barber, *Acta Cryst.* **26** (1970) 97.
- [37] J. B. Ferreira, D. Galland, A. F. Martins and F. Volino, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **151** (1987) 283.
- [38] A. Galindo and P. Pascual, *Quantum Mechanics I*, Springer-Verlag 1990.
- [39] M. H. Levitt, *Spin Dynamics, Basics of Nuclear Magnetic Resonance*, Wiley-New York 2001.
- [40] K. Blum, *Density Matrix Theory and Applications*, Plenum-New York 1981.
- [41] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford University Press, London (1961).
- [42] U. Haeberlen, *High resolution NMR in solids*, *Adv. Mag. Reson. Suppl.* 1 (1976).
- [43] M. Mehring, *High resolution NMR spectroscopy in solids*, 2nd edn, Springer, Berlin 1983.

- [44] B. C. Gerstein and C. R. Dybowski, *Transient Techniques in NMR of Solids. An Introduction to Theory and Practice*, Academic Press, 1985.
- [45] H. P. Breuer and F. Petruccione, *The Theory of Open Quantum Systems*, Oxford University Press 2002.
- [46] R. C. Zamar: la decoherencia cuántica adiabática reversible puede verse también desde el punto de vista clásico, ya que se demostró en la tesis de Segnorile [23] que corresponde al límite clásico de la decoherencia cuántica. Eso es consecuencia de la anulación del conmutador $[H_{SL}, H_L]$. Una forma de verlo sería en la FID: considerando que los movimientos de las moléculas son “lentos”, es decir, tienen un tiempo de correlación más largo que la escala de la RMN (duración de la FID). En ese caso se puede considerar un arreglo “estático” de parámetros de orden molecular, caracterizado por una función de distribución continua de parámetros de orden, por ejemplo una Gaussiana. La FID será una superposición de señales provenientes de cada orientación. En el cálculo de la FID hay que introducir, además de las sumas sobre los estados de energía, una integral sobre el parámetro de orden con una distribución de probabilidad $P(s)$, por ejemplo Gaussiana. Cuando se integra sobre s queda la exponencial compleja multiplicada por la Gaussiana que selecciona los saltos de frecuencia.
- [47] U. Fano, Phys. Rev. **90** (1953) 577.
- [48] S. Emid, Bull. Magn. Reson. **4** (1982) 99.
- [49] R. M. Steffen and K. Alder, *Electromagnetic Interactions in Nuclear Spectroscopy*, North-Holland, Amsterdam 1975.
K. Blum and H. Kleinpoppen, Phys. Rev. **52** (1979) 203.
W. Happer, Rev. Mod. Phys. **44** (1972) 169.
- [50] H. Cho, D. G. Cory and C. Ramanathan, J. Chem. Phys. **118** (2003) 3686.
- [51] J. D. van Beek, M. Carravetta, G. C. Antonioli and M. H. Levitt J. Chem. Phys. **122** (2005) 244510.
- [52] M. E. Rose, *Elementary Theory of Angular Momentum* 1957.
- [53] G. Racah, Phys. Rev. **62** (1942) 438; ibidem. **63** (1943) 367.
- [54] F. Bloch and A. J. Siegert, Phys. Rev. **57** (1940) 522.
- [55] I. I. Rabi, N. F. Ramsey and J. Schwinger, Rev. Mod. Phys. **26** (1954) 167.
- [56] C. Ramanathan, H. Cho, P. Cappellaro, G. S. Boutis and D. G. Cory, Chem. Phys. Lett. **369** (2003) 311.
- [57] G. Bodenhausen, R. L. Vold and R. R. Vold, J. Magn. Reson. **37** (1980) 93.
- [58] M. Munowitz, *Coherence and NMR*, John Wiley & Sons, 1988.
- [59] M. Goldman, *Spin Temperature and Nuclear Magnetic Resonance in Solids*, Oxford Science, Oxford (1971).
- [60] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics* (trans.), Pergamon Press, London 1959.

- [61] J. D. Walls and Yung-Ya Lin, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **29** (2006) 22.
- [62] J. Jeener, *Adv. Magn. Reson.* **3** (1968) 205.
- [63] L. E. Reichl, *A Modern Course in Statistical Physics*, University of Texas Press, 1991.
- [64] C. P. Slichter and W. C. Holton, *Phys. Rev.* **122** (1961) 1701.
- [65] A. G. Anderson and S. R. Hartmann, *Phys. Rev.* **128** (1962) 2023.
- [66] A. G. Redfield, *Phys. Rev.* **98** (1955) 1787.
- [67] J. Jeener, R. Du Bois and P. Broekaert, *Phys. Rev.* **139** (1965) A1959.
- [68] J. J. Jeener and P. Broekaert, *Phys. Rev.* **157** (1967) 232.
- [69] G. E. Pake, *J. Chem. Phys.* **16** (1948) 327.
- [70] E. Dumont, J. Jeener and P. Broekaert, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 6763.
- [71] D. N. Shykind, J. Baum, S. B. Liu, A. Pines and A. N. Garroway, *J. Magn. Reson.* (1969-1992) **76** (1988) 149.
- [72] J. Baum and A. Pines, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 7447.
- [73] S. Emid, A. Bax, J. Konijnendijk, J. Smidt and A. Pines, *Physica B* **96** (1979) 333.
- [74] S. Emid, A. Bax, J. Konijnendijk, J. Smidt and A. Pines, *Physica B* **100** (1980) 215.
- [75] E. Ciampi, G. de Luca and J. W. Emsley, *J. Magn. Reson.* **129** (1997) 207.
- [76] D.P Weitekamp, *Adv. Magn. Reson.* **11** (1983) 111.
- [77] B. C. Sanctuary, *J. Chem. Phys.* **64** (1976) 4352.
- [78] A. D. Bain and S. Brownstein, *J. Magn. Reson.* **47** (1982) 409.
- [79] C. J. Bonin, Tesis de Licenciatura en Física, Fa.M.A.F.-U.N.C. (2005).
- [80] S. Emid, A. F. Mehlkopf, J. Smidt and N. Yousef, *J. Magn. Reson.* **50** (1982) 165.
- [81] H. H. Segnorile, C. J. Bonin, C. E. Gonzalez, R. H. Acosta and R. C. Zamar, *Sol. State NMR.* **36** (2009) 77.
- [82] J. Baum, M. Munowitz, A. N. Garroway and A. Pines, *J. Chem. Phys.* **83** (1985) 2015.
- [83] H. Cho, T. D. Ladd, J. Baugh, D. G. Cory and C. Ramanathan, *Phys. Rev. B* **72** (2005) 054427.
- [84] R. P. Feynman, *Phys. Rev.* **84** (1951) 108.
- [85] S. Emid, J. Smidt and A. Pines, *Chem. Phys. Lett.* **73** (1980) 496.
- [86] A. V. Komolkin, A. Laaksonen and A. Maliniak, *J. Chem. Phys.* **101** (1994) 4103.
- [87] U. Fano, *Rev. Mod. Phys.* **29** (1957) 74.

- [88] B. Sainz, Tesis de Licenciatura en Física, Fa.M.A.F.-U.N.C. (2009).
- [89] O. Mensio, Tesis Doctoral en Física, Fa.M.A.F.-U.N.C. (2002).
- [90] G. E. Pake, *J. Chem. Phys.* **16** (1948) 327.
- [91] P. A. M. Dirac, *Quantum Mechanics*, 2nd edición, pag. 46, Clarendon Press, Oxford 1935.
- [92] K. Hoffman and R. Kunze, *Álgebra Lineal*, Prentice/Hall International.