

Caracterización de estructuras en sistemas de espines abundantes por *RMN*: aplicaciones en adamantano y 5CB

Diego G. Franco, Ana K. Chattah.

CONICET, Facultad de Matemática, Astronomía y Física,

Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, 5000, Córdoba, Argentina.

Resumen

En este trabajo presentamos el estudio de estructuras en sólidos utilizando la técnica experimental de Resonancia Magnética Nuclear (*RMN*). Una nueva secuencia de pulsos de radio frecuencia permite la generación y observación de transiciones colectivas en sistemas de muchos espines nucleares $\frac{1}{2}$ acoplados vía interacción dipolar. Estas transiciones colectivas son caracterizadas por distintos órdenes de coherencias cuánticas múltiples, dando información acerca del estado dinámico cuántico de un conjunto de N espines interactuantes. Las mediciones se realizaron en ^1H , en adamantano policristalino, donde prevalecen interacciones intermoleculares y en el cristal líquido 5CB, que conforma un sistema finito. Analizando las intensidades de los distintos órdenes de coherencia en función del tiempo de evolución dipolar, encontramos que el número de espines correlacionados crece uniformemente en el adamantano, mientras que en 5CB hay evidencia de formación de clusters. Caracterizando el tiempo de aparición de los distintos órdenes de coherencia en las curvas de crecimiento (buildups), obtuvimos un parámetro relacionado con la dimensionalidad del conjunto de interacciones, d . Para el adamantano, $d = 2.8 \pm 0.3$, indicando un arreglo tridimensional, mientras que en 5CB $d = 1.3 \pm 0.3$, más cercano a un arreglo unidimensional de interacciones. Esto da nuevos indicios de que las diferentes geometrías en ambos sistemas influyen en la evolución cuántica del conjunto de espines.

In this work we present the study of solid state structures using the Nuclear Magnetic Resonance technique. A new pulse sequence allows us to observe the generation of collective transitions in a many-body system of nuclear spins dipolarly coupled. These transitions are characterized by different orders of multiple quantum coherences, giving information on the dynamic quantum state of N interacting spins. The experiments are performed on ^1H (spins $1/2$) in polycrystalline adamantane, where intermolecular interactions are dominant, and in the liquid crystal 5CB, where ^1H belong to a finite system. Analyzing the intensities of the different coherence orders during dipolar evolution time, we find that the number of correlated spins grows uniformly in adamantane, while in 5CB there is evidence of cluster formation. Characterizing the time when the different coherence orders appear in the buildup curves, we obtain a parameter related to the dimensionality of the dipolar interactions, d . Then in adamantane $d = 2.8 \pm 0.3$, indicating a 3D array of interactions and in 5CB $d = 1.3 \pm 0.3$, which is closer to a 1D set of dipolar couplings. These facts indicate that the different geometries are completely correlated to the multi-spin dynamic occurring in both systems.

I. INTRODUCCIÓN.

La Resonancia Magnética Nuclear (*RMN*) de estado sólido es una técnica experimental ideal para el estudio de la dinámica cuántica coherente que ocurre en sistemas de muchos cuerpos.¹ Esto es de gran interés en el área de la informática cuántica, donde el control parcial sobre la compleja dinámica de un sistema “many-body” es suficiente para la realización de una determinada tarea.² En particular, la decoherencia que ocurre en sistemas de muchos cuerpos y que afecta la eficiencia de una computadora cuántica es algo que puede ser observado en sistemas de espines nucleares.³ En forma adicional, la evolución bajo un Hamiltoniano cuántico de espines acoplados, permite obtener información sobre *clustering* o agrupamiento en materiales que no poseen orden de largo alcance, y que por lo tanto no pueden ser estudiados estructuralmente por técnicas de difracción. Ejemplos de dichos materiales son minerales, cristales líquidos, polímeros, o sólidos amorfos.⁴ La dinámica y estructura de un sistema de espines $1/2$ acoplado vía interacción dipolar es caracterizada indirectamente por distintos órdenes de *Coherencias Cuánticas Múltiples (CCM)*. Estas coherencias representan transiciones colectivas del sistema multi-espín, es decir elementos no diagonales de la matriz densidad

total.^{4,5}

En este trabajo desarrollamos una secuencia de pulsos de radio frecuencia para estudiar la evolución de un sistema de espines nucleares (^1H) a través de la generación y detección de las *CCM*. La magnetización inicial, en equilibrio con el campo Zeeman externo (coherencia de orden 0), se transforma en coherencias de órdenes mayores, que reflejan el crecimiento del número de espines correlacionados en función de un tiempo variable. El Hamiltoniano que actúa es el dipolar rotado respecto a la base Zeeman. Éste se diferencia de trabajos anteriores en donde la evolución estudiada corresponde a un Hamiltoniano promedio de coherencias dobles obtenidas al aplicar una secuencia multipulso.⁴⁻⁶ Los experimentos fueron realizados en sistemas con geometrías diferentes. Uno de los sistemas estudiados forma una red FCC (^1H en Adamantano policristalino), en donde sólo sobreviven los acoplamientos dipolares intermoleculares, ya que los intramoleculares promedian a cero por rotaciones de la molécula. El segundo compuesto forma un sistema finito de 19 espines (^1H en el cristal líquido 4-n-pentil-4'-cianobifenil, 5CB), y por sus características prevalecen los acoplamientos dipolares intramoleculares. A partir de las mediciones obtenidas, se construyen curvas de crecimiento de coherencias (buildups) en función del tiempo

de evolución del sistema de espines bajo la interacción dipolar. Se asocian los parámetros de dichas curvas a la geometría y dimensionalidad del sistema de espines. Se estudia el número de espines correlacionados en función del tiempo de generación de las *CCM* y la formación de grupos o *clusters* en adamantano y 5CB. Asimismo se realizan mediciones convencionales de tiempos de relajación espín-espín (T_2), lo cual complementa la caracterización de los compuestos estudiados.

A. Dinámica de espines en *RMN*.

La dinámica cuántica de un sistema de espines puede ser descripta por medio del operador matriz densidad $\rho = |\Psi\rangle\langle\Psi|$, donde $|\Psi\rangle$ es la función de onda. Su evolución bajo un Hamiltoniano \mathcal{H} obedece la ecuación de Liouville-von Neumann:

$$\frac{d}{dt}\rho = -\frac{i}{\hbar}[\mathcal{H}, \rho] \quad (1)$$

Si \mathcal{H} es constante la solución puede escribirse en términos de operadores exponenciales $\rho(t) = \exp(-i\mathcal{H}t)\rho(0)\exp(+i\mathcal{H}t)$. El valor de expectación de un observable A se obtiene tomando la traza del producto: $\langle A \rangle = \text{Tr}(\rho A)$.

En RMN a campos altos en materiales sólidos, la interacción predominante entre espines nucleares es el acoplamiento dipolar. Esta interacción, aunque perturbativa comparada con el campo Zeeman, genera espectros de *RMN* anchos y sin estructura en el caso de espines abundantes. Su origen radica en que un núcleo con espín genera un campo magnético local que afecta los núcleos vecinos. El Hamiltoniano dipolar truncado respecto a la dirección del campo Zeeman (z), llamado Hamiltoniano secular, es:

$$\mathcal{H}_D^{zz} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \hbar D_{ij} (2I_i^z I_j^z - I_i^x I_j^x - I_i^y I_j^y) \quad (2)$$

donde $D_{ij} = \frac{1}{2} \frac{\gamma^2 \hbar}{r_{ij}^3} (1 - \cos^2 \theta_{ij})$ es la constante de acoplamiento dipolar cuyas unidades están en frecuencia angular. Esta constante está en función de la distancia internuclear r_{ij} , el ángulo entre vector internuclear y campo magnético externo, θ_{ij} , y la razón giromagnética γ . Los operadores adimensionales (I_i^x, I_i^y, I_i^z) son los distintos componentes del momento angular de espín i . La dependencia de la interacción dipolar D_{ij} con la distancia entre espines permite obtener información acerca del arreglo espacial del sistema.⁷ Una rotación de 90° alrededor del eje y del Hamiltoniano dipolar secular genera el Hamiltoniano:

$$\mathcal{H}_D^{xx} = \sum_{j>k} \hbar D_{jk} (2I_j^x I_k^x - I_j^y I_k^y - I_j^z I_k^z)$$

En un sistema en equilibrio térmico, la magnetización neta se encuentra sobre el eje z . Por lo tanto, la matriz densidad es $\rho(0) = I^z$. La evolución de $\rho(0)$ bajo \mathcal{H}_D^{xx} se encuentra resolviendo la Ec. (1):

$$\rho(\tau) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\tau\mathcal{H}_D^{xx}\right)I^z\exp\left(+\frac{i}{\hbar}\tau\mathcal{H}_D^{xx}\right) = I^z + \frac{i\tau}{\hbar}[I^z, \mathcal{H}_D^{xx}] - \frac{i\tau^2}{2\hbar^2}[[I^z, \mathcal{H}_D^{xx}], \mathcal{H}_D^{xx}] + \dots$$

La solución de los conmutadores hasta el término cuadrático en τ , aproximación válida para tiempos cortos, es:

$$\begin{aligned} \rho(\tau) = I^z &+ \sum_{ij} \frac{3i\tau}{2} D_{ij} (I_i^+ I_j^+ - I_i^- I_k^-) - \\ &\sum_{ijk} \frac{\tau^2}{2} D_{ij} D_{jk} (I_i^+ I_j^+ I_k^+ + \frac{5}{2} I_i^+ I_j^+ I_k^z + \frac{5}{2} I_i^z I_j^+ I_k^+ + \\ &\frac{3}{2} I_i^z I_j^+ I_k^- + 3 I_i^+ I_j^z I_k^- + 3 I_i^- I_j^z I_k^+ + \frac{3}{2} I_i^- I_j^+ I_k^z + \\ &\frac{3}{2} I_i^z I_j^- I_k^+ + \frac{3}{2} I_i^+ I_j^- I_k^z + \frac{5}{2} I_i^z I_j^- I_k^- + I_i^- I_j^z I_k^- + \\ &\frac{5}{2} I_i^- I_j^- I_k^z) \end{aligned} \quad (3)$$

Por último, vemos que durante la aplicación de un campo de radiofrecuencia (rf) continuo en el eje x (spin-lock), el Hamiltoniano que corresponde al caso de resonancia exacta $\omega_{rf} = \omega_0$ es:

$$\mathcal{H}_{SL}^x = \sum_{i=1} (-\gamma \hbar B_1 I_i^x) - \frac{1}{2} \sum_{j>k} \hbar D_{jk} (2I_j^x I_k^x - I_j^y I_k^y - I_j^z I_k^z) \quad (4)$$

El factor $(-1/2)$ que antecede al término de interacción dipolar provee una forma experimental para *revertir* en un tiempo 2τ la dinámica de la Ec. (3) ocurrida en un tiempo τ .

B. Coherencias Cuánticas Múltiples.

La correlación de los espines producidas por la interacción dipolar genera distintos órdenes de *CCM*. Un sistema de N espines $1/2$ en un campo magnético externo en el eje z puede describirse con una función de onda expandida en los 2^N estados estacionarios $|m_1 m_2 \dots m_N\rangle$. Estos estados están caracterizados por el número magnético $M_z = \sum m_i^z$, donde m_i^z es el autovalor del i -ésimo espín. La matriz densidad ρ en este caso es de dimensión $2^N \times 2^N$ y posee elementos de la forma:

$$\rho_{ij} = \langle m_1^i m_2^i \dots m_N^i | \rho | m_1^j m_2^j \dots m_N^j \rangle = \langle z^i | \rho | z^j \rangle$$

donde el estado $\langle z^i |$ está caracterizado por el número magnético $M_z(z^i)$ y $|z^j\rangle$ por el número magnético

$M_z(z^j)$. La diferencia entre éstos es el número de coherencia $n = M_z(z^i) - M_z(z^j)$.

Las coherencias de orden $n = 1$ pueden ser medidas de forma directa en un experimento de *RMN* luego de un pulso de 90° . Por el contrario, las coherencias de orden superior se obtienen de forma indirecta y se generan aplicando una secuencia de pulsos apropiada durante un tiempo τ que crea un Hamiltoniano que induce a los espines a actuar colectivamente. Las *CCM* de orden n permiten obtener información de los elementos no diagonales de la matriz densidad en un estado dinámico cuántico. Esto permite caracterizar el estado del sistema de N espines y la interacción entre ellos. Para que los espines se correlacionen, $\tau \sim 1/D_{ij}$. Como $D_{ij} \sim 1/r_{ij}^3$ dos espines que se encuentran lejos requieren más tiempo para comunicarse que dos cercanos. Por lo tanto, la tasa con la que se desarrollan las *CCM* está determinada por la distribución de los acoplamiento dipolares presentes en el sistema. Por ello, un experimento de *CCM* dependiente del tiempo puede dar información acerca de la distribución de espines en el material. El monitoreo del desarrollo temporal de *CCM* en un sistema de espines infinito revela un aumento gradual de las correlaciones. A medida que el tiempo aumenta, más espines pueden absorber radiación y las *CCM* de orden superior pueden ser detectadas. Sin embargo, si existen clusters de espines, el desarrollo de las *CCM* se interrumpe ya que el número de espines interactuantes está limitado por el tamaño del cluster.

Una rotación colectiva alrededor del eje z puede escribirse de la forma:

$$\langle z_i | \exp(-i\phi \sum_i I_i^z) \rho \exp(+i\phi \sum_i I_i^z) | z_j \rangle = \exp(in\phi) \langle z_i | \rho | z_j \rangle \quad (5)$$

Es decir una rotación en z permitirá codificar la intensidad de la coherencia de orden n .

En líneas generales la secuencia de pulsos que genera las *CCM* consta de los siguientes pasos: a) un período de preparación, donde las coherencias son generadas; b) un período de evolución de las coherencias; c) un período de reconversión, y d) la etapa de detección.^{3,4}

En nuestro trabajo presentaremos una secuencia de pulsos para observar la evolución de un sistema de espines bajo el Hamiltoniano \mathcal{H}_D^{xx} . La $\rho(\tau)$ está descrita a tiempos cortos por la Ec. (3). En esa ecuación podemos observar que a medida que τ crece hay mayor número de espines correlacionados involucrando sólo órdenes de coherencia pares. Esto se evidencia, por ejemplo, en el término $\langle z_\alpha | I_i^+ I_j^z I_k^+ | z_\beta \rangle$ donde $M(z_\alpha) - M(z_\beta) = 2$. Por ello decimos que ese es un término de 3-espines 2-cuantos.⁶

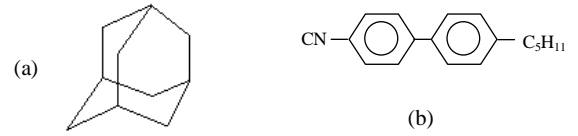


Figura 1: Sistemas estudiados: a) adamantano; b) 5CB.

II. MATERIALES Y MÉTODOS.

A. Materiales.

Los experimentos se llevaron a cabo en adamantano policristalino y el cristal líquido 4-n-pentil-4'-cianobifenil (5CB de ahora en adelante), Fig. (1). Las propiedades generales de cada compuesto son:

a) Adamantano ($C_{10}H_{16}$): policristal con moléculas casi esféricas cuyo movimiento promedia a cero los acoplamiento dipolares intramoleculares pero no los intermoleculares. Por lo tanto, cada molécula puede ser considerada como un dipolo puntual de 16 espines. El sólido cristaliza en una red cúbica centrada en las caras.

b) 5CB: presenta una mesofase nemática entre $22.5^\circ C$ y $35^\circ C$, en la que las moléculas ocupan posiciones espaciales aleatorias pero tienden a alinear su eje en una dirección (director). En presencia de un campo magnético el director se alinea con dicho campo. Debido a los movimientos de las moléculas sólo sobreviven las interacciones intramoleculares.⁸

B. Métodos.

Los experimentos de *RMN* se registraron en un espectrómetro Bruker Avance II que opera a una frecuencia de 300.13 MHz para 1H . Se utilizaron el cabezal Doty y el cabezal de Triple Sintonía. En el adamantano los espectros fueron tomados a temperatura ambiente mientras que en el 5CB se mantuvo la temperatura en $30^\circ C$. En general el número de adquisiciones de las FID varió en 4, 16, 32, 64 de tal forma de obtener una buena razón señal ruido.

1. Medición de T_2 : eco de Hahn.

Dos factores contribuyen a la señal producida luego de un pulso de 90° (también denominada *FID*). Por un lado, las frecuencias de Larmor de distintas porciones de la muestra difieren debido a diferencias de entorno electrónico, corrimiento químico o inhomogeneidades de campo, por lo que la magnetización se desparrama. Por otra parte ocurren procesos que tienden a realinear los núcleos para reestablecer el equilibrio, donde la interacción dipolar suele intervenir. Ambos fenómenos contribuyen al ancho de línea $\Delta\nu$. Su separación puede llevarse a cabo apli-

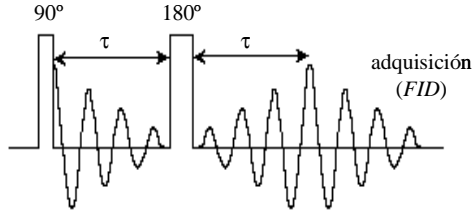


Figura 2: Secuencia de pulsos utilizada para medir el tiempo de relajación T_2 .

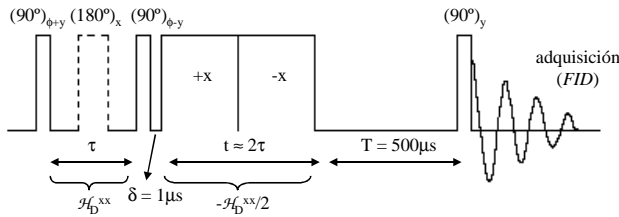


Figura 3: Secuencia de pulsos empleada para la generación de *Coherencias Cuánticas Múltiples*.

cando la secuencia eco de Hahn $[90^\circ - \tau - 180^\circ - \tau (FID)]$, Fig. (2), con la cual se eliminan las inhomogeneidades de campo y se obtiene el tiempo característico T_2 . En adamantano $2\mu s \leq \tau \leq 500\mu s$ y el pulso $\pi/2 = 2.01\mu s$ que equivale a una radiofrecuencia $\omega_{rf}/2\pi = 1/4t_p = 124$ kHz. En el caso del 5CB, $1\mu s \leq \tau \leq 500\mu s$, siendo $\pi/2 = 2.5\mu s$ y por lo tanto la radiofrecuencia $\omega_{rf}/2\pi = 100$ kHz.

2. Medición de Coherencias Cuánticas Múltiples.

El desarrollo de las *Coherencias Cuánticas Múltiples* se estudió aplicando la secuencia de pulsos $[(90^\circ)_{y+\phi} - \tau - (90^\circ)_{\phi-y} - \delta - SL_{+x}(\tau) - SL_{-x}(\tau) - T - (90^\circ)_y (FID)]$, esquematizada en la Fig. (3) y basada en la propuesta de la referencia⁹. En esta secuencia τ representa el tiempo de evolución libre bajo el Hamiltoniano dipolar \mathcal{H}_D^{xx} donde se generan las coherencias. δ es un tiempo pequeño, de $1\mu s$, cuyo fin es evitar dar dos pulsos inmediatamente seguidos. $SL_{\pm x}(\tau)$ es un campo de radiofrecuencia (spin-lock) aplicado en la fase $\pm x$ durante un tiempo aproximadamente igual al tiempo de la evolución libre (Ec. 4), lo que produce la reversión de la dinámica dipolar como así también un aumento de señal.⁵ El tiempo T es necesario para eliminar la magnetización remanente en el plano y fue fijado en $500\mu s$. El pulso final, $(90^\circ)_y$, permite obtener la señal en el plano xy . En el adamantano $20\mu s \leq \tau \leq 320\mu s$ mientras que para el cristal líquido $15\mu s \leq \tau \leq 600\mu s$. Para cada τ el experimento se repite para fases ϕ que varían entre 0 y 2π con pasos $\frac{2\pi}{2n_{max}}$, donde n_{max} es el número máximo de coherencia que se

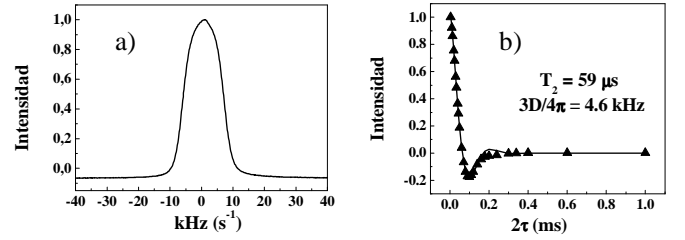


Figura 4: Resultados en adamantano: a) espectro de *RMN*; b) eco de Hahn.

espera observar. En el caso del adamantano n_{max} fue 16 para $\tau \leq 200\mu s$ y 32 para $\tau \geq 220\mu s$. En el sistema 5CB, n_{max} fue fijado en 16, ya que no se espera obtener coherencias de mayor orden. Los pulsos de 90° fueron en el adamantano y en el 5CB $4.05\mu s$ y $2.65\mu s$ respectivamente. En algunos experimentos se utilizó un pulso de $(180^\circ)_x$ adicional entre los dos primeros pulsos para revertir la dinámica Zeeman, mostrado con líneas de puntos en la Fig. (3).

El operador $U = \exp(i\frac{\pi}{2}I^y) \exp(-\frac{i}{\hbar}TH_D^{zz}) \exp(-\frac{i}{\hbar}\tau H_D^{xx}) \exp(-i\phi I^z) \exp(\frac{i}{\hbar}\tau H_D^{xx})$ representa la evolución del sistema de espines con esta secuencia. La matriz densidad es $\rho(\tau) = UI^zU^\dagger$. Durante τ se han despreciado los efectos del campo Zeeman. El observable, la magnetización en el eje x , es $\langle M_x \rangle = Tr[I^x \rho(\tau)]$:

$$\langle M_x \rangle = Tr[I^z \exp(-\frac{i}{\hbar}\tau H_D^{xx}) \exp(-i\phi I^z) \exp(\frac{i}{\hbar}\tau H_D^{xx}) \times I^z \exp(-\frac{i}{\hbar}\tau H_D^{xx}) \exp(i\phi I^z) \exp(\frac{i}{\hbar}\tau H_D^{xx})]$$

Teniendo en cuenta la Ec. (5) se observa que $\langle M_x \rangle = M_x(\phi, \tau) \propto \sum \exp(-i\phi n) M_n(\tau)$. Al transformar Fourier respecto a ϕ_i la magnetización $M_x(\phi, \tau)$, se obtiene una medida de la intensidad de cada orden de coherencia $M_n(\tau)$. Con esta secuencia podemos entonces estudiar las intensidades de los distintos órdenes de coherencia involucrados en el tiempo de evolución τ , bajo una dinámica \mathcal{H}_D^{xx} . Tanto en el adamantano como en el 5CB, las intensidades obtenidas de esta forma fueron normalizadas respecto al valor de la magnetización para el mínimo valor de τ y $\phi = 0$.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

A. Adamantano.

En la Fig. (4.a) se muestra el espectro de *RMN* obtenido al transformar Fourier la *FID* producida luego de un pulso de 90° . La única banda observada presenta un ancho de pico a media altura $\Delta\nu = 12.7$ kHz. Las medidas del eco de Hahn se muestra en la Fig. (4.b).

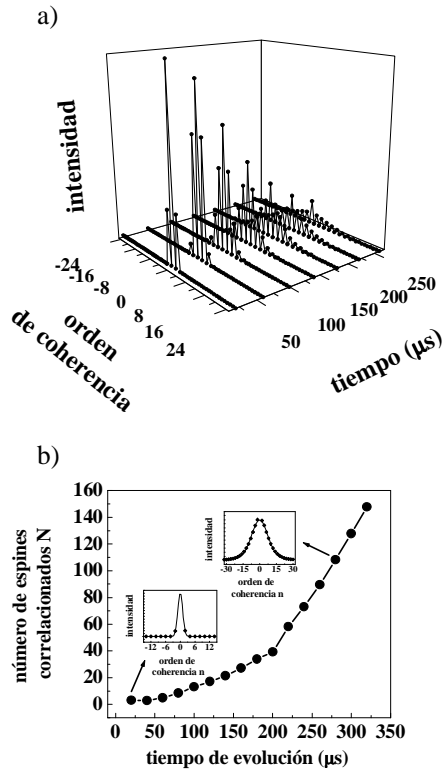


Figura 5: Resultados en adamantano: a) intensidad de cada orden de coherencia para $40\mu s \leq \tau \leq 260\mu s$; b) número de espines correlacionados en función del tiempo de evolución, se muestran además las curvas gaussianas para $60\mu s$ y $240\mu s$.

En este gráfico cada punto es la integral del espectro a tiempo τ normalizado a un máximo valor. El comportamiento observado no es un simple decaimiento exponencial sino una oscilación amortiguada, representada por la ecuación $M(\tau) = A \cos(3D(\tau - \tau_0)) \exp(-2\tau/T_2)$, donde D es el acoplamiento dipolar predominante. El valor de $3D/4\pi = 4,65$ kHz revela una interacción dipolar $D/2\pi = 3.1$ kHz entre vecinos aislados. Por otro lado el valor de $T_2 = 59$ μs.

Las intensidades de las CCM para distintos τ se muestran en la Fig. (5.a). Por ejemplo para $\tau = 40\mu s$ se observan únicamente las coherencias de orden $n = 0$ y ± 2 . Sin embargo, a medida que τ aumenta van apareciendo coherencias de orden mayor. Esto se debe a un incremento en el número de espines correlacionados, que determina la distribución de la intensidad de la señal en cada orden de coherencia. La coherencia más grande observada corresponde a $n = \pm 32$, para $\tau = 320\mu s$. El número de espines correlacionados N , para un dado τ , puede obtenerse ajustando la intensidad de cada orden de coherencia por una función del tipo gaussiana $I(n) \sim \exp(-n^2/N)$.⁴ Se observa entonces, que N está relacionado con el ancho de pico a media altura de la gaussiana. El cambio en

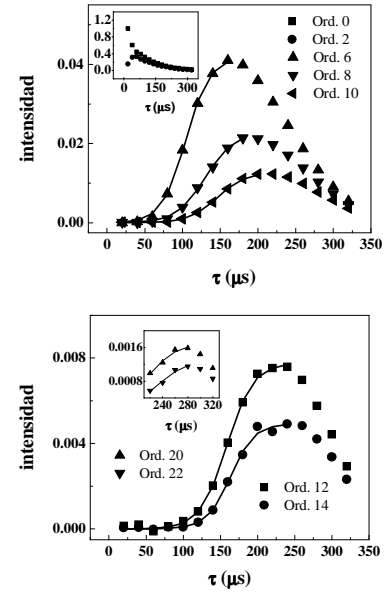


Figura 6: Curvas de crecimiento (buildups) para el adamantano. Se muestran para los órdenes mayores a 4, el ajuste sigmoidal correspondiente descrito en texto.

N con τ está determinado por la estructura del sólido y es influenciado por factores como la topología de espines y la magnitud relativa de las interacciones dipolares intermoleculares e intramoleculares.⁵ En la Fig. (5.b) se muestra el número de espines correlacionados en función del tiempo de evolución, obtenidos al ajustar las intensidades a una ecuación gaussiana, pero sin tener en cuenta el valor para $n = 0$, debido a que no es representativo. El gráfico muestra un aumento constante en N al incrementarse τ , lo que da cuenta de que el sistema de interacciones es uniforme en adamantano. Esto es evidente también al observar las curvas gaussianas para cada τ . Por ejemplo, la gaussiana correspondiente a $60\mu s$ posee un ancho de pico a media altura menor que la medida a $260\mu s$.

La Fig. (6) muestra el crecimiento de los diferentes órdenes de coherencia para el adamantano durante la FID (buildups). Las coherencias de orden $n \geq 4$ siguen un crecimiento sigmoidal. Las coherencias de órdenes mayores se desarrollan a tiempos más grandes, y este crecimiento progresivo conduce a la saturación de la intensidad de las coherencias menores. El crecimiento inicial de cada orden de coherencia ha sido ajustado a la ecuación $S_n(t) = \frac{C_n}{1 + \exp(-\alpha_n(t - t_n))}$, donde C_n es la intensidad máxima, t_n es el tiempo al cual S_n alcanza la mitad del máximo y α_n representa la tasa con la cual los diferentes órdenes de coherencia se transforman y está dominado por las interacciones dipolares. α_n permite obtener las interacciones dipolares en el caso de los monocristales.⁹ Los valores de C_n y t_n obtenidos del ajuste se grafican en función del orden de coherencia (n) en la Fig. (7).

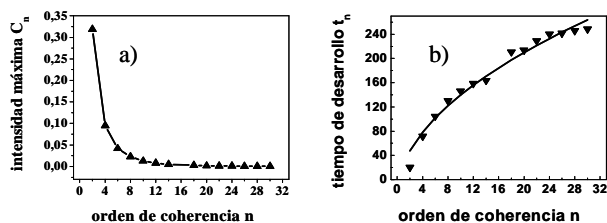


Figura 7: a) C_n en función del órden de coherencia; b) t_n en función del órden de coherencia, se muestra también el mejor ajuste obtenido.

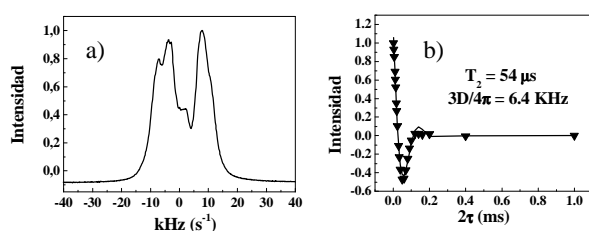


Figura 8: a) espectro de *RMN* y b) medida del eco de Hanh para el 5CB.

Se observa que la intensidad máxima C_n decrece al aumentar n , mientras que t_n aumenta. El crecimiento en t_n puede ser ajustado a la ecuación obtenida a partir de un modelo teórico $t_n = A(n)^{\frac{1}{d}} \arctan(2^{-\frac{1}{2n}})$, donde A es una constante de proporcionalidad y d la dimensionalidad del sistema de espines.¹⁰ Para adamantano se obtienen los valores $A = (15 \pm 2)\mu s$ y $d = (2.8 \pm 0,3)$. El valor $d \sim 3$ refleja un arreglo de interacciones tridimensionales en el adamantano.

B. 5CB.

El espectro del 5CB, Fig. (8.a), muestra un desdoblamiento, denominado doblete de Pake. Su origen se debe a que en la molécula existen pares de protones que interactúan fuertemente y que se encuentran aislados del resto. La separación entre las dos bandas, aproximadamente 12.8 kHz, está relacionada con la interacción dipolar entre los dos protones. La medición del tiempo característico se presenta en la Fig. (8.b), observándose una oscilación amortiguada, más marcada que en el caso del adamantano. El valor de $3D/4\pi = 6.4$ kHz revela una interacción entre vecinos $D/2\pi = 4.3$ kHz. Por otro lado el valor de $T_2 = 54 \mu s$ es similar al caso del adamantano.

En la Fig. (9.a) se muestran las intensidades de los distintos órdenes de coherencia para varios tiempos de evolución. Se observa para $\tau = 40\mu s$ coherencias de orden $n = 0, \pm 2, \pm 4$. El aumento del tiempo de evolución produce la aparición de coherencias de orden mayor, has-

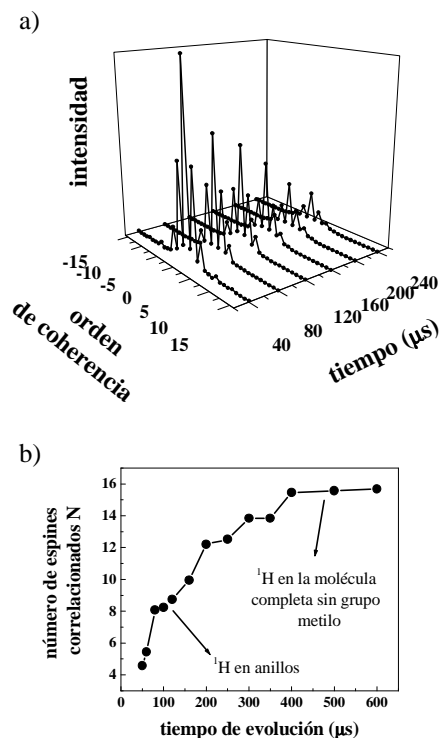


Figura 9: Resultados en 5CB: a) Intensidad de cada orden de coherencia para $40\mu s \leq \tau \leq 260\mu s$; b) número de espines correlacionados en función del tiempo de evolución.

ta $n = \pm 16$, pero de baja intensidad, a diferencia del adamantano. Esto indicaría la existencia de grupos aislados de espines en el cristal líquido, y que los tiempos de evolución empleados no son lo suficientemente largos como para conectar unos con otros. La Fig. (9.b) muestra el número de espines correlacionados en función de τ , obtenidos de igual forma que en caso del adamantano. Se ve que existe un aumento inicial de N , luego se mantiene constante alrededor de 8 espines para $80\mu s \leq \tau \leq 120\mu s$, y a tiempos largos comienza crecer nuevamente hasta 16 protones. Esto confirma la existencia de clusters en el material. Debido a la alineación de las moléculas a lo largo de un eje director y a que estas pueden rotar, las interacciones dipolares intermoleculares se anulan, pero no las intramoleculares. Entonces, a tiempos de evolución cortos se conectan los ocho protones de los anillos aromáticos, y para tiempos mas largos los de la cadena alquílica, excepto los protones del metilo terminal que poseen mayor movilidad y por lo tanto sus interacciones dipolares promedian a cero.

Las curvas de crecimiento para el 5CB se muestran en la Fig. (10), donde se observa la baja intensidad de las señales. El crecimiento inicial de cada orden de coherencia se ajusta a la misma ecuación utilizada para el adamantano. En la Fig. (11) se grafican los valores de

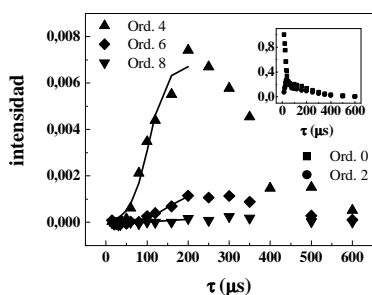


Figura 10: Curvas de crecimiento (buildups) del 5CB. Se muestran los ajustes sigmoidales a la parte de crecimiento.

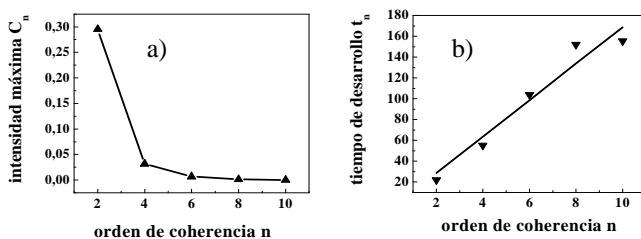


Figura 11: a) C_n en función del orden de coherencia; b) t_n en función del orden de coherencia, se muestra también el mejor ajuste obtenido.

C_n y t_n obtenidos del ajuste. Al igual que en el adamantano la intensidad máxima decrece al aumentar el orden de coherencia. En cuanto al tiempo de desarrollo t_n , se obtienen del ajuste un valor $A(n) = (7 \pm 3) \mu s$ y $d = (1.3 \pm 0.3)$, de donde se concluye que el cristal líquido presenta un arreglo monodimensional de espines.

IV. CONCLUSIONES.

En este trabajo presentamos un nuevo método experimental para estudiar la dinámica multi-espín que ocurre en sistemas sólidos de espines abundantes acoplados dipolarmente. Observamos que el número de espines correlacionados se comporta de acuerdo a la geometría del sistema. Por un lado en el adamantano se ve un crecimiento uniforme de número de espines, mientras que en el cristal líquido 5CB hay evidencia de formación de clusters, o grupos. El tiempo de aparición de los diferentes órdenes de las coherencias es creciente con el orden de las mismas, y tiene un comportamiento que depende de la dimensionalidad del arreglo de interacciones. Por ello, podemos concluir que las diferentes geometrías de ambos sistemas influyen en la evolución cuántica del conjunto multi-espín.

V. AGRADECIMIENTOS.

El presente trabajo fue realizado con el apoyo de las siguientes entidades: Fundación Antorchas, SECyT-UNC, ANPCyT, Agencia Córdoba Ciencia y CONICET.

¹ H. Cho, T. D. Ladd, Baugh, D. Cory, C. Ramanathan, Phys. Rev. B 72 054427 (2005)
² P. Capellaro, C. Ramanathan, D. Cory, arXiv: 0706.0483v1
³ H. G. Krojanski, D. Suter, Phys. Rev. Lett. 93 090501-1 (2004)
⁴ J. Baum, A. Pines Journ. Am. Chem. Soc. 108 7447 (1986)
⁵ J. Baum, M. Munowitz, A. N. Garroway, A. Pines, J. of Chem. Phys. 83 5 (1985).
⁶ C. M. Sánchez, H. M. Pastawski, P. R. Levstein, Physica B, 398 472-475 (2007).

⁷ C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance Spectroscopy*, Longman Scientific & Technical, 1994.
⁸ R. Y. Dong, *Nuclear Magnetic Resonance of Liquid Crystals*, Springer, New York, 1997.
⁹ H. Cho, T. Ladd, J. Baugh, D. G. Cory, C. Ramanathan, Phys. Rev. B, 72 054427 (2005).
¹⁰ D. H. Levy, K. K. Gleason, Journ. of Phys. Chem, 96 8125 (1992).