

Trabajo Especial de Licenciatura en Física

**HIPERPOLARIZACIÓN DE ^{13}C EN
DIAMANTE INDUCIDA POR
BOMBEO ÓPTICO Y RELAJACIÓN
DE ESPINES ELECTRÓNICOS**

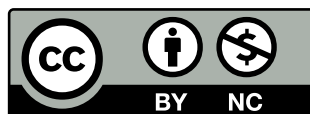
Autor: Gerónimo Sequeiros

Director: Dr. Pablo R. Zangara

Universidad Nacional de Córdoba
Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación

Marzo de 2021

Esta obra está bajo una licencia
Creative Commons “Reconocimiento-
NoCommercial 4.0 Internacional”.



Resumen

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es una de las técnicas analíticas y de diagnóstico más poderosa, con aplicación en múltiples disciplinas científicas. El principal inconveniente de la RMN es la baja intensidad de las señales que se producen en un sistema de espines en equilibrio con un campo magnético, es decir, la baja polarización térmica. Las técnicas de hiperpolarización aparecen como alternativas para poder mejorar en varios ordenes de magnitud la señal de RMN, permitiendo reducir los tiempos experimentales y analizar muestras con menor cantidad de núcleos. Este trabajo aborda desde la teoría y los modelos numéricos la mecánica de hiperpolarización de ^{13}C en diamante, mediante bombeo óptico de centros *NV* y mediante transferencia de polarización electrónica desde centros *NV* y *P1*. En primer lugar se analiza el mecanismo de hiperpolarización mediante bombeo óptico de centros *NV* ya descrito en la bibliografía. Se realizan simulaciones del mecanismo en su forma mas simple. En segundo lugar se analiza la posibilidad de polarizar los núcleos de ^{13}C a niveles electrónicos a partir de la estimulación de transiciones de niveles mediante radio-frecuencias. Por último se analiza la posibilidad de extraer polarización del sistema *NV-P1- ^{13}C* hacia un sistema externo a partir de las relajaciones electrónicas.

Capítulo 1

Introducción

La resonancia magnética nuclear (RMN) se vale de la polarización de los espines nucleares presentes en una muestra para analizar desde propiedades químicas hasta estructurales, y es una técnica ampliamente usada en la química, la física, la medicina, la biología y la industria [1][2][3][4].

Convencionalmente la polarización de la muestra se logra empleando campos magnéticos intensos, que conducen a niveles de polarización térmicos. La limitación principal de este método radica en la baja sensibilidad, ya que las polarizaciones térmicas alcanzadas son una fracción mínima del máximo posible. Empleando la teoría termodinámica, se puede calcular la fracción de la muestra polarizada a temperatura T como:

$$P = \frac{\text{Tr} (e^{-H/(k_B T)} I_z)}{\text{Tr} (e^{-H/(k_B T)})} \quad (1.1)$$

donde H es el Hamiltoniano del sistema, y k_B la constante de Boltzmann. En un caso típico (núcleos de hidrógeno, temperatura $T = 300$ K y campo magnético $B_0 = 7$ T), considerando sólo el término Zeeman $-\gamma B_0 I_z$ del Hamiltoniano (por ser el término predominante), el porcentaje de muestra efectivamente polarizada es de apenas 0,0012 %.

El análisis de componentes cada vez menos abundantes en la muestra mediante estos métodos presenta dos limitaciones, por un lado la sensibilidad de los equipos delimita una cantidad mínima de componente que puede ser detectada, y por otro los tiempos experimentales deben ser cada vez más largos para preservar la relación señal/ruido. El empleo de campos magnéticos más intensos o la reducción de la temperatura de la muestra son alternativas que si bien mejoran la polarización de la muestra pueden resultar muy costosas o imprácticas (por ejemplo en el caso de muestras biológicas o que cambien de estado a temperaturas bajas).

Entre las técnicas alternativas que contribuyen a mejorar la polarización de la muestra a niveles superiores al térmico se encuentran las de *dynamic nuclear polarization* (DNP) [5][6][7]. La DNP tiene como idea aprovechar el acople hiperfino entre electrón y núcleo para transferir polarización desde los electrones hacia los núcleos a partir de la estimulación de transiciones de niveles al irradiar con microondas. El factor de mejora en la polarización respecto del térmico es sensible a la temperatura y alcanza niveles del cociente entre las razones giromagnéticas electrónica y nuclear ($|\gamma_e/\gamma_N| \sim 660$).

Dentro de las variantes de DNP un ejemplo es el *Overhauser Effect*, que se emplea en sistemas de dos espines, uno electrónico y uno nuclear. Este efecto se vale de una asimetría entre las relajaciones *double quantum* y *zero quantum*. Se excitan las transiciones *single quantum* electrónicas irradiando con microondas, luego una asimetría en las relajaciones de los estados excitados resulta favorable para una polarización nuclear mayor. Otro ejemplo de DNP es el *Solid Effect* que es muy similar al Overhauser effect, difiriendo en que las transiciones estimuladas por microondas son las *double quantum* o las *zero quantum*. Otras alternativas de DNP son el *cross effect* y el *thermal mixing*. Si bien la DNP logra una mejora sustancial en la señal de RMN, el hecho de que tenga que recurrir a bajas temperaturas (~ 100 K) pone un límite a las muestras que pueden ser analizadas por esta técnica.

Una de las alternativas que aparecen en los últimos años es el empleo de defectos paramagnéticos en semiconductores que pueden ser polarizados ópticamente, y transferir polarización electrónica a espines nucleares en su proximidad [8][9][10][11][12][13]. Dos ventajas fundamentales de esta alternativa son que funciona a temperatura ambiente y que no necesita campos magnéticos altos. En particular la hiperpolarización mediante centros *NV* en diamante ha logrado mejoras en la señal de RMN en hasta 4 órdenes de magnitud[11]. Esta alternativa se muestra muy prometedora por el grado de mejora en la señal que produce y el relativo bajo costo del instrumental que precisa.

El resto del trabajo se estructura de la siguiente forma:

En el capítulo 2 se hace una introducción de los centros *NV* y *P1*, y del proceso de inicialización de espín por bombeo óptico. También se presentan sin entrar en profundidad otros sistemas de espín con estructura de niveles similar al *NV* que podrían ser funcionales para idear mecanismos de hiperpolarización.

En el capítulo 3 se repasa el mecanismo de hiperpolarización de ^{13}C en diamante por bombeo óptico de centros *NV* y relajación cruzada *NV-P1* a partir del artículo *Multispin-assisted optical pumping of bulk ^{13}C nuclear*

spin polarization in diamond[11]. También se realizan simulaciones numéricas propias que reproducen el mecanismo.

En el capítulo 4 se hace un desarrollo clásico de la dinámica de niveles del sistema *NV-P1-C* a partir de una ecuación maestra clásica. Se prescinde del bombeo óptico y se explora la posibilidad de hiperpolarizar a partir de la estimulación de transiciones entre niveles (similar a la DNP estándar) mediante la irradiación con RF.

En el capítulo 5 se deja de lado el bombeo óptico y la irradiación RF. Se estudia la posibilidad de transferir polarización del sistema *NV-P1-C* hacia otro acoplado. Aquí la transferencia de polarización electrónica a nuclear se originaría simplemente por mecanismos de relajación. Se emplean métodos de Monte Carlo para simular esta dinámica.

Por último en el capítulo 6 se presentan las conclusiones finales del trabajo.

Capítulo 2

Centros NV y sistemas análogos

2.1. Centros NV^- y $P1$ en la red de diamante

Los centros nitrógeno-vacancia (NV) son un tipo de defecto en la red cristalina del diamante [14]. En los últimos años han cobrado relevancia debido a su propiedad particular de inicialización de espín mediante el bombeo óptico.

El proceso de fabricación de estos defectos consiste en el bombardeo del cristal con átomos de nitrógeno, que arrancan carbonos de sus sitios de red, y eventualmente pueden sustituirlos. Posteriormente el *annealing* (horneado a alta temperatura) tiene el efecto de emparejar los sitios de red libres con las impurezas de nitrógeno presentes en el diamante, formando así los centros NV . La estructura de estos defectos dentro de la red se muestra en la figura 2.1a, y consta de un átomo de nitrógeno sustitucional en un sitio de la red de carbonos, junto con un sitio de primer vecino vacío (vacancia).

Otro defecto de la red del diamante que será de interés es el centro $P1$. Este defecto consta de la sustitución de un átomo de carbono de la red por uno de nitrógeno y es de las impurezas más abundantes en el diamante. Su estructura se muestra en la figura 2.1b.

Se conocen dos estados de carga del NV [15]: el de carga neutra (NV^0) y el estado de carga negativa (NV^-), que posee un electrón adicional. El estado que será de interés es el NV^- , cuyo sistema electrónico puede modelarse a fines prácticos como un electrón de espín 1. De ahora en más NV hará referencia a esta variante de carga negativa.

Las configuraciones electrónicas del NV con momento angular de espín

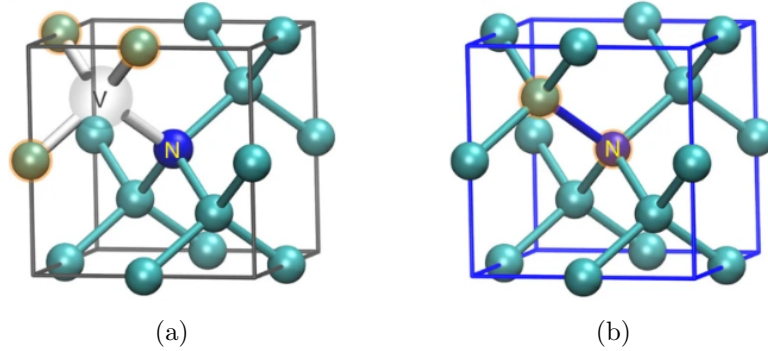


Figura 2.1: Estructuras de los centros NV y $P1$. (a) Centro NV en la red de diamante, N denota el sitio del núcleo de nitrógeno y V el sitio de vacancia. El eje del NV es el que conecta N y V . (b) Centro $P1$ en la red de diamante, la ligadura con el carbono resaltado define el eje del $P1$. En Ambos centros se observa una simetría C_{3V} .

en la dirección del eje del NV poseen mayor energía. En términos del Hamiltoniano del sistema esto se expresa como un término DS_z^2 , donde S_z es el operador de espín en la dirección del eje del NV y el factor $D = 2.89$ GHz se conoce como el *zero-field splitting*. De esta forma el estado de espín de menor energía es aquel con proyección de espín $m_S = 0$.

Una de las particularidades del centro NV es que la luz verde (532 nm) lleva el espín electrónico al estado $m_S = 0$. En este proceso de excitación y relajación de los estados orbitales, descrito en la figura 2.2, los estados de espín $m_S = \pm 1$ tienen una probabilidad de transicionar al estado $m_S = 0$, mientras que este último estado de espín permanece constante en el proceso. Este mecanismo hace que, al cabo de varias iteraciones de excitación y relajación, la población de NVs se polarice efectivamente en el estado $m_S = 0$.

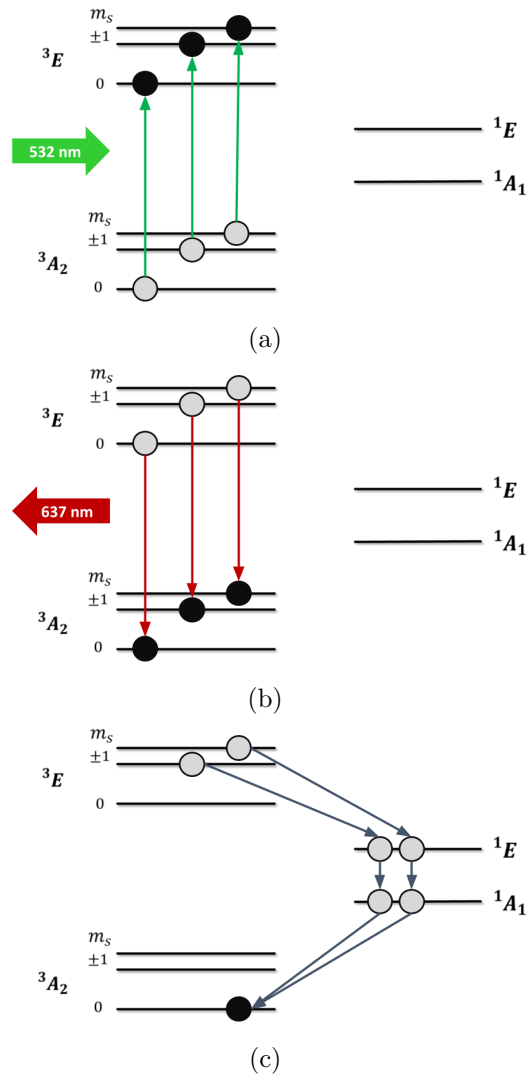


Figura 2.2: Descripción del proceso de “polarización” del estado de espín $m_S = 0$ del NV. Los estados orbitales del NV se denotan por A_2 , A_1 y E , los superíndices a izquierda indican la cantidad de posibles estados de espín m . (a) La iluminación verde (532 nm) excita (\uparrow) el estado orbital fundamental 3A_2 al estado orbital 3E , conservando el estado de espín. (b) Los NVs en el estado orbital excitado pueden decaer (\downarrow) al estado fundamental orbital, emitiendo luz roja (637 nm) y conservando su estado de espín. (c) Los NVs en el estado orbital excitados con estado de espín $m_S = \pm 1$ pueden decaer también (\downarrow), mediante un proceso que no conserva el estado de espín, al estado orbital fundamental con espín $m_S = 0$. Este proceso comienza con un decaimiento no radiativo al orbital 1E , seguido de un decaimiento con radiación infrarroja al orbital 1A_1 , y finalmente un decaimiento al orbital fundamental 3A_2 .

2.2. Sistemas análogos

Existen varios sistemas con una estructura de niveles semejante a la del centro NV , varios de ellos diseñados artificialmente con este fin. Estos sistemas, desarrollados principalmente para uso como qubits moleculares en información y computación cuántica [16][17], también tienen potencial en la búsqueda de mecanismos de hiperpolarización similares a los del NV . Un ejemplo de estos sistemas son los espines moleculares $S = 1$ presentados por Freedman et al. Dichos sistemas moleculares se muestran en la figura 2.3 y sus respectivos zero-field splittings son $D \simeq 12$ GHz para $[V(C_6Cl)_4]^-$, $D \simeq -48.3$ GHz para $^{Me}Tp_2Ni$, y $D \simeq 144$ GHz para $^{TMS}trenCrCN$.

En principio es posible el desarrollo de sistemas de espín con zero-field splittings mucho mayores a los del NV , conservando la estructura de niveles. En el capítulo 5 se hace uso de esta potencialidad para la elección de parámetros, recurriendo a valores de zero-field splitting del orden del que presenta el $^{TMS}trenCrCN$.

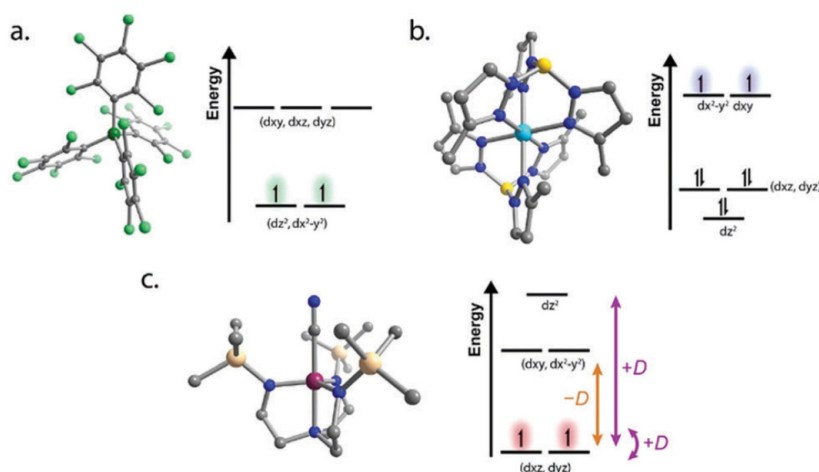


Figura 2.3: Estructuras moleculares de los compuestos y sus respectivos esquemas de niveles para el orbital d. (a) Molécula de $[V(C_6Cl)_4]^-$. (b) Molécula de $^{Me}Tp_2Ni$. (c) $^{TMS}trenCrCN$. Las esferas Verde oscuro, celeste, violeta, verde, azul, amarillo, beige, y gris representan V, Ni, Cr, F, N, B, Si, y C, respectivamente. Reproducido de Ref[16].

Capítulo 3

Polarización por bombeo óptico

El mecanismo de hiperpolarización del ^{13}C en diamante mediante bombeo óptico es un proceso sobre el que ya se han hecho experimentos y se ha elaborado teoría al respecto. El objetivo de este capítulo es introducir las bases del mecanismo y poder simularlo numéricamente. La mayor parte de este capítulo está basado en el trabajo “*Multispin-assisted optical pumping of bulk ^{13}C nuclear spin polarization in diamond*” [11], en el que los autores presentan un estudio de los mecanismos de transferencia de polarización de espines a temperatura ambiente desde los defectos NV^- de un cristal de diamante hacia los núcleos de ^{13}C presentes en este. Otros trabajos han reportado resultados similares [12].

3.1. Introducción al proceso de polarización del ^{13}C

El proceso de polarización del ^{13}C (espín nuclear $I = \frac{1}{2}$) involucra, además de los centros NV (espín electrónico $S = 1$), los defectos llamados centros P1 , de espín electrónico $S' = \frac{1}{2}$. El sistema que hay que considerar es el $\text{NV-P1-}^{13}\text{C}$. En una primera descripción simplificada del Hamiltoniano basta quedarse con los términos Zeeman, de zero-field splitting y la parte diagonal del acople hiperfino entre el NV y el ^{13}C , más adelante se introducirán los demás términos correspondientes a los acoples entre espines.

$$H_0 = -\gamma_e B_z S_z + D S_z^2 - \gamma_e B_z S'_z - \gamma_C B_z I_z + A_{zz} S_z I_z \quad (3.1)$$

Por ahora basta considerar los espines electrónicos. El campo magnético externo B_z desdobra los niveles según su número cuántico m . Como en el Hamiltoniano (3.1) los espines electrónicos no interactúan entre sí se puede

pensar los niveles energéticos por separado y graficar las energías de cada nivel en función del campo, como se muestra en la figura 3.1. Aquí se evidencia que cuando el campo magnético toma el valor $B_p^{(0)} \simeq 51$ mT la diferencia de energía entre los estados $|m_S = 0\rangle$ y $|m_S = -1\rangle$ del NV, coincide con la diferencia entre los estados $|m_{S'} = -\frac{1}{2}\rangle$ y $|m_{S'} = \frac{1}{2}\rangle$ del P1, es decir:¹

$$D + \gamma_e B_p^{(0)} = -\gamma_e B_p^{(0)} \quad (3.2)$$

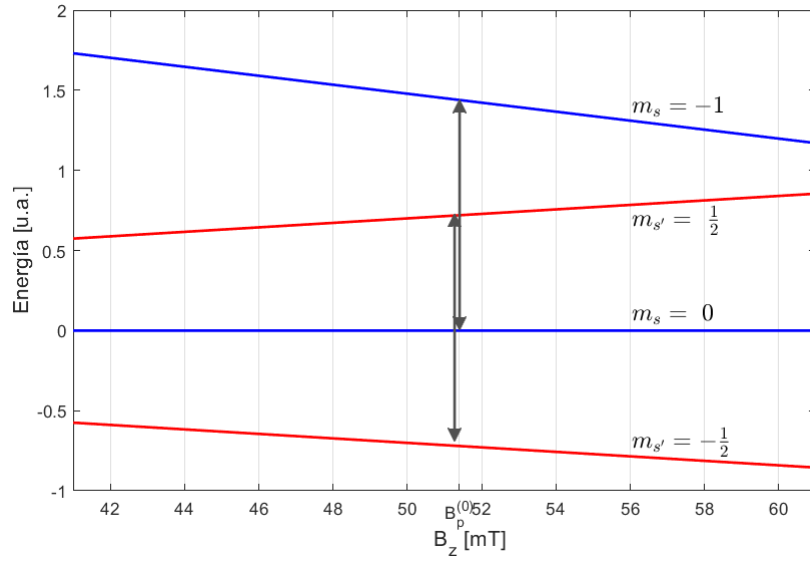


Figura 3.1: Niveles de energía según número cuántico m_S . — Niveles del NV. — Niveles del P1. Cuando el campo toma el valor $B_p^{(0)}$ las diferencias de energía entre los estados de cada subsistema coinciden.

Esto produce que los estados conjuntos $|m_S = 0, m_{S'} = \frac{1}{2}\rangle$ y $|m_S = -1, m_{S'} = -\frac{1}{2}\rangle$ se vuelvan degenerados en ese valor de campo, ya que sus respectivas energías son:

$$\begin{aligned} E_{|0, \frac{1}{2}\rangle} &= 0 - \gamma_e B_p^{(0)} / 2 \\ E_{|-1, -\frac{1}{2}\rangle} &= D + \gamma_e B_p^{(0)} + \gamma_e B_p^{(0)} / 2 = -\gamma_e B_p^{(0)} / 2 \end{aligned} \quad (3.3)$$

Donde se usó (3.2) para llegar a la última igualdad.

Ahora se consideran los estados conjuntos resultantes al incorporar el ^{13}C . Por simplicidad se denotan de aquí en adelante los estados conjuntos por sus números cuánticos en el orden $|m_S, m_{S'}, m_I\rangle$, y se representan las

¹De aquí en adelante se toma $\hbar = 1$.

proyecciones de $P1$ y ^{13}C con la notación de flechas ($\uparrow = \frac{1}{2}$, $\downarrow = -\frac{1}{2}$). Si se produce una variación en el valor del campo magnético respecto del valor $B_p^{(0)}$ aparece una diferencia de energía que rompe la degeneración entre los estados $|0, \uparrow, m_I\rangle$ y $|-1, \downarrow, m_I\rangle$. Si la variación de $B_p^{(0)}$ es lo suficientemente pequeña la diferencia de energía entre los estados electrónicos iguala la energía de separación entre estados del ^{13}C (ya que $A_{zz} \approx \gamma_C \ll |\gamma_e|$). Esto hace que: al disminuir ligeramente el campo se vuelvan degenerados los estados $|0, \uparrow, \downarrow\rangle$ y $|-1, \downarrow, \uparrow\rangle$, y si se aumenta levemente B_z se vuelvan degenerados $|0, \uparrow, \uparrow\rangle$ y $|-1, \downarrow, \downarrow\rangle$.

En el caso que se muestra en la figura 3.2 se disminuye el campo por debajo de $B_p^{(0)}$ hasta un valor $B_p^{(<)}$ donde se vuelven degenerados los estados $|0, \uparrow, \downarrow\rangle$ y $|-1, \downarrow, \uparrow\rangle$. Aquí la población de ^{13}C se encuentra inicialmente repartida entre los estados $|0, \uparrow, \uparrow\rangle$ y $|0, \uparrow, \downarrow\rangle$. La degeneración entre $|0, \uparrow, \downarrow\rangle$ y $|-1, \downarrow, \uparrow\rangle$ habilita que su población oscile entre éstos.² Esta “oscilación” produce que la población que inicialmente estaba en un estado con $m_I = \downarrow$ se transfiera a otro con $m_I = \uparrow$ contribuyendo a la polarización positiva del conjunto de núcleos. Luego, al bombear láser verde sobre el sistema, se lleva la población a los estados de espín $m_S = -1$ del NV nuevamente al estado de espín 0, pero sin alterar los espines de $P1$ y ^{13}C . Es decir que a fin de cuentas hay una transición $|0, \uparrow, \downarrow\rangle \leftrightarrow |-1, \downarrow, \uparrow\rangle \rightarrow |0, \downarrow, \uparrow\rangle$ que contribuye a una mayor población de estados con $m_I = \uparrow$, que ya no están vinculados mediante transiciones con otros.

²El origen de este mecanismo se verá más adelante y tiene surge de términos de acople del Hamiltoniano que aún no se están teniendo en cuenta

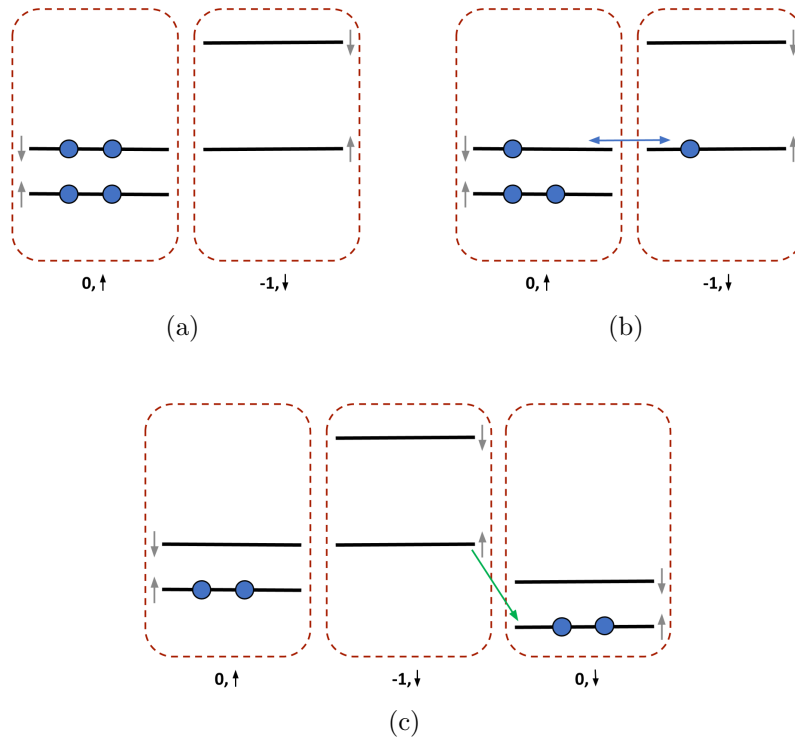


Figura 3.2: Proceso de polarización del ^{13}C . — niveles de energía de los estados del ^{13}C . (a) Inicialmente los carbonos asociados al estado $|0, \uparrow\rangle$ del $NV-P1$ se encuentran repartidos por igual en las dos proyecciones de espín. (b) La degeneración de energías hace que se produzcan “flip-flops” entre los estados $|0, \uparrow, \downarrow\rangle \leftrightarrow |-1, \downarrow, \uparrow\rangle$. Como resultado hay más carbonos con espín \uparrow . (c) El láser verde realiza la transferencia de población $|-1, \downarrow, \uparrow\rangle \rightarrow |0, \downarrow, \uparrow\rangle$, conservando la polarización \uparrow de los carbonos.

Este es el mecanismo básico que explica la hiperpolarización del carbono. Es esperable un comportamiento similar en el campo $B_p^{(>)}$ donde se produce la degeneración entre los estados $|0, \uparrow, \uparrow\rangle$ y $|-1, \downarrow, \downarrow\rangle$, solo que en este caso la polarización del carbono será negativa.

3.2. Experimento

En el experimento realizado por Pagliero et al se estudia la dependencia de la polarización del ^{13}C con el campo B_p en el que se realiza el “bombeo” óptico de los NVs hacia el estado $m_S = 0$. En Particular se analiza la región de campos en torno a los 51 mT, donde se esperan encontrar resultados de hiperpolarización.

3.2.1. Montaje experimental

La muestra utilizada es un cristal de diamante con una concentración de nitrógenos de 70 ppm, de los cuales, uno de cada 7 compone un centro NV . La abundancia de ^{13}C en el cristal es la natural, de 1,1 %, mientras que el resto lo completa el ^{12}C , sin espín nuclear.

El cristal está montado en un soporte dentro de la lanzadera. Este soporte, que tiene incorporada la bobina de RF, permite a su vez regular la alineación entre el eje del campo magnético y el eje cristalino $[1,1,1]$ del diamante (eje del NV). La lanzadera (Figura 3.3a) se encuentra inicialmente entre dos bobinas con las que se regula el campo magnético de bombeo B_p , en el que se inicializa el estado $m_S = 0$ de los NV mediante iluminación láser. Se emplea un sistema neumático para llevar la lanzadera hasta la zona sensitiva de un imán superconductor de 9,4 T donde se realiza la adquisición de señal. El montaje experimental se muestra en la figura 3.3b.

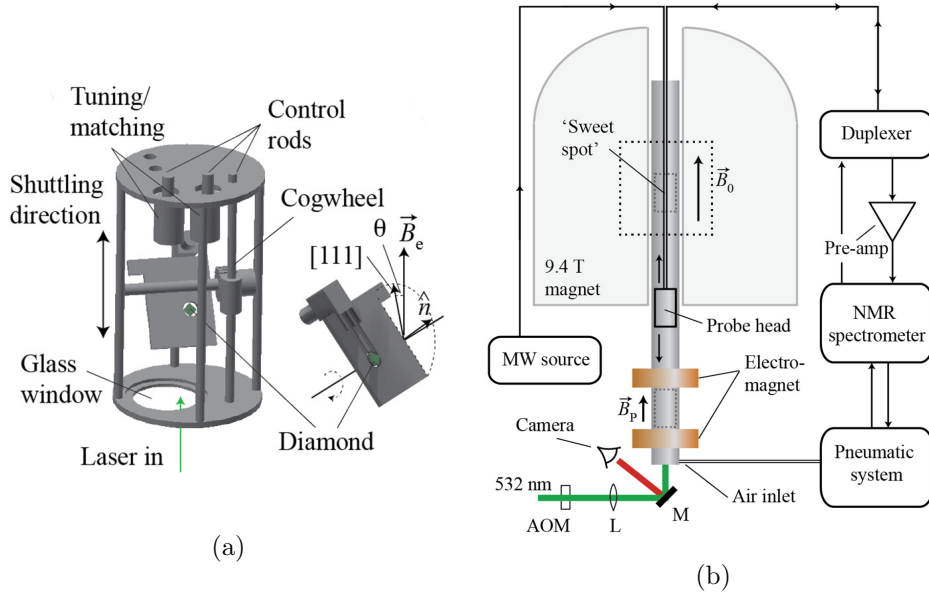


Figura 3.3: (a) Diagrama de la lanzadera. (b) Esquema del montaje experimental. Figura reproducida de Ref[11].

3.2.2. Procedimiento experimental

El procedimiento de polarización y adquisición de señal es el siguiente: se ubica la lanzadera con la muestra en la región de campo B_p , donde se ilumina con láser verde durante un tiempo variable t_L . Se concentra la potencia del haz de láser en una región del diamante (ver figura 3.4a), ya que de

esta forma se obtienen mejores resultados de polarización. Transcurrido el tiempo de iluminación t_L se eyecta la lanzadera hacia la zona del imán de alto campo mediante el sistema neumático, esto demora aproximadamente 1,5 s. Una vez en el imán de campo alto se realiza la adquisición.

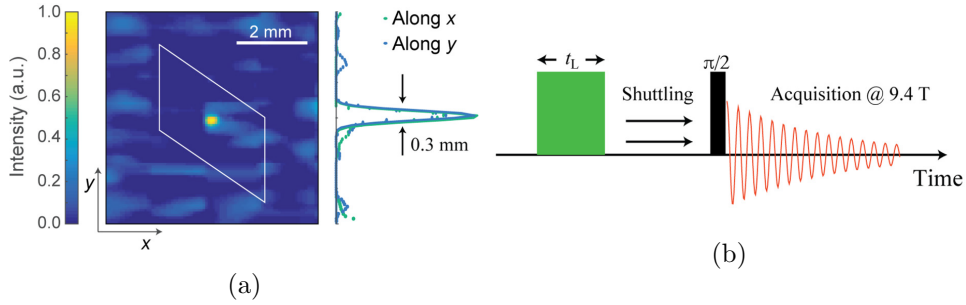


Figura 3.4: (a) Imagen en infrarrojo del cristal de diamante (demarcado con el rombo blanco) donde se muestra la zona iluminada por el láser. (b) Esquema de los tiempos experimentales. Figura reproducida de Ref[11].

3.2.3. Resultados

En la figura 3.5a se muestra una comparación de los espectros de RMN adquiridos, polarizando a campo bajo con iluminación láser (Rojo y negro corresponden a dos valores de B_p muy cercanos), y con polarización térmica a campo alto (azul). Se observa, en el caso de polarización óptica, la gran sensibilidad con el campo magnético de bombeo B_p (un cambio de 0,3 mT invierte la polarización). Los picos centrales de los espectros corresponden a las frecuencias de resonancia del ^{13}C y su magnitud es proporcional a la polarización.

Las polarizaciones generadas mediante bombeo óptico muestran un incremento de 30 veces respecto de la señal térmica. Tomando en cuenta que la fracción de diamante iluminada es de $\simeq 1\%$ del total, extrapolando los resultados al 100% de la muestra se estima una mejora de 3000 veces en la polarización. Los autores indican que para obtener la misma razón señal ruido mediante polarización térmica se necesitaría un tiempo de experimento de ~ 600 horas.

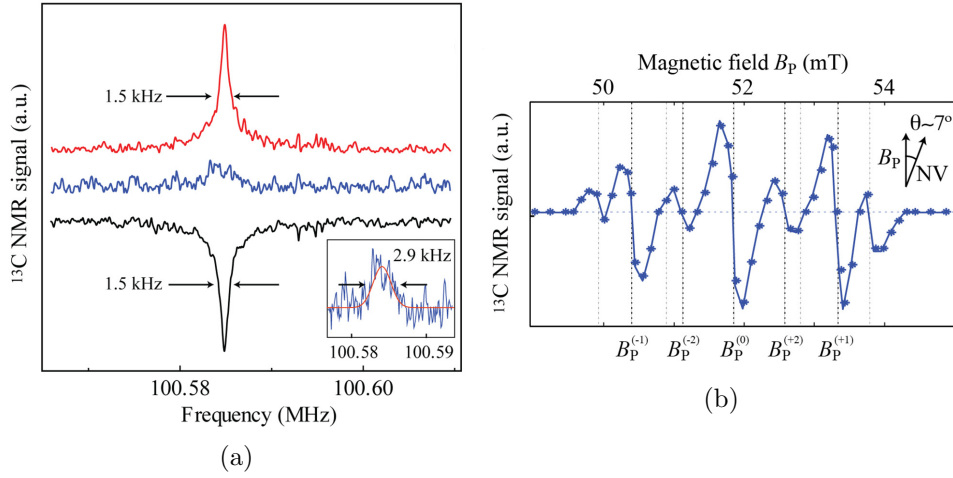


Figura 3.5: Resultados experimentales. (a) Espectros de RMN del ^{13}C : — polarización por bombeo óptico a 51,7 mT (4 repeticiones). — polarización por bombeo óptico a 52,0 mT (4 repeticiones). — polarización a campo alto de 9,4 T (24 repeticiones). (b) Amplitud de la señal de RMN del ^{13}C para distintos valores de B_p . Figura reproducida de Ref[11].

En la figura 3.5b se muestra la amplitud de la polarización medida en función del campo magnético B_p , en las inmediaciones de los 52 mT. El experimento registra una sucesión de máximos y mínimos de polarización intercalados. Se pueden encontrar e distintos valores de campo $B_p^{(0)}$, $B_p^{(\pm 1)}$, $B_p^{(\pm 2)}$ para los que un pequeño incremento o disminución en el valor del campo produce la aparición de picos de polarización negativos o positivos. Los dos picos centrales, en torno a $B_p^{(0)}$ corresponden a los espectros rojo y negro de la figura 3.5a (en campos $B_p^{(<)}$ y $B_p^{(>)}$ respectivamente).

En este experimento la alineación entre el campo y el eje cristalino $[1, 1, 1]$ difieren en $\sim 7^\circ$ por limitaciones en el dispositivo experimental. Esto resulta en un corrimiento en los valores de campo en que se produce la polarización.

3.3. Simulación

Si bien la aparición de los picos de polarización en torno a $B_p^{(0)}$ era esperable a partir del desarrollo hecho en la sección 3.1, es necesario incluir nuevos elementos para poder explicar el resto del comportamiento.

3.3.1. Primera aproximación

Antes de introducir todos los elementos que toman parte en el modelo propuesto por los autores es conveniente analizar un caso simplificado, que ayudará a familiarizarse con las interacciones presentes. En este modelo simplificado los elementos interactuantes son los espines electrónicos de NV (\mathbf{S}), $P1$ (\mathbf{S}'), y los espines nucleares de ^{13}C (\mathbf{I}). En la figura 3.6 se muestra un diagrama de las interacciones entre estos elementos. Aquí los espines del NV y $P1$ se encuentran acoplados dipolarmente, mientras que el ^{13}C y NV presentan un acople hiperfino. El Hamiltoniano de este sistema es:

$$H' = H_{NV} + H_{P1} + H_{NV-P1} + H_C + \mathbf{S} \cdot \mathbf{A}_C \cdot \mathbf{I} \quad (3.4)$$

donde H_{NV} es la suma del Hamiltoniano Zeeman $-\gamma_e B_p S_z$ con el término de zero-field splitting DS_z^2 . H_{P1} y H_C son los respectivos Hamiltonianos Zeeman $-\gamma_e B_p S'_z$ y $-\gamma_C B_p I_z$. H_{NV-P1} es el Hamiltoniano de acoplamiento dipolar entre \mathbf{S} y \mathbf{S}' . \mathbf{A}_C es el tensor de acople hiperfino entre \mathbf{S} e \mathbf{I} .

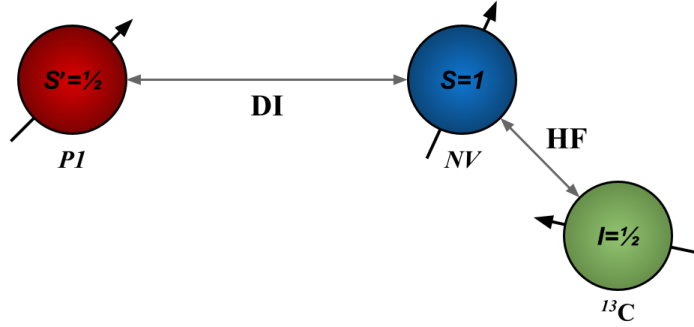


Figura 3.6: Diagramas de interacciones correspondiente al Hamiltoniano H' (ec. (3.4)). DI denota un acople dipolar, HF denota un acople hiperfino.

Tanto el acoplamiento dipolar como el hiperfino pueden descomponerse en distintos términos según que operadores de espín aparecen juntos[1]. Para el Hamiltoniano dipolar se tiene:

$$\begin{aligned}
H_{dipolar} &= \frac{\gamma_e^2}{r^3} (A + B + C + D + E + F) \\
A &= S_z S'_z (1 - 3 \cos^2(\theta)) \\
B &= -\frac{1}{4} (S_+ S'_- + S_- S'_+) (1 - 3 \cos^2(\theta)) \\
C &= -\frac{3}{2} (S_+ S'_z + S_z S'_+) \sin(\theta) \cos(\theta) e^{-i\phi} \\
D &= -\frac{3}{2} (S_- S'_z + S_z S'_-) \sin(\theta) \cos(\theta) e^{i\phi} \\
E &= -\frac{3}{4} S_+ S'_+ \sin^2(\theta) e^{-i2\phi} \\
F &= -\frac{3}{4} S_- S'_- \sin^2(\theta) e^{i2\phi}
\end{aligned} \tag{3.5}$$

Donde las variables r , θ y ϕ . son las coordenadas esféricas de la posición de $P1$ respecto del NV .

Para simplificar el Hamiltoniano sin alterar la dinámica lo que se hace es secularizarlo, no en el sentido de descartar la parte que no conmuta con el Hamiltoniano principal, sino en un sentido más amplio de descartar los términos que producen transiciones que alterarían notablemente la energía del sistema. En el caso del Hamiltoniano dipolar los términos B , C y D de (3.5) producen transiciones entre estados de energías muy distintas y pueden ser descartados ya que esas transiciones requerirían incorporar energía al sistema (que está aislado). El término A es diagonal en la base Zeeman, por lo que no produce ninguna transición. E y F relacionan estados de energías similares en el entorno de los 51 mT, por lo que permanecen.

Como se está considerando un ensamble de sistemas $NV-P1-^{13}C$ los factores angulares y radiales que aparecen en el desarrollo (3.5) son sustituidos por valores de interacción genéricos tabulados, de forma que el Hamiltoniano dipolar que resulta puede escribirse de la forma:

$$H_{NV-P1} = J_z S_z S'_z + J_d (S_+ S'_+ + S_- S'_-) \tag{3.6}$$

donde J_z y J_d son los valores de interacción genéricos antes mencionado asociados a sus respectivos operadores.

Pasando al Hamiltoniano de acople hiperfino, una vez sustituida la dependencia con las coordenadas por las magnitudes de interacción genéricas, y teniendo en cuenta que el tensor \mathbf{A}_C es simétrico, puede ser escrito de forma similar a (3.6):

$$\begin{aligned}
\mathbf{S} \cdot \mathbf{A}_C \cdot \mathbf{I} &= A_{zz} S_z I_z \\
&+ A_{+-} (S_+ I_- + S_- I_+) \\
&+ A_{z+} (S_z I_+ + S_+ I_z) \\
&+ A_{z-} (S_z I_- + S_- I_z) \\
&+ A_{++} S_+ I_+ \\
&+ A_{--} S_- I_-
\end{aligned} \tag{3.7}$$

Aquí se procede a secularizar de la misma forma que antes, eliminando los términos que producen transiciones de mucha energía. Los términos que pueden ser descartados son los asociados a $S_+ I_z$, $S_- I_z$, $S_+ I_+$ y $S_- I_-$, mientras que los términos con $S_z I_-$ y $S_z I_+$ son los que van a producir *flip-flops* entre los estados del carbono en la condición de degeneración. El Hamiltoniano hiperfino puede simplificarse a:

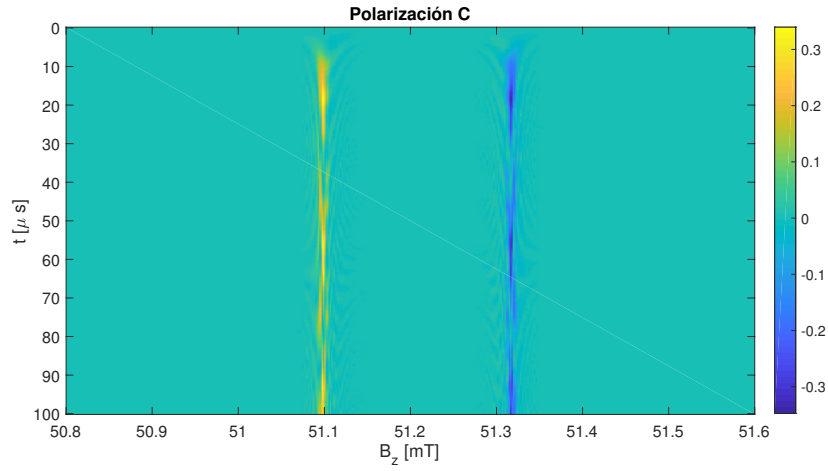
$$\mathbf{S} \cdot \mathbf{A}_C \cdot \mathbf{I} = A_{zz} S_z I_z + A_{zx} S_z (I_+ + I_-) \tag{3.8}$$

Finalmente el Hamiltoniano total puede ser escrito como:

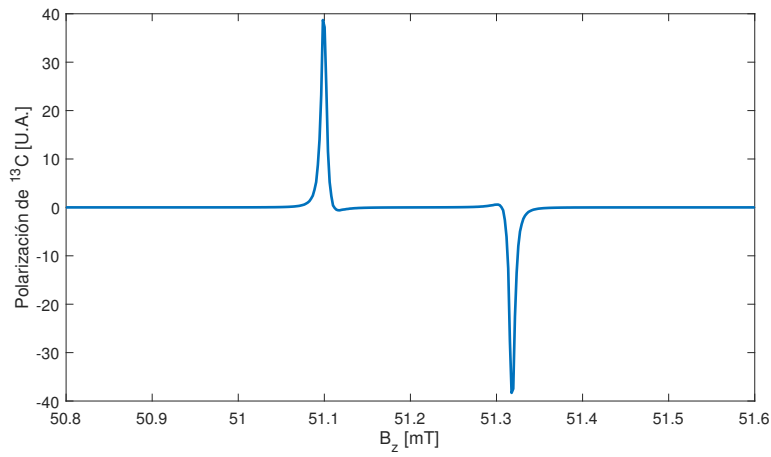
$$\begin{aligned}
H' &= H_{NV} + H_{P1} + H_C + J_z S_z S'_z + A_{zz} S_z I_z \\
&+ J_d (S_+ S'_+ + S_- S'_-) + A_{zx} S_z (I_+ + I_-)
\end{aligned} \tag{3.9}$$

Con este Hamiltoniano se puede realizar una simulación numérica para ver el comportamiento de la polarización del ^{13}C cerca de $B_p \sim 51$ mT. Se asume que el eje cristalino [1,1,1] está alineado con el campo magnético, y una población inicial de espines ρ_0 donde todos los NVs se encuentran en el estado $m_S = 0$, mientras que los P1 y ^{13}C se reparten en igual proporción en sus posibles estados de espín. A partir del calculo numérico de $\rho(t) = \exp(-iH't)\rho_0 \exp(iH't)$ para distintos valores de t y B_p se determina la polarización del carbono, $P_C = \text{Tr}(\rho I_z)$.

La figura 3.7a muestra la evolución temporal de la polarización del ^{13}C para distintos valores de B_p . Puede observarse como esta polarización resulta positiva o negativa en dos valores particulares de B_p , donde ocurre la transferencia de polarización indicada en la sección 3.1. El comportamiento oscilatorio de la polarización en el tiempo se debe a que la simulación no tiene en cuenta el láser, que bombea continuamente los estados del NV hacia el estado $m_S = 0$. Sin embargo la simulación tiene en cuenta el efecto del láser al partir de una distribución inicial únicamente en los estados $m_S = 0$.



(a)



(b)

Figura 3.7: Resultados de la simulación con el Hamiltoniano de la ecuación (3.9). Se utilizaron los valores: $J_z = 500$ kHz, $J_d = J_z/2$, y $A_{zz} = 10$ MHz, $A_{zx} = 3$ MHz. (a) Evolución de la polarización del espín del ^{13}C en función de B_p . (b) Valor medio de la polarización según el campo magnético.

En la figura 3.7b se muestra el promedio temporal de la polarización del ^{13}C en función de B_z . Este modelo solo da cuenta de la aparición de picos en torno a $B_p^{(0)}$, para dar explicación al resto de picos hace falta incorporar al modelo las interacciones con los núcleos de ^{14}N .

3.3.2. Modelo numérico completo

Para reproducir el comportamiento observado en la figura 3.5b los autores proponen el modelo que se diagrama en la figura 3.8, donde se añadieron los acoples hiperfinos del NV y $P1$ con sus espines nucleares.

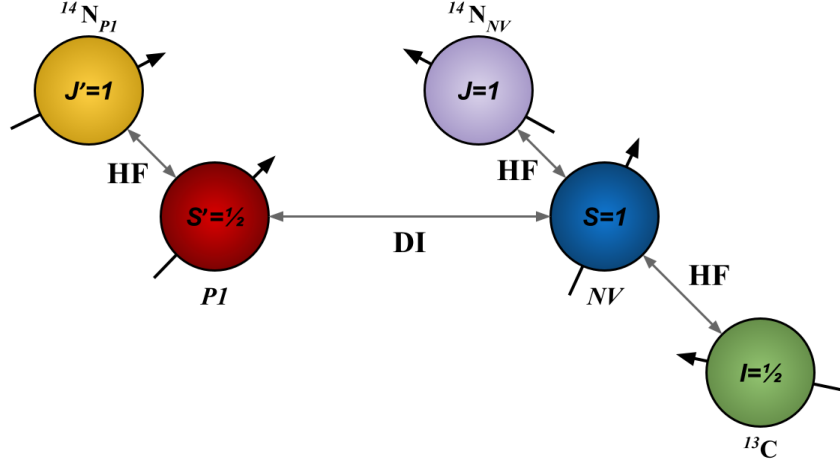


Figura 3.8: Diagrama correspondiente al modelo empleado por los autores (ec. (3.10)). DI denota un acople dipolar, HF denota un acople hiperfino.

Los núcleos de ^{14}N en los centros NV y $P1$ tienen espín $J = 1$ y $J' = 1$ respectivamente. Añadiendo a (3.4) los acoplamiento hiperfinos con los núcleos de nitrógeno el Hamiltoniano total queda:

$$H = H_{NV} + H_{P1} + H_{NV-P1} + H_C + H_N + H_{N'} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{A}_C \cdot \mathbf{I} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{A}_N \cdot \mathbf{J} + \mathbf{S}' \cdot \mathbf{A}_{N'} \cdot \mathbf{J}' \quad (3.10)$$

Aquí los tensores \mathbf{A}_N y $\mathbf{A}_{N'}$ son los tensores de acople hiperfino entre espines electrónicos y nucleares de NV y $P1$ respectivamente. $H_N = -\gamma_N B_P J_z + Q J_z^2$ y $H_{N'} = -\gamma_{N'} B_{P'} J'_z + Q' J'^2_z$ son los hamiltonianos de los núcleos de ^{14}N en el NV y $P1$ respectivamente.

En la simulación presentada por Pagliero et al se hace evolucionar la matriz densidad ρ_0 que tiene la población repartida por igual entre los estados con $m_S = 0$ y $m_J = 0$, el resto de estados se encuentran vacíos. La evolución se calcula como $\rho(t) = \exp(-iHt)\rho_0 \exp(iHt)$. Los resultados de la simulación se muestran en las figuras 3.9, 3.10 y 3.11. En la figura 3.9 se muestran los resultados de la simulación en torno al campo $B_p^{(0)}$. Los autores indican que en los campos $B_p^{(\pm 1)}$ la dinámica de las poblaciones presenta un comportamiento similar al que tiene en $B_p^{(0)}$. En los campos donde se polariza el

^{13}C se observa una correlación en la dinámica de las polarizaciones de NV , $P1$ y ^{13}C , indicativo de un proceso conjunto. Tanto en $B_p^{(0)}$ como $B_p^{(\pm 1)}$ no se observa una polarización de los núcleos de $P1$ (por lo que no se presenta figura). La polarización del ^{13}C en estos campos reproduce los resultados experimentales. En la figura 3.10 se muestra la dinámica del sistema en torno a los campos $B_p^{(\pm 2)}$. Aquí la dinámica de polarización involucra también al espín nuclear de $P1$ que, con una transición de estado de espín, proporciona la energía faltante para volver a degenerar los estados $|m_S = 0, m_{S'} = \frac{1}{2}\rangle$ y $|m_S = -1, m_{S'} = -\frac{1}{2}\rangle$. La amplitud de las polarizaciones en $B_p^{(\pm 2)}$ es menor que la obtenida en $B_p^{(0, \pm 1)}$, reproduciendo los resultados experimentales.

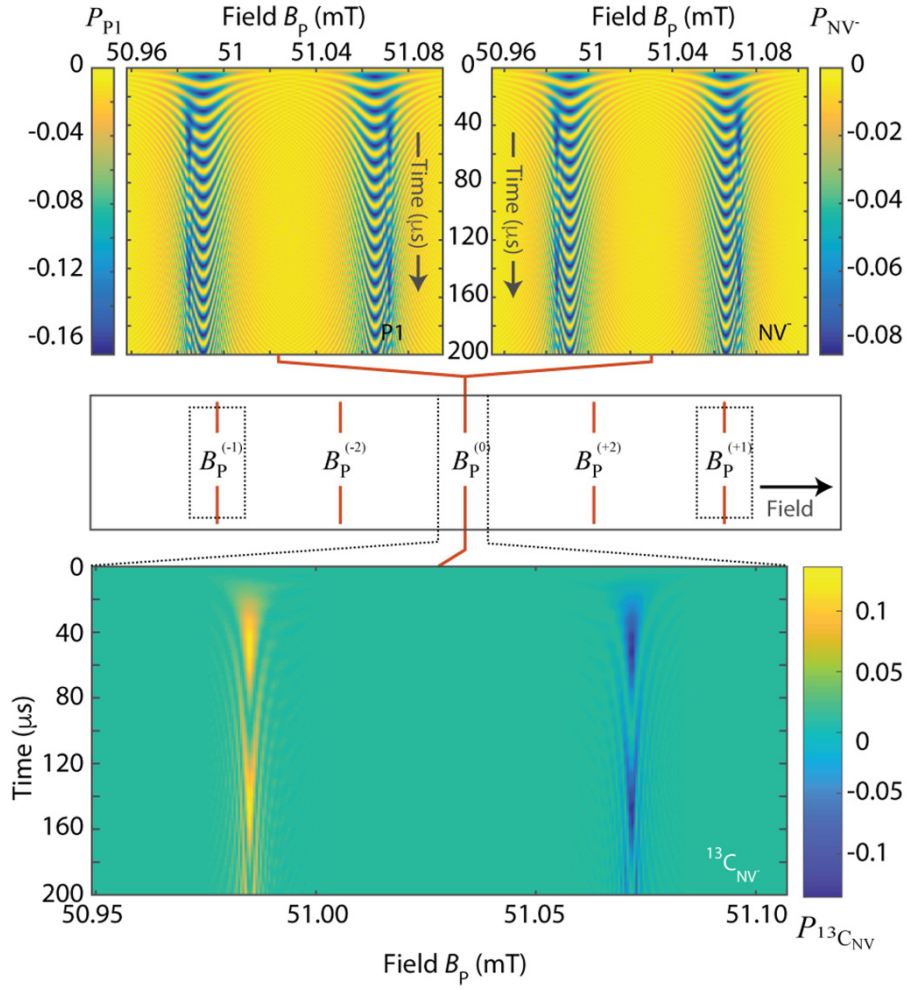


Figura 3.9: Evolución de las polarizaciones en el entorno de $B_p^{(0)}$, se observan comportamientos similares en $B_p^{(\pm 1)}$. Arriba: polarización de $P1$ (izquierda) y NV (derecha). Abajo: polarización de ^{13}C . La dinámica del sistema es similar a la de la figura en torno a los campos $B_p^{(\pm 1)}$. Se utiliza un acople hiperfino entre NV y ^{13}C de 4 MHz y un acople dipolar de 500 kHz. Figura reproducida de Ref[11].

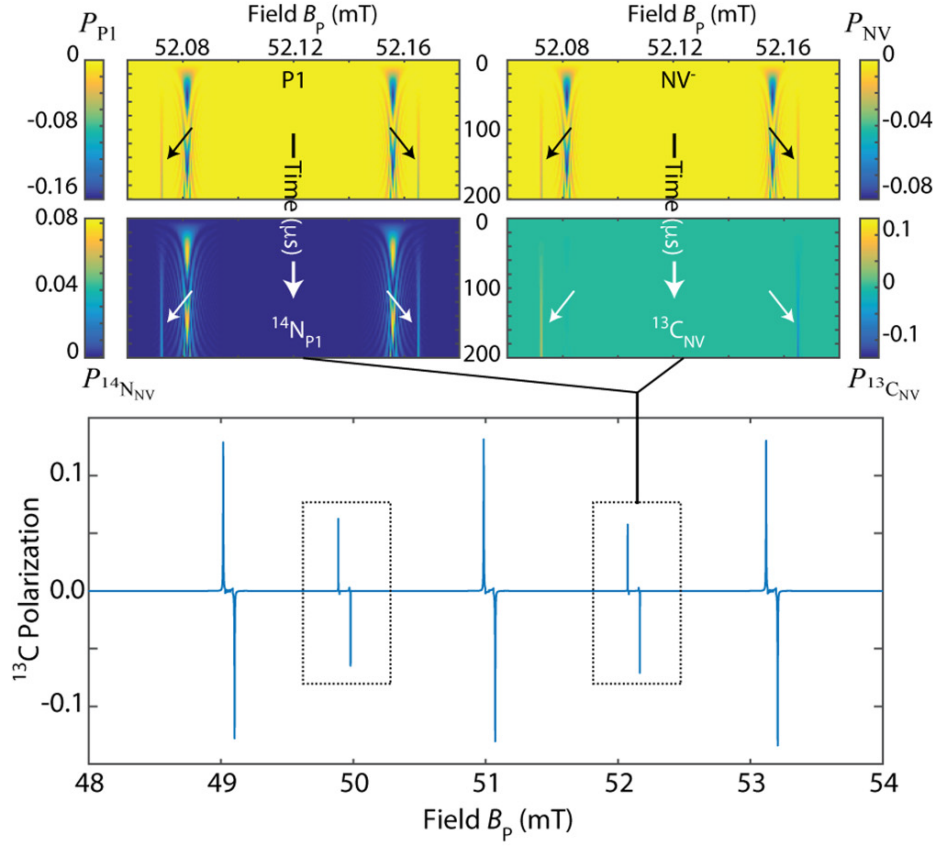


Figura 3.10: Resultados de la simulación presentados por los autores. (b) Arriba: evolución de las polarizaciones en torno a $B_p^{(+2)}$, se registra un comportamiento muy similar en $B_p^{(-2)}$. Abajo: amplitud de la polarización de ^{13}C asumiendo que los ejes de $P1$ y NV son paralelos. En todos los casos el espín del núcleo del NV se inicializa en el estado $m_j = 0$. Se utiliza un acople hiperfino entre NV y ^{13}C de 4 MHz y un acople dipolar de 500 kHz. Figura reproducida de Ref[11].

En las simulaciones presentadas en las figuras 3.9 y 3.10 se asumió que los ejes de los centros NV y $P1$ eran colineales. En la figura 3.11 se muestra una extensión del modelo que añade interacción con los centros $P1$ orientados en el resto de direcciones cristalográficas.

Para tener en cuenta la distribución de acoples hiperfinos entre los núcleos de ^{13}C y los NV se convoluciona la amplitud de señal calculada con una gaussiana de ancho $\sim 0,1$ mT. Se utiliza este ancho por ser, dentro de la distribución de acoples, el que mejor representa los resultados experimentales. El resultado (curva solida de la figura 3.11) coincide con los resultados

experimentales reportados en la figura 3.5b, el corrimiento en campo de la curva experimental se atribuye a la diferencia de 7 grados en la alineación del eje del NV con el campo magnético.

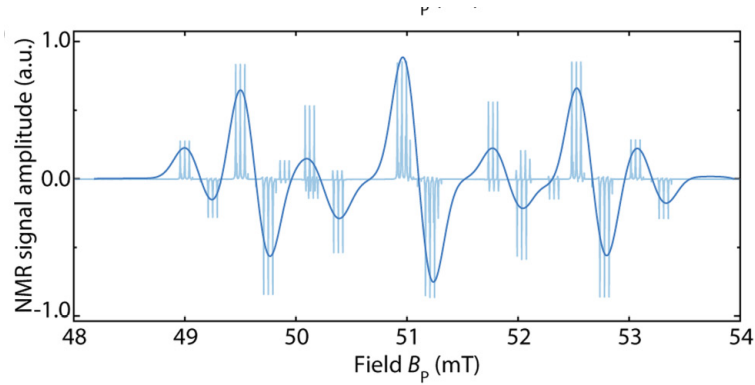


Figura 3.11: Amplitud de la señal de ^{13}C en función de B_p . En esta simulación todos los espines, excepto el del NV se inicializan en equilibrio térmico (sin polarizar). Se utiliza un acople hiperfino entre NV y ^{13}C de 13 MHz. Trazo claro: simulación. Trazo oscuro: convolución del trazo fino con una gaussiana de 0,1 mT. Figura reproducida de Ref[11].

Capítulo 4

Polarización por estimulación de transiciones con radiofrecuencia

En este capítulo se investiga la posibilidad de polarizar el carbono del sistema $NV-P1-^{13}C$ sin inicializar el espín del NV mediante el láser. La idea es hacer uso de las transiciones que en el capítulo anterior estaban habilitadas por la degeneración, pero ahora estimulándolas con una perturbación externa, fuera del campo de degeneración.

Para estudiar la dinámica de población de los niveles se hará uso de una ecuación maestra. A diferencia del capítulo anterior, en este se utilizará un modelo clásico para la dinámica del sistema. Un primer acercamiento que sirve para familiarizarse con el modelo es el sistema de dos niveles.

4.1. Introducción a la Ecuación Maestra Clásica (EMC)

4.1.1. Sistema de dos niveles

Se supone un sistema de espines $1/2$ independientes, cuyos niveles de energía se denotan por \uparrow y \downarrow . El sistema cuenta con $N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$ espines repartidos entre los dos niveles. Las transiciones entre niveles están habilitadas, ya que el sistema puede intercambiar energía con un baño térmico a temperatura T . Suponiendo también que la probabilidad por unidad de tiempo de transicionar del nivel i al j es constante y se denota $W_{i,j}$ se pueden escribir las siguientes ecuaciones para la evolución del sistema[1]:

$$\begin{aligned}\frac{dN_{\uparrow}}{dt} &= -N_{\uparrow}W_{\uparrow,\downarrow} + N_{\downarrow}W_{\downarrow,\uparrow} \\ \frac{dN_{\downarrow}}{dt} &= N_{\uparrow}W_{\uparrow,\downarrow} - N_{\downarrow}W_{\downarrow,\uparrow}\end{aligned}\quad (4.1)$$

donde N_{\uparrow} , N_{\downarrow} son las respectivas poblaciones de cada estado. Reescribiendo el sistema de ecuaciones (4.1) en función de las variables $n = N_{\uparrow} - N_{\downarrow}$ y $N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$ se obtiene:

$$\begin{aligned}\frac{dN}{dt} &= 0 \\ \frac{dn}{dt} &= N(W_{\downarrow,\uparrow} - W_{\uparrow,\downarrow}) - n(W_{\uparrow,\downarrow} + W_{\downarrow,\uparrow})\end{aligned}\quad (4.2)$$

La primer ecuación de (4.2) refleja el hecho de que la cantidad de espines en el sistema es constante. La ecuación que resulta para n tiene solución de la forma:

$$n = n_0 + Ae^{-t/T_1}\quad (4.3)$$

donde A es una constante de integración y se puede despejar $n_0 = N(W_{\downarrow,\uparrow} - W_{\uparrow,\downarrow})/T_1$, esta es la diferencia de poblaciones cuando el sistema alcanza el equilibrio. Se identifica el tiempo de relajación como

$$T_1 = \frac{1}{W_{\uparrow,\downarrow} + W_{\downarrow,\uparrow}}\quad (4.4)$$

Utilizando la estadística de Maxwell-Boltzmann se puede calcular la población del i -ésimo nivel en el equilibrio termodinámico:

$$\langle N_i \rangle = \frac{N}{Z} e^{-E_i/k_B T}\quad (4.5)$$

Aquí Z es la función partición del sistema, E_i la energía del i -ésimo estado, k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura.

Dado que en el estado estacionario $\frac{dN_i}{dt} = 0$, a partir de (4.1) se deduce

$$\frac{W_{j,i}}{W_{i,j}} = \frac{N_i}{N_j} = e^{(E_j - E_i)/k_B T}\quad (4.6)$$

donde en la última igualdad se empleó (4.5). Ahora con (4.6) y la relación $T_1 = \frac{1}{W_{i,j} + W_{j,i}}$ se encuentra:

$$W_{i,j} = \frac{1}{T_1(1 + e^{(E_j - E_i)/k_B T})}\quad (4.7)$$

De forma que la evolución del sistema puede ser determinada a partir de su configuración inicial y su tiempo de relajación. Finalmente el sistema (4.1) se puede reescribir de forma matricial para quedar expresado como:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} N_{\uparrow} \\ N_{\downarrow} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -W_{\uparrow,\downarrow} & W_{\downarrow,\uparrow} \\ W_{\uparrow,\downarrow} & -W_{\downarrow,\uparrow} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N_{\uparrow} \\ N_{\downarrow} \end{pmatrix} \quad (4.8)$$

4.1.2. Sistema de 3 niveles

A partir del desarrollo anterior se puede pasar a considerar un sistema de tres niveles: a, b y c. Ahora cada nivel puede intercambiar población con los otros dos, de modo que la evolución de las poblaciones está dada por el sistema de ecuaciones

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} N_a \\ N_b \\ N_c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -(W_{a,b} + W_{a,c}) & W_{b,a} & W_{c,a} \\ W_{a,b} & -(W_{b,a} + W_{b,c}) & W_{c,b} \\ W_{a,c} & W_{b,c} & -(W_{c,a} + W_{c,b}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N_a \\ N_b \\ N_c \end{pmatrix} \quad (4.9)$$

De forma más general, si el sistema tiene una cantidad arbitraria de niveles la ecuación que rige la evolución del sistema es

$$\frac{d\mathbf{N}}{dt} = \mathbf{W}\mathbf{N} \quad (4.10)$$

que para una población de niveles inicial \mathbf{N}_0 tiene como solución

$$\mathbf{N}(t) = e^{\mathbf{W}t} \mathbf{N}_0 \quad (4.11)$$

Para construir la matriz \mathbf{W} se toma el resultado (4.7) del sistema de dos niveles, que determina la probabilidad de transición por unidad de tiempo entre cada par de niveles. Esta simplificación es equivalente a pensar el sistema de 3 niveles como 3 sistemas de dos niveles, cada uno relacionando cada par de niveles. Se puede comprobar numéricamente que este modelo reproduce los resultados que se obtienen a partir del enfoque termodinámico.

4.2. EMC aplicada al sistema $NV-P1-^{13}C$

El paso siguiente es emplear las herramientas discutidas en la sección anterior para modelar la evolución del sistema $NV-P1-^{13}C$, que ya fue estudiado en el capítulo 3. La diferencia con el modelo empleado en su momento es que el sistema se encontraba aislado y su dinámica se regía por la ecuación de Liouville. En el modelo actual el sistema intercambia energía con el baño térmico, por otra parte la introducción de los tiempos de relajación T_1 altera las velocidades de transición de cada subsistema.

En primer lugar se considera a los subsistemas aislados, luego se hará una descripción del sistema conjunto.

4.2.1. Subsistemas $P1$ y ^{13}C

Los subsistemas $P1$ y ^{13}C son sistemas de dos niveles, por lo que pueden ser modelados con la expresión (4.8). El ^{13}C tiene un tiempo de relajación $T_1^{(C)} \simeq 10$ s, mientras que el $P1$ un $T_1^{(P1)} \simeq 1$ ms. Como primer aproximación se propone un Hamiltoniano Zeeman para cada subsistema, esto resulta en dos niveles de energía separados por $|\gamma_C B_z/2|$ en el caso del ^{13}C , y por $|\gamma_e B_z/2|$ para el caso del $P1$. Debido a que $P1$ es un espín electrónico y ^{13}C un espín nuclear, la separación entre los niveles de energía será ~ 2600 veces mayor en el caso del $P1$ ($|\gamma_e| \gg |\gamma_C|$).

En la figura 4.1 se muestran las polarizaciones de equilibrio en función del campo magnético aplicado B_z para 3 valores distintos de temperatura. La polarización de equilibrio se calcula como la solución a la ecuación 4.10 cuando la variación de poblaciones es igual a cero. Se define la polarización como:

$$P \equiv \frac{n}{N} = \frac{N_\uparrow - N_\downarrow}{N_\uparrow + N_\downarrow} \quad (4.12)$$

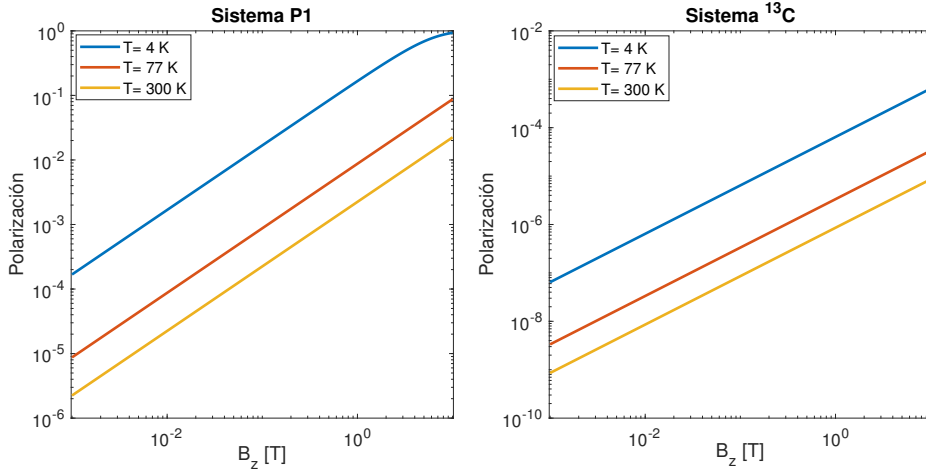


Figura 4.1: Valor absoluto de las polarizaciones estacionarias en los subsistemas $P1$ y ^{13}C en función de campo aplicado y la temperatura.

4.2.2. Subsistema NV

El NV es un subsistema de tres niveles, ya que es un espín $S = 1$ con estados $m_S = 1$, $m_S = 0$ y $m_S = -1$. Su tiempo de relajación T_1 es ~ 1 ms. El estado estacionario del subsistema puede encontrarse igualando a cero

la derivada temporal en (4.10) y resolviendo el sistema de ecuaciones para N . Nuevamente como primer aproximación se propone un Hamiltoniano Zeeman para el sistema, al que se suma el término de *zero-field splitting*. En la figura 4.2 se muestran las poblaciones de equilibrio obtenidas en función del campo aplicado y para distintos valores de temperatura.

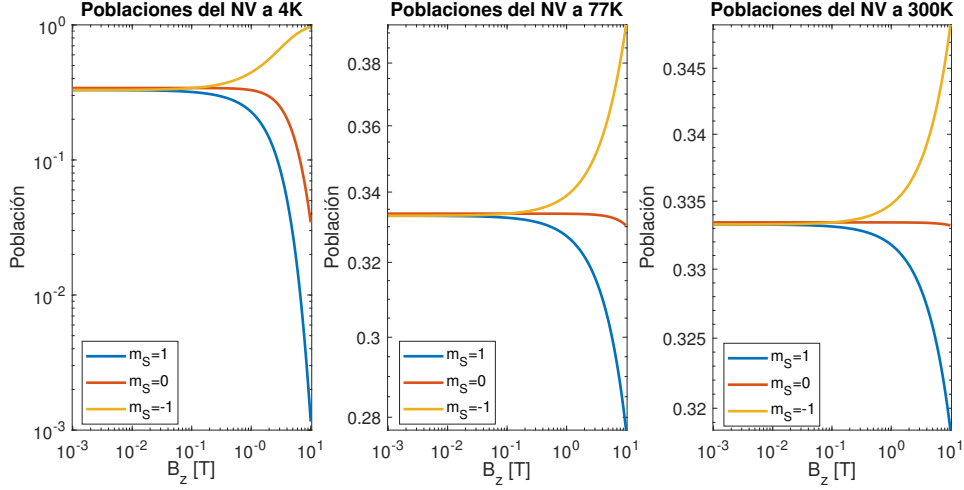


Figura 4.2: Poblaciones estacionarias en función de campo aplicado y la temperatura.

4.2.3. Sistema conjunto

Ahora puede construirse la EMC para el sistema de 12 niveles, cada uno asociado al correspondiente estado $|m_s, m_{s'}, m_I\rangle$ del sistema conjunto. Las transiciones entre niveles que se considerarán son sólo aquellas que relacionan niveles que difieren en el estado de un único espín. Las otras transiciones están prohibidas. Para resolver la EMC es necesario computar las tasas $W_{i,j}$ de la ecuación (4.7), que involucran las energías de cada nivel. Éstas se definen a partir del Hamiltoniano del sistema, como sus autovalores.

Primero, a modo de ejemplo, se puede resolver el sistema de 12 niveles para el caso en que no hay interacción entre espines. Aquí los niveles de energía se obtienen como los autovalores del Hamiltoniano reducido:

$$H = -\gamma_e B_z \mathbf{S} + DS_z^2 - \gamma_e B_z \mathbf{S}' - \gamma_C B_z \mathbf{I} \quad (4.13)$$

Esta expresión se obtuvo descartando los términos de interacción entre espines del Hamiltoniano (3.4) propuesto en el capítulo anterior.

En este caso, al no haber interacción entre espines, las tasas de transición $W_{i,j}$ que se recuperan son las mismas que las de los niveles aislados, y la

EMC puede escribirse en términos de los resultados para los sistemas de 2 y 3 niveles. La dinámica del sistema está dada por la ecuación (4.10).

$$\frac{d\mathbf{N}}{dt} = \mathbf{W}\mathbf{N}$$

Donde \mathbf{N} se define como el producto de Kronecker de las poblaciones de los subsistemas

$$\mathbf{N} = \mathbf{N}^{(NV)} \otimes \mathbf{N}^{(P1)} \otimes \mathbf{N}^{(C)}$$

y \mathbf{W} se construye como

$$\begin{aligned} \mathbf{W} = & (\mathbf{W}^{(NV)} \otimes \mathbf{Id}^{(P1)} \otimes \mathbf{Id}^{(C)}) + (\mathbf{Id}^{(NV)} \otimes \mathbf{W}^{(P1)} \otimes \mathbf{Id}^{(C)}) \\ & + (\mathbf{Id}^{(NV)} \otimes \mathbf{Id}^{(P1)} \otimes \mathbf{W}^{(C)}) \end{aligned}$$

Este sistema contiene ecuaciones como

$$\begin{aligned} \frac{dN_{1,\uparrow,\uparrow}}{dt} = & -N_{1,\uparrow,\uparrow}(W_{1,0}^{(NV)} + W_{1,-1}^{(NV)} + W_{\uparrow,\downarrow}^{(P1)} + W_{\uparrow,\downarrow}^{(C)}) \\ & + N_{1,\uparrow,\downarrow}W_{\downarrow,\uparrow}^{(C)} + N_{1,\downarrow,\uparrow}W_{\downarrow,\uparrow}^{(P1)} + N_{0,\uparrow,\uparrow}W_{0,1}^{(NV)} + N_{-1,\uparrow,\uparrow}W_{-1,1}^{(NV)} \end{aligned}$$

Como es de esperar, al no haber relación entre cada subsistema, las polarizaciones de equilibrio que resultarán de este sistema conjunto son las mismas que en las figuras 4.1 y 4.2.

4.2.4. Acoplamiento hiperfino, dipolar y degeneración de estados

Al incluir los términos de acople hiperfino y de acople dipolar utilizados en el capítulo 3 los niveles de energía se modifican y la matriz W ya no puede ser construida a partir de los bloques de cada subsistema aislado. Ahora los elementos $W_{i,j}$ se computan con la relación (4.7) a partir de los autovalores del Hamiltoniano:

$$H = -\gamma_e B_z (S_z + S'_z) - \gamma_C B_z I_z + D S_z^2 + J_d S_z S'_z + A_{zz} S_z I_z \quad (4.14)$$

El esquema de niveles se muestra en la figura 4.3. Cada nivel se indica por su autoestado cuántico asociado, pero no hay que olvidar que la descripción que se está haciendo en este capítulo es clásica. En esta figura se separan tres grupos de cuatro niveles de acuerdo al número cuántico m del NV . El primer grupo asociado al $m_S = 0$ contiene los niveles de menor energía a campo bajo. Debido a que en este caso el acople hiperfino es cero la separación energética entre niveles del ^{13}C está dada por $\gamma_C B_z$. El segundo grupo contiene los niveles asociados al $m_S = -1$. En estos predomina la energía Zeeman del NV respecto de $P1$ o ^{13}C , por lo que sus energías son decrecientes en el campo. Esto resulta en que, a ciertos valores de campo,

los niveles asociados al $m_S = -1$ se crucen con niveles asociados al $m_S = 0$, dando lugar a las degeneraciones de niveles antes vistas. El último grupo contiene los niveles asociados al $m_S = 1$. Estos niveles aumentan en energía a medida que crece el campo, de forma que mientras mayor sea el campo más vacíos se encuentran en el estado de equilibrio.

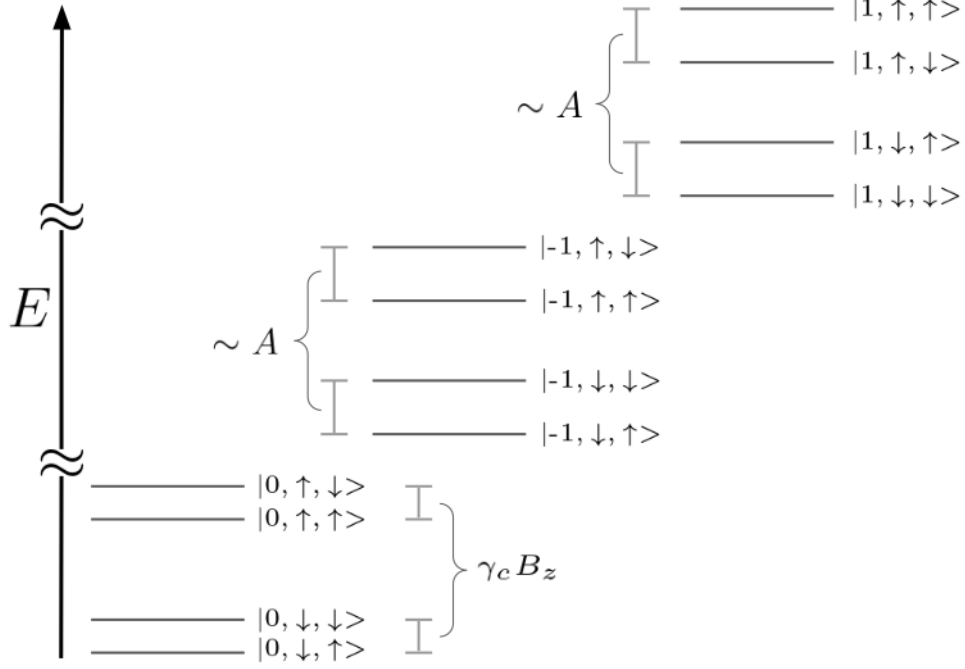


Figura 4.3: Esquema de niveles del sistema $NV-P1-^{13}C$. Se indican las separaciones energéticas entre *flips* de espines nucleares.

Como se vio en el capítulo 3 se producen 2 degeneraciones en los niveles de energía cerca de los 51 mT. La primera en $B_p^{(<)}$, donde se cruzan los niveles correspondientes a $|0, \uparrow, \downarrow\rangle$ y $|-1, \downarrow, \uparrow\rangle$. La segunda se produce en el campo $B_p^{(>)}$ cuando se cruzan los niveles correspondientes a $|0, \uparrow, \uparrow\rangle$ y $|-1, \downarrow, \downarrow\rangle$. Los valores de los campos de degeneración son:

$$B_p^{(<)} = \frac{D + \frac{J_d - A_{zz}}{2}}{\gamma_C - 2\gamma_e} \simeq 51,1 \text{ mT} \quad (4.15)$$

y

$$B_p^{(>)} = \frac{D + \frac{J_d + A_{zz}}{2}}{-\gamma_C - 2\gamma_e} \simeq 51,3 \text{ mT} \quad (4.16)$$

Los valores numéricos de (4.15) y (4.16) se obtienen para un acople hiperfino $A_{zz} = 10$ MHz y un acople dipolar $J_d = 500$ kHz. En la figura 4.4 se muestra un esquema de los niveles de energía y donde se producen las

degeneraciones.

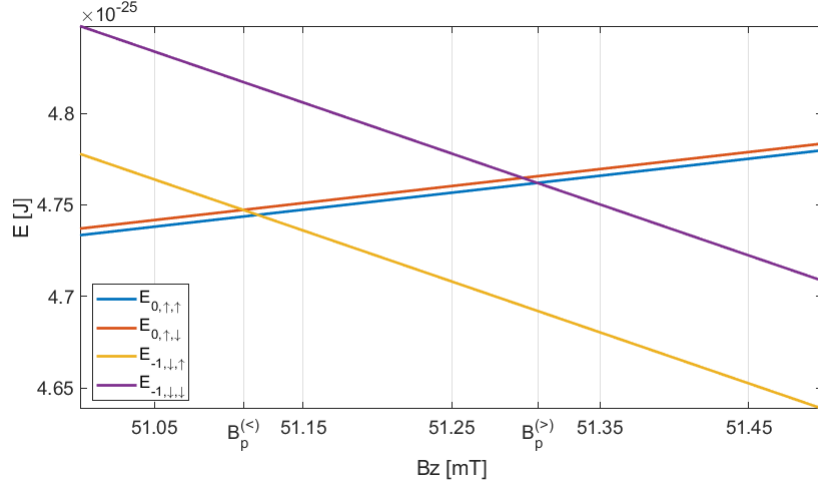


Figura 4.4: Degeneración de niveles representados por la intersección de las curvas de energía.

En el capítulo anterior las transiciones entre los estados degenerados eran habilitadas por el término de acople hiperfino. Para reproducir esa transferencia en este esquema es necesario añadir elementos de probabilidad de transición por unidad de tiempo R en las entradas correspondientes de la matriz W de (4.10).

4.3. Polarización mediante perturbación externa

La idea ahora es poder habilitar las transiciones R discutidas, pero fuera de los campos de degeneración. Se considera una transición R que es habilitada por una perturbación externa. Esta perturbación se sintoniza para cada campo de forma de relacionar las poblaciones $N_{0,\uparrow,\downarrow}$ con $N_{-1,\downarrow,\uparrow}$ para $B_z < B_p^{(0)}$, y $N_{0,\uparrow,\uparrow}$ con $N_{-1,\downarrow,\downarrow}$ para $B_z > B_p^{(0)}$.

Para analizar las transiciones que ocurren en este caso es útil considerar un esquema reducido del sistema con los primeros seis niveles (como se muestra en la figura (4.5)). Este esquema reducido es el que se tiene para temperaturas suficientemente bajas, ya que la población del sistema estará concentrada mayormente en los niveles de menor energía.

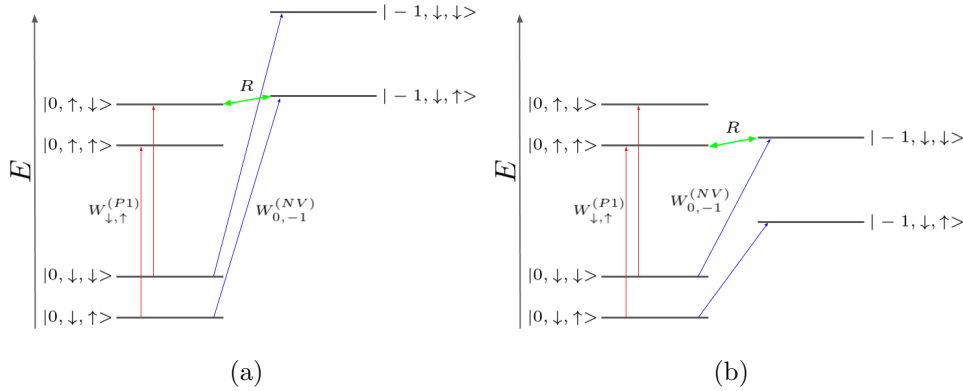


Figura 4.5: Esquema de transiciones en los niveles de energía más bajos del sistema. (a) A campo $B_z < B_p^{(0)}$ se induce una transición R que relaciona los niveles correspondientes a $|0, \uparrow, \downarrow\rangle$ y $|-1, \downarrow, \uparrow\rangle$. (b) A campo $B_z > B_p^{(0)}$ la transición R relaciona los niveles correspondientes a $|0, \uparrow, \uparrow\rangle$ y $|-1, \downarrow, \downarrow\rangle$.

La magnitud de R (1 MHz) es mucho mayor que las transiciones $W_{i,j}$, por lo que mantiene iguales las poblaciones de los niveles que vincula.

Al observar las magnitudes de las tasas $W_{i,j}$ en función del campo se encuentra que $W_{\downarrow, \uparrow}^{(P1)}$ es decreciente con el campo, a la vez que $W_{0, -1}^{(NV)}$ es creciente. Esto se debe a que los niveles que cada uno relaciona se alejan o se acercan respectivamente en función del campo. Esta creciente asimetría entre las transiciones del NV y el $P1$ genera un desbalance a medida que B_z se aleja de $B_p^{(0)}$, ya que hay una de las transiciones que es más rápida que la otra. El desbalance de población entre los niveles relacionados por R será eliminado por esta misma tasa llevando el exceso de población de un nivel hacia el otro. Este proceso no conserva la polarización del carbono, sino que invierte los carbonos del nivel saturado, por lo que el proceso se traduce en un mecanismo de polarización del carbono. Cabe esperar que mientras mayor sea el desbalance entre las transiciones del NV y el $P1$ mayor sea la polarización alcanzada por el carbono.

El mecanismo descrito arriba es similar al del solid effect DNP. La diferencia está en que en este caso el proceso involucra dos espines electrónicos y uno nuclear, y se estimulan transiciones a campo mucho mas bajo que alteran todos los espines del sistema.

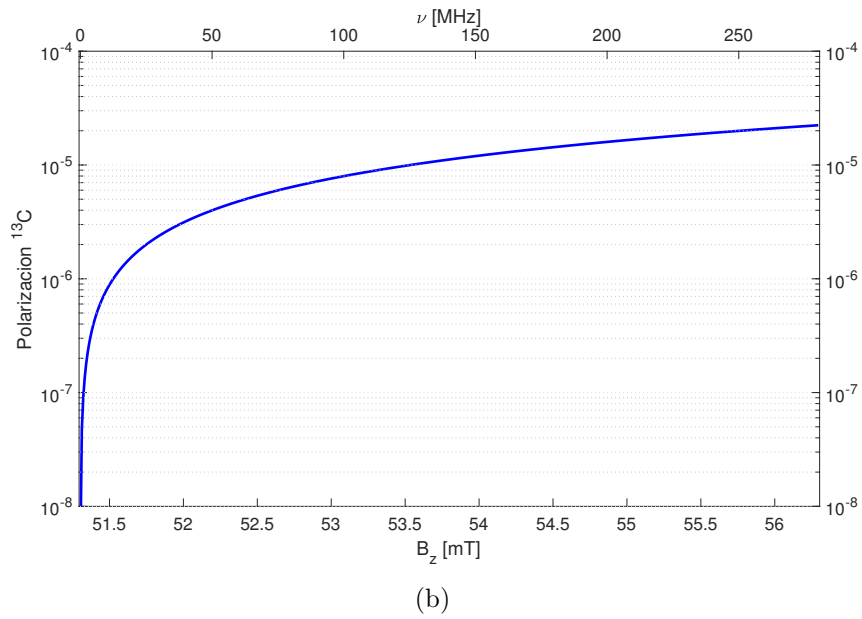
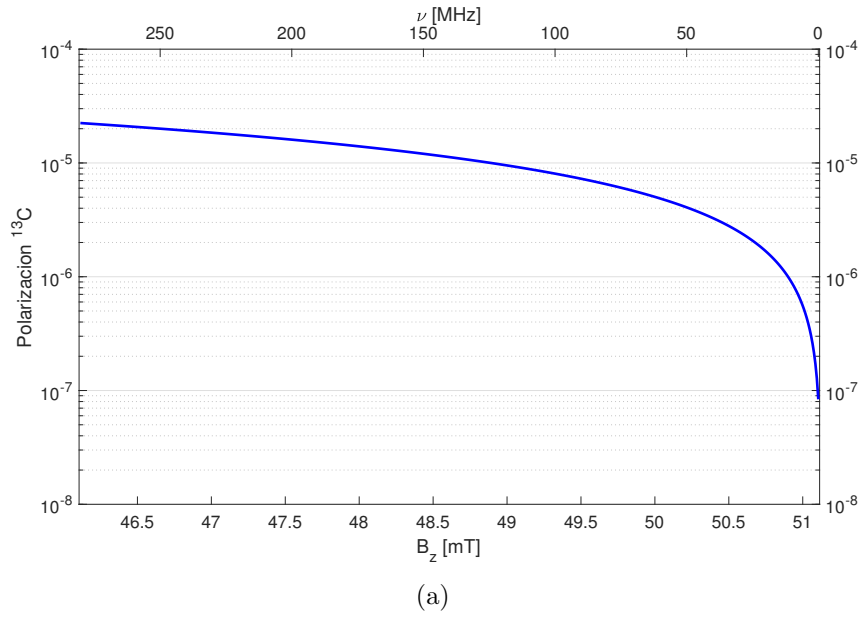


Figura 4.6: Polarización nuclear de equilibrio de la EMC en función del campo B_z a 300 K. Se estimulan las transiciones R con una radiofrecuencia ν . (a) Se estimulan transiciones $|0, \uparrow, \downarrow\rangle \leftrightarrow |-1, \downarrow, \uparrow\rangle$, campo $B_z \leq B_p^{(<)}$. (b) Se estimulan transiciones $|0, \uparrow, \uparrow\rangle \leftrightarrow |-1, \downarrow, \downarrow\rangle$, campo $B_z \geq B_p^{(>)}$.

En las figuras 4.6a y 4.6b se muestra la polarización del carbono obtenida a cada campo habilitando las transiciones R . Este resultado muestra

que se pueden alcanzar polarizaciones nucleares del orden de 10^{-5} cuando la diferencia en frecuencia entre los niveles vinculados por R es de ~ 100 MHz. Esta condición es alcanzable mediante excitación por RF y significaría polarizar en campos de decenas de mili Teslas a niveles que se alcanzan en campos de 10 Teslas (como se muestra en la figura 4.1). Aquí se está sacando provecho de la relajación electrónica con el baño térmico para polarizar los núcleos a niveles cercanos a los electrónicos. El factor que incorpora orden al sistema es la temperatura, que conlleva a una polarización electrónica que luego es transferida hacia los núcleos mediante la excitación de transiciones R .

Capítulo 5

Polarización por relajación de espines electrónicos

En este capítulo se analiza la posibilidad de extraer polarización a partir de la propia dinámica del sistema $NV-P1-^{13}C$, sin inicializar el estado de espín mediante láser ni estimular transiciones con RF. Se aborda la dinámica del sistema como un proceso estocástico empleando métodos de Monte Carlo para su simulación numérica [18]. Este proceso se analiza sobre el campo de degeneración $B_p^{(<)}$ donde la dinámica hamiltoniana del sistema habilita las transiciones entre los estados degenerados discutidas en el capítulo 3.

5.1. Transición entre estados degenerados

La transición que se habilita en el campo de degeneración tiene origen en los términos de acople hiperfino y dipolar del sistema. Para ver esto se retoma el Hamiltoniano (3.9) del capítulo 3 y se lo reescribe de la siguiente forma [19]

$$H = -\gamma_e B_z S_z + D S_z^2 - \gamma_e B_z S'_z - \gamma_C B_z I_z + J_d S_z S'_z + J_d (S_+ S'_+ + S_- S'_-) + A_{zz} S_z I_z + A_{zx} (S_z I_+ + S_z I_-)$$

A partir de este Hamiltoniano se pueden escribir los elementos de matriz de H en el subespacio generado por $|0, \uparrow, \uparrow\rangle$, $|0, \uparrow, \downarrow\rangle$, $|-1, \downarrow, \uparrow\rangle$ y $|-1, \downarrow, \downarrow\rangle$:

$$H_R = \begin{pmatrix} \frac{-\omega_0 + \omega_e}{2} & 0 & J_d & 0 \\ 0 & \frac{\omega_0 + \omega_e}{2} & 0 & J_d \\ J_d & 0 & \frac{-\omega_0 + A_{zz}}{2} + D + \frac{J_d}{2} - \frac{3}{2}\omega_e & -\frac{A_{zx}}{2} \\ 0 & J_d & -\frac{A_{zx}}{2} & \frac{\omega_0 + A_{zz}}{2} + D + \frac{J_d}{2} - \frac{3}{2}\omega_e \end{pmatrix} \quad (5.1)$$

donde $\omega_0 = \gamma_C B_z$, $\omega_e = |\gamma_e B_z|$. Como el acople hiperfino es un factor importante en la energía de los carbonos acoplados al $m_s = -1$ es necesario definir un nuevo eje de cuantización para estos a lo largo del vector:

$$\vec{Z}_m = m_s A_{zx} \hat{\mathbf{x}} + (m_s A_{zz} - \omega_0) \hat{\mathbf{z}} \quad (5.2)$$

que forma un ángulo con la dirección del campo magnético

$$\theta_m = \text{atan}\left(\frac{m_s A_{zx}}{m_s A_{zz} - \omega_0}\right) \quad (5.3)$$

Aplicando a (5.1) la rotación que lleva al subespacio acoplado al $m_s = -1$ al nuevo eje de cuantización se obtiene:

$$H'_R = \begin{pmatrix} \frac{-\omega_0 + \omega_e}{2} & 0 & J_d c_{-1} & -J_d s_{-1} \\ 0 & \frac{\omega_0 + \omega_e}{2} & J_d s_{-1} & J_d c_{-1} \\ J_d c_{-1} & J_d s_{-1} & -\frac{|\vec{Z}_{-1}|}{2} + D + \frac{A_{zz} - 3\omega_e}{2} & 0 \\ -J_d s_{-1} & J_d c_{-1} & 0 & \frac{|\vec{Z}_{-1}|}{2} + D + \frac{A_{zz} - 3\omega_e}{2} \end{pmatrix} \quad (5.4)$$

donde $c_{-1} = \cos(\theta_{-1}/2)$ y $s_{-1} = \sin(\theta_{-1}/2)$. Aquí se evidencia el hecho de que hay elementos de matriz $\pm J_d \sin(\theta_{-1}/2)$ que relacionan los estados $|0, \uparrow, \uparrow\rangle$ con $|-1, \downarrow, \downarrow\rangle$ y los estados $|0, \uparrow, \downarrow\rangle$ con $|-1, \downarrow, \uparrow'\rangle$. Los superíndices en \uparrow' indica que están tomados en la dirección de \vec{Z}_m . Una vez alcanzada la condición de degeneración correspondiente ((4.15) o (4.16)) estos elementos de matriz producen transiciones entre los niveles degenerados, a las que se referirá como R .

5.2. Asimetría en las transiciones

La expectativa de que se pueda extraer polarización del sistema se basa en la asimetría entre las tasas de transición del $P1$ y el NV . Para examinar el mecanismo que emerge a partir de esta asimetría es conveniente abordar el problema a partir de una configuración particular que simplifique la dinámica de transiciones. La configuración en cuestión es la siguiente: la distribución de población del sistema se encuentra concentrada, en términos efectivos, en los dos niveles de energía más bajos del sistema. Es decir que el sistema pasa la mayor cantidad del tiempo entre estos dos niveles, transicionando eventualmente hacia otros de mayor energía para más tarde regresar a los niveles inferiores. Esta configuración es factible si se reduce lo suficiente la temperatura, o como consideraremos más adelante, reduciendo la temperatura a la vez que modificando ciertas separaciones energéticas.

En la figura 5.1 se muestra una reducción del esquema de niveles presentado en el capítulo 4 (figura 4.3). Este esquema reducido es suficiente para

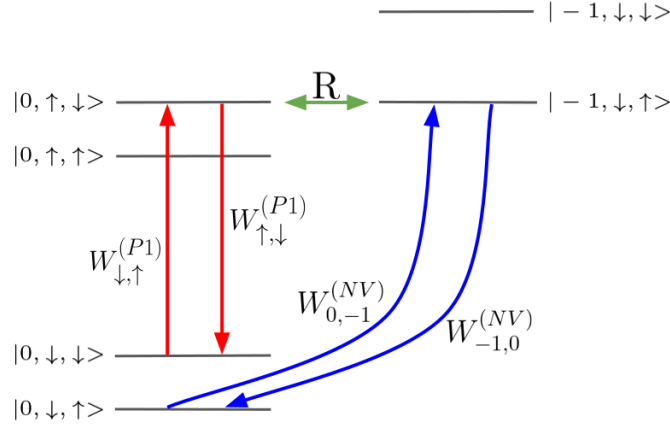


Figura 5.1: Esquema de niveles reducido del sistema $NV-P1-^{13}C$. Se resaltan las transiciones entre los niveles más poblados y los niveles degenerados, por relajación del $P1$ (rojo) y por relajación del NV (azul). También se resalta la transición R entre los niveles degenerados.

observar el mecanismo en cuestión y va a ser referenciado varias veces en lo que sigue. El campo magnético toma el valor $B_p^{(<)}$ en el que se da la degeneración entre los niveles correspondientes a $|0, \uparrow, \downarrow\rangle$ y $|-1, \downarrow, \uparrow\rangle$. Como se vio en el capítulo 3 en esta degeneración el Hamiltoniano del sistema habilita transiciones entre los dos niveles.

Con la figura 5.1 en mente se puede retomar la situación planteada inicialmente: La distribución de poblaciones se ubica, en su gran mayoría, en los niveles asociados a $|0, \downarrow, \uparrow\rangle$ y $|0, \downarrow, \downarrow\rangle$. El sistema tiene una probabilidad por unidad de tiempo $W_{i,j}$ de transicionar del nivel i hacia el j , dada por la ecuación (4.7):

$$W_{i,j} = \frac{1}{T_1(1 + e^{(E_j - E_i)/k_B T})}$$

$W_{i,j}$ no solo depende de la diferencia de energía entre los niveles i y j , sino también del tiempo de relajación del subsistema asociado a cada transición. Suponiendo $T_1^{(NV)} = T_1^{(P1)}$ la diferencia entre tasas está dada por la diferencia de energía entre los niveles que relacionan. Para el caso de las transiciones electrónicas coloreadas en la figura 5.1 ($W_{\downarrow,\uparrow}^{P1}$ y $W_{0,-1}^{NV}$) la relación entre tasas es $W_{\downarrow,\uparrow}^{P1} > W_{0,-1}^{NV}$ y $W_{\uparrow,\downarrow}^{P1} < W_{-1,0}^{NV}$. Esto significa que al analizar el promedio en el ensamble el nivel asociado a $|0, \uparrow, \downarrow\rangle$ se encuentra más poblado y durante más tiempo que el nivel asociado a $|-1, \downarrow, \uparrow\rangle$. Este desbalance entre dos niveles con la misma energía se rectifica mediante la transición R , que nivela las poblaciones entre estos niveles mientras sea la

transición predominante, es decir la más rápida.

Si ahora se modifican los valores de T_1 en favor del NV ($T_1^{(NV)} > T_1^{(P1)}$) el resultado es que aumenta la diferencia entre $W_{\downarrow,\uparrow}^{P1}$ y $W_{0,-1}^{NV}$, haciendo la excitación de $P1$ más frecuente. El resultado en las transiciones de “bajada” es opuesto, en otras palabras se alarga el tiempo de vida del nivel $|-1, \downarrow, \uparrow\rangle$.

Con lo dicho hasta ahora se puede conjeturar lo siguiente: el recorrido $|0, \downarrow, \downarrow\rangle \rightarrow |0, \uparrow, \downarrow\rangle \rightarrow |-1, \downarrow, \uparrow\rangle \rightarrow |0, \downarrow, \uparrow\rangle$ es más probable que el recorrido inverso, ya que las probabilidades de transición que van vinculando los niveles son mayores en este sentido. A su vez esta transición implica un flip en el espín del carbono, contribuyendo a su polarización. Pero esto no significa que la transición vía R sea más frecuente hacia un lado siempre y el sistema se polarice constantemente, para el ensamble en equilibrio se producen tantas transiciones $|0, \uparrow, \downarrow\rangle \rightarrow |-1, \downarrow, \uparrow\rangle$ como $|-1, \downarrow, \uparrow\rangle \rightarrow |0, \uparrow, \downarrow\rangle$. Si de alguna forma se impidiera que el sistema alcance el equilibrio termodinámico se podría utilizar este desbalance en las transiciones vía R para extraer polarización indefinidamente.

5.3. Difusión de espín con un sistema externo

Partiendo de lo discutido arriba ahora se considera que el carbono del sistema se encuentra acoplado a un sistema externo, con el que puede intercambiar momento angular de espín mediante un flip del espín nuclear. En la figura 5.2 se muestra un diagrama del sistema en cuestión.

Hay dos mecanismos más que pueden generar un flip en el espín nuclear: uno es la transición vía R entre los estados degenerados; el otro es la relajación del espín nuclear vía $W^{(C)}$. Esta última transición es la que genera polarización en el carbono en un experimento estándar, al termalizar con el ambiente. En este caso el intercambio de espín con el sistema acoplado es mucho más rápido que el tiempo de relajación nuclear, por lo que es esperable que no se observe polarización del núcleo.

La probabilidad de realizar un spin-flip con el sistema externo es igual en los dos sentidos, y si es lo suficientemente rápido, puede prevenir que los niveles degenerados alcancen poblaciones de equilibrio. Este mecanismo de intercambio vendría a tomar provecho de la asimetría entre transiciones W antes discutida, y utilizarla para polarizar el sistema externo. Por otro lado el baño térmico a temperatura T mantiene activas las transiciones $W_{i,j}$, por lo que el mecanismo se mantiene continuamente.

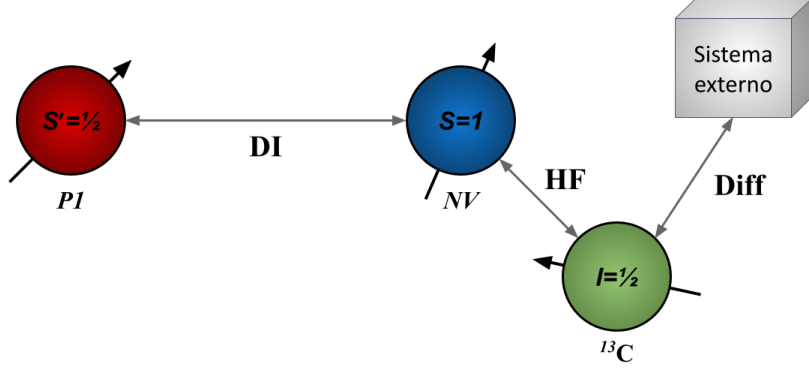


Figura 5.2: Diagrama del sistema considerado. DI denota un acople dipolar y HF denota un acople hiperfino en las energías del sistema. Diff denota el intercambio de polarización que hay entre el espín de ^{13}C y el sistema externo.

5.4. Simulación numérica

Para poner a prueba el mecanismo de transferencia se recurrió a métodos de Monte Carlo. Se hizo evolucionar al sistema a partir de un estado inicial sorteado según su probabilidad en la distribución de equilibrio. Se definió la probabilidad inicial $P_{0,i}$ del i -ésimo nivel como:

$$P_{0,i} \equiv \frac{N_i}{N} = \frac{e^{-E_i/k_B T}}{Z} \quad (5.5)$$

A partir de este estado inicial el sistema da pasos temporales Δt , en los que se sortea primero si el sistema transiciona a otro nivel, con probabilidades $W_{i,j}\Delta t$ o $R\Delta t$ según corresponda, así como también puede permanecer en el mismo nivel. En segundo lugar se sortea si el sistema difunde polarización con el exterior con una probabilidad $\Delta t/T_{diff}$. Este proceso se repite para cada paso temporal. Al cabo de varias realizaciones del experimento se obtiene el comportamiento promedio del sistema. En la figura 5.3 se muestra un esquema de la simulación.

Para lograr que la población del sistema se concentre en los dos primeros niveles se redujo la temperatura a 1 K y se modificó la magnitud del *zero-field splitting* a $D = 100$ GHz. Este valor de D no es propio del NV, pero como se menciona en el capítulo 2, es posible fabricar sistemas de espines con estructuras de niveles similares a las del NV y con zero-field splittings aún mayores a 100 GHz. En la simulación el tiempo de intercambio de polarización con el exterior es mucho menor (25000 veces menor) al tiempo de

relajación del carbono, por lo que casi todas las transiciones que involucran un cambio en el estado del carbono son a causa de la difusión de espín con el sistema externo.

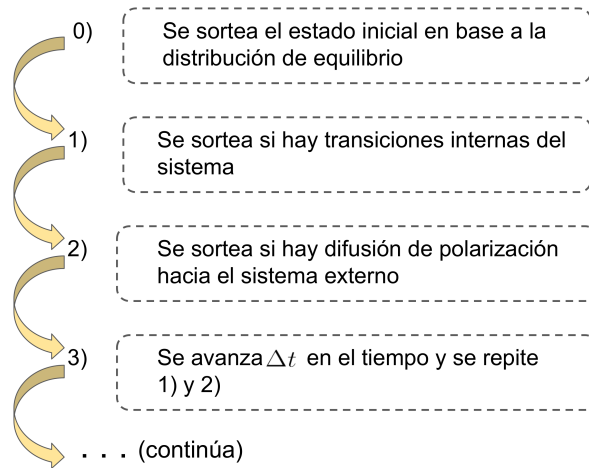
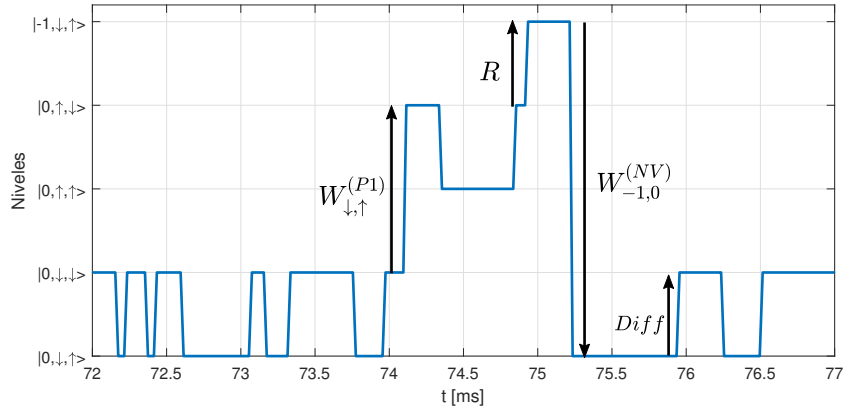
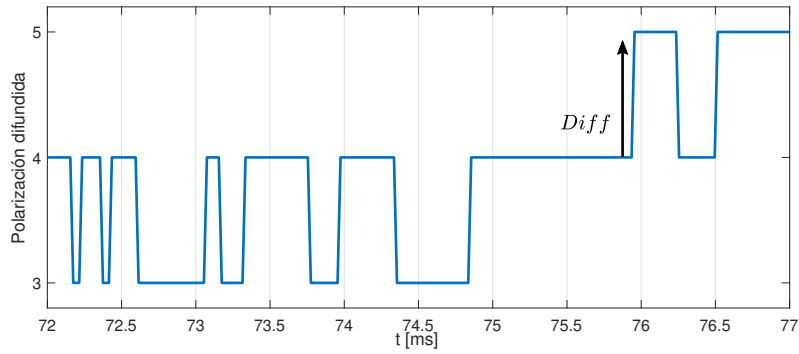


Figura 5.3: Esquema la evolución del sistema en la simulación.

En la figura 5.4 se muestra un segmento de la evolución temporal en una iteración de la simulación. Aquí se puede observar el recorrido mencionado anteriormente, que lleva al carbono a ganar polarización que puede ser luego transferida al sistema externo. Hay que notar que si la transición R no estuviera el carbono que transfirió polarización al exterior solo puede recuperarla extrayéndola del sistema externo, ya que las transiciones dadas por $W^{(C)}$ son tan escasas que pueden ser despreciadas.



(a)



(b)

Figura 5.4: (a) Segmento en la evolución de una corrida típica de la simulación. Se resaltan las transiciones que, en la secuencia que aparecen, permiten al carbono ganar polarización que puede ser entregada luego al sistema externo. (b) Segmento de la evolución de la polarización difundida hacia afuera del sistema en paralelo a la evolución de niveles. En esta simulación se sortean al mismo tiempo las probabilidades de transición y difusión para poder analizar mejor la trayectoria del sistema.

Corriendo varias iteraciones de la simulación y promediando los resultados se obtiene la figura 5.5. En esta simulación se muestra la evolución de la polarización difundida hacia el sistema externo, promediada sobre todas las iteraciones de la simulación. El resultado muestra que la polarización difundida crece casi linealmente con el tiempo. Este resultado confirma que el sistema puede transferir polarización positiva. En este mecanismo el sistema acoplado logra extraer polarización continuamente gracias a que el baño

térmico mantiene activas las transiciones $W_{i,j}$, incorporando orden al sistema. Debido a que se extrae polarización más rápido de lo que los espines nucleares relajan el carbono nunca llega a polarizarse.

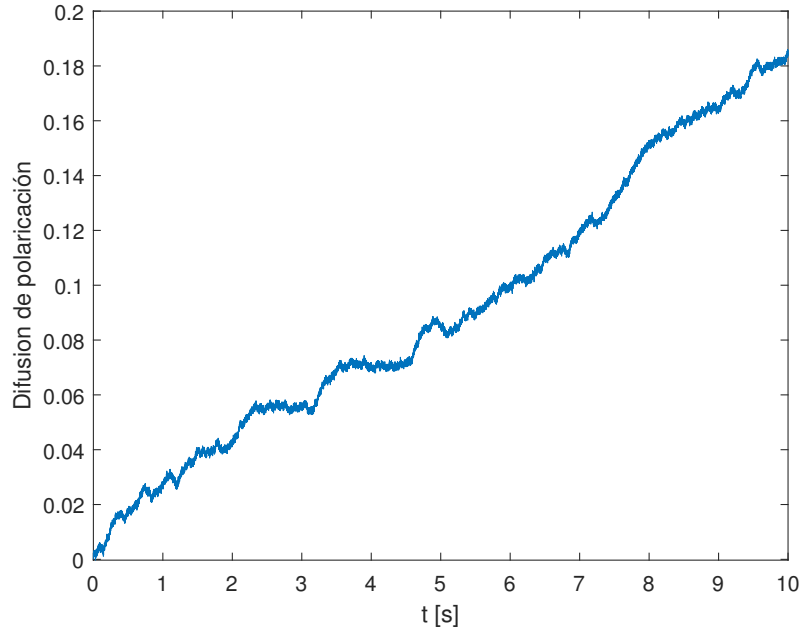


Figura 5.5: Polarización difundida hacia el sistema externo promediando en 10^6 iteraciones. Los valores utilizados en la simulación son: $T_1^{(NV)} = T_1^{(P1)} = 3$ ms, $T_1^{(C)} = 10$ s, $T_{diff} = 400$ μ s, $\Delta t = 200$ μ s, $R = 1$ kHz

La simulación de la figura 5.6 muestra que si se elimina la transición R el sistema puede difundir una cierta cantidad de polarización neta (a partir de la polarización térmica del ^{13}C), pero no sostenidamente en el tiempo, como era de esperar.

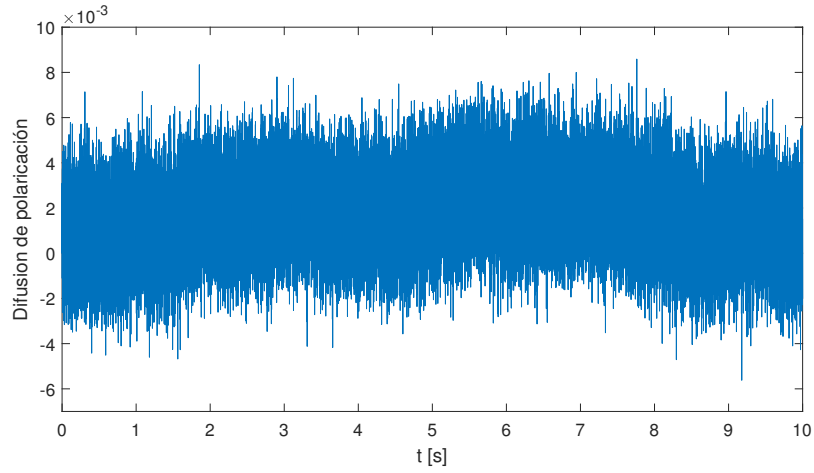


Figura 5.6: Polarización difundida hacia el sistema externo promediando en 10^5 iteraciones. Los valores utilizados en la simulación son: $T_1^{(NV)} = T_1^{(P1)} = 3$ ms, $T_1^{(C)} = 10$ s, $T_{diff} = 400$ μ s, $\Delta t = 200$ μ s, $R = 0$

A partir de este punto es necesario hacer una exploración de los parámetros para encontrar cuales optimizan la difusión de polarización y lograr una comprensión más amplia del mecanismo, pero esto es algo que excede el presente trabajo. Sin embargo hay algunas observaciones que se pueden hacer: a partir de la comprensión que se tiene del mecanismo es esperable que un aumento en la tasa de transición R acelere el proceso, por ende aumentando la tasa de difusión de polarización. El aumento en la temperatura podría facilitar el proceso al hacer más frecuentes las transiciones hacia los niveles degenerados, aunque no está claro hasta que punto, ya que también se comienzan a poblar niveles que no contribuyen al proceso, disminuyendo la población de los niveles en el proceso ocurre.

Capítulo 6

Conclusiones

En este trabajo se revisó el mecanismo de hiperpolarización de carbono en diamante mediante bombeo óptico en centros *NV* presente en la bibliografía. Se simuló el mecanismo base que produce la hiperpolarización.

Se estudió la posibilidad de generar hiperpolarización del ^{13}C en diamante a partir de la excitación de transiciones con radiofrecuencias a campos bajos (decenas de mT). Aquí la temperatura es el factor que genera orden en el sistema ya que transfiere la polarización térmica electrónica hacia los núcleos, alcanzando polarizaciones nucleares del orden de las electrónicas. Estos resultados motivan la posterior puesta a prueba del mecanismo con un experimento. La comprobación experimental sería un paso importante en el camino hacia el desarrollo de dispositivos de hiperpolarización a campo bajo.

Se analizó la posibilidad de extraer polarización hacia un sistema externo a partir de las diferencias en las relajaciones electrónicas. Se llegó a la conclusión de que el mecanismo es factible, dentro de ciertas condiciones, permitiendo el intercambio de espín entre el núcleo y un sistema externo.

Bibliografía

- [1] C. P. Slichter, R. G. Griffin, Principles of Magnetic Resonance, Vol. 44, AIP Publishing, 1991. doi:10.1063/1.2809997.
- [2] P. T. Callaghan, Principles of nuclear magnetic resonance microscopy, Oxford University Press on Demand, 1993.
- [3] A. Abragam, The principles of nuclear magnetism, no. 32, Oxford university press, 1961.
- [4] R. R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun, et al., Principles of nuclear magnetic resonance in one and two dimensions, Vol. 14, Clarendon press Oxford, 1987.
- [5] B. Corzilius, High-field dynamic nuclear polarization, Annual Review of Physical Chemistry 71 (1) (2020) 143–170. doi:10.1146/annurev-physchem-071119-040222.
- [6] A. S. Lilly Thankamony, J. J. Wittmann, M. Kaushik, B. Corzilius, Dynamic nuclear polarization for sensitivity enhancement in modern solid-state nmr, Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy 102-103 (2017) 120–195. doi:https://doi.org/10.1016/j.pnmrs.2017.06.002.
URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079656517300201>
- [7] T. Can, Q. Ni, R. Griffin, Mechanisms of dynamic nuclear polarization in insulating solids, Journal of Magnetic Resonance 253 (2015) 23–35.
- [8] J. P. King, K. Jeong, C. C. Vassiliou, C. S. Shin, R. H. Page, C. E. Avalos, H.-J. Wang, A. Pines, Room-temperature in situ nuclear spin hyperpolarization from optically pumped nitrogen vacancy centres in diamond, Nature communications 6 (1) (2015) 1–5.
- [9] R. Fischer, C. O. Bretschneider, P. London, D. Budker, D. Gershoni, L. Frydman, Bulk nuclear polarization enhanced at room temperature by optical pumping, Physical review letters 111 (5) (2013) 057601.

- [10] G. A. Álvarez, C. O. Bretschneider, R. Fischer, P. London, H. Kanda, S. Onoda, J. Isoya, D. Gershoni, L. Frydman, Local and bulk ^{13}C hyperpolarization in nitrogen-vacancy-centred diamonds at variable fields and orientations, *Nature communications* 6 (1) (2015) 1–8.
- [11] D. Pagliero, K. K. Rao, P. R. Zangara, S. Dhomkar, H. H. Wong, A. Abril, N. Aslam, A. Parker, J. King, C. E. Avalos, et al., Multispin-assisted optical pumping of bulk ^{13}C nuclear spin polarization in diamond, *Physical Review B* 97 (2) (2018) 024422.
- [12] R. Wunderlich, J. Kohlrantz, B. Abel, J. Haase, J. Meijer, Optically induced cross relaxation via nitrogen-related defects for bulk diamond ^{13}C hyperpolarization, *Physical Review B* 96 (22) (2017) 220407. doi:10.1103/physrevb.96.220407.
- [13] A. Ajoy, K. Liu, R. Nazaryan, X. Lv, P. R. Zangara, B. Safvati, G. Wang, D. Arnold, G. Li, A. Lin, et al., Orientation-independent room temperature optical ^{13}C hyperpolarization in powdered diamond, *Science advances* 4 (5) (2018) eaar5492.
- [14] M. W. Doherty, N. B. Manson, P. Delaney, F. Jelezko, J. Wrachtrup, L. C. Hollenberg, The nitrogen-vacancy colour centre in diamond, *Physics Reports* 528 (1) (2013) 1–45.
- [15] N. Aslam, G. Waldherr, P. Neumann, F. Jelezko, J. Wrachtrup, Photo-induced ionization dynamics of the nitrogen vacancy defect in diamond investigated by single-shot charge state detection, *New Journal of Physics* 15 (1) (2013) 013064. doi:10.1088/1367-2630/15/1/013064.
- [16] M. S. Fataftah, D. E. Freedman, Progress towards creating optically addressable molecular qubits, *Chemical Communications* 54 (98) (2018) 13773–13781.
- [17] S. L. Bayliss, D. W. Laorenza, P. J. Mintun, B. D. Kovos, D. E. Freedman, D. D. Awschalom, Optically addressable molecular spins for quantum information processing, *Science* 370 (6522) (2020) 1309–1312. doi:10.1126/science.abb9352.
- [18] W. Krauth, *Statistical mechanics*, no. 13 in Oxford master series in physics, Oxford Univ. Press, Oxford [u.a.], 2006, cD-ROM enth.: Figures, tables and programs in pseudocode.
- [19] P. R. Zangara, D. Pagliero, A. Ajoy, R. H. Acosta, J. A. Reimer, C. A. Meriles, Nuclear spin temperature reversal via continuous radio-frequency driving, *Physical Review B* 103 (8) (2021) 085205.