

ARTICULOS

Acta Cient. Venezolana 33: 185-192, 1982

USO DE FUNCIONES DE GREEN EN PROBLEMAS DE FORMA DE LINEA EN RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

Martín Landrove, M. y Moreno, J. A.
Departamento de Física. Facultad de Ciencias
Universidad Central de Venezuela
A.P. 21201. Caracas 1020-A. Venezuela.

RESUMEN

Se presenta un método mediante el cual, con el uso de funciones de Green de dos tiempos, se puede encontrar la forma de línea en experimentos de RMN, así como su comportamiento con la temperatura, de manera directa. Los cálculos se realizan sobre un sistema de dos spins en un rotor unidimensional obteniéndose la dependencia con la temperatura de la forma de línea y del segundo momento de ésta.

USE OF GREEN FUNCTIONS IN LINE SHAPE PROBLEMS IN NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE

ABSTRACT

A method based on the two times Green function formalism is presented. It permits the straightforward determination of the line shape in Magnetic Resonance experiments together with its temperature behavior. Model calculations are made on a two-spin system attached to a one-dimensional rotor obtaining the temperature dependence of its Magnetic Resonance line shape and second moment.

I. INTRODUCCION

El método de las funciones de Green de dos tiempos ha sido ampliamente utilizado con éxito en muchas aplicaciones (teoría de ferromagnetismo y magnetismo,¹ cálculo de secciones eficaces de dispersión de neutrones,² superconductividad,³ etcétera). Adicionalmente su uso aparece casi de manera obvia en la determinación de la respuesta de un sistema de spins nucleares a la excitación producida por un campo externo de radiofrecuencia en la suposición de que ésta es lineal.

En el presente trabajo damos los lineamientos generales para la determinación de la forma de línea de absorción en sistemas sencillos, como por ejemplo: algunos spins nucleares contenidos en moléculas de simetría definida, con la posibilidad de que éstas roten en presencia de un potencial de interacción molécula-sitio.

El problema de rotación con interacción molécula-sitio ha sido tratado y resuelto⁴ para rotores uni-, bi- y tridimensionales. Nosotros por simplicidad sólo trabajaremos con rotores unidimensionales con spins nucleares $I = 1/2$, aunque el cálculo, por ser general, es susceptible de extenderse con facilidad a rotores de mayor dimensión con diferente valor del spin nuclear, como se mostrará en otros trabajos de esta serie.

En la sección II de este trabajo se discute como aparecen las funciones de Green de dos tiempos en RMN, concretamente en la forma de línea, haciendo uso de la teoría de respuesta lineal de Kubo.⁵

Adicionalmente se plantea el problema físico y se introduce una representación adecuada para escribir la ecuación de movimiento de la función de Green que permite obtener la solución mediante un cálculo perturbativo, obteniéndose ésta hasta primer orden en la interacción entre los spins nucleares.

En la sección III se aplican los resultados al problema de un rotor unidimensional con dos spins nucleares ($I = 1/2$) y se determina la forma de línea y su comportamiento con la temperatura. Se encuentra un estrechamiento de la línea a altas temperaturas obteniéndose a la vez la temperatura a la cual esto comienza a suceder. Además, en ausencia total de interacción molécula-sitio, la línea se mantiene estrecha a cualquier temperatura como es de esperar.

II. RESPUESTA LINEAL EN RMN. PROBLEMA FISICO Y ECUACION DE MOVIMIENTO PARA LA FUNCION DE GREEN

a) Respuesta lineal

En general, al considerar respuesta lineal, la perturbación aplicada al sistema es pequeña en comparación con las energías características de éste y además su encendido se hace adiabáticamente de manera de no afectar drásticamente las poblaciones entre los niveles del sistema. Ambas condiciones se dan en experimentos de RMN de banda ancha y en muchos experimentos de RMN pulsada, por lo que la aplicación de la teoría de respuesta lineal es evidente. Como nos interesa ver la variación de la potencia absorbida por el sistema, en promedio y por rango de frecuencia, supondremos una perturbación periódica con frecuencia ω , de la forma:

$$H_1^t = R_e \left\{ H_1 e^{\varepsilon t} e^{-i\omega t} \right\} = R_e \left\{ -\gamma \hbar H_1 \Gamma e^{\varepsilon t} e^{-i\omega t} \right\} \quad (\text{II.1})$$

donde γ es la constante giromagnética de los núcleos resonantes, Γ es el operador de momento angular transversal de spin y H_1 la intensidad del campo magnético de radio frecuencia. Además, para mantener la adiabaticidad de la perturbación, se debe cumplir que $\varepsilon > 0$, $t \rightarrow -\infty$ y se debe tomar el límite $\varepsilon \rightarrow 0^+$ al final de los cálculos.

De acuerdo a la teoría de respuesta lineal, la absorción media de energía por unidad de tiempo por parte del sistema excitado es:⁶

$$\frac{dE}{dt} = -\frac{\omega}{2} I_m \ll H_1^* | H_1 \gg_{\omega} \quad (\text{II.2})$$

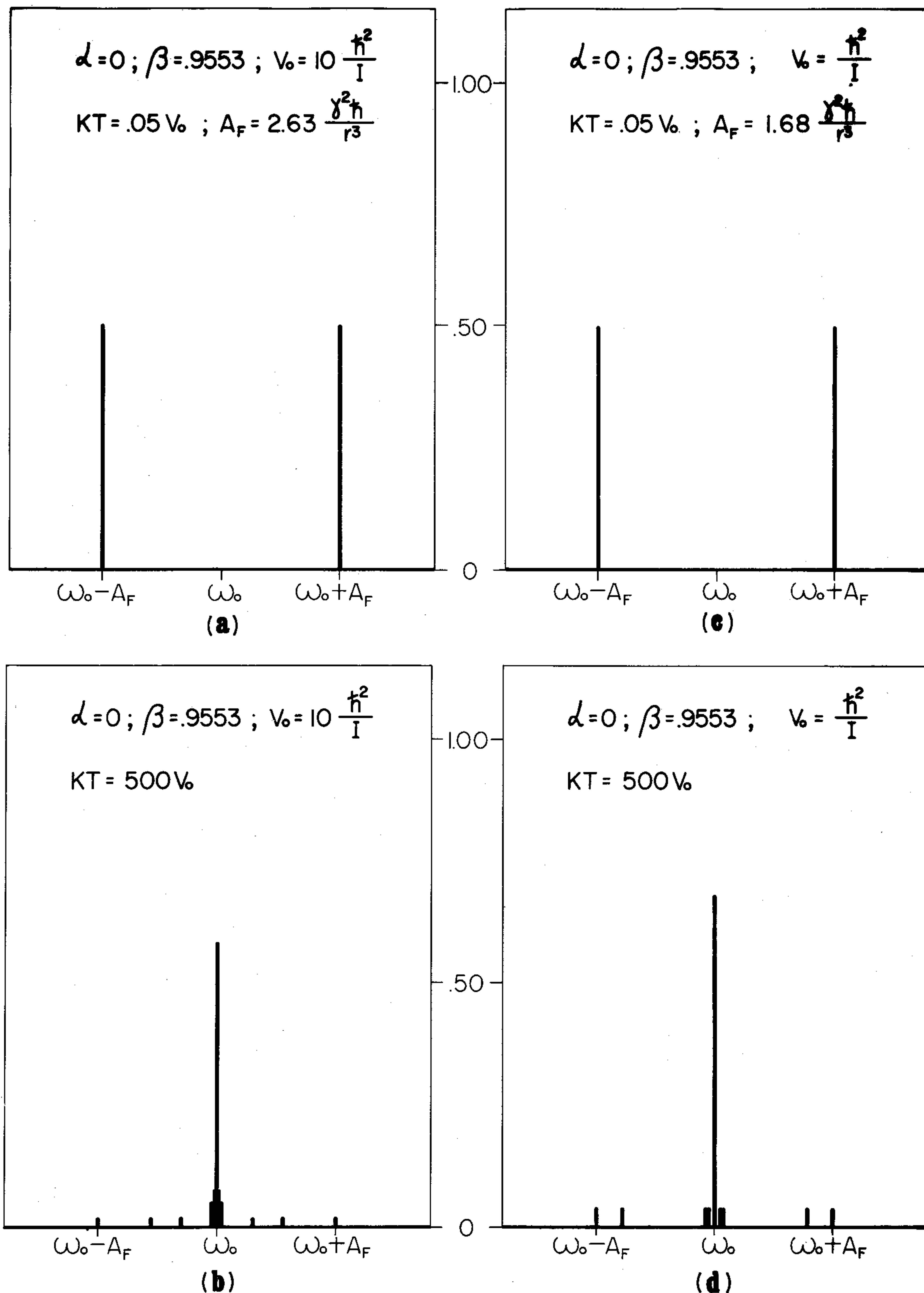


Figura 1. Formas de línea para diferentes valores de V_0 a diferentes temperaturas. Obsérvese la estructura de dos líneas a bajas temperaturas [(a) y (c)] y su colapso al incrementar la temperatura [(b) y (d)] a esencialmente una sola línea central, produciendo esto una disminución del segundo momento. Los ángulos se escogieron para hacer más patente este efecto.

donde $\langle\langle H_i^* | H_i \rangle\rangle_\omega$ representa la transformada de Fourier de la función de Green retardada de dos tiempos para el Hamiltoniano de perturbación H_i^1 , cuya expresión es:⁷

$$\begin{aligned} \langle\langle H_i^*(t) H_i^1(t') \rangle\rangle &= \\ &= -\frac{i}{h} \theta(t-t') \langle [H_i^*(t), H_i^1(t')] \rangle_0 \quad (\text{II.3}) \end{aligned}$$

donde el corchete que rodea al conmutador representa la traza con el operador matriz densidad de equilibrio térmico del sistema.

Dada la forma de la perturbación (II.1) y en base al teorema de fluctuación disipación,⁸ donde se usó $\eta = 1$ ya que la función de Green (II.3) supone un conmutador de operadores, se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} &= -\frac{\omega}{2} \gamma^2 \hbar^2 H_1^2 I_m \ll I^+ | I^- \gg_{\omega} = \\ &= \frac{\omega \gamma^2 \hbar}{4} H_1^2 (1 - e^{-\beta \hbar \omega}) J_{I^+ I^-}(-\omega) \end{aligned} \quad (\text{II.4})$$

En la expresión anterior, $J_{I^+ I^-}(\omega)$ representa la densidad espectral que es la transformada de Fourier de la función de correlación $\langle I^+(t) I^-(t') \rangle_0$ de la magnetización transversal, conocida como FREE INDUCTION DECAY (FID). Esto hace que (II.4) sea particularmente importante ya que establece la relación conocida entre la forma de línea y la transformada de Fourier del FID.

Como vemos en (II.4) la absorción de potencia por el sistema puede determinarse conociendo $I_m \ll I^+ | I^- \gg_{\omega}$. En casi todos los experimentos de RMN (banda ancha o pulsada), la excitación del sistema se hace en un rango de frecuencias cercano a $\omega_0 = \gamma H_0$. Esto se logra convenientemente truncando al Hamiltoniano de interacción entre los spins⁹ garantizando en (II.4) que la función de Green sólo presente polos en la cercanía de ω_0 . Si añadimos a esto la consideración de que $kT \gg \hbar \omega_0$, la cual es válida para casi cualquier sistema de spins nucleares, vemos que (II.4) puede modificarse a:

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} &\approx -\frac{\omega_0}{2} \gamma^2 \hbar^2 H_1^2 I_m \ll I^+ | I^- \gg_{\omega} = \\ &= \frac{\omega_0^2 \gamma^2 \hbar^2}{4 kT} H_1^2 J_{I^+ I^-}(-\omega) \end{aligned} \quad (\text{II.5})$$

donde la función de Green y su densidad espectral correspondiente han sido calculadas con las consideraciones anteriores.

Normalmente el cálculo de $I_m \ll I^+ | I^- \gg_{\omega}$ es bastante complicado para sistemas con un número grande de spins, por lo cual (II.5) sólo es aplicable en casos muy particulares tales como los que se presentan en la RMN de moléculas orgánicas sencillas. En este trabajo nosotros discutimos un sistema ideal bastante simple que nos permitirá encontrar la función de Green de una manera sencilla y directa.

b) Problema físico. Ecuación de movimiento para la función de Green

i. Problema físico

Consideraremos sistemas cuyo Hamiltoniano pueda escribirse así:

$$H = H_Z + H_R + H_{\text{int}} = H_0 + H_{\text{int}} \quad (\text{II.6})$$

donde H_Z representa el Hamiltoniano de interacción de los spins nucleares con un campo externo intenso y estático, H_R representa al Hamiltoniano asociado a la red o ambiente que rodea a los spins nucleares y H_{int} representa la interacción de los spins entre ellos y con la red. En general se cumple que:

$$[H_Z, H_R] = 0 \quad (\text{II.7})$$

por lo que podemos esperar una descripción del sistema mediante estados que se obtienen del producto directo de autoestados de H_Z con autoestados de H_R . Trabajaremos en sistemas de varias partículas donde es posible describirlos con autoestados del conjunto, bien sean de H_Z o H_R . Estos sistemas aparecen de forma natural en moléculas donde H_R bien puede representar al Hamiltoniano de rotaciones (libres o no) de la molécula o al Hamiltoniano de vibraciones de ésta, o ambos. Este tipo de enfoque es muy conveniente si se considera al opuesto, o sea el de trabajar con estados de una partícula, donde es preciso conocer completamente todas las interacciones entre ellas, lo que complica extremadamente el tratamiento.

Los autoestados de H_0 se escogen de manera de preservar la simetría frente al intercambio de partículas, según los núcleos constituyentes sean fermiones (antisimétrica) o bosones (simétrica). Además como más adelante se supondrá que en H_R existen términos de interacción molécula-sitio, estos autoestados también estarán simetrizados de acuerdo al grupo de simetría total de H_R .

Lo antes mencionado nos permite escribir cualquier operador como:

$$O = \sum_{\mu' \mu} \langle \mu' | O | \mu \rangle | \mu' \rangle \langle \mu | \quad (\text{II.8})$$

donde $| \mu \rangle$ es un autoestado de H_0 escogido como se explicó antes:

$$H_0 | \mu \rangle = (E_{\mu}^Z + E_{\mu}^R) | \mu \rangle \quad (\text{II.9})$$

En particular, el Hamiltoniano H puede escribirse como:

$$H = \sum_{\mu} (E_{\mu}^Z + E_{\mu}^R) | \mu \rangle \langle \mu | + \sum_{\mu' \mu} A_{\mu' \mu} | \mu' \rangle \langle \mu | \quad (\text{II.10})$$

donde $A_{\mu' \mu} = \langle \mu' | H_{\text{int}} | \mu \rangle$.

También I^+ se escribe como:

$$I^+ = \sum_{\mu' \mu} \langle \mu' | I^+ | \mu \rangle | \mu' \rangle \langle \mu | \quad (\text{II.11})$$

La conveniencia de esta representación se verá más adelante al encontrar la ecuación de movimiento para la función de Green $\ll I^+ | I^- \gg_{\omega}$.

ii. Ecuación de movimiento para $\ll I^+ | I^- \gg_{\omega}$

El hecho de que I^+ pueda descomponerse como en (II.11) dado que (II.3) es lineal en cada uno de los operadores, nos permite escribir:

$$\ll I^+ | I^- \gg_{\omega} = \sum_{\mu' \mu} \langle \mu' | I^+ | \mu \rangle \ll | \mu' \rangle \langle \mu | I^- \gg_{\omega} \quad (\text{II.12})$$

donde hemos reducido el problema de calcular a $\ll I^+ | I^- \gg_{\omega}$ por el de calcular sus «componentes».

En general, $\ll A | B \gg_\omega$ cumple la siguiente ecuación de movimiento:

$$\hbar \omega \ll A | B \gg_\omega = \langle AB - \eta BA \rangle_0 + \ll [A, H] | B \gg_\omega \quad (\text{II.13})$$

donde η se escoge convenientemente. La ecuación de movimiento para una componente es:

$$\begin{aligned} \hbar \omega \ll | \mu' \rangle \langle \mu | | \Gamma \gg_\omega &= \langle [| \mu' \rangle \langle \mu |, \Gamma] \rangle_0 + \\ &+ \left\{ (E_\mu^Z - E_{\mu'}^Z) + (E_\mu^R - E_{\mu'}^R) \right\} \ll | \mu' \rangle \langle \mu | | \Gamma \gg_\omega + \\ &+ \sum_{\mu_1} A_{\mu\mu_1} \ll | \mu' \rangle \langle \mu_1 | | \Gamma \gg_\omega - \sum_{\mu_1} A_{\mu_1\mu'} \ll | \mu_1 \rangle \langle \mu | | \Gamma \gg_\omega \end{aligned} \quad (\text{II.14})$$

Notemos que aparecen funciones de Green iguales a la que origina la cadena y también funciones de Green diferentes aunque del mismo tipo, lo cual estaba garantizado por la forma en que se representaron a los operadores. Además la cadena generada por cualquier otra función de Green es del mismo tipo que (II.14). Separando los términos que acompañan a funciones de Green iguales se obtiene:

$$\begin{aligned} \left\{ \hbar \omega - (E_\mu^Z - E_{\mu'}^Z) - (E_\mu^R - E_{\mu'}^R) - (A_{\mu\mu} - A_{\mu'\mu'}) \right\} \\ \ll | \mu' \rangle \langle \mu | | \Gamma \gg_\omega = \langle [| \mu' \rangle \langle \mu |, \Gamma] \rangle_0 + \\ + \sum_{\mu_1 \neq \mu} A_{\mu\mu_1} \ll | \mu' \rangle \langle \mu_1 | | \Gamma \gg_\omega - \\ - \sum_{\mu_1 \neq \mu'} A_{\mu_1\mu'} \ll | \mu_1 \rangle \langle \mu | | \Gamma \gg_\omega \end{aligned} \quad (\text{II.15})$$

Despejando $\ll | \mu' \rangle \langle \mu | | \Gamma \gg_\omega$ de (II.15) y sustituyendo repetidas veces en la misma ecuación obtenemos una solución que incluye a la interacción en forma creciente. En particular para primer orden en la interacción:

$$\ll | \mu' \rangle \langle \mu | | \Gamma \gg_\omega = \frac{\langle [| \mu' \rangle \langle \mu |, \Gamma] \rangle_0}{\{\hbar \omega - (E_\mu^{(1)} - E_{\mu'}^{(1)})\}} \quad (\text{II.16})$$

donde

$$E_\mu^{(1)} = E_\mu^Z + E_\mu^R + A_{\mu\mu} \quad (\text{II.17})$$

es la energía corregida en primer orden de la interacción. Adicionalmente

$$\begin{aligned} \langle [| \mu' \rangle \langle \mu |, \Gamma] \rangle_0 &= \\ &= \sum_{\mu_1} (\langle \mu | \Gamma | \mu_1 \rangle \langle | \mu' \rangle \langle \mu_1 | \rangle_0 - \end{aligned}$$

$$- \langle \mu | \Gamma | \mu' \rangle \langle | \mu_1 \rangle \langle \mu | \rangle_0) \quad (\text{III.18})$$

lo que nos permite escribir:

$$\ll I^+ | \Gamma \gg_\omega = \sum_{\mu' \mu \mu_1} \langle \mu' | I^+ | \mu \rangle \quad (\text{II.19})$$

$$\frac{\{\langle \mu | \Gamma | \mu_1 \rangle \langle | \mu' \rangle \langle \mu_1 | \rangle_0 - \langle \mu_1 | \Gamma | \mu' \rangle \langle | \mu_1 \rangle \langle \mu | \rangle_0\}}{\{\hbar \omega - (E_\mu^{(1)} - E_{\mu'}^{(1)})\}}$$

De acuerdo a lo mostrado en (A.12) en el Apéndice (II.19), se puede escribir:

$$\ll I^+ | \Gamma \gg_\omega = \sum_{\mu' \mu} |\langle \mu' | I^+ | \mu \rangle|^2 \quad (\text{II.20})$$

$$\frac{\{\langle | \mu' \rangle \langle \mu' | \rangle_0 - \langle | \mu \rangle \langle \mu | \rangle_0\}}{\{\hbar \omega - (E_\mu^{(1)} - E_{\mu'}^{(1)})\}}$$

De (II.20) podemos obtener la parte imaginaria de $\ll I^+ | \Gamma \gg_\omega$ mediante la relación formal.

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{\chi \pm i\varepsilon} = P \left[\frac{1}{\chi} \right] \mp i \pi \delta(\chi) \quad (\text{II.21})$$

quedando

$$I_m \ll I^+ | \Gamma \gg_\omega = - \pi \sum_{\mu' \mu} \quad (\text{II.22})$$

$$|\langle \mu' | I^+ | \mu \rangle|^2 \{ \langle | \mu' \rangle \langle \mu' | \rangle_0 - \langle | \mu \rangle \langle \mu | \rangle_0 \} \delta(\hbar \omega - (E_\mu^{(1)} - E_{\mu'}^{(1)}))$$

de donde (II.5) puede escribirse:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{\omega_0 \gamma^2 \hbar^2 H_I^2}{2} \sum_{\mu' \mu} \quad (\text{II.23})$$

$$|\langle \mu' | I^+ | \mu \rangle|^2 \{ \langle | \mu' \rangle \langle \mu' | \rangle_0 - \langle | \mu \rangle \langle \mu | \rangle_0 \} \delta(\hbar \omega - (E_\mu^{(1)} - E_{\mu'}^{(1)}))$$

Notemos que debido al término $|\langle \mu' | I^+ | \mu \rangle|^2$, en la suma sólo existirán términos donde $(E_\mu^{(1)} - E_{\mu'}^{(1)}) \approx \hbar \omega_0$. Además con la suposición hecha de que $kT \gg \hbar \omega_0$ impuesta en (II.5), junto con la igualdad (A.II) demostrada en el Apéndice:

$$\langle | \mu \rangle \langle \mu | \rangle_0 = \frac{\bar{e}^{\beta E_\mu^{(1)}}}{\sum_{\mu} \bar{e}^{\beta E_\mu^{(1)}}} = \frac{\bar{e}^{\beta E_\mu^{(1)}}}{Z} \quad (\text{II.24})$$

Podemos escribir la diferencia de valores medios como:

$$\{ \langle | \mu' \rangle \langle \mu' | \rangle_0 - \langle | \mu \rangle \langle \mu | \rangle_0 \} = \frac{\bar{e}^{\beta E_{\mu'}^{(1)}}}{Z} \frac{\hbar \omega_0}{kT} \quad (\text{II.25})$$

donde se usó que tanto $E_{\mu}^{(1)}$ como $E_{\mu}^{(1)}$ presentan la misma contribución de E_{μ}^R y además que las correcciones en primer orden en la energía de spin son despreciables frente a la energía Zeeman.

En consecuencia (II.23), queda finalmente en la forma:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{\omega_0^2 \gamma^2 \hbar^3 H_1^2}{2 kT} \pi \quad (II.26)$$

$$\sum_{\mu' \mu} |\langle \mu' | I^+ | \mu \rangle|^2 \frac{\bar{e}^{\beta E_{\mu}^R}}{Z} \delta [\hbar \omega - (E_{\mu}^{(1)} - E_{\mu'}^{(1)})]$$

Y de aquí:

$$J_{I^+ I^-}(\omega) = \sum_{\mu \mu'} |\langle \mu' | I^+ | \mu \rangle|^2 2\pi \frac{\bar{e}^{\beta E_{\mu}^R}}{Z} \hbar \delta [\hbar \omega + (E_{\mu}^{(1)} - E_{\mu'}^{(1)})] \quad (II.27)$$

de donde la expresión para el FID es simplemente:

$$\langle I^+(t) I^-(t') \rangle_0 = \sum_{\mu' \mu} |\langle \mu' | I^+ | \mu \rangle|^2 \frac{\bar{e}^{\beta E_{\mu}^R}}{Z} e^{i \frac{(E_{\mu}^{(1)} - E_{\mu'}^{(1)})}{\hbar} (t - t')} \quad (II.28)$$

III. APLICACION A UN ROTOR UNIDIMENSIONAL CON DOS SPINS $I = 1/2$

Supongamos, como caso más sencillo, dos spins $I = 1/2$ ubicados en una molécula con simetría C_2 , de tal forma que el eje que los une sea siempre perpendicular al eje de rotación de ésta y además haremos la suposición de que el potencial de interacción molécula-sitio es también de simetría C_2 y lo tomaremos de la forma:

$$V(\phi) = \frac{V_0}{2} (1 - \cos 2\phi) \quad (III.1)$$

Bajo estas condiciones, los estados de rotación-spin se construyen haciendo el producto directo de estados de spin, que cargan las representaciones irreducibles de S_2 , con estados de rotación, que cargan las representaciones irreducibles asociadas, escogidas en C_2 , el cual es isomorfo a S_2 . Como, además el grupo de simetría puntual de la molécula y del potencial de interacción molécula-sitio es C_2 , entonces estados de rotación que reducen a la matriz del Hamiltoniano de rotación (adaptados a la simetría C_2) son también adecuados para formar los estados de rotación-spin con la propiedad de antisimetría frente a intercambio de los spins.

Con estas consideraciones (II.26) se reduce a:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{\pi \omega_0^2 \gamma^2 \hbar^3 H_1^2}{kT} \sum_{\mu} \frac{\bar{e}^{\beta E_{\mu}^R}}{Z} \quad (III.2)$$

$$\{ \delta (\hbar \omega - \Delta E_{\mu 0}^R) + \delta (\hbar \omega - \Delta E_{\mu 1}^R) \}$$

donde la prima en la sumatoria indica que ésta se hace sólo sobre estados donde la parte de rotación pertenece a la representación totalmente antisimétrica de C_2 (o S_2). Además:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\mu 0}^R &= \gamma \hbar H_0 + A_{\mu 1 \mu 1} - A_{\mu 0 \mu 0} \\ \Delta E_{\mu 1}^R &= \gamma \hbar H_0 + A_{\mu 0 \mu 0} - A_{\mu 1 \mu 1} \end{aligned} \quad (III.3)$$

Para un Hamiltoniano de interacción dipolar entre los spins, truncado de forma que conmute con H_Z , se tiene que:

$$A_{\mu 1 \mu 1} = A_{\mu 1 \mu 1} = \frac{1}{4} \frac{\gamma^2 \hbar^2}{r^3} \sum_{mm'} C_{m'} C_m \langle m' | (1 - 3 \cos^2 \theta) | m \rangle \quad (III.4)$$

$$A_{\mu 0 \mu 0} = -\frac{1}{2} \frac{\gamma^2 \hbar^2}{r^3} \sum_{mm'} C_{m'} C_m \langle m' | (1 - 3 \cos^2 \theta) | m \rangle \quad (III.4)$$

donde los C_m son los coeficientes de la combinación lineal de estados de rotación libre que produce el potencial de interacción molécula-sitio y para nuestro caso particular son reales.

El ángulo θ que aparece en (III.4) corresponde al ángulo entre el campo magnético estático aplicado y la dirección del eje que une a los dos spins, referido a un sistema coordenado del laboratorio. Si los referimos al sistema coordenado impuesto por el sitio de rotación de la molécula, los elementos de la matriz de (III.4) se pueden escribir:

$$\begin{aligned} \langle m' | (1 - 3 \cos^2 \theta) | m \rangle &= \frac{1}{2} (3 \cos^2 \beta - 1) \delta_{mm'} - \\ &- \frac{3}{4} \sin^2 \beta \left[\delta_{m', m+2} e^{-i2\alpha} + \delta_{m', m-2} e^{-i2\alpha} \right] \end{aligned} \quad (III.5)$$

donde α, β representan los ángulos de Euler que efectúan la transformación de un sistema coordenado a otro. Con esto, (III.3) puede escribirse:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\mu 0}^R &= \gamma \hbar H_0 - A_{\mu}(\alpha, \beta) \\ \Delta E_{\mu 1}^R &= \gamma \hbar H_0 + A_{\mu}(\alpha, \beta) \end{aligned} \quad (III.6)$$

donde

$$A_{\mu}(\alpha, \beta) = \frac{3}{2} \frac{\gamma^2 \hbar^2}{r^3}$$

$$\left\{ \frac{1}{2} (3 \cos^2 \beta - 1) - \frac{3}{2} \sin^2 \beta \cos 2\alpha \Gamma_\mu \right\} \quad (\text{III.7})$$

en la cual Γ_μ es

$$\Gamma_\mu = \sum_m C_{m+2} C_m \quad (\text{III.8})$$

La forma de línea normalizada es, para una cierta orientación del sitio de rotación con respecto al laboratorio:

$$I_{(\alpha, \beta)}^{(\omega)} = \quad (\text{III.9})$$

$$\frac{\sum_\mu e^{-\beta E_\mu^R} \{ \delta [h\omega - \gamma h H_0 + A_\mu(\alpha, \beta)] + \delta [h\omega - \gamma h H_0 - A_\mu(\alpha, \beta)] \}}{2 \sum_\mu e^{-\beta E_\mu^R}}$$

Como podemos apreciar, la forma de línea es simétrica alrededor de γH_0 , obteniéndose las contribuciones más alejadas de esta frecuencia para aquellos estados donde Γ_μ es lo mayor posible, lo cual sucede para los estados de más baja energía. Para estados de mayor energía Γ_μ tiende a cero y sus contribuciones son más cercanas a γH_0 . Es esto lo que determina el estrechamiento de la línea a altas temperaturas, como puede verse en la fig. 1.

Para una muestra policristalina en polvo, la forma de línea viene dada por:

$$I(\omega) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^\pi \sin \beta d\beta I_{(\alpha, \beta)}^{(\omega)} \quad (\text{III.10})$$

En general, la determinación de $I(\omega)$ es complicada, sin embargo, es muy ilustrativo calcular el segundo momento de ella, lo que se puede hacer fácilmente. Se obtiene que

$$\overline{\omega^2} = (\gamma H_0)^2 + \frac{1}{h^2} \frac{\sum_\mu e^{-\beta E_\mu^R} A_\mu^2(\alpha, \beta)}{\sum_\mu e^{-\beta E_\mu^R}} \quad (\text{III.11})$$

donde

$$A_\mu^2(\alpha, \beta) = \frac{9}{20} \frac{\gamma^4 h^4}{r^6} (1 + 3 \Gamma_\mu^2) \quad (\text{III.12})$$

representa el valor medio para todas las orientaciones de A_μ^2 . Además, como $\overline{\omega} = \gamma H_0$ ya que la línea es simétrica, entonces

$$\overline{(\Delta \omega)^2} = \overline{\omega^2} - \overline{\omega}^2 = \frac{9}{20} \frac{\gamma^4 h^2}{r^6} \left[1 + 3 \frac{\sum_\mu e^{-\beta E_\mu^R} \Gamma_\mu^2}{\sum_\mu e^{-\beta E_\mu^R}} \right] \quad (\text{III.13})$$

La dependencia con la temperatura de (III.13) aparece en la figura 2 y es patente el estrechamiento que sufre la línea al incrementar la temperatura.

APENDICE. CALCULO DE $\langle |\mu\rangle \langle \mu| \rangle_0$

Supongamos que el Hamiltoniano puede escribirse:

$$H = \sum_\mu E_\mu |\mu\rangle \langle \mu| + \sum_{\mu, \mu'} A_{\mu, \mu'} |\mu'\rangle \langle \mu| \quad (\text{A.1})$$

calcularemos la función de Green

$$\ll |\mu\rangle \langle \mu_0| | | \mu_0\rangle \langle \mu| \gg_E \text{ donde } |\mu_0\rangle$$

puede ser cualquier estado (en particular usaremos al estado fundamental). La ecuación para esta función de Green es:

$$E \ll |\mu\rangle \langle \mu_0| | | \mu_0\rangle \langle \mu| \gg_E = \langle [|\mu\rangle \langle \mu_0|, |\mu_0\rangle \langle \mu|]_{\eta} \rangle_0 + \ll [|\mu\rangle \langle \mu_0|, H] | | \mu_0\rangle \langle \mu| \gg_E \quad (\text{A.2})$$

donde

$$[|\mu\rangle \langle \mu_0|, H] = (E_{\mu_0} - E_\mu) |\mu\rangle \langle \mu_0| + \sum_{\mu'} A_{\mu_0, \mu'} |\mu\rangle \langle \mu'| - \sum_{\mu'} A_{\mu', \mu} |\mu'\rangle \langle \mu_0| \quad (\text{A.3})$$

entonces (A.2) queda como:

$$\begin{aligned} [E - (E_{\mu_0} - E_\mu) - (A_{\mu_0, \mu_0} - A_{\mu, \mu})] \ll |\mu\rangle \langle \mu_0| | | \mu_0\rangle \langle \mu| \gg_E = \\ = \langle [|\mu\rangle \langle \mu_0|, |\mu_0\rangle \langle \mu|]_{\eta} \rangle_0 + \\ + \sum_{\mu' \neq \mu_0} A_{\mu_0, \mu'} \ll |\mu\rangle \langle \mu'| | | \mu_0\rangle \langle \mu| \gg_E - \\ - \sum_{\mu' \neq \mu} A_{\mu', \mu} \ll |\mu'\rangle \langle \mu_0| | | \mu_0\rangle \langle \mu| \gg_E \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Despreciando las últimas sumas, para no pasar de primer orden en la interacción, se obtiene como solución:

$$\begin{aligned} \ll |\mu\rangle \langle \mu_0| | | \mu_0\rangle \langle \mu| \gg_E = \\ = \frac{\langle [|\mu\rangle \langle \mu_0|, |\mu_0\rangle \langle \mu|]_{\eta} \rangle_0}{E - (E_{\mu_0} - E_\mu) - (A_{\mu_0, \mu_0} - A_{\mu, \mu})} \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

y la densidad espectral correspondiente es:

$$\begin{aligned} J(\omega) = \frac{\pi \hbar}{e^{\beta \hbar \omega \eta}} \\ \langle [|\mu\rangle \langle \mu_0|, |\mu_0\rangle \langle \mu|]_{\eta} \rangle_0 > \delta [h\omega - (E_{\mu_0} - E_\mu) - \\ - (A_{\mu_0, \mu_0} - A_{\mu, \mu})] \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Si hacemos $\Delta_{\mu_0, \mu} = E_{\mu_0} - E_\mu + A_{\mu_0, \mu_0} - A_{\mu, \mu}$, al tomar $\eta = \pm 1$ en (A.6) resulta la igualdad:

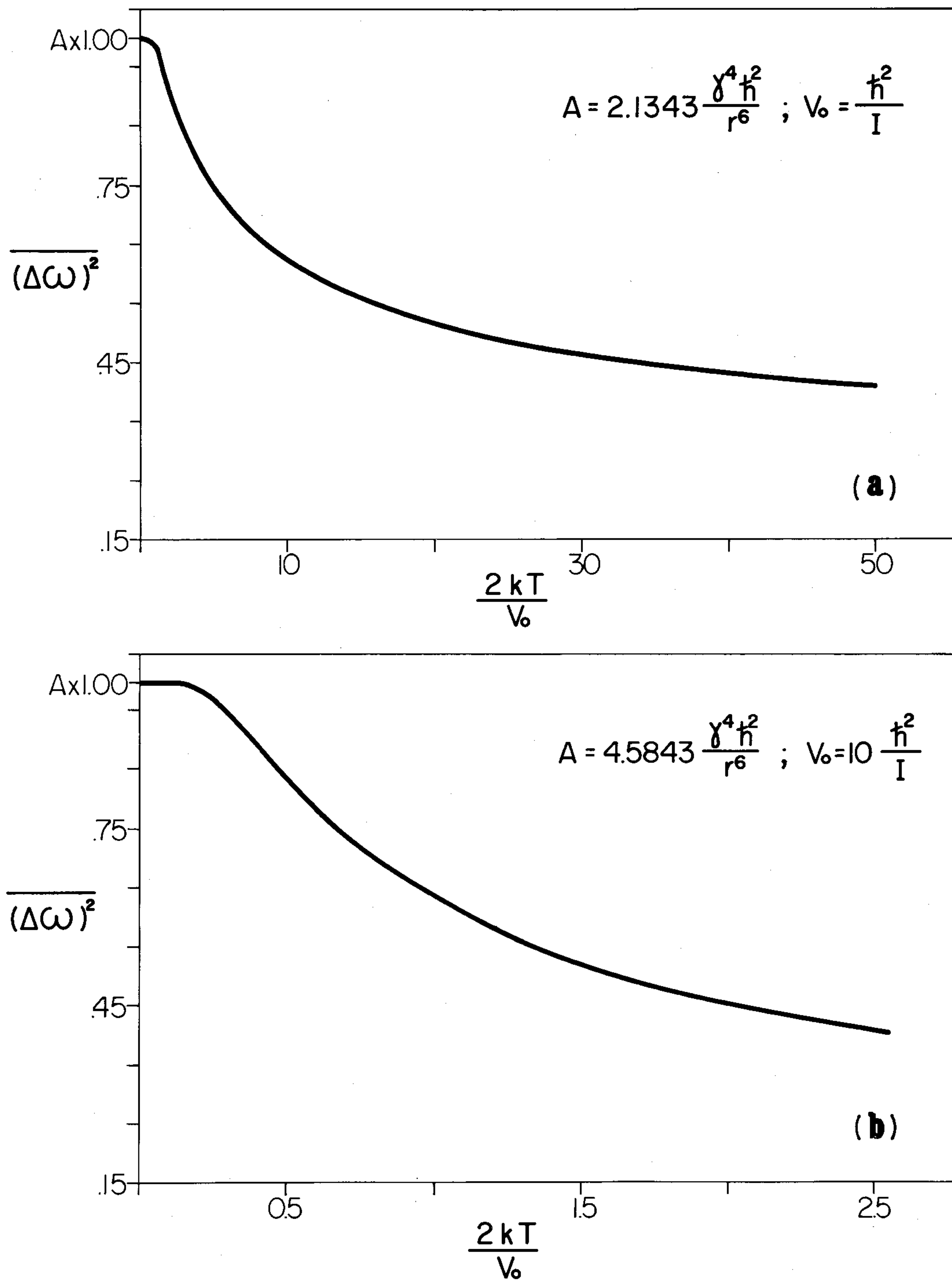


Figura 2. Curvas del segundo momento de la línea en función de la temperatura para muestras policristalinas (polvos). Obsérvese aquí también el estrechamiento de la línea conforme la temperatura es incrementada.

$$\frac{\langle |\mu\rangle \langle \mu| \rangle_0 - \langle |\mu_0\rangle \langle \mu_0| \rangle_0}{e^{\beta\Delta_{\mu_0\mu}} - 1} = \quad (A.7)$$

$$= \frac{\langle |\mu\rangle \langle \mu| \rangle_0 + \langle |\mu_0\rangle \langle \mu_0| \rangle_0}{e^{\beta\Delta_{\mu_0\mu}} + 1}$$

de donde se obtiene:

$$\langle |\mu\rangle \langle \mu| \rangle_0 = e^{\beta\Delta_{\mu_0\mu}} \langle |\mu_0\rangle \langle \mu_0| \rangle_0 \quad (A.8)$$

y como

$$\sum_{\mu} \langle |\mu\rangle \langle \mu| \rangle_0 = \sum_{\mu} e^{\beta\Delta_{\mu_0\mu}} \langle |\mu_0\rangle \langle \mu_0| \rangle_0 = 1 \quad (A.9)$$

entonces

$$\frac{1}{\langle |\mu_0\rangle \langle \mu_0| \rangle_0} = \sum_{\mu} e^{\beta\Delta_{\mu_0\mu}} \quad (A.10)$$

y así

$$\langle |\mu\rangle \langle \mu| \rangle_0 = \frac{e^{\beta\Delta_{\mu_0\mu}}}{\sum_{\mu'} e^{\beta\Delta_{\mu_0\mu'}}} = \frac{e^{-\beta E_{\mu}^{(1)}}}{\sum_{\mu'} e^{-\beta E_{\mu'}^{(1)}}} \quad (\text{A.11})$$

donde $E_{\mu}^{(1)} = E_{\mu} + A_{\mu\mu}$.

Repetiendo los pasos (A.2) a (A.7) pero esta vez con la función de Green $\ll |\mu_0\rangle \langle \mu| | |\mu'\rangle \langle \mu_0| \gg_E$ se encuentra que:

$$\langle |\mu'\rangle \langle \mu| \rangle_0 = 0 \quad (\text{A.12})$$

para μ, μ' diferentes.

REFERENCIAS

1. Callen, H. B.: *Green Function Theory of Ferromagnetism*. Phys. Rev. 130: 890-898, 1963.
2. Izumov, Y. A.: *Theory of Scattering of Slow Neutrons in Magnetic Crystals*. Sov. Phys. Uspekhi. 16: 359-389, 1963.
3. Zubarev, D. N.: *Double-time Green Functions in Statistical Physics*. Sov. Phys. Uspekhi. 3: 320-345, 1960.
4. King, H. F., Hornig, D. F.: *Rotational States of a Tetrahedron in a Cubic Crystal Field*. J. Chem. Phys. 44: 4.520-4.531, 1966.
5. Zubarev, D. N.: *Nonequilibrium Statistical Thermodynamics*. Consultants Bureau, New York, 1974, p. 154-160.
6. Zubarev, D. N.: *Nonequilibrium Statistical Thermodynamics*, Consultants Bureau, New York, p. 212-218, 1974.
7. Zubarev, D. N.: *Nonequilibrium Statistical Thermodynamics*, Consultants Bureau, New York, p. 174-196, 1974.
8. Zubarev, D. N.: *Nonequilibrium Statistical Thermodynamics*, Consultants Bureau, New York, p. 196-212, 1974.
9. Van Vleck, J. H.: *The Dipolar Broadening of Magnetic Resonance Lines in Crystals*. Phys. Rev. 74: 1.168-1.183, 1948.