

COHERENCIAS CUÁNTICAS MÚLTIPLES: EXCITACIÓN Y DEGRADACIÓN

MULTIPLE QUANTUM COHERENCES: EXCITATION AND DEGRADATION.

C.M. Sánchez y P.R. Levstein*

Facultad de Matemática, Astronomía y Física (Fa.M.A.F.) - Universidad Nacional de Córdoba
Ciudad Universitaria - (5000) -Córdoba - Argentina
e-mail: patricia@famaf.unc.edu.ar

Usando Resonancia Magnética Nuclear observamos coherencias cuánticas múltiples de orden par en los protones de ferroceno, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, policristalino. Experimentos de conteo de espines basados en secuencias bidimensionales demuestran que los tiempos para los cuales la polarización se mantiene dentro del anillo de 5 espines bajo la influencia de un Hamiltoniano flipflip-flop, $H = -1/2 \sum_{i < j} d_{ij} (I_i^+ I_j^- + I_i^- I_j^+)$, son inferiores a 115 μs . El hecho que a este tiempo ya se observen coherencias de orden seis indica que por lo menos seis espines están correlacionados evidenciando que la dinámica trascendió los límites de un único anillo. Esto se compara con los resultados de Zhang et al. [Phys. Rev. Lett. **69**, 2149 (1992)] donde la evolución de la polarización bajo el Hamiltoniano dipolar secular $H = -1/2 \sum_{i < j} d_{ij} (2I_i^+ I_j^- - (I_i^+ I_j^- + I_i^- I_j^+)/2)$ parecía indicar que se mantenía restringida al anillo aún a tiempos superiores a los 600 μs .

Palabras claves: Coherencias cuánticas múltiples, ferroceno, Resonancia Magnética Nuclear.

By using Nuclear Magnetic Resonance, we have measured multiple quantum coherences of even order in the proton network of a polycrystalline sample of ferrocene, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Spin counting experiments based on two-dimensional pulsed sequences clearly show that for preparation times over 115 μs under the flipflip-flop Hamiltonian $H = -1/2 \sum_{i < j} d_{ij} (I_i^+ I_j^- + I_i^- I_j^+)$ the polarization 'diffuses' away from the five proton ring. The fact that a coherence of order six is already observed at that time indicates that at least six spins are correlated, evidencing that the coupling to the neighboring rings is already effective. This is compared with Zhang et al. results [Phys. Rev. Lett. **69**, 2149 (1992)] where the polarization, evolving under the secular dipolar Hamiltonian, $H = -1/2 \sum_{i < j} d_{ij} (2I_i^+ I_j^- - (I_i^+ I_j^- + I_i^- I_j^+)/2)$, seemed to remain within the ring at times longer than 600 μs .

Key Word: Multiple Quantum Coherences, ferrocene, Nuclear Magnetic Resonance.

I. INTRODUCCIÓN

Las coherencias cuánticas en Resonancia Magnética Nuclear (RMN) surgen de las correlaciones entre los espines individuales de un sistema a través de sus acoplos. En un sistema de N espines $1/2$ es posible excitar transiciones donde el número cuántico magnético $\Delta M = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm N$ indica el orden de coherencia.^(1,2) En particular, $\Delta M = N$ indica que N espines pasan colectivamente de su estado fundamental al mayor estado excitado. Experimentalmente no hay un observable asociado con las coherencias de cualquier orden diferente de ± 1 por lo cual se deben implementar métodos bidimensionales para separar y decodificar las amplitudes de los diferentes órdenes de coherencia.

Tales coherencias son creadas aplicando secuencias de pulsos que generan Hamiltonianos efectivos durante un tiempo τ que fuerzan a los espines a actuar

colectivamente. El experimento se divide en cuatro períodos: uno de preparación de las coherencias, caracterizado por el tiempo τ , evolución (t_1), reconversión (τ) y detección (t_2).^(1,2)

Una red rígida de espines $1/2$ interactuantes en un campo magnético puede ser descrita en el sistema rotante⁽¹⁾ por un Hamiltoniano interno $H_{\text{int}} = H_z + H_{zz}$ consistente de un corrimiento químico (off resonance) y un Hamiltoniano dipolar secular de la forma:

$$H_{zz} = \sum_{i < j} D_{ij} (3I_{zi} I_{zj} - \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j)$$

que es bilineal en los operadores de momento angular de espín. Dado que el H_{int} conmuta con el Hamiltoniano Zeeman cada autoestado $|i\rangle$ está bien caracterizado por el número cuántico magnético M_i y las autofrecuencias internas ω_i .

* Autor a quien debe dirigirse la correspondencia.

El sistema, descrito por su matriz densidad ρ en la terna rotante, evoluciona de acuerdo a la ecuación de Liouville:

$$\rho(t) = \exp(-iH_{\text{int}}t)\rho(0)\exp(iH_{\text{int}}t)$$

que en la base $|i\rangle\langle j|$ es:

$$\rho(t) = \sum_{ij} \langle i|\rho(0)|j\rangle \exp[-i(\omega_i - \omega_j)t] |i\rangle\langle j|$$

y permite el cálculo de cualquier observable. Los elementos no diagonales de ρ para los cuales $n = M_i - M_j$, representan a las coherencias cuánticas múltiples (MQC) de orden n . Estas coherencias múltiples pueden ser excitadas con secuencias de pulsos y detectadas indirectamente por métodos bidimensionales.

En este trabajo investigamos los tiempos de correlación de los protones del Ferroceno, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, y analizamos la excitación y posterior degradación de los distintos órdenes de coherencias, con el objetivo de poder distinguir cuándo la polarización deja de estar restringida a los protones de un anillo para pasar a otro. (Ver fig.1)

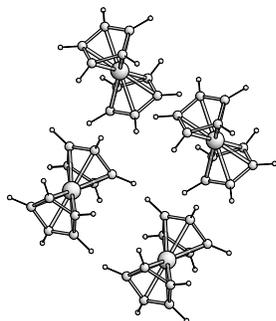


Figura 1. Estructura cristalina del Ferroceno. La molécula rota alrededor del eje C_5 en tiempos característicos del orden de los picosegundos⁽⁷⁾.

II. MÉTODO

Secuencias de pulsos para sólidos

La secuencia usada en sólidos para el estudio de las MQC está basada en un procedimiento de reversión temporal. El período de preparación consiste en un propagador generado por m ciclos de 8 pulsos de $\pi/2$ con duración t_p y espaciamentos Δ y $\Delta' = 2\Delta + t_p$ que producen un Hamiltoniano promedio⁽³⁾ a orden cero de la forma⁽⁴⁾:

$$\widetilde{H}^{(0)} = \frac{1}{3}(H_{yy} - H_{xx}) = -\frac{1}{2} \sum_{i < j} d_{ij} (I_{i+} I_{j+} + I_{i-} I_{j-})$$

De aquí en más Hamiltoniano de flipflip-flop. Esta misma secuencia se utiliza en el período de reconversión con la fase de los pulsos rotados 90° ('y'; '-y') logrando un Hamiltoniano promedio igual a $-\widetilde{H}^{(0)}$.

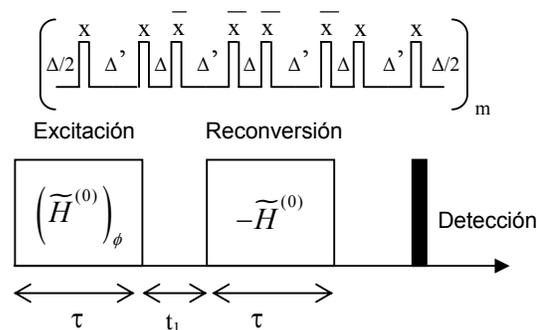


Figura 2. a) secuencia de pulsos para generar $\widetilde{H}^{(0)}$. El ciclo se repite m veces para obtener los distintos tiempos de preparación. b) secuencia completa de reversión temporal con sus 4 periodos para decodificar las coherencias en un experimento bidimensional.

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

Para separar los órdenes de coherencias es necesario realizar una codificación en fase sobre el período de preparación de cada señal. Esto se implementa mediante un procedimiento de incremento de la fase. Si se desean observar hasta el orden de coherencia n_{max} se deberán adquirir $2n_{\text{max}}$ señales. Para cada una de ellas, los períodos de preparación, que consisten de la repetición de m secuencias de 8 pulsos, difieren en la fase de los pulsos en una cantidad $\Delta\phi = \pi/n_{\text{max}}$. Por su parte, el período de reconversión no lleva incremento de fase. Para facilitar el análisis posterior, en este procedimiento de marcado con fases, el incremento de fase se asocia a un incremento del tiempo t_1 , TPPI (time proportional phase incrementation). Como en este experimento no estamos interesados en el estudio de las coherencias versus su evolución ($t_1=0$) se implementó un incremento de t_1 muy pequeño ($\Delta t_1=0.01\mu\text{s}$). Estos tiempos son totalmente despreciables en términos de la evolución del sistema.

Con la información obtenida se realiza una transformada de Fourier 2D (en los tiempos t_1 y t_2) y se obtiene el espectro de coherencias cuánticas. Recordar que la transformada en t_1 es equivalente a la transformada en fase, obteniendo así los órdenes de coherencia.

El espectro en función del orden de coherencia corresponde a un valor fijo del tiempo de preparación $\tau = 12(\Delta + t_p)m$, donde $\tau_c = 12(\Delta + t_p)$ es el tiempo de

un ciclo de 8 pulsos. Este procedimiento se repite para distintos valores de m y posteriormente se analiza cada orden de coherencia por separado versus el tiempo τ .

Detalles experimentales

La experiencia bidimensional se implementó en un espectrómetro Bruker Avance II operando a 300MHz en protones. Los pulsos de $\pi/2$ fueron calibrados con $t_p = 2.75 \mu s$, $\Delta = 2.05 \mu s$ y $\Delta' = 6.85 \mu s$, resultando un tiempo de ciclo $\tau_c = 57.6 \mu s$. Cada FID es el resultado de 8 (para $m \leq 5$) ó 16 ($6 \leq m \leq 10$) barridos tomados cada 90 segundos. Este tiempo es aproximadamente cuatro veces el tiempo de relajación espín-red del 1H en ferroceno, que a la frecuencia de trabajo es $T_1 = 21 s$ asegurando el retorno al equilibrio de la magnetización. La detección se realizó en cuadratura, con un tiempo de adquisición de 4.146ms y digitalización $4 \mu s$. Para analizar los datos se realizó una doble transformada de Fourier de 1024 puntos en la dimensión de la FID (F2) y $2n_{max} = 64$ puntos en la otra dimensión (F1). Esto genera los espectros de frecuencia en la dimensión F2 y la intensidad versus el orden de coherencia en la dimensión F1 tal como se muestra en la fig.3.

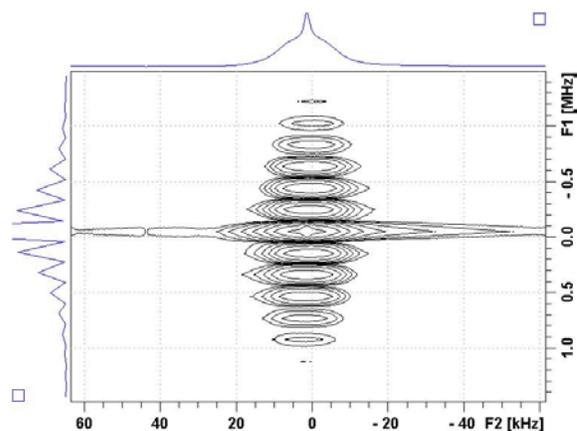


Figura 3. Espectro bidimensional mostrando una proyección que corresponde al espectro de 1H en la dimensión F2 (eje horizontal) y la distribución de órdenes de coherencia en la dimensión F1. Las unidades de F1 son arbitrarias. Notar que sólo se generan coherencias de orden par.

Las intensidades de los distintos órdenes de coherencia fueron obtenidas calculando la suma de las proyecciones de los espectros de coherencia, tal como se ve en el margen izquierdo de la figura 3, en un intervalo de 120 puntos centrado en 512. Esto corresponde aproximadamente al 85% del espectro de 1H . La normalización fue realizada para todos los experimentos con el valor máximo de la intensidad de la coherencia de orden cero, el cual se obtiene con un único ciclo de preparación ($m=1$).

III. RESULTADOS

En la figura 4 se muestra el espectro de coherencias obtenido al realizar la experiencia en los protones de

una muestra de Ferroceno policristalino, a temperatura ambiente, con $m = 4$ ciclos, $\tau = 230.4 \mu s$.

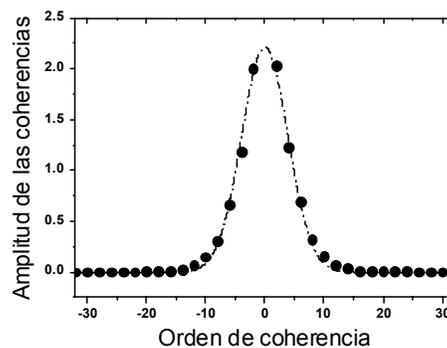


Figura 4. Espectro de coherencias (en unidades arbitrarias) obtenido con la repetición de $m=4$ ciclos en el periodo de preparación a través de FFT 2D. La curva continua es un ajuste Gaussiano de los datos sin considerar el orden cero.

En la figura 5 se observan las coherencias pares de hasta orden 8 que se excitaron con tiempos de preparación de hasta 10 ciclos ($576 \mu s$). Se observa que para $m = 2$ ($\tau = 115.2 \mu s$) las coherencias de orden 2 y 4 son apreciables, indicando que se han correlacionado espines de un anillo. Incluso se aprecia que ya aparece el orden 6 lo cual requiere de espines de otro anillo. Para tiempos mayores comienzan a desarrollarse órdenes superiores evidenciando que se correlacionaron más de 5 espines. Para $m = 3$ ya son apreciables las coherencias 6 y 8 con lo cual espines de distintos anillos están actuando en forma colectiva.

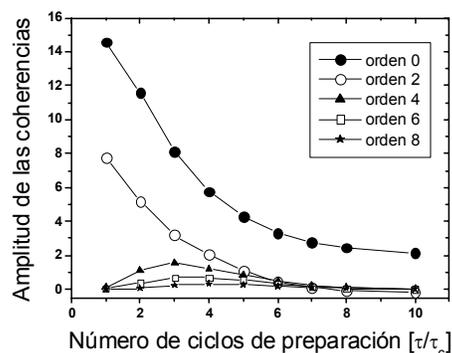


Figura 5. Desarrollo de los distintos órdenes de coherencias versus el tiempo de preparación. Los órdenes superiores se desarrollan a costa de las coherencias de orden más bajo, pero además hay una pérdida global de coherencia.

Debido a su baja intensidad, en la figura 6 se grafican por separado las coherencias de órdenes hasta 20. Puede observarse que aparecen recién luego de 3 o 4 ciclos, el máximo se logra para tiempos cada vez más largos a medida que el orden crece y para $m=10$ todos los órdenes desaparecen.

Según un modelo estadístico, el número de espines correlacionados a un tiempo dado puede calcularse del

ancho σ , del ajuste Gaussiano del espectro de coherencias⁽⁵⁾ (fig. 4). Haciendo un conteo de las posibles configuraciones que aportan a cada orden de coherencia (exceptuando el cero), suponiendo todas igualmente probables, se encuentra una distribución que

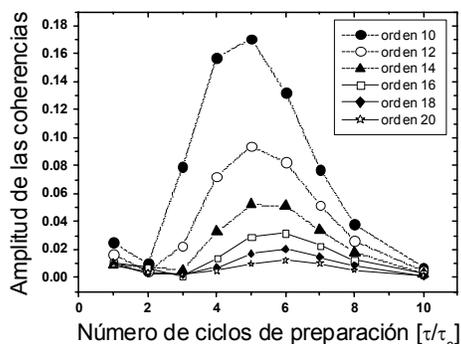


Figura 6. Coherencias más altas se desarrollan a tiempos posteriores y con intensidades mucho menores.

puede ser bien aproximada por una Gaussiana, donde el número de espines correlacionados es $N(\tau) = 2\sigma^2$. La cantidad de espines correlacionados para distintos valores de m , usando este modelo, se muestra en la figura 7. Puede notarse que para tiempos del orden de $173\mu\text{s}$ ($m=3$) se tienen 20 espines correlacionados, lo cual asegura que se han correlacionado espines de diferentes moléculas de ferroceno, y no sólo del anillo. Esto contrasta con lo sugerido por Zhang et al.⁽⁶⁾ donde se interpretó que para tiempos superiores a los $600\mu\text{s}$ la polarización, originalmente localizada en un protón, aún se mantenía confinada dentro del anillo. En ese trabajo la idea se sustentaba en el hecho de que la polarización de un protón se estabilizara en un plateau a 0.2 del valor inicial, lo cual llevó a pensar en una equidistribución de la misma entre los 5 protones del anillo.

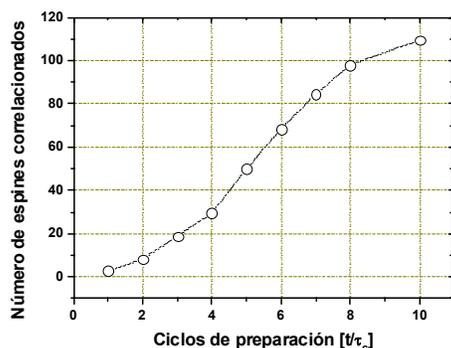


Figura 7. Número de espines correlacionados obtenidos de la varianza del ajuste Gaussiano del espectro de coherencias en función del tiempo de preparación.

IV. CONCLUSIONES

En este trabajo se realizó un conteo del número de espines correlacionados en función del tiempo en que se

someten a la acción de un Hamiltoniano de flipflip-flop, basado en las interacciones dipolares de los espines involucrados. Sin recurrir a modelos, la presencia de coherencias de orden 6 a tiempos de preparación de aproximadamente $115\mu\text{s}$ indica sin lugar a dudas que al menos seis espines están correlacionados a ese tiempo, es decir hay por lo menos uno que no pertenece al mismo anillo ciclopentadienilo.

Comparando con la evolución de la polarización inicialmente localizada en un ^1H bajo la acción del Hamiltoniano dipolar $-(1/2)H_{yy}$ en función del tiempo, se esperaría que la polarización se extienda más allá del anillo en un tiempo aproximado de $2 \times 115\mu\text{s}$. Esto está en desacuerdo con la interpretación de los resultados de Zhang et al. donde se sugirió que polarización inicialmente localizada en un protón permanecía sin salir del anillo por tiempos mayores a $600\mu\text{s}$.

Los resultados de este trabajo están en excelente acuerdo con los resultados de Pastawski et al.^(8,9,10) donde polarización inicialmente localizada en un protón de un anillo de ferroceno evolucionando con un Hamiltoniano dipolar H_{zz} , “sale” del anillo en tiempos menores que $150\mu\text{s}$ (ver figura 4 en ref. 9 y figura 8 en ref. 10). En cualquier caso, la técnica de conteo de espines usada en el presente trabajo da la respuesta inequívoca de la manera más directa. Están en marcha nuevos experimentos en ferroceno para determinar la pérdida de coherencia en función del orden de coherencia y del tiempo de evolución, t_1 , durante el cual actúa el Hamiltoniano dipolar u otros Hamiltonianos efectivos. Estos estudios son relevantes en el área del procesamiento de la información cuántica.⁽¹¹⁾

Se agradece al Dr. David Cory la sugerencia de realizar el conteo de espines en este sistema y al Dr. Lucio Frydman enriquecedoras discusiones acerca de la teoría del Hamiltoniano promedio.

Referencias

- 1 - Ernst R.R., Bodenhausen G. and Wokaun A. “Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions”, Clarendon, Oxford (1987).
- 2 - Slichter, C.P. “Principles of Magnetic Resonance”, 3th Edition, Springer-Verlag (1992).
- 3 - Haeberlen U. “High Resolution NMR in Solids: Selective Averaging”, Supplement 1 to Advances in Magnetic Resonance (Academic, New York 1976).
- 4 - Baum, J., M. Munowitz, A.N. Garroway and A. Pines, J. Chem. Phys. **83**, 2015-2025 (1985).
- 5 - Baum, J. and A. Pines J. Am. Chem. Soc. **108**, No 24, 7447-7454 (1986).
- 6 - Zhang, S., B.H. Meier and R.R. Ernst Phys. Rev. Lett. **69**, No 14, 2149-2151 (1992); *ibid* in Solid State NMR **1**, 313-320 (1992)
- 7 - Seiler, P. and Dunitz J.D., Acta Crystallogr., Sect B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. **35**, 1068 (1979).
- 8 - Pastawski, H.M, Levstein P.R. and Usaj G., Phys.Rev. Lett. **75**, No 23, 4310-4313 (1995).
- 9 - Pastawski, H.M, Usaj G. and Levstein P.R., Chem. Phys. Lett. **261**, 329-334 (1996).
- 10 - Levstein P.R. and Usaj G. and Pastawski H.M. J. Chem. Phys. **108**, 2718-2724 (1998)
- 11 - Krojanski, H.G. and Suter D., Phys. Rev. Lett. **93**, 090501(4) (2004).