

*Dinámica coherente de excitaciones de carga y espín
en sistemas unidimensionales*

por

Elena Rufeil Fiori

Presentado ante la Facultad de Matemática, Astronomía y Física
como parte de los requerimientos para la obtención del grado de

Doctor en Física

de la

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA

Noviembre, 2009

© FaMAF - UNC 2009

Director: Dr. Horacio Miguel Pastawski

Índice general

Resumen	III
Abstract	v
Agradecimientos	VII
1. Mecánica Cuántica	1
2. Dinámica Cuántica de Espines Interactuantes	9
2.1. Interferencia y Coherencia	10
2.2. Dinámica cuántica <i>ideal</i> : sistemas de 2 niveles	11
2.3. El sistema se vuelve más complejo: difusión y ambiente	15
2.4. ¿Cómo podemos acercarnos al sistema ideal?	16
2.5. NMR y el control de la dinámica	19
2.6. Organización de esta tesis	21
3. Decaimiento Más Allá de la Regla de Oro de Fermi	23
3.1. Decaimiento exponencial vs. ambientes coherentes	24
3.1.1. Propagación de la polarización local en un experimento de NMR .	26
3.1.2. De espines a fermiones...	30
3.1.3. Regla de oro de Fermi	35
3.2. Más allá de la regla de oro de Fermi	37
3.2.1. Régimen de tiempos cortos y Efecto Zenón Cuántico	45

3.2.2. Régimen de tiempos largos, colapso de la supervivencia y efecto anti-Zenón	48
3.2.3. Decaimiento en una cadena seminfinita: solución exacta	50
3.2.4. Ambiente de dimensión mayor	58
3.3. Conclusiones de este capítulo	60
4. Dinámica Efectiva de una Partícula en un experimento de NMR	65
4.1. Hacia la implementación de un canal de comunicación cuántica	66
4.2. Coherencias cuánticas múltiples (MQC)	69
4.3. De espines a fermiones...	74
4.4. Unidimensionalidad favorecida por el efecto Zenón cuántico	77
4.5. Arreglo experimental	80
4.6. Dinámica numérica de las MQC	86
4.7. Dinámica experimental de las MQC y Decoherencia	89
4.8. Conclusiones de este capítulo	94
5. Conclusiones y comentarios finales	97
A. Funciones de Green	101
A.1. Función de Green	101
A.1.1. Serie perturbativa de Wigner-Brillouin y la función de Green	104
A.1.2. Modelo para el electrón fuertemente ligado (Tight Binding)	106
A.1.3. Energía propia (<i>self energy</i>)	106
A.2. Funciones de Green dependientes del tiempo	109
A.2.1. Probabilidad de supervivencia	111
A.2.2. Probabilidad de supervivencia en el Hamiltoniano Tight Binding	113
B. Resonancia Magnética Nuclear	115
B.1. Principios básicos	115
B.2. Hamiltoniano promedio	117

‘¡Que manera de precipitarme a través de esto! ¡Cuánto contenido tiene cada frase de esta breve historia! “Las estrellas están hechas de los mismos átomos que los de la tierra”. Los poetas dicen que la ciencia elimina la belleza de las estrellas -meros globos de átomos de gas. Nada es “mero”. Yo también puedo ver las estrellas en una noche despejada y sentirlas. ¿Pero veo yo más o menos? La vastedad de los cielos ensancha mi imaginación -clavado en este carrusel, mi pequeño ojo puede coger luz de un millón de años de edad. Una vasta estructura -de la cual soy una parte- quizá mi material fue arrojado de alguna estrella olvidada, como el que esta arrojando una allí. O verlas con el ojo más grande de Palomar, apartándose desde un punto común de partida donde quizá estuvieron todas juntas. ¿Cuál es su estructura, o el significado, o el porqué? No le hace daño al misterio conocer un poco de él. ¡Porque mucho más maravillosa es la verdad que la que cualquier artista en el pasado imaginó! ¿Por qué los poetas del presente no hablan de ella? ¿Qué hombres son los poetas que pueden hablar de Júpiter como si fuera un hombre, pero si es una inmensa esfera rotante de metano y amoníaco deben permanecer mudos?’

Richard P. Feynman

Resumen

Dinámica coherente de excitaciones de carga y espín en sistemas unidimensionales

El control y diseño de la dinámica cuántica constituye el núcleo del procesamiento de información cuántica y potencialmente permitirá un mejor aprovechamiento de la nanotecnología. En este contexto, algunos ejemplos relevantes son: oscilaciones de Rabi, diseño de canales para la comunicación cuántica y control del decaimiento descrito por la Regla de Oro de Fermi. Sin embargo, en sistemas de espines acoplados la alta conectividad de las interacciones y la complejidad de los estados accesibles a temperatura ambiente dificultan la obtención del grado de simplicidad y control necesarios. En esta tesis mostramos alternativas para obtener una dinámica coherente controlada que puede obtenerse en sistemas de espines interactuantes en experimentos de Resonancia Magnética Nuclear (NMR). La clave para obtener el grado de simplicidad deseado es el adecuado diseño de las interacciones efectivas y la elección de la topología de los acoplamientos.

Una primera simplificación aparece cuando la interacción de espines nucleares en una cadena se puede reducir a una interacción XY (planar). En esta situación, la evolución de una excitación local se reduce a la dinámica en un sistema de fermiones no interactuantes. Analizamos un modelo que describe el decaimiento de la polarización cuando el espín excitado interactúa débilmente con una cadena de espines que actúa como un ambiente. Este modelo nos permite estudiar los efectos coherentes que el ambiente produce sobre el sistema de interés. Al considerar que el ambiente es no-Markoviano, es decir que los efectos de memoria del ambiente son considerados en la descripción del mismo, obtenemos una descripción completa del decaimiento de la polarización local. Hallamos

un novedoso efecto de interferencia en el dominio temporal que denominamos colapso de la supervivencia, en el cual la polarización local súbitamente decae a cero e inmediatamente después retoma un valor próximo al que tenía antes del colapso. En esta parte estudiamos el comportamiento exponencial del decaimiento y el régimen no-exponencial descrito por una ley de potencias. Interpretamos este último como la probabilidad de retorno de una dinámica de difusión cuántica en la cadena que actúa de ambiente.

En una segunda parte de esta tesis estudiamos cómo obtener una dinámica simple aprovechando las interacciones que mezclan subespacios de distinta proyección de espín total. Esta estrategia, denominada de Coherencias Cuánticas Múltiples, aplicada en un cristal quasi-unidimensional tiene sumo interés para el diseño de canales para la comunicación cuántica. En particular, implementamos experimentos en NMR en el estado sólido utilizando hidroxiapatita, un material policristalino susceptible de comportarse como un sistema unidimensional de espines. Observamos que la dinámica coherente de estados de muchos espines interactuantes se manifiesta como una dinámica efectiva de un cuerpo, confirmando su potencialidad como canal cuántico. Estudiamos la degradación de las coherencias, i.e., la decoherencia, a través de un procedimiento de reversión temporal (Eco de Loschmidt) observando que la coherencia se pierde en forma gradual, dominada por una exponencial consistente con la baja conectividad de la red de espines.

Palabras clave: Información cuántica, comunicación cuántica, decoherencia, efecto Zenón cuántico, resonancia magnética nuclear, ecos de espín, dinámica cuántica en resonancia magnética, decaimiento exponencial, ambiente no-Markoviano, regla de oro de Fermi.

PACS: 03.67.-a, 03.67.Hk, 03.67.Pp, 03.65.Xp, 76.60.-k, 76.60.Lz, 76.90.+d.

Abstract

Coherent dynamics of charge and spin excitations in one-dimensional systems

The control and design of the dynamics of quantum systems constitute the core of quantum information processing, and potentially it will enable new and improved applications of nanotechnology. In this context, some relevant examples are: Rabi's oscillations, design of quantum channels for quantum communication and control for the decay described by the Fermi golden rule. However, it is not clear how to obtain control on interacting spin systems. The high connectivity of the interactions and the complexity of the accessible states at room temperature go against this goal. In this thesis, we show how a controlled coherent dynamics can be obtained in interacting spin systems in Nuclear Magnetic Resonance (NMR) experiments. The key to obtain the desired degree of simplicity is the proper design of the effective interactions and the right choice of the coupling topology.

The fact that the nuclear spin interaction in a chain can be reduced into an XY (planar) interaction provides a first simplification. In this situation, the evolution of a local excitation is reduced to the dynamics in a non-interacting fermion system. We analyze a model that describes the decay of the polarization when the excited spin weakly interacts with a spin chain, that acts as its environment. This model allows us to study the coherent effects that the environment produces over the system. We consider the environment as non-Markovian, i.e., all the memory effects are taken into account. Then, we obtain a quantum and complete description of the decay of the local polarization. In particular, we found a novel interference effect in time domain, which

we called survival collapse, which brings the local polarization down by several orders of magnitude. In this part, we study the exponential behavior of the decay and the non-exponential regime described by a power law. We interpret this last regime as a return probability of a quantum diffusive dynamics in the chain that acts as an environment.

In a second part of this thesis, we study how to obtain a simple dynamics taking advantage of the interactions that mix subspaces of different total spin projection. This strategy, called multiple quantum coherences, applied to a quasi-one-dimensional crystal has interest for the design of channels for quantum communication. In particular, we implemented NMR experiments in the solid state in hydroxyapatite; a polycrystalline sample susceptible to behave as a one-dimensional spin system. We observe that the coherent dynamics of the states of many interacting spins are manifested as an effective one-body dynamics, which confirms the potentiality as a quantum channel. We study the degradation of the coherence, i.e., the decoherence, through a temporal reversion procedure (Loschmidt echo), and we observe that the coherence is lost gradually, dominated by an exponential law, consistent with the low connectivity of the spin lattice.

Keywords: Quantum information, quantum communication, decoherence, quantum Zeno effect, nuclear magnetic resonance, spin echoes, quantum dynamics in magnetic resonance, exponential decay, non-Markovian environment, Fermi golden rule.

PACS: 03.67.-a, 03.67.Hk, 03.67.Pp, 03.65.Xp, 76.60.-k, 76.60.Lz, 76.90.+d.

Agradecimientos

Después de unos buenos años se cierra un ciclo. Este doctorado fue una consecuencia de muchas experiencias y lo que más puedo rescatar de todo este tiempo es el haber aprendido tantas cosas, algunas de lo académico, pero muchas otras de la gente con la que me fui encontrando en el camino... a ellos dedico estas líneas.

Agradezco a mi director Horacio Pastawski y a mi co-directora Patricia Levstein. Ambos me brindaron sus conocimientos y sus formas de ver la física.

Agradezco al jurado de esta tesis: Gustavo Lozano, Liliana Arrachea, Ricardo Zamar, por haber leído el trabajo y aportado comentarios muy interesantes.

Agradezco a mi comisión asesora: Pablo Serra, Mariano Zuriaga, quienes además de hacer un seguimiento de la tesis a lo largo de estos años, leyeron partes de este trabajo. Aquí agradezco también a Marianela Carubelli, quien realizó un minucioso trabajo de lectura de manuscritos.

Agradezco a mi grupo de trabajo: Rodolfo Acosta, Karina Cattah, Axel Dente, Belén Franzoni, Yamila Garro Link, Hernán Calvo, Caludia Sanchez, Gustavo Monti, Mariano Zuriaga, Fernando Zuriaga, y muy especialmente a mis compañeros Luis Foa Torres, Ernesto Danieli y Gonzalo Álvarez.

Agradezco a mis compañeros, amigos y consejeros de la facultad: Marianela Carubelli, Laura Sales, Ana Majtey, Josefina Perlo, Santiago Pighin, Alejandro Ferrón, Juan Perotti, Victor Galván, Pablo Serra, Pancho Tamarit y Omar Osenda, quienes siempre tuvieron tiempo para aconsejar, charlar y compartir.

Le agradezco a Juan Pablo, quien estuvo a mi lado gran parte de este ciclo, dando apoyo sin medida.

Agradezco a mis amigos de afuera de la facultad: Laurita, Lau, Viole, Viky, Gaby,

María, María, Erica, quienes siempre aparecen en los momentos más apropiados.

Agradezco a Jorge, quien estuvo a mi lado durante la culminación de este ciclo, acompañando, ayudando, enseñando, escuchando, recordándome que levante la mirada y observe la naturaleza que nos rodea...

Agradezco a Libia, por enseñarme el camino...

Muy especialmente agradezco a mi familia, quienes me permitieron elegir, cambiar, tomarme tiempo... siempre siempre brindando un apoyo incondicional.

Agradezco al personal de las distintas áreas (académicas, administrativas, etc) de FaMAF, quienes ayudan a llevar adelante una parte de este trabajo.

Agradezco a CONICET por el apoyo económico.

a todos, muchas muchas Gracias...

Capítulo 1

Mecánica Cuántica

*“Una vez descrita la idea del campo electromagnético y que este campo puede transportar ondas, pronto nos damos cuenta que estas ondas se comportan realmente de una manera **muy extraña**, que tienen apariencia muy poco de ondulatoria. ¡A frecuencias más elevadas se comportan mucho más como partículas! Es la mecánica cuántica, descubierta poco después de 1920, que explica este comportamiento extraño.”*

Richard P. Feynman

Este comportamiento “*extraño*” que señala Feynman, se debe a que, a diferencia de la descripción de la mecánica clásica que describe nuestras experiencias cotidianas, la mecánica cuántica requiere formas de pensar las entidades microscópicas completamente nuevas. Este hecho se encuentra muy bien descrito por Alberto A. Rojo en un artículo realizado para el diario Crítica de la Argentina [Roj08]:

“A principios del siglo veinte la física se quedó sin palabras. Nuevos experimentos requerían una nueva teoría del mundo microscópico; nuevos conceptos que estaban (están) fuera del lenguaje corriente. La teoría creció gradualmente y tomó forma a fines de la década del veinte. Un conjunto preciso de fórmulas permitían explicar los experimentos y predecir nuevos escenarios. Pero la eficacia de esas fórmulas estaba en inusitado contraste con su significado. No era claro cómo interpretarlas, y eso no había pasado antes con

la física.

Los que crearon la teoría eran expertos en la física de Newton, que explicó el movimiento planetario, en las teorías de la luz, de las ondas de sonido, de las ondas en la superficie del agua. En cada uno de los casos, la interpretación de las fórmulas era clara: una onda es una perturbación que se propaga, con una representación matemática precisa; un planeta es una “partícula”, un cuerpo que se mueve, y su movimiento tiene también su representación matemática sin ambigüedades interpretativas. Con la nueva física pasa algo muy interesante: la descripción matemática del mundo microscópico es un híbrido de la descripción ondulatoria y la corpuscular. Funciona a la perfección, pero no está claro qué representa. Según esta “nueva física”, la así llamada física cuántica, los habitantes del mundo microscópico, los electrones, los protones, las entidades que componen su cuerpo y el mío, adolecen de una enigmática esquizofrenia: son, a la vez, onda y partícula. O, quizás más precisamente, **su descripción es esquiva a la red de conceptos de nuestro lenguaje, inventado, a lo largo de milenios, para describir nuestras experiencias cotidianas.** Hablar de ondas y partículas para el mundo cuántico es usar analogías de la experiencia cotidiana para describir el mundo microscópico. El electrón no es ni onda ni partícula, es algo distinto; si insistimos es una partícula en la que aparecen nociones nuevas: tenemos que admitir la posibilidad de que ese electrón pueda estar simultáneamente en muchos lugares. En infinitos lugares...”

Alberto A. Rojo

Una imagen ilustrativa de esa “esquizofrenia” de la que adolece el electrón¹ es mostrada en la Fig. (1.1). Allí, la sombra del objeto del dibujo, dependiendo de cómo le dé la luz, muestra una figura u otra. Las figuras son distintas pero el objeto es el mismo. Las figuras son proyecciones de ese objeto. Podría pensarse que la situación de los electrones

¹Los electrones son *entidades* subatómicas de carga negativa y masa muy reducida. Las corrientes eléctricas comunes están formadas por flujos de electrones.

es análoga. Depende de lo que se mire resulta una percepción diferente, una onda o una partícula. Así, cosas que se consideraban como ondas, también se comportan como partículas, y cosas que se consideraban partículas se comportan como ondas. Más precisamente, todo se comporta de la misma manera. La mecánica cuántica **unifica la idea de ondas, con la de partículas.**

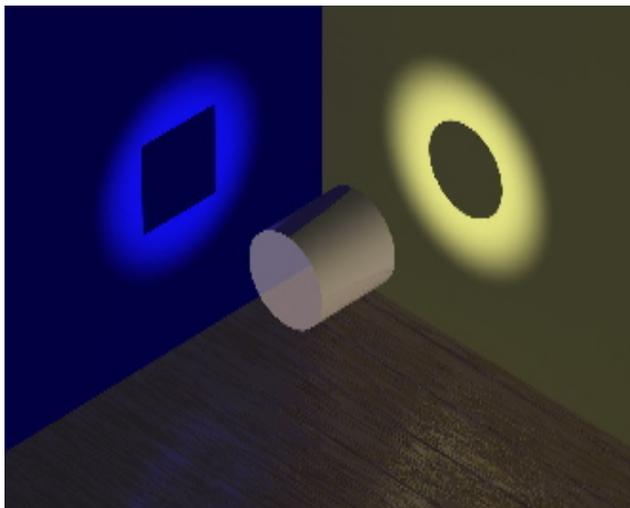


Figura 1.1: Imagen ilustrativa de la “dualidad onda-partícula”, en la cual se puede ver cómo un mismo fenómeno puede tener dos percepciones distintas. (http://es.wikipedia.org/wiki/Mecánica_cuántica)

Entonces, vimos que las entidades microscópicas (electrones, fotones²) tienen un comportamiento nuevo, pero si queremos seguir describiéndolos como partículas, entonces diremos que son partículas que pueden estar al mismo tiempo en muchos lugares. Este comportamiento cuántico admite fenómenos de interferencia. En esta descripción la partícula, como las ondas, genera interferencia con ella misma. Un ejemplo clave que muestra esta interferencia es el experimento de doble rendija.

En este experimento, se dispone de un cañón de electrones al frente de una pantalla capaz de detectar la posición donde impactará cada electrón. Entre el cañón y la pantalla se coloca otra pantalla con dos rendijas paralelas, como se muestra en la Fig. (1.2-a).

²Los fotones son entidades elementales responsables de las manifestaciones cuánticas del fenómeno electromagnético.

El cañón es capaz de tirar electrones de a uno. Si los electrones fuesen simplemente “bolitas” de materia (partículas), sobre la pantalla se recogería una distribución de electrones como se muestra en la pantalla en la Fig. (1.2-a): dos franjas paralelas cada una en línea recta con el cañón y una rendija. Luego, la distribución total de electrones se obtiene sumando las probabilidades individuales que se obtendrían con una sola rendija (obstruyendo la otra)³. Pero no es esto lo que se encuentra experimentalmente. En su lugar se observa una distribución para electrones característica de los fenómenos ondulatorios. Este tipo de distribución está mostrado en la pantalla de la parte b) de la Fig. (1.2), y es llamado “patrón de interferencia”. Se encuentra, por ejemplo, si uno construye el mismo dispositivo que el descrito arriba pero en una cuba de agua, donde el cañón es un objeto que se mueve perpendicularmente a la superficie del agua generando ondas circulares, como se esquematiza en la Fig. (1.2-b). Este experimento, pensado en los comienzos de la formulación de la teoría de la mecánica cuántica, fue efectuado experimentalmente en 1987, por A. Tonomura *et al.* [TEM⁺89], como se puede ver en la Fig. (1.3-b). Hasta aquí, la observación experimental del comportamiento ondulatorio del electrón... pero todavía hay más!

Si, por curiosidad, queremos ver por cual agujero pasó el electrón, se agrega en una de las rendijas un dispositivo específico capaz de detectar si por allí pasó o no el electrón. Esta interacción entre el electrón y el dispositivo discriminador de caminos, genera un resultado radicalmente diferente al descrito anteriormente. Esa pequeña interacción de “ver” modifica tanto el experimento global que la distribución de probabilidad del electrón pasa, de mostrar un resultado ondulatorio, a presentar un comportamiento puramente corpuscular. Es decir, el resultado sobre la pantalla es, en este caso, como el mostrado en la Fig. (1.2-a). Esto nos dice que, para que se produzca el fenómeno de interferencia es necesario mantener el sistema electrones-rendijas-pantalla aislados de toda otra posible interacción. Esta aislación del sistema es irrealizable en la práctica; siempre existen interacciones con el ambiente en donde se encuentra inmerso el sistema. Estas interacciones sistema-ambiente son las responsables de la degradación de la carac-

³Para el caso de estar las dos rendijas mas juntas, la distribución total queda con un máximo central y disminuye hacia los bordes de la pantalla.

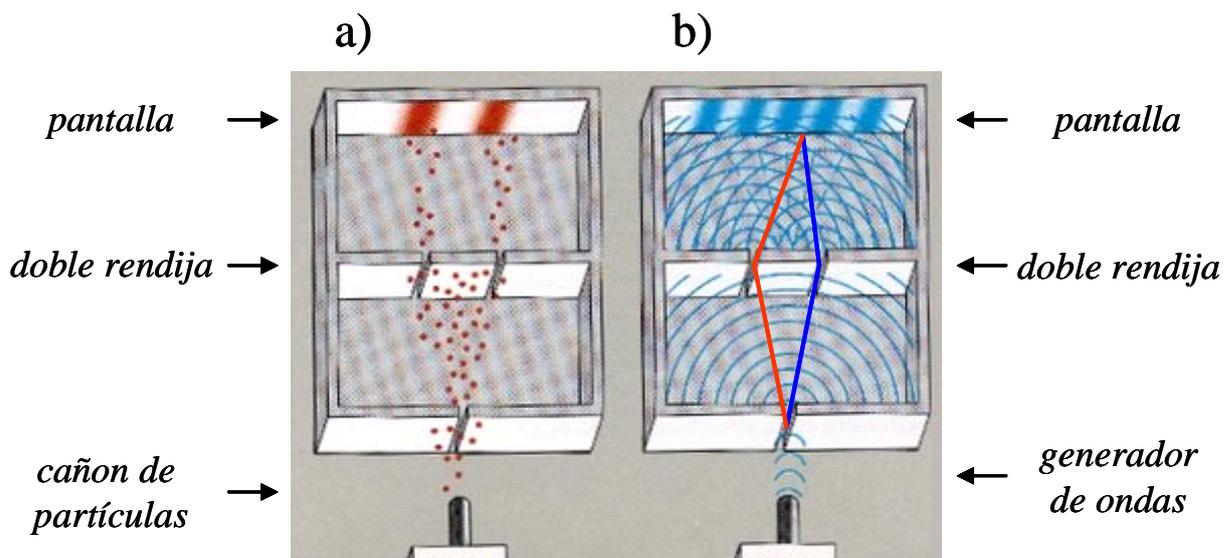


Figura 1.2: Esquema del experimento de doble rendija. a) resultado esperado para partículas, b) resultado esperado para ondas. En líneas roja y azul si ha marcado dos posibles caminos que producen una interferencia destructiva. <http://kknoas.blogspot.com/>

terística ondulatoria del sistema, y se conoce este fenómeno como decoherencia [Zur03]. El proceso de medición consistente en observar si el electrón pasó por una rendija o por la otra involucra una interacción entre el sistema y el ambiente que en este caso sería el observador, el aparato para observar, etc. Cuando la observación es realizada, el electrón se encuentra que pasa o por una rendija o por la otra, pero nunca en el estado de pasar simultáneamente por las dos rendijas (naturaleza ondulatoria). Así, el proceso de decoherencia lleva a la degradación del patrón de interferencia.

En resumen, utilizando la definición de A. Zeilinger *et al.* [KWZ96], tenemos para la interferencia cuántica que:

“De acuerdo a las reglas de la mecánica cuántica, la interferencia ocurre siempre que haya más de un posible camino para que ocurra una salida dada, y que los caminos no sean distinguibles en ningún sentido (...). En el experimento de doble rendija, los electrones pueden alcanzar la pantalla a través de dos posibles caminos (desde la rendija izquierda o desde la derecha), y ningún esfuerzo es realizado en determinar qué electrón pasa a través de cuál

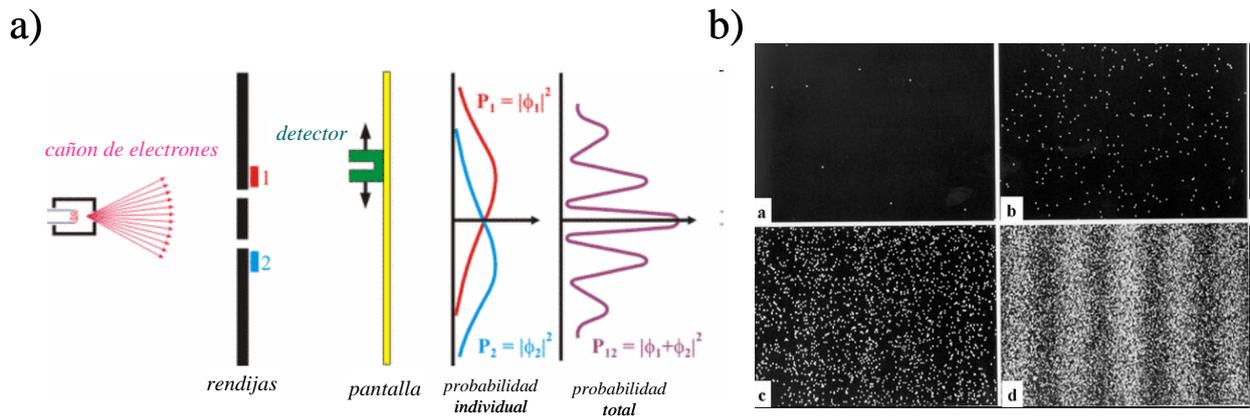


Figura 1.3: a) Esquema del experimento de doble rendija, con el gráfico de las probabilidades individuales de cada rendija y la probabilidad total. b) Construcción del patrón de interferencia a partir de disparos de a un electron por vez. Experimento realizado por A. Tonomura et al. [TEM⁺89]. Se muestra el número de electrones acumulados en la pantalla para (a) 8 electrones; (b) 270 electrones; (c) 2000 electrones; (d) 160,000. El tiempo de exposición total desde el comienzo hasta el estado (d) es de 20 minutos.

rendija. Si de alguna manera pudiésemos determinar por cual rendija pasó un electrón determinado, no habría interferencia, y el electrón podría terminar en cualquier parte de la pantalla. Como resultado, ningún patrón de interferencia emergería. La simple disposición, sin dos caminos indistinguibles, no permite la ocurrencia de interferencia.”

Paul Kwiat, Harald Weinfurter y Anton Zeilinger

La mecánica cuántica no sólo describe el movimiento de partículas como electrones y fotones, sino que también lo hace con el movimiento de excitaciones elementales, por ejemplo, a lo largo de una cadena. Para entender qué son estas excitaciones que se mueven, podríamos pensar en un juego de dominó puestos en línea, dónde cada dominó ocupa un lugar del espacio, pero al caer uno e ir volteando a los otros, se puede ver como una onda que se propaga. Esa onda sería una “excitación de dominó”. En esta tesis, trabajaremos con excitaciones magnéticas.

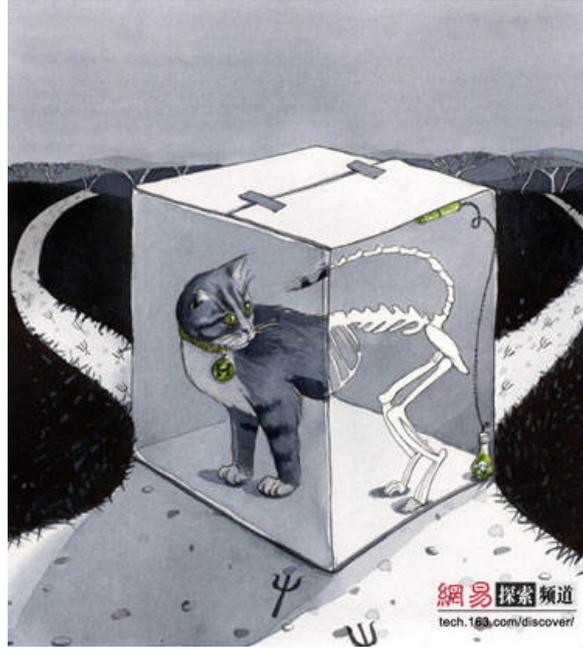


Figura 1.4: Imagen ilustrativa de la interferencia cuántica, esquematizada aquí con objetos macroscópicos: un gato. Este gato, al tener 2 caminos posibles indistinguibles para llegar al punto del cubo, presenta en dicho punto tanto amplitud de probabilidad de estar vivo como de estar muerto. Esto equivale en el experimento de la doble rendija a aquellas posiciones en la pantalla donde no hay exactamente ni un máximo ni un mínimo de probabilidad. Fuente: http://rincondeanil.blogspot.com/2007_08_01_archive.html

Aquí hemos expuesto el ejemplo de la doble rendija⁴, donde la interferencia cuántica es **espacial**. Esto es, dada una onda que se divide en partes (por la interposición de un obstáculo, como la doble rendija), cada parte sigue un camino espacial diferente. Al volverse a encontrar estas partes se produce la interferencia. Las zonas espaciales donde la onda resultante se cancela por completo corresponde a interferencia destructiva, que en el caso del cañón de electrones, corresponde a una probabilidad nula de que el

⁴Para un detalle preciso, claro y entretenido del experimento de doble rendija, se recomienda la lectura del capítulo 37 del tomo 1 (o del capítulo 1 del tomo 3) de *“The Feynman lectures on physics”* [FLS63], como también se recomienda ver la animación *“Dr. Quantum”* que se encuentra en internet, por ejemplo, en <http://esoaprenderesfacil.blogspot.com/2009/06/mecanica-cuántica-experimento-de-la.html>.

electrón llegue a esa posición en la pantalla. Las zonas espaciales donde la probabilidad de encontrar al electrón es máxima, la interferencia es constructiva.

En esta tesis trataremos con interferencias cuánticas en el **dominio temporal**. Éstas se dan en una región dada del espacio, y la interferencia constructiva y destructiva se produce de acuerdo al tiempo esperado desde la generación de la onda inicial. Volviendo al ejemplo anterior, esto sería que la probabilidad de encontrar al electrón en una posición determinada cambia con el tiempo, produciendo instantes donde la probabilidad de encontrar al electrón es máxima (interferencia constructiva) y otros instantes donde es nula (interferencia destructiva).

Para estudiar este tipo de interferencias utilizaremos sistema que bien puede pensarse como una doble rendija temporal. Éste consiste en una partícula confinada que también puede escapar al espacio libre. Ejemplos de esta situación abundan en la física, por ejemplo, la energía confinada en un átomo radioactivo (fotón confinado) que puede decaer emitiendo radiación (fotón viajero) al ambiente. Normalmente, esperaríamos que la probabilidad de encontrar la partícula confinada, decaiga monótonamente con el tiempo. Sin embargo, en cierto instante de tiempo, esta probabilidad es mínima, aunque inmediatamente después vuelve a ser apreciable. La explicación que nos provee la mecánica cuántica no deja de sorprendernos: la alternativa de permanecer confinada interfirió con la alternativa de haberse escapado y volver al sitio de partida. Allí, encontramos interferencia destructiva para un tiempo específico. Esto permite tener la casi certeza, durante un breve período, de encontrar la partícula fuera de la región de confinamiento.

También estudiaremos los efectos que produce el ambiente con el que interactúa el sistema excitado. Estudiaremos una clase particular de ambientes: los *ambientes coherentes*. Éstos son tales que no pierden la información que produce la interferencia cuántica. En la analogía empleada, esto corresponde a fotones que pueden viajar libremente por el espacio sin ulteriores obstáculos. Encontramos cómo la situación de interferencia es modificada por características relevantes del ambiente.

Así, con esta tesis se pretende realizar un aporte teórico y experimental al estudio de la sorprendente dinámica que resulta de las interferencias cuánticas en las excitaciones magnéticas.

Capítulo 2

Dinámica Cuántica de Espines Interactuantes

En este capítulo presentamos los dos temas centrales de esta tesis: interferencia y coherencia cuántica. Éstos quedan bien definidos en sistemas ideales, pero cuando pasamos a una descripción más realista de los sistemas, aparecen características propias de los sistemas de muchos grados de libertad no controlados: la pérdida del control de cada uno de los miembros del sistema, y la pérdida de la relación de fase entre los mismos. Así llegamos a la definición de ambiente y de decoherencia. En este capítulo mostraremos una estrategia clave para la búsqueda de sistemas que, si bien son complejos por su alto número de grados de libertad, mantienen coherencia. Utilizando esta estrategia, daremos lugar al estudio de la dinámica cuántica coherente de sistemas de muchos cuerpos interactuantes en el régimen de temperatura alta. En este contexto, utilizaremos la técnica de Resonancia Magnética Nuclear (NMR de sus siglas en inglés), la cual nos brinda una gran versatilidad de posibilidades para controlar la dinámica de sistemas de espines.

Este capítulo está organizado de la siguiente manera: en la sección 2.1 introducimos los términos de interferencia y coherencia. En la sección 2.2 presentamos un ejemplo sencillo de un sistema de dos niveles, lo que nos permite describir la dinámica cuántica ideal. En la sección 2.3 introducimos los conceptos de ambiente y pérdida de la descripción puramente cuántica para los sistemas de muchos grados de libertad. En la sección 2.4 presentamos una estrategia para acercarnos al sistema ideal utilizando sis-

temas reales. En la sección 2.5 presentamos las posibilidades que brinda la técnica de NMR para el control de la dinámica cuántica, y finalmente, en la sección 2.6 brindamos una descripción de la organización de esta tesis.

2.1. Interferencia y Coherencia

Uno de los temas centrales de esta tesis es la *interferencia* en la dinámica de sistemas cuánticos. Es importante destacar que al hablar de interferencia estamos considerando implícitamente sistemas *coherentes*, esto es, que la fase de la función de onda no se degrada. Por ejemplo, volviendo al caso del experimento de doble rendija, la probabilidad de encontrar un electrón en un dado lugar de la pantalla viene dada por el cuadrado del valor absoluto de la suma de las amplitudes de probabilidades de las distintas maneras que puede llegar dicho electrón a la pantalla, esto es:

$$P = |\psi_1 + \psi_2|^2 \quad (2.1)$$

$$= \underbrace{|\psi_1|^2 + |\psi_2|^2}_{\text{probabilidad clásica}} + \underbrace{2|\psi_1||\psi_2|\cos(\phi_1 - \phi_2)}_{\text{término de interferencia}}, \quad (2.2)$$

donde

$$\psi_1 = |\psi_1| \exp(-i\phi_1), \quad (2.3)$$

$$\psi_2 = |\psi_2| \exp(-i\phi_2), \quad (2.4)$$

donde ϕ_i denota la fase. Así, vemos que el término de interferencia depende completamente de que las fases estén bien definidas y esto, a su vez, define un sistema *coherente*. La existencia del fenómeno de interferencia, cuyo origen es el principio de superposición, es una de las principales características que distinguen a la mecánica cuántica de la clásica. Para poder observar interferencia cuántica es esencial que el sistema no pierda su coherencia, i.e., que pueda mantener una relación de fases bien definidas entre los distintos miembros del sistema. Interferencia y coherencia serán los dos temas centrales de esta tesis. La degradación de la coherencia se conoce como fenómeno de *decoherencia* y resulta en la degradación de los fenómenos de interferencia. ¿Qué conduce a que la información sobre la fase cuántica se pierda? En los sistemas cuánticos reales siempre

existen grados de libertad no controlados, son justamente estos grados de libertad los que van conduciendo a la degradación de la coherencia. Así, los sistemas reales se suelen dividir en dos partes para su descripción: una parte llamada sistema de interés o simplemente *sistema*, y la otra parte llamada *ambiente*. En el ambiente se incluyen todos aquellos grados de libertad difícilmente controlados o que no son relevantes para la observación. Así, se generaron muchos estudios sobre la decoherencia producida por la interacción sistema-ambiente [Alv07]. En el **capítulo 3**, estudiaremos un caso diferente: estudiaremos una clase de ambientes que a pesar de su gran número de grados de libertad, guardan coherencia, y esto produce efectos nuevos sobre el sistema de interés. Por otro lado, en el **capítulo 4**, estudiaremos experimentalmente la coherencia en un sistema de espines interactuantes a temperatura ambiente. Pero antes de pasar a la descripción de estos sistemas tan complejos, comenzaremos por la descripción de una situación más sencilla, un sistema de dos niveles.

2.2. Dinámica cuántica *ideal*: sistemas de 2 niveles

Para visualizar una dinámica simple, podemos considerar un sistema de dos espines nucleares $1/2$ idénticos S_1 y S_2 . En presencia de un campo magnético $\mathbf{B}_0 = B_0 \hat{z}$, cada núcleo adquiere una energía que viene dada por el Hamiltoniano Zeeman:

$$\mathcal{H}_{Zee} = -\hbar\gamma B_0 S^z, \quad (2.5)$$

donde γ es el factor giromagnético, y $S^z = S_1^z + S_2^z$ es el operador de espín total en la dirección del campo magnético. Así se generan los cuatro estados producto Zeeman siguientes: $|m_{S_1} m_{S_2}\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle$, donde $S_i^z |m_{S_i}\rangle = m_{S_i} |m_{S_i}\rangle$, $m_{S_i} = \pm 1/2$ y donde las flechas denotan los estados $\pm 1/2$ de los espines. El diagrama de niveles de energía correspondiente a este sistema lo podemos ver en la Fig. (2.1).

Existe una interacción entre espines particularmente interesante para nuestro estudio. Ésta es la interacción XY :

$$\mathcal{H}_{XY} = J_{XY} (S_1^+ S_2^- + S_1^- S_2^+), \quad (2.6)$$

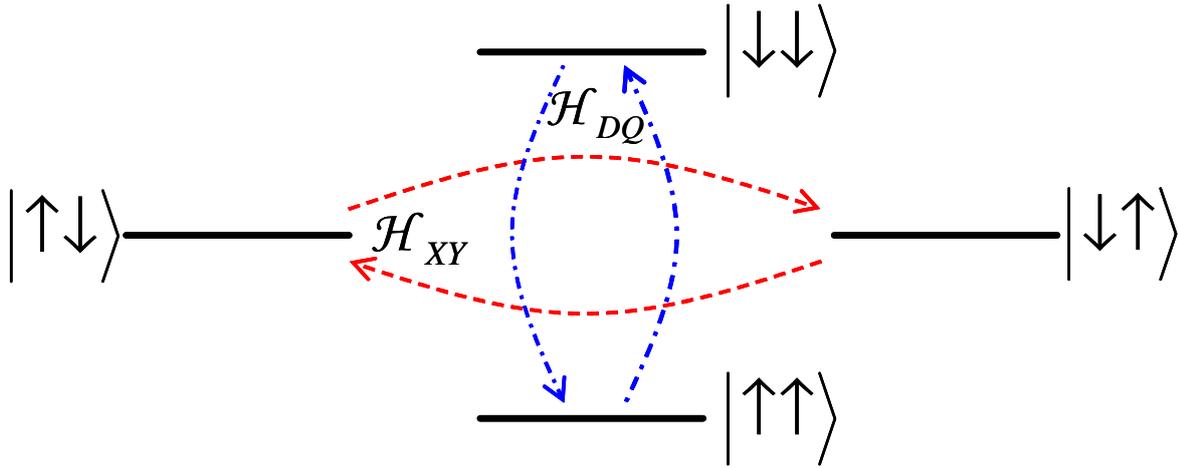


Figura 2.1: Diagrama de niveles de energía correspondiente a dos espines idénticos en presencia de un campo magnético estático. En rojo y azul están marcadas las probabilidades de transición en función del tiempo para sistemas de dos niveles con interacción XY y DQ .

donde S_i^+ y S_i^- son los operadores de ascenso y descenso de espines, $S_i^\pm = S_i^x \pm iS_i^y$. Esta interacción rompe la degeneración entre los estados $|\uparrow\downarrow\rangle$ y $|\downarrow\uparrow\rangle$. Luego, si preparamos al sistema inicialmente en el estado $|\uparrow\downarrow\rangle$, la probabilidad de encontrarlo en $|\downarrow\uparrow\rangle$ al tiempo t seguirá un comportamiento oscilatorio periódico entre los estados $|\uparrow\downarrow\rangle$ y $|\downarrow\uparrow\rangle$, como se muestra en la Fig. (2.2). Este fenómeno es conocido como oscilaciones de Rabi. En dicha figura se muestra cómo la polarización es transferida totalmente del primer espín al segundo y viceversa, con la frecuencia de Rabi $\omega_R = 2J_{XY}/\hbar$ relacionada con el espaciamiento entre las autoenergías del sistema. Así, con esta interacción podemos generar un sistema efectivo de dos niveles.

Esta oscilación ha sido observada en un experimento de transferencia de polarización por el grupo de R. R. Ernst [MKBE74]. Allí, dos especies diferentes de espines vecinos, un carbono (^{13}C) y un hidrógeno (^1H), son acoplados de tal manera que efectivamente se comportan como de la misma especie [Abr61, Sli92, EBW87], lo que permite la más eficiente transferencia de polarización. Así, la oscilación discutida anteriormente corresponde al intercambio de polarización entre ^1H y ^{13}C ($|\uparrow\downarrow\rangle \iff |\downarrow\uparrow\rangle$).

Continuando con el sistema de dos espines, podemos generar otra clase de sistema

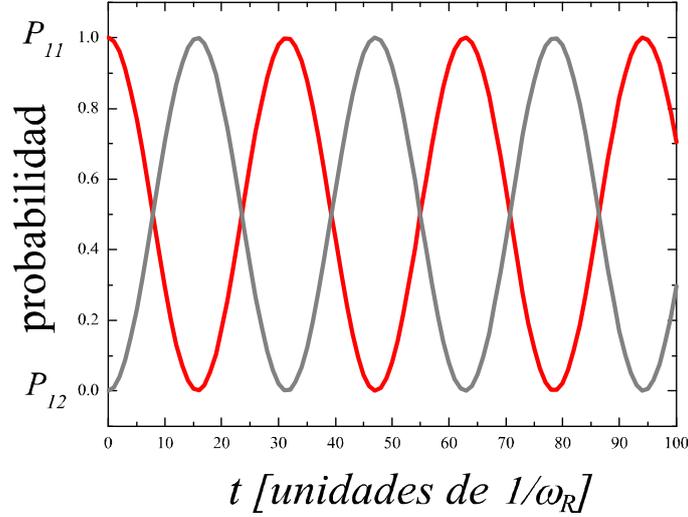


Figura 2.2: En rojo se muestra la probabilidad de encontrar al sistema en $|1\rangle$ dado que inicialmente se encontraba en $|1\rangle$, P_{11} , al tiempo t , y en gris la probabilidad de encontrarlo en $|2\rangle$, P_{12} . Para la interacción XY : $|1\rangle = |\uparrow\downarrow\rangle$ y $|2\rangle = |\downarrow\uparrow\rangle$. Para la interacción DQ : $|1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle$ y $|2\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle$.

de dos niveles, esta vez entre los estados $|\uparrow\uparrow\rangle$ y $|\downarrow\downarrow\rangle$. Para ello, debemos construir una interacción efectiva entre espines llamada interacción de *cuantos-dobles* DQ :

$$\mathcal{H}_{DQ} = J_{DQ}(S_1^+ S_2^+ + S_1^- S_2^-). \quad (2.7)$$

Luego, si el sistema inicialmente se encontraba en el estado $|\uparrow\uparrow\rangle$, la probabilidad de encontrarlo en $|\uparrow\uparrow\rangle$ al tiempo t seguirá un comportamiento oscilatorio periódico con frecuencia $\omega_R = 2\sqrt{(\hbar\gamma B_0)^2 + J_{DQ}^2/\hbar}$ entre los estados $|\uparrow\uparrow\rangle \iff |\downarrow\downarrow\rangle$, como se muestra en la Fig. (2.2). Esta interacción efectiva se puede construir, en experimentos de NMR en el estado sólido, a partir de la interacción dipolar. En el **capítulo 4** de esta tesis profundizaremos más en las propiedades de este Hamiltoniano y mostraremos resultados experimentales de espines interactuando bajo esta interacción.

Hasta aquí, dos ejemplos de sistemas simples, ideales, donde la dinámica se mantiene indefinidamente en forma coherente. Sin embargo, para poder describir correctamente

los experimentos es necesario considerar el sistema real, que consta de muchos espines (y grados de libertad). Por ejemplo, en el caso del experimento de transferencia de polarización [MKBE74], es necesario incluir al sistema de dos espines $S_1 - S_2$ ($^{13}\text{C} - ^1\text{H}$) el resto de los espines S_k de hidrógeno de la molécula estudiada para obtener una descripción más cercana a la experimentalmente observada. Ésto puede hacerse en forma sencilla considerando la interacción del par de espines $S_1 - S_2$ con el resto de los espines S_k de manera fenomenológica mediante un proceso de difusión isotrópico caracterizado por una constante de tiempo R^{-1} [MKBE74]. En la Fig. (2.3) se muestra el comportamiento de la polarización del espín de carbono en función del tiempo. Allí vemos como las oscilaciones se ven amortiguadas por el proceso de difusión fenomenológico que describe, en una primera aproximación, la interacción con ese ambiente formado por todos los grados de libertad no controlados.

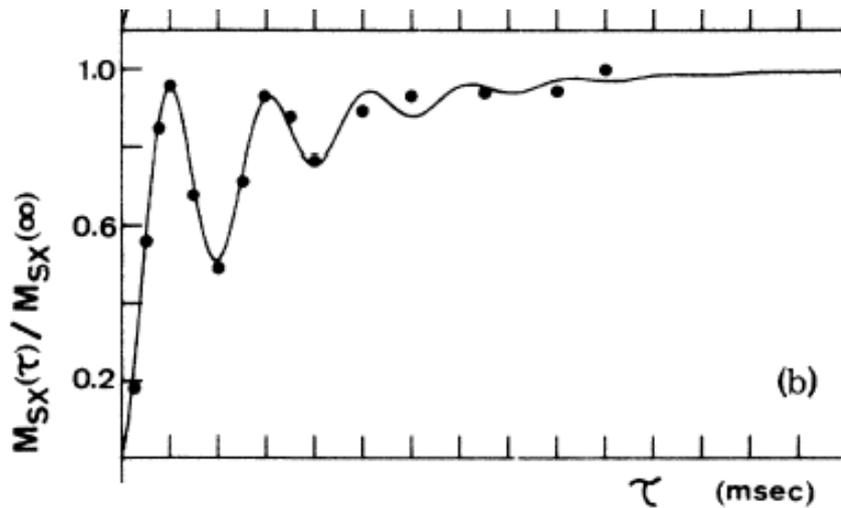


Figura 2.3: Magnetización normalizada del espín 1 en función del tiempo en un sistema de dos espines acoplados a un baño de espines. Puede observarse como las oscilaciones del sistema de dos espines se encuentran amortiguadas por la interacción con el baño de espines. El experimento fue realizado por Müller, Kumar, Baumann y Ernst (1974) [MKBE74] en un cristal de ferroceno.

En general, los agregados de componentes clásicas, tipo difusivas, a las ecuaciones de

la mecánica cuántica son muy usados para resolver sistemas de muchos cuerpos interactuantes, como describiremos en la próxima sección.

2.3. El sistema se vuelve más complejo: difusión y ambiente

Muchos resultados de experimentos en NMR son interpretados en base a la suposición de una dinámica difusiva [Abr61]. Esto se debe a que: 1) los experimentos se hacen en sistemas que involucran una observación promedio de un gran número de sistemas cuánticos con distintas condiciones individuales; 2) aún en cada uno de ellos, la dinámica de espines nucleares es un problema de muchos cuerpos. El espacio de Hilbert crece exponencialmente con el número de espines involucrados. Además, debido a que las interacciones involucradas son mucho menores que la temperatura ambiente ($\sim 10^{-6}K$), el régimen de trabajo puede considerarse, a muchos efectos, como de temperatura infinita. Esto conduce a que, en general, todo el espacio de Hilbert se encuentre involucrado en la dinámica, la dinámica del sistema envuelve muchos estados acoplados (complejidad del sistema). Además, este régimen de temperatura infinita implica que, para obtener la evolución de un dado observable, se debe promediar sobre todas las configuraciones posibles. Por estas razones, usualmente se aproxima la dinámica de espines nucleares como difusiva. Como vimos en el ejemplo de la sección anterior, para la descripción del experimento de transferencia de polarización [MKBE74] fue necesario agregar a la descripción cuántica términos de relajación, debido a la interacción del sistema de interés (par de espines) con el *ambiente*. El *ambiente* es un sistema donde se incluyen todos aquellos grados de libertad que o bien permanecen sin control o que no son relevantes para la observación, como por ejemplo, las coordenadas espaciales, los espines electrónicos, los espines de otros núcleos no considerados en el sistema de interés, etc.

Los sistemas cuánticos reales no están aislados, todo sistema está embebido en un ambiente. Es por la presencia de este ambiente que se agregan términos de relajación en las ecuaciones que describen la dinámica, responsables de las atenuaciones de las

oscilaciones en el ejemplo de la transferencia de polarización, llevando a comportamientos asintóticos exponenciales con tiempos característicos. Algunos ejemplos son el tiempo de relajación espín-espín T_2 que es el tiempo de “pérdida” de coherencia debido a la interacción de un espín con el baño de espines, y el tiempo de relajación espín-red T_1 , que es el tiempo en el que la magnetización total del sistema recupera el estado de equilibrio termodinámico.

Dijimos entonces que la descripción difusiva para la dinámica de espines nucleares está originada por un lado, por el gran número de estados acoplados involucrados, por el promedio sobre ensamble que se debe efectuar sobre el observable debido al régimen de temperatura alta (en relación a la interacción dominante) y, en muchos casos, la promediación inducida, por ejemplo, de muchos estados orientacionales. Por otro lado, por la interacción con todos aquellos grados de libertad no controlados que definen el *ambiente*. Y es esta interacción del sistema de interés con el ambiente lo que destruye los estados de superposición, llevándolo a un estado de probabilidad estadística (mixtos).

2.4. ¿Cómo podemos acercarnos al sistema ideal?

Nuestro interés está puesto en estudiar efectos de interferencias en sistemas cuánticos. Vimos que para ello necesitamos dinámicas coherentes, y que esta coherencia se degrada muy rápido a medida que el sistema se vuelve complejo. Entonces la pregunta es: ¿cómo podemos estudiar estos efectos en sistemas no-ideales? Para generar una dinámica cercana a esa ideal que describimos al hablar de los sistemas de dos niveles, existe un acercamiento muy interesante. Éste consiste en generar Hamiltonianos específicos en los sistemas de muchos cuerpos que simulan dinámicas de sistemas más simples.

Comencemos por un ejemplo clave, que viene dado por un efecto en la dinámica de la polarización local en sistemas de espines confinados, llamado eco mesoscópico [PLU95]. El eco mesoscópico es un resurgimiento de la polarización local debido al tamaño finito del sistema. Fue observado en un sistema de espines de hidrógeno en una molécula de ferroceno, utilizando NMR en el estado sólido. Así, una excitación inicialmente localizada se transfiere a los otros espines. Esta transferencia de polarización puede dar lugar a un

resurgimiento local de la misma o eco mesoscópico. Este eco también puede interpretarse como una reflexión de la polarización en el extremo más cercano de la molécula. Ahora bien, algo crucial para nuestro estudio es que en esta clase de experimentos se observó que las complejas interferencias producidas por la interacción natural del sistema de espines en el estado sólido, la interacción dipolar magnética

$$\mathcal{H}_{dip} = \sum_{i,j} J_{ij}^{dip} \left(2S_i^z S_j^z - \frac{S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+}{2} \right), \quad (2.8)$$

produce una rápida atenuación de los ecos mesoscópicos [PLU95]. En cambio, una observación limpia del eco mesoscópico se observó bajo un Hamiltoniano XY (Ec. (2.6)) [MBSH⁺97].

¿Por qué ocurre esta diferencia? La dinámica generada por la interacción dipolar es de una naturaleza más compleja que la generada por la interacción XY . Si se realiza una transformación de operadores de espines a operadores fermiónicos, la transformación de Wigner-Jordan [JW28], para el caso de la interacción XY existe una enorme simplificación del problema inicial del ensamble de muchos cuerpos a una dinámica de una sola partícula fermiónica. Esto lo veremos en detalle en el próximo capítulo. La interacción dipolar magnética, Ec. (2.8), muy común en NMR, no conduce a tal resultado. Esto se debe a que el término $S_i^z S_j^z$ que tiene, a diferencia de la XY , produce que el estado $|\cdots \downarrow_{i-1} \uparrow_i \uparrow_{i+1} \cdots\rangle$ tenga una energía diferente que el estado $|\cdots \uparrow_{i-1} \downarrow_i \uparrow_{i+1} \cdots\rangle$, lo que genera que la dinámica de *flip-flop* no sea tan eficiente como en el caso XY . Este término conduce a una dinámica fermiónica compleja de muchos cuerpos interactuantes que producen complejas interferencias que degradan la transferencia de polarización y con ello atenúan los ecos mesoscópicos.

Esta idea de acercarse a un sistema ideal utilizando la dinámica XY está siendo explotada en el área del procesamiento de la información cuántica, donde una tarea esencial es el transporte de información a lo largo de distancias relativamente cortas. Se explora la posibilidad de generar líneas de trasmisión de comunicación y para ello es necesario que esta información no se deteriore paso a paso, que el sistema mantenga coherencia. Un acercamiento para esto es usar cadenas de espines acopladas por interacción XY [Bos03, CMT07a]. Muchos protocolos han propuesto obtener transferencia

perfecta de estado en estos sistemas, involucrando ingeniería de acoplamientos [CDEL04] o de Hamiltonianos [Kay07a, FT06].

Como veremos en el **capítulo 4**, también puede generarse una dinámica coherente a partir de un Hamiltoniano DQ (Ec. (2.7)), y esta dinámica puede usarse en el estudio de la transferencia de información en canales para la comunicación cuántica. Estos sistemas constituyen líneas de transmisión, donde hay muchos grados de libertad involucrados, y los estados que se usan para la comunicación, generalmente estados entrelazados, requieren que se mantenga un alto grado de coherencia durante la transmisión.

Otro campo de aplicación de estas dinámicas simples es en el estudio de ambientes coherentes, es decir, de ambientes que si bien siguen siendo sistemas de muchos grados de libertad, y no necesariamente controlados, mantienen la coherencia cuántica. Ahora bien, por un lado hemos visto como la presencia de un ambiente frecuentemente conlleva a comportamientos tipo difusivos, por otro, vemos que es posible manejar ambientes que de alguna manera mantengan la coherencia del sistema de interés. Entonces, como se conjugan estos elementos? Qué pasaría si tuviésemos un sistema en presencia de un ambiente que mantiene la coherencia? Esto es justamente lo que vamos a estudiar en el **capítulo 3**, donde veremos los efectos que trae un ambiente con memoria. Otros ejemplos de sistemas en presencia de grados de libertad no controlados, pero coherentes, han sido visto experimentalmente [PJT⁺05] y estudiados con potencial utilización para la computación cuántica [PR08].

Ahora ya tenemos una idea de como modelar un sistema coherente utilizando propiedades de ciertos Hamiltonianos. Pero, ¿cómo lo generamos experimentalmente? La NMR será nuestra herramienta, ya que tiene la ventaja de poder preparar Hamiltonianos efectivos. Esto se da porque las energías de interacción entre espines son muy pequeñas, por lo que involucran dinámicas de tiempos muy largos. Entonces es posible implementar secuencias de pulsos de radio frecuencia (rf) [EBW87] en una escala temporal mucho menor de manera que las interacciones resulten promediadas total o parcialmente, generando un Hamiltoniano efectivo deseado, responsable de la evolución cuántica.

2.5. NMR y el control de la dinámica

La resonancia magnética nuclear es una técnica que explota la naturaleza magnética que poseen aquellos núcleos atómicos que tienen momento angular de espín, y por consiguiente, un momento magnético asociado a él. Valiéndose de la posibilidad de sintonización del sistema en su frecuencia natural, esta técnica estudia estos núcleos cuando se los coloca en un campo magnético estático (campo Zeeman) y se los irradia con secuencias de pulsos de radio frecuencias (rf) [Abr61, EBW87, Sli92]. En las últimas décadas, esta visión de sintonización en la frecuencia natural del sistema ha ido cambiando de perspectiva, hacia una visión donde el experimentador manipula a conveniencia ciertos parámetros para generar la dinámica que quiere explorar, como bien expresa Michael Munowitz [Mun88] (la traducción es mía):

“A lo largo de los años se ha encontrado un cambio sutil en la actitud de aquellos que practicaban espectroscopía en NMR. Mientras al principio la frecuencia de resonancia de un sistema de espines nucleares parecía ser un inalterable hecho de vida –cantidades que existen solo para ser medidas– ahora uno se inclina hacia una visión menos pasiva. Las frecuencias naturales simplemente reflejan las energías cuantizadas de un núcleo bajo un particular conjunto de interacciones y, con el desarrollo de técnicas experimentales más sofisticadas, los espectroscopistas en NMR han aprendido a controlar esas interacciones y así manipular su espectro. Ya no es suficiente identificar solo los estados estacionarios permitidos bajo esas interacciones que ocurren naturalmente, sino que uno debe entender cómo los espines, vistos como un sistema cuántico, pueden ser acoplados para cambiar con el tiempo bajo cualquier conjunto de condiciones. Aquí las ideas de coherencia y dinámica cuántica asumen una importancia crucial para la NMR moderna.”

Michael Munowitz

La NMR ha sido una de las primeras técnicas en permitir el control experimental de la evolución temporal de estados cuánticos. Por ejemplo, Erwin Hahn [Hah50, BH84]

encontró que utilizando un par de pulsos de rf aplicado a un conjunto de espines en presencia de un campo Zeeman, revertía la dinámica, en principio difusiva, de estos espines. Esta reversión se produce pues efectivamente se ejecuta un cambio de signo en la interacción con el campo Zeeman, lo que produce una refocalización del estado inicial, la cual se la llamó *eco de espín* o *eco de Hahn*. Esta posibilidad de controlar algunos parámetros dinámicos del sistema es lo que posibilita la reversión del Hamiltoniano, o equivalentemente, la reversión temporal. En este campo, aparecieron novedosos trabajos de reversión temporal en sistemas de espines interactuantes, como son los casos de los *ecos mágicos* [RPW70] y los *ecos de polarización* [ZME92, LUP98]. En ellos, se efectúa una reversión de la interacción dominante entre espines para una excitación inicial multi-espín y para una local, respectivamente. Luego, surgieron interesantes trabajos sobre la reversión temporal [LUP98, UPL98, PLU⁺00], en los cuales se estudió la sensibilidad de los estados cuánticos a las perturbaciones no controladas, y la irreversibilidad intrínseca que la propia dinámica caracteriza. Otro efecto de refocalización de excitaciones iniciales locales son los llamados ecos mesoscópicos, como vimos en la sección anterior. Estos son un efecto de interferencia constructiva originado por el tamaño finito del sistema.

Por lo dicho anteriormente, la NMR posee propiedades especiales que hacen de esta técnica una gran herramienta para el estudio de la dinámica de un sistema cuántico, permitiendo controlar ciertos parámetros dinámicos y preparar estados de no equilibrio, colectivos y locales. En palabras de R. R. Ernst [EBW87] (acá también la traducción es mía):

“El abundante arsenal de poderosas técnicas en el dominio temporal ha permitido a los espectroscopistas (de NMR) conquistar nuevos y excitantes campos de aplicación. La NMR se ha convertido en una de las más exitosas técnicas analíticas para una extremadamente amplia gama de aplicaciones, desde la física del estado sólido hasta todas las ramas de la química, la biología molecular y el diagnóstico médico.”

Richard R. Ernst, Geoffrey Bodenhausen y Alexander Wokaun

Además, la NMR contribuyó en el área de procesamiento de información cuántica (QIP de sus siglas en inglés) desde sus comienzos. Si bien hoy en día no se conoce un acercamiento viable de la NMR para cumplir con el criterio de escalabilidad de computación cuántica del sistema físico con qubits bien caracterizados [QCR04], hay muchos aspectos de la ciencia de la información cuántica que pueden ser bien explorados desde la NMR. Por ejemplo, preguntas de computación cuántica como la de crear algoritmos¹ y la corrección de errores², las implementaciones físicas y los temas de control. Por otra parte, la NMR inspiró a otras técnicas para el control cuántico, como en el área de puntos cuánticos [PJT⁺05] y de QIP en espines electrónicos [MTA⁺06].

En esta tesis, consideramos sistemas modelo susceptibles a mediciones en NMR, y experimentos de NMR en conexión con sistemas ideales interesantes desde el punto de vista de física básica y tecnológica.

2.6. Organización de esta tesis

En esta tesis se estudian dinámicas coherentes en sistemas de espines interactuantes en el régimen de temperatura alta.

En el **capítulo 1** vimos una introducción básica a las ideas de interferencias cuánticas.

En el **capítulo 2** presentamos la problemática de la pérdida de la coherencia en un sistema cuántico de muchos cuerpos interactuantes y una posible estrategia para acercarse, con sistemas reales, a dinámicas cuánticas que presenten fenómenos de interferencia.

En el **capítulo 3** estudiaremos el decaimiento de un sistema debido a la interacción con un ambiente de espines. En particular, estudiaremos una clase de ambientes que, a pesar de su gran número de grados de libertad, mantienen una relación de coherencia, y esto produce efectos nuevos en el decaimiento del sistema de interés.

En el **capítulo 4** estudiaremos experimentalmente la dinámica multi-espín coherente

¹los cuales explotan las ventajas de la superposición cuántica y de la interferencia.

²los cuales permiten el correcto procesamiento de la información en presencia de ruido.

en una cadena de espines nucleares y la diferencia entre una interacción que induce en los espines dinámicas difusivas con aquella que les induce dinámicas coherentes. En este contexto se encuentra la potencial aplicación a canales de comunicación cuántica.

En el **capítulo 5** resumimos el trabajo enfatizando las conclusiones principales y comentarios generales.

En el **apéndice A** se encuentra una introducción a las funciones de Green, necesarias para el desarrollo del capítulo 3.

En el **apéndice B** se resumen los conceptos básicos de la NMR, utilizados a lo largo de toda la tesis y en particular, en el capítulo 4.

Capítulo 3

Decaimiento Más Allá de la Regla de Oro de Fermi

En este capítulo estudiamos el decaimiento de una excitación local por la interacción con un ambiente. Consideramos al ambiente como coherente, esto es, tomando todos sus efectos de memoria. En particular, analizamos un modelo que describe el decaimiento de la polarización de un espín excitado interactuando débilmente con una cadena de espines que actúa como ambiente. Este modelo nos permite estudiar exactamente los efectos coherentes que el ambiente produce sobre el sistema de interés utilizando la transformación entre espines y fermiones [LSM61] y los resultados analíticos para la función de autocorrelación para una particular interacción entre espines [Dan06]. Al considerar que los efectos de memoria en el baño deben estar presentes, es decir, que el ambiente es no-Markoviano, obtenemos una descripción completa y puramente cuántica del decaimiento de la polarización local. Ésta corrige la usual descripción exponencial para el decaimiento, con constante de decaimiento dada por la regla de oro de Fermi (FGR de sus siglas en inglés). Además, este modelo nos permite cuantificar e interpretar los distintos regímenes de decaimiento, sus tiempos característicos y hallar un novedoso efecto de interferencia en el dominio temporal que denominamos colapso de la supervivencia, en el cual la polarización local súbitamente decae a cero e inmediatamente después retoma un valor próximo al que tenía antes del colapso.

Este capítulo está organizado de la siguiente manera: en la sección 3.1 brindamos un

breve marco teórico. Allí describimos, en la subsección 3.1.1, un experimento que permitió seguir espín por espín la propagación de una onda de espín. Este experimento constituye la propuesta experimental para nuestro modelo. En la subsección 3.1.2 brindamos un resumen de la transformación de Wigner-Jordan que conduce a una expresión exacta para la función de autocorrelación para un ensamble de espines a temperatura alta. En la subsección 3.1.3 resumimos la regla de oro de Fermi, aproximación muy utilizada para describir decaimientos por la interacción con un ambiente. En la sección 3.2 presentamos el modelo a estudiar y los resultados originales de este capítulo. La sección 3.3 está dedicada a las conclusiones.

3.1. Decaimiento exponencial vs. ambientes coherentes

¿Cómo evoluciona en el tiempo un sistema cuántico que decae? Esta pregunta es casi tan antigua como la formulación de la teoría de la mecánica cuántica. Alrededor de dos años después de que Schrödinger publicara sus resultados sobre la mecánica ondulatoria, Gamow [Gam28] y Gurney y Condon [GC29] consideraron el problema del decaimiento α en núcleos atómicos, y encontraron que la tasa de desintegración de las partículas α seguía una ley exponencial $\exp(-t/\tau)$, donde τ representaba el tiempo de vida. En general, se encuentra un decaimiento exponencial cuando se describe un conjunto finito de estados acoplados débilmente a un conjunto de estados cuyo espectro es denso, es decir, en presencia de un “ambiente”. El decaimiento de estos estados es usualmente descrito por la Regla de Oro de Fermi (FGR), que brinda el tiempo de vida τ para este decaimiento. Sin embargo, esta descripción contiene aproximaciones [KF47] que dejan fuera algunos comportamientos cuánticos. Diversos trabajos teóricos señalaron el carácter aproximado del decaimiento exponencial. El trabajo pionero de Khalfin [Kha58] y luego otros trabajos sobre estados cuasi-estacionarios [Win61, Pat81, Per80], modelos para partículas compuestas [FGR78, GCM95], átomos excitados en el campo electromagnético libre [FP99] y en redes fotónicas [KKS94], mostraron que el decaimiento

exponencial presenta oscilaciones sobreimpuestas y que son esperables desviaciones de una exponencial pura para tiempos muy cortos y muy largos, en comparación con el tiempo de vida del sistema. El régimen de tiempo corto ha recibido más atención por su conexión con el efecto Zenón cuántico [CSM77, PU98, FP99, EG00] y ha sido observado en átomos atrapados [WBF⁺97]. Por otro lado, aunque diferentes modelos predicen algún tipo de ley de potencia para el régimen de tiempos largos [HPZ92, SV00, DL05], la transición a este régimen de tiempos largos no ha sido experimentalmente observada ni físicamente interpretada.

Por otro lado, dentro de una de las áreas más recientes de la mecánica cuántica, el procesamiento de la información cuántica, también aparece el problema del decaimiento de la dinámica principal debido a los efectos del ambiente. En esta área, la clave es la dinámica coherente de la unidad binaria cuántica: el qubit [NC01]. Aunque tal comportamiento coherente esté bien establecido en sistemas atómicos, se ha visto que sólo puede ser mantenido por escalas temporales muy cortas, del orden de unos pocos nanosegundos, en sistemas basados en la dinámica de la carga en el estado sólido. Para superar este problema, se ha empleado el grado de libertad de espín de los electrones que residen en puntos cuánticos utilizados como un qubit [LD98], lo que permitió extender la dinámica coherente hasta los órdenes de decenas de microsegundos [PJT⁺05]. Estos resultados promovieron trabajos teóricos en los que se analizaron los efectos de la decoherencia en la dinámica del sistema por el acople con un ambiente coherente [RG07]. El análisis de los efectos que produce un ambiente coherente, se extendió también al tratamiento del entrelazamiento de dos subsistemas a través de un ambiente en común que los conecta. Se ha visto que, bajo ciertas condiciones, el ambiente puede actuar como canal cuántico a través del cual puede ser creado el entrelazamiento [Bra02, PR08]. Estos trabajos y otros que modelan la decoherencia [CPUM98] han mostrado el alejamiento de la ley exponencial para ambientes coherentes.

En este capítulo, presentamos un modelo que describe la evolución de una excitación en la polarización de un sistema de espines interactuantes. Este modelo posee dos ventajas importantes: (1) toda la dinámica puede ser resuelta analíticamente; (2) se puede diseñar un experimento en NMR para observar esta dinámica. Más específicamente, nue-

stro modelo describe una cadena lineal de espines nucleares acoplados a primeros vecinos con una interacción XY (o *plana*). Éste nos permite encontrar la validez exacta de la FGR, sus correcciones, sus interpretaciones, y algunos de los efectos que puede producir un ambiente coherente sobre el sistema de interés. La evolución de una excitación local se reduce a la dinámica de una densidad de excitación localizada en un sistema de fermiones no interactuantes [PLU95, PUL96, DPL04], como explicaremos en la sección 3.1.2. Esta excitación decae formando un paquete de onda bien resuelto, que se propaga a lo largo de la cadena de espines. Tal decaimiento puede ser observado con NMR en el estado sólido dado que la interacción XY puede generarse a partir de la interacción natural del sistema; la interacción dipolar [DMF00]. Por otro lado, con NMR en el estado líquido ya se ha realizado un experimento que observa toda la dinámica del paquete de ondas propagándose en la cadena [MBSH⁺97], como veremos en la sección 3.1.1.

3.1.1. Propagación de la polarización local en un experimento de NMR

Como mencionamos, en este capítulo estudiaremos un modelo que describe la evolución de una excitación en la polarización de una cadena de espines acoplados bajo una interacción XY , cuyo Hamiltoniano es:

$$\mathcal{H}_{XY} = \sum_{i < j} J_{i,j} (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y), \quad (3.1)$$

donde J_{ij} es la constante de acoplamiento entre el espín i y el j y S_i^u ($u = x, y, z$) es el operador de espín cartesiano. El sistema consiste en una cadena de ^{13}C en un aminoácido de lisina usando NMR en el estado líquido. La principal interacción en el estado líquido, luego de la interacción Zeeman¹, es la interacción escalar mediada por electrones J o interacción isotrópica, la cual toma la misma forma matemática que la interacción de intercambio de Heisenberg en los sistemas ferromagnéticos. En base a este modelo, el

¹La interacción dominante es la de cada espín con el campo magnético estático, llamada interacción Zeeman, como puede verse detallado en el apéndice B. En segundo lugar, la interacción isotrópica entre espines es la que domina para los espines nucleares en el estado líquido. Para el estado sólido, la segunda interacción dominante es la dipolar.

grupo de R. R. Ernst realizó un experimento de NMR que permitió observar la dinámica de la polarización local [MBSH⁺97], que describiremos a continuación. En ese trabajo observaron experimentalmente ondas de espín –propagación espacial de la polarización de espín [Whi83]– utilizando espectroscopía en NMR en el estado líquido en una cadena lineal de 5 espines nucleares de ¹³C de lisina acopladas escalarmente.

Una onda de espín puede ser generada preparando un estado inicial localizado de no-equilibrio. Para observar su dinámica, es necesario una técnica que permita una observación de la evolución de la magnetización que pueda ser resuelta espacialmente. Esto puede ser realizado mediante conocidas técnicas de NMR en el estado líquido: una excitación selectiva en el primer espín para generar el estado inicial y generación de un Hamiltoniano efectivo mediante la aplicación de una secuencia de multipulsos. En dicho experimento se observó la transferencia de polarización local en una cadena de 5 espines nucleares acoplados bajo una interacción XY. Puede observarse como se propaga la polarización local a través de los 5 espines que componen la cadena, y como es reflejada en los bordes de la cadena.

El Hamiltoniano de espín \mathcal{H}_0 de un sistema de espines acoplados isotrópicamente está dado por²:

$$\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_{Zee} + \mathcal{H}_J^{iso}, \quad (3.2)$$

donde

$$\mathcal{H}_{Zee} = \sum_j \hbar \omega_j S_j^z, \quad (3.3)$$

$$\mathcal{H}_J^{iso} = \sum_{i < j} J_{i,j} (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y + S_i^z S_j^z), \quad (3.4)$$

ω_j es la frecuencia de corrimiento químico isotrópico del espín j , J_{ij} es la constante de acople escalar entre el espín i y el j . En presencia de una gran diferencia entre los corrimientos químicos, $\hbar |\omega_i - \omega_j| \gg |J_{ij}|$, los términos $S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y$ de \mathcal{H}_J^{iso} se vuelven “no-seculares”, i.e., dichos términos no conmutan con la interacción dominante, la Zeeman, y por lo tanto, las transiciones que podrían producir son muy improbables.

²Referido en la terna rotante, descripción usual en NMR [Abr61] (Apéndice B).

Uno puede entonces reducir el Hamiltoniano descartando esos términos no-seculares, lo que se conoce como Hamiltoniano *truncado*, resultando en:

$$\mathcal{H}_J^{zz} = \sum_{i < j} J_{i,j} S_i^z S_j^z. \quad (3.5)$$

Podemos notar que \mathcal{H}_J^{zz} conmuta con cada una de las polarizaciones de un espín S_j^z , por lo que la propagación de la polarización de espín $S_i^z \rightarrow S_j^z$ bajo esta interacción quedaría inhibida. La aplicación de una adecuada secuencia de pulsos de radio-frecuencia (rf) permite la supresión del término Zeeman \mathcal{H}_{Ze} y lleva a un Hamiltoniano efectivo que es idéntico a \mathcal{H}_J^{zz} . Con convenientes secuencias de pulsos de rf, esta dinámica puede ser manipulada para obtener un Hamiltoniano efectivo XY .

Para generar la interacción XY comencemos por analizar el caso de sólo dos espines acoplados bajo \mathcal{H}_J^{zz} . El procedimiento consiste en generar secuencialmente dos Hamiltonianos $\mathcal{H}_J^{yy} = J_{i,j} S_i^y S_j^y$ y $\mathcal{H}_J^{xx} = J_{i,j} S_i^x S_j^x$, mediante una sencilla secuencia de pulso cuyo efecto puede traducirse como una rotación sobre el Hamiltoniano \mathcal{H}_J^{zz} de 90° alrededor del eje x o y . Estos dos Hamiltonianos conmutan, por lo que su aplicación secuencial conduce al Hamiltoniano deseado \mathcal{H}_{XY} . Desafortunadamente, para un sistema de más de dos espines acoplados bajo la interacción $\mathcal{H}_J^{zz} = \sum_{i < j} J_{i,j} S_i^z S_j^z$, los términos generados con la secuencia de pulso utilizada arriba, $\mathcal{H}_J^{yy} = \sum_{i < j} J_{i,j} S_i^y S_j^y$ y $\mathcal{H}_J^{xx} = \sum_{i < j} J_{i,j} S_i^x S_j^x$, no conmutan y el procedimiento descrito ya no es, en general, aplicable a un sistema multiespín. Sin embargo, la conmutación puede ser impuesta seleccionando lo suficientemente corto el tiempo de aplicación τ de cada Hamiltoniano: $\tau \ll \hbar/|J_{ij}|$, junto con una repetitiva aplicación de la secuencia de pulso básica. Este procedimiento, conocido en la comunidad de NMR como teoría de Hamiltonianos promedios, puede encontrarse brevemente explicado en el apéndice B. Por otro lado, τ no puede ser elegido arbitrariamente corto porque es necesario el régimen de validez de la interacción secular \mathcal{H}_J^{zz} para obtener el Hamiltoniano XY , i.e., si τ es lo suficientemente corto tal que la diferencia de corrimiento químico es despreciable, la aproximación que conduce a despreciar los términos no-seculares deja de ser válida, y el Hamiltoniano \mathcal{H}_J^{zz} debe ser reemplazado por Ec. (3.4). Finalmente, la interacción efectiva XY sólo es posible en el regimen

$$1/|\omega_i - \omega_j| \ll \tau \ll \hbar/|J_{ij}|,$$

que produce un Hamiltoniano efectivo. Luego, la interacción efectiva XY es implementada como parte de un experimento. El experimento comienza con la generación de la condición inicial de no-equilibrio, en el que sólo el espín del carbono de uno de los extremos de la cadena, denotado con la letra griega ε (${}^\varepsilon C$), a través de un pulso de lectura queda con polarización neta en el eje $\pm z$ y los demás carbonos quedan con polarizaciones arbitrarias en el plano $x - y$. Luego, se aplican los pulsos para generar \mathcal{H}_{XY} lo que produce la evolución de la polarización local. Dicha polarización es finalmente monitoreada en cada uno de los carbonos de la cadena. El experimento fue realizado en una muestra de lisina donde cada uno de los carbonos que componen la molécula resuena a una frecuencia levemente diferente, lo que permite identificarlos.

Los resultados experimentales y numéricos obtenidos por [MBSH⁺97] se muestran en las Figs. (3.1-a) y (3.1-b), respectivamente. Allí se muestra la polarización local de cada espín de la cadena de carbonos como función del tiempo τ_m en el que el Hamiltoniano \mathcal{H}^{XY} está efectivamente actuando. Se puede ver cómo un paquete de onda generado por la excitación local inicial, se propaga por la cadena de carbonos (${}^\varepsilon C - {}^\delta C - {}^\gamma C - {}^\beta C - {}^\alpha C$), hasta llegar al extremo opuesto en el cual se refleja y empieza a propagarse en sentido opuesto. Aunque las intensidades absolutas no son idénticas, debido a los inevitables efectos de decoherencia, se obtiene una concordancia cualitativa muy buena entre los experimentos y la simulación. La polarización se transfiere de ${}^\varepsilon C$ a ${}^\alpha C$, vuelve a ${}^\varepsilon C$ y luego nuevamente a ${}^\alpha C$ en $\tau_m = 0,2$ s. Esto involucra la propagación del paquete de onda secuencialmente por 12 acoples escalares J . El decaimiento de la polarización global observado en la Fig. (3.1-a) es debido a imperfecciones experimentales, tal como las inhomogeneidades del campo de rf y los efectos de relajación.

El diseño experimental de nuestro modelo está basado en este experimento. Los efectos de la dinámica de un subsistema en presencia de un ambiente coherente pueden ser observados utilizando una cadena de espines nucleares homogénea, i.e., con todos los corrimientos químicos y los acoples J iguales, más un espín “diferente” acoplado en su extremo. Por diferente nos referimos a que este espín posee un acople diferente al resto de la cadena, en particular, el acople será débil e isotrópico: $J_0 < J$. Así, el espín diferente es el sistema de interés, sobre el que actúa un ambiente coherente modelado

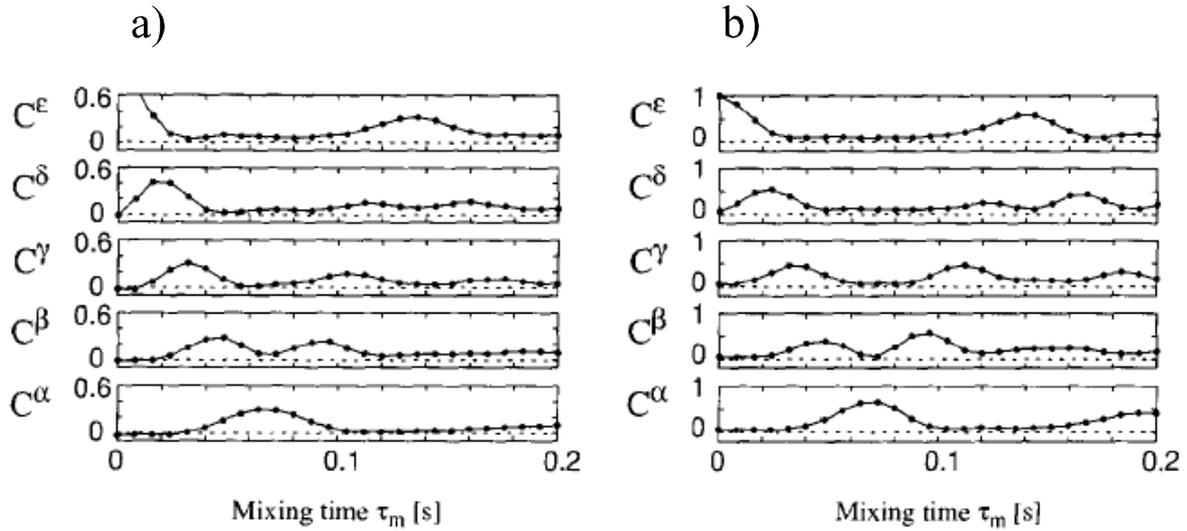


Figura 3.1: Evolución de la polarización local en una cadena de ^{13}C de lisina acoplados por una interacción efectiva XY . La dinámica experimental es mostrada en Fig. (a). En (b) la correspondiente simulación numérica, que muestra como se propaga en paquete de onda generado por la excitación local inicial a lo largo de la cadena de carbonos ($^{\epsilon}\text{C} - ^{\delta}\text{C} - ^{\gamma}\text{C} - ^{\beta}\text{C} - ^{\alpha}\text{C}$). Extraído de [MBSH⁺97].

por la cadena homogénea.

3.1.2. De espines a fermiones...

Como vimos en la sección anterior, la dinámica de una excitación local en una cadena de espines bajo una interacción XY en un experimento de NMR en el estado líquido a temperatura ambiente (lo que involucra promedio sobre ensamble) presenta una propagación bien definida de un paquete de ondas a lo largo de la cadena. Esto no sucede así si la interacción en juego es la isotrópica o la dipolar, y en esta sección veremos por qué. En dicho experimento lo que se mide es la polarización local de cada uno de los espines en el tiempo, dado que inicialmente se encontraba uno de ellos, digamos el espín i , con polarización neta up , y el resto de los $M - 1$ espines se encuentran con polarización neta igual a 0 (y sin relación de coherencia entre sus fases). Luego, lo que nos interesa calcular es cada una de las polarizaciones de todos los espines luego de un cierto tiempo

t de evolución bajo el Hamiltoniano \mathcal{H} . La entidad para estudiar esta dinámica es la función correlación temporal entre la polarización de un par de espines [DPL04, Dan06], digamos, el espín i y el j ,

$$P_{j,i}(t) = \frac{\langle \Psi_{eq} | S_j^z(t) S_i^z(t_0) | \Psi_{eq} \rangle}{\langle \Psi_{eq} | S_j^z(t_0) S_i^z(t_0) | \Psi_{eq} \rangle}, \quad (3.6)$$

la cual da la cantidad de polarización local del espín j al tiempo t dado que el sistema se encontraba con una excitación local en el espín i al tiempo t_0 . Aquí, tanto para el estado inicial como para el final, todos los estados posibles para el resto de los espines son tenidos en cuenta a través de $|\Psi_{eq}\rangle$, el estado de equilibrio termodinámico de muchos cuerpos. Aquí,

$$S_j^z(t) = e^{i\mathcal{H}t/\hbar} S_j^z e^{-i\mathcal{H}t/\hbar}, \quad (3.7)$$

es el operador de espín en la representación de Heisenberg.

Esta función correlación se simplifica enormemente [DPL04, Dan06] utilizando la transformación de espines a fermiones de Jordan-Wigner (JW). Es decir, la conexión entre las partículas fermiónicas sin espín y los espines 1/2, propuesta por P. Jordan y E. Wigner a finales de la década del veinte, habilita una descripción muy rica desde el punto de vista de las interpretaciones físicas y, en algunos casos particulares como veremos en esta sección y en el próximo capítulo, permite encontrar soluciones analíticamente cerradas para problemas a priori complicados como el descrito por la función $P_{j,i}(t)$. En esta transformación, cada uno de los dos estados de espín 1/2 en presencia de un campo magnético externo, espín *up* y espín *down*, se corresponden con el estado fermiónico *ocupado* o *vacío*, respectivamente.

Específicamente, la transformación de JW establece la siguiente relación de correspondencia entre operadores de espines 1/2 y operadores de partículas fermiónicas sin espín para un dado sitio n [JW28, LSM61]:

$$S_n^+ = \hat{c}_n^+ \exp\left(i\pi \sum_{m=1}^{n-1} \hat{c}_m^+ \hat{c}_m\right), \quad (3.8)$$

$$S_n^- = \exp\left(-i\pi \sum_{m=1}^{n-1} \hat{c}_m^+ \hat{c}_m\right) \hat{c}_n, \quad (3.9)$$

donde \hat{c}_n^+ y \hat{c}_n son los operadores fermiónicos de creación y destrucción, y S_n^+ y S_n^- son los operadores de ascenso y descenso de espines, $S_n^\pm = S_n^x \pm iS_n^y$.

Ahora veremos cómo en un sistema particular, la Ec. (3.6) adopta una forma simple. Si \mathcal{H} conmuta con el operador número, $N = \sum_i \hat{c}_i^+ \hat{c}_i$, los subespacios con diferentes números de partículas N están desacoplados, i.e., N es un buen número cuántico. Además, más simplificaciones se obtienen para los casos en que \mathcal{H} es cuadrático en los operadores fermiónicos. Este es el caso del Hamiltoniano de una cadena de M espines $1/2$ en un campo magnético externo, donde cada espín interactúa con sus primeros vecinos mediante una interacción XY :

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^M \hbar\omega_i S_i^z + \sum_{i=1}^{M-1} J_{i,i+1} (S_i^x S_{i+1}^x + S_i^y S_{i+1}^y). \quad (3.10)$$

Aquí, el primer término es la interacción de cada espín con el campo magnético externo, con ω_i la frecuencia de precesión corrida químicamente, y la segunda sumatoria corresponde al acoplamiento XY entre espines vecinos, con $J_{i,i+1}$ la constante de acople. Debido a la interacción de corto alcance, i.e., de la interacción sólo a primeros vecinos, luego de la transformación de JW, este Hamiltoniano toma la forma:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^M \hbar\omega_i \left(\hat{c}_i^+ \hat{c}_i - \frac{1}{2} \hat{1} \right) + \sum_{i=1}^{M-1} \frac{J_{i,i+1}}{2} (\hat{c}_{i+1}^+ \hat{c}_i + \hat{c}_i^+ \hat{c}_{i+1}), \quad (3.11)$$

donde se usó $S_i^z = (S_i^+ S_i^- - 1/2) = (\hat{c}_i^+ \hat{c}_i - 1/2)$, y $S_{i+1}^+ S_i^- = \hat{c}_{i+1}^+ \hat{c}_i$. El primer término, $\hat{c}_i^+ \hat{c}_i$, representa el número de ocupación del sitio i , que puede tomar el valor 0 o 1. El término proporcional a la identidad no contribuye a la dinámica ya que solo modifica a la energía total en una constante. La dinámica del sistema está dada por los términos de la segunda sumatoria, donde $J_{i,j}$ es la amplitud probabilidad de transferencia del sitio i al $i+1$. Este Hamiltoniano es también llamado Hamiltoniano *tight-binding*, donde $\varepsilon_i \equiv \hbar\omega_i$ son las energías de sitio, y $V_{i,j} \equiv J_{i,j}/2$ son las amplitudes de salto o *hoppings*.

Como \mathcal{H} conmuta con el operador número, es posible desdoblar el estado termodinámico de equilibrio, $|\Psi_{eq}\rangle$, en las contribuciones de cada subespacio con diferente número N de espines *up*: $|\Psi_{eq}\rangle = \sum_N^M a_N |\Psi_{eq}^{(N)}\rangle$, donde los a_N representan los correspondientes pesos estadísticos con fases aleatorias. En el régimen experimental de altas temperaturas, donde $k_B T$ es mucho mayor que cualquier escala energética del sistema, se puede

tomar los pesos estadísticos correspondientes a $k_B T = \beta^{-1} \rightarrow \infty$ (i.e., $\exp(-\beta\mathcal{H}) \rightarrow \hat{1}$): $|a_N|^2 = \frac{1}{2^M} \binom{M}{N}$. Cada uno de estos subespacios es de N fermiones no interactuantes, y sus autofunciones están expresadas como determinantes de Slater construidos con las funciones de onda de una partícula. Bajo estas condiciones, la Ec. (3.6) se reduce a una expresión para partículas no-interactuantes, donde cada subespacio de diferente N contribuye con la misma dinámica pero con diferentes pesos. Si denotamos $|i\rangle \equiv \hat{c}_i^\dagger |\emptyset\rangle$ al estado de una partícula localizada en el sitio i , con $|\emptyset\rangle$ el estado vacío fermiónico, tenemos que para sistemas representados por una cadena unidimensional de espines con interacción XY a primeros vecinos, en el límite de altas temperaturas, la dinámica de la polarización local corresponde exactamente a la función de onda de una partícula evolucionando bajo un Hamiltoniano *tight-binding*. Toda la dinámica observada se debe exclusivamente al exceso de densidad ΔP encontrado en el sitio i , como se muestra en la Fig. (3.2).

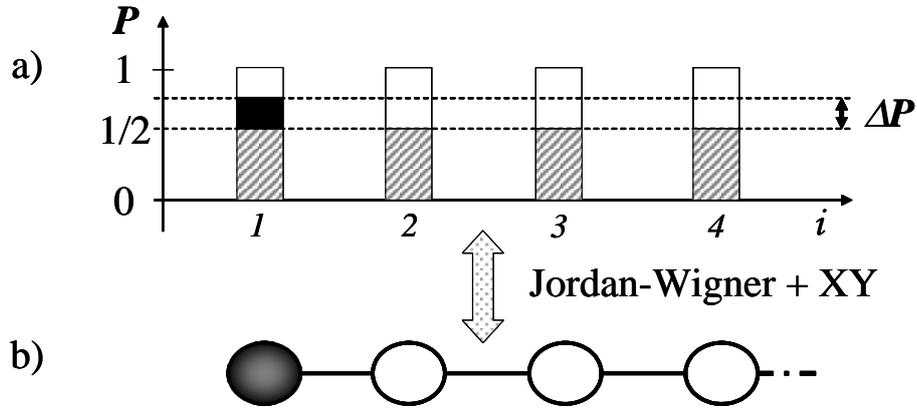


Figura 3.2: a) Representación esquemática del sistema de espines al tiempo $t = 0$ cuya condición inicial consiste en una excitación local en el espín $i = 1$. El área rayada da cuenta del estado termodinámico de equilibrio de alta temperatura y establece un nivel de probabilidad de base. El color negro representa el exceso de probabilidad por sobre el nivel de equilibrio, el cual es responsable de la dinámica. b) El mismo sistema que en a) luego de realizar la transformación JW, i.e., desde la perspectiva de partículas. Aquí, la línea base es removida y la dinámica es descripta sólo por el exceso de probabilidad ΔP . Adaptado de [DPA05].

Es decir, la función correlación temporal entre la polarización del par de espines i y j (Ec. (3.6)), toma la forma

$$P_{j,i}(t) = |\langle j | \exp(-i\mathcal{H}t/\hbar) | i \rangle \theta(t)|^2 \quad (3.12)$$

$$= \hbar^2 |G_{ji}^R(t)|^2, \quad (3.13)$$

donde $G_{ji}^R(t)$ es la función de Green retardada de una partícula. Estos casos evolucionan de una manera completamente coherente y permiten observar claras manifestaciones de interferencias cuánticas.

Esta enorme simplificación del problema inicial del ensamble de muchos cuerpos a una dinámica de una sola partícula, se debe al tipo de interacción elegida. Por ejemplo, otras interacciones, como la isotrópica (Heisenberg), Ec. (3.4), y la dipolar magnética, Ec. 4.2, muy comunes en NMR, no conducen a tal resultado. Esto se debe a que el término $S_i^z S_j^z$ que ambas interacciones poseen, a diferencia de la XY , introduce una interacción entre espines. Así, el estado $|\cdots \uparrow_{i-1} \uparrow_i \uparrow_{i+1} \cdots\rangle$ tendrá una energía diferente al estado $|\cdots \uparrow_{i-1} \downarrow_i \uparrow_{i+1} \cdots\rangle$, lo que produce que la dinámica de *flip-flop* no sea tan eficiente como en el caso XY . Desde el punto de las partículas, este término conduce, luego de la transformación de JW, a la aparición de términos de la forma $\hat{c}_i^+ \hat{c}_i \hat{c}_j^+ \hat{c}_j$, los que producen una dinámica compleja de muchos cuerpos interactuantes. Esta diferencia entre la dinámica producida por las interacciones isotrópica o dipolar y la XY se manifiesta, por ejemplo, en el resurgimiento de la polarización local debido al tamaño finito del sistema; los ecos mesoscópicos [PLU95]. Las complejas interferencias producidas por las interacción dipolar o isotrópica degradan el comportamiento de onda de espín, visto como un paquete de onda que se propaga a lo largo de una cadena, como vimos en la sección anterior para el caso de la interacción XY [MBSH⁺97], y producen una rápida atenuación de los ecos mesoscópicos. Otro ejemplo en el que la naturaleza intrínseca de muchos cuerpos de las interacciones dipolar e isotrópica contrasta con la dinámica de una sola partícula de la interacción XY es en la excitación de las coherencias cuánticas múltiples, que veremos en detalle en el próximo capítulo.

3.1.3. Sistema en presencia de un ambiente sin memoria: decaimiento puramente exponencial y regla de oro de Fermi

Los sistemas cuánticos reales nunca están aislados, ya que se encuentran inmersos en un ambiente que continuamente interactúa con ellos. Por ello, resulta importante analizar cual es el efecto de estos ambientes sobre el sistema. Un ambiente típico consiste en un sistema de muchos grados de libertad que son difícilmente controlables, cuyo espectro es muy denso. Usualmente se describe tomando las escalas temporales asociadas a la dinámica dentro del ambiente mucho más pequeñas que aquellos tiempos característicos del sistema y de la interacción sistema-ambiente. Esta aproximación, denominada de fluctuaciones rápidas o de banda ancha, desprecia la estructura energética del ambiente, lo que conduce, entre otros efectos, a no tener en cuenta los efectos de retorno coherente del ambiente al sistema. Así se llega a una descripción puramente exponencial [Gam28, GC29] para la evolución de la probabilidad de supervivencia del sistema débilmente acoplado a este ambiente. La velocidad de decaimiento constante de esta exponencial puede ser calculada utilizando la regla de oro de Fermi [GP90, Mes61], la cual nos brinda una forma sencilla de calcular este tiempo característico a partir de la densidad de estados del ambiente y de la interacción sistema-ambiente. Más precisamente, supongamos que tenemos un estado de energía E_0 débilmente acoplado a estados de energías E_k cuyos niveles están muy próximos entre sí, a los que llamaremos *el ambiente*. Esto es, los N estados del ambiente forman una banda de ancho B , y que la diferencia media entre niveles es $E_k - E_{k+1} \equiv \Delta \approx B/N$. Además, supongamos que la interacción entre el sistema de interés, formado por el estado $|0\rangle$ de energía E_0 , y el ambiente es $V_{0k} \ll B$, y que el ambiente es denso, i.e., $\Delta \ll V_{0k}$, como se muestra en la Fig. (3.3).

Luego, utilizando la teoría de perturbaciones, podemos calcular la corrección a primer orden de la energía del estado $|0\rangle$:

$$\Delta E_0 = \sum_k \frac{|V_{0k}|^2}{E_k - E_0}. \quad (3.14)$$

Para efectuar esta suma primero aproximamos el espectro del ambiente como un conti-

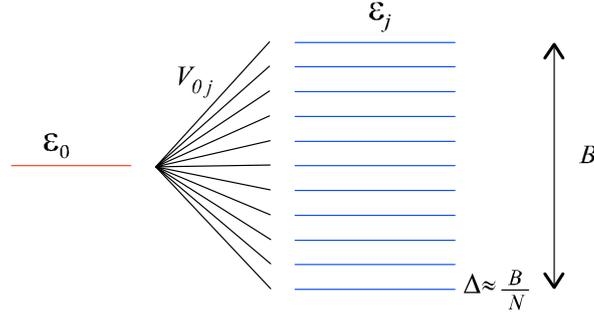


Figura 3.3: Esquema de niveles para un estado $|0\rangle$ débilmente acoplado a un conjunto de estados $|j\rangle$ que definen el ambiente.

nuo, y como infinito, llevando los límites de integración a infinito. esta aproximación es conocida como aproximación de banda ancha y conduce a una importante consecuencia, como veremos en breve. Luego, la corrección a la energía toma la forma:

$$\Delta E_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{|V_{0k}|^2}{E_k - E_0} N(E_k) dE_k, \quad (3.15)$$

donde $N(E_k)$ es la densidad de estados del ambiente a la energía E_k . Esta integral posee denominadores singulares, por lo que para resolverla podemos pasar al plano complejo, sumando una pequeña parte imaginaria η a las energías de estos denominadores. Luego, utilizando el teorema de Cauchy y tomando el límite de η tendiendo a cero, resulta una componente imaginaria en la energía [Pas07]:

$$\Gamma^{FGR} = -\lim_{\eta \rightarrow 0} \text{Im} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \frac{|V_{0k}|^2}{E_k - E_0 + i\eta} N(E_k) dE_k \right], \quad (3.16)$$

$$= \pi \int_{-\infty}^{\infty} |V_{0k}|^2 N(E_k) \delta(E_k - E_0) dE_k. \quad (3.17)$$

Este resultado nos lleva a un decaimiento puramente exponencial para la probabilidad de supervivencia del estado inicial en el sitio débilmente acoplado, y se lo conoce como *regla de oro de Fermi*. La aparición de una componente imaginaria en la energía refleja la no-convergencia de la teoría de perturbaciones [Pas07], es decir, mediante correcciones finitas no se puede obtener un estado extendido a partir de un estado localizado. Es importante notar que si bien llevar los límites de integración a $\pm\infty$ simplifica los cálculos,

conduce a un decaimiento exponencial para todo tiempo [Kha58]. Si bien la FGR es una aproximación suficientemente buena para describir muchas aplicaciones tradicionales, deja afuera importantes efectos de memoria e interferencias en el dominio temporal producidas por la interacción coherente entre el sistema y el ambiente. Estos efectos traen aparejados grandes cambios en la probabilidad de supervivencia del estado inicial, como por ejemplo la desviación del comportamiento exponencial. Estos cambios se analizarán en la próxima sección en donde se considera un sistema abierto interactuando con el ambiente de manera exacta, resaltando los efectos de retorno dinámico que van más allá de la FGR.

3.2. Sistema en presencia de un ambiente con memoria: más allá de la regla de oro de Fermi

Como ya mencionamos, el decaimiento de un estado local inestable es usualmente descrito, dentro de una aproximación Markoviana, con un decaimiento exponencial con una velocidad de decaimiento dada por la regla de oro de Fermi. En lo que resta del presente capítulo, vamos a presentar un modelo que nos permite estudiar a fondo los efectos que un ambiente no-Markoviano tiene sobre el sistema de interés. Así, podremos cuantificar el régimen de validez de la ley exponencial, como también estudiar efectos nuevos de interferencias que los retornos coherentes de este ambiente no-Markoviano induce en el sistema.

Utilizamos un modelo exactamente soluble que describe la evolución de una excitación local en una cadena seminfinita. Realizaciones físicas de dinámicas de una excitación localizada evolucionando en sistemas unidimensionales son provistas por transporte electrónico en super-redes [GCRV07], difracción en cristales fotónicos [Lon06], excitaciones de espines nucleares bajo una interacción XY [MBSH⁺97], tal como vimos en la primera parte de este capítulo, o excitaciones de espines nucleares bajo una interacción de *cuantos-dobles* [RFSO⁺09], como veremos en el próximo capítulo.

Comencemos describiendo la evolución de una excitación inicialmente localizada en

un estado $|0\rangle \equiv \widehat{c}_0^+ |\emptyset\rangle$ acoplado débilmente a un conjunto de estados $|i\rangle$ con los que describimos el *ambiente*. Para ello, usamos la función de autocorrelación (Ec. (3.12) con $|i\rangle = |j\rangle = |0\rangle$), polarización local o probabilidad de supervivencia:

$$P_{00}(t) = |\langle 0 | \exp[-i\mathcal{H}t/\hbar] | 0 \rangle \theta(t)|^2. \quad (3.18)$$

Expandiendo la condición inicial en los autoestados del Hamiltoniano $\mathcal{H}|\psi_k\rangle = \varepsilon_k |\psi_k\rangle$ se obtiene [KF47, Kha58]:

$$P_{00}(t) = \left| \theta(t) \sum_{k=1}^M |\langle \psi_k | 0 \rangle|^2 \exp[-i\varepsilon_k t/\hbar] \right|^2, \quad (3.19)$$

$$= \left| \theta(t) \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \left[\sum_{k=1}^M |\langle \psi_k | 0 \rangle|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) \right] \exp[-i\varepsilon t/\hbar] \right|^2. \quad (3.20)$$

El término entre corchetes es la densidad local de estados (LDoS de sus siglas en inglés) $N_0(\varepsilon)$ en el sitio cero. También puede ser evaluada usando la función de Green retardada en la representación energía, como puede verse en detalle en el apéndice A,

$$N_0(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \text{Im} G_{00}^R(\varepsilon + i\eta). \quad (3.21)$$

Luego, podemos expresar la función de autocorrelación como la transformada de Fourier de la LDoS:

$$P_{00}(t) = \left| \theta(t) \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon N_0(\varepsilon) \exp[-i\varepsilon t/\hbar] \right|^2. \quad (3.22)$$

Para sistemas que poseen espectro acotado, como por ejemplo las excitaciones en una red, esta expresión presenta grandes ventajas tanto numéricas como analíticas, ya que la función de Green puede ser calculada en forma precisa en la representación energía, y la integral está limitada a la banda de estados. Además, como veremos más adelante, una identificación clara de las interferencias cuánticas podrán ser obtenidas analizando el argumento del operador módulo cuadrado.

Alternativamente, la función autocorrelación puede ser escrita como

$$P_{00}(t) = \theta(t) \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \mathcal{J}_0(\omega) \exp[-i\omega t], \quad (3.23)$$

donde la densidad espectral de la excitación de partículas en el sitio cero,

$$\mathcal{J}_0(\omega) = \hbar \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon N_0(\varepsilon)N_0(\varepsilon + \hbar\omega), \quad (3.24)$$

tiene una interpretación física directa y puede ser computada fácilmente [PW87].

Todas las ecuaciones previas siguen siendo válidas para los casos en que el tamaño del sistema, y por lo tanto la dimensión del espacio de Hilbert, tiende a infinito. En este límite, parte o todo el espectro discreto puede convertirse en una banda continua de estados deslocalizados (extendidos) en el rango finito $[\varepsilon_L, \varepsilon_U]$. Si el sistema no presenta estados localizados [And78], $N_0(\varepsilon)$ se anula afuera de la banda de estados permitidos. Pero, si el sistema presenta estados localizados y si el estado inicial $|0\rangle$ tiene un peso finito sobre ellos, su evolución no puede decaer totalmente. En el presente trabajo consideraremos casos que excluyen esa situación.

Una resonancia *bien definida* se forma cuando un estado imperturbado de energía $\varepsilon_0 = \langle 0 | \mathcal{H} | 0 \rangle$, lo suficientemente lejos del borde de banda, está acoplado débilmente a un conjunto de estados que forman un continuo, i.e., la expansión de $|0\rangle$ en términos de autoestados presenta pesos con un pequeño desparramo Γ_0 alrededor de la energía $\varepsilon_r = \varepsilon_0 + \Delta_0$, donde Δ_0 es un pequeño corrimiento debido a la interacción, como muestra la Fig. (3.4). Esta condición excluye resonancias fuera de banda, estados virtuales y estados localizados [DBMP08].

Para evaluar la dinámica de la excitación local, realizamos la integral de la Ec.(3.22) utilizando el teorema de los residuos, siguiendo el camino de integración mostrado en la Fig. (3.4). En la continuación analítica de $N_0(z) \equiv N_0(\varepsilon + i\varepsilon')$, las resonancias aparecen como polos en el semiplano complejo inferior. Consideraremos Hamiltonianos donde un estado inicialmente localizado de energía ε_0 acoplado a un continuo genera sólo una resonancia, i.e., la LDoS presenta polos en $\varepsilon_r \pm i\Gamma_0$. En el camino de integración las singularidades de van Hove en los bordes de la banda son excluidas con dos arcos de círculos de radio R . Su contribución a la integral se hace cero al tomar el límite $R \rightarrow 0$, debido a que los bordes de banda son de la forma $(\varepsilon - \varepsilon_L)^\nu$ con $\nu > -1$. Además, la integral sobre el contorno $z = \varepsilon - iL$; $\varepsilon \in [\varepsilon_L, \varepsilon_U]$, se anula cuando $L \rightarrow \infty$. Luego,

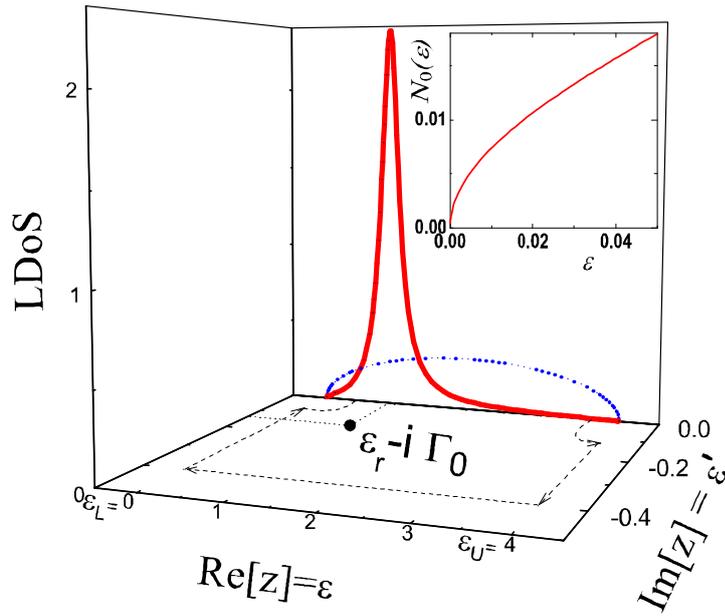


Figura 3.4: Densidad local de estados (LDoS) en el plano complejo $z = \varepsilon + i\varepsilon'$. ε_L y ε_U son los bordes de banda inferior y superior, respectivamente. La línea sólida muestra la LDoS, $N_0(\varepsilon)$, para una cadena seminfinita con una impureza en la superficie. La línea de puntos muestra $N_1^{(0)}(\varepsilon)$ para una cadena seminfinita homogénea. En el recuadro superior se muestra el borde de banda de $N_0(\varepsilon)$. El polo aparece en $\varepsilon_r - i\Gamma_0$. El camino de integración se muestra en líneas de a trozos; consiste en 4 líneas rectas y dos arcos, que evitan las singularidades de los bordes de banda.

obtenemos

$$\begin{aligned}
 P_{00}(t) = & \underbrace{|a| e^{-(\Gamma_0 + i\varepsilon_r)t/\hbar}}_{\text{SC-FGR}} + \\
 & + \underbrace{\int_0^\infty d\varepsilon' e^{-\varepsilon't/\hbar} [e^{-i\varepsilon_L t/\hbar} N_0(\varepsilon_L - i\varepsilon') - e^{-i\varepsilon_U t/\hbar} N_0(\varepsilon_U - i\varepsilon')]}_{\text{corrección de retornos de la difusión cuántica}}|^2, \quad (3.25)
 \end{aligned}$$

donde $t \geq 0$ y $a = \lim_{z \rightarrow \varepsilon_r - i\Gamma_0} [2\pi i (z - \varepsilon_r + i\Gamma_0) N_0(z)]$ es el residuo del polo. Si aproximamos la LDoS por una función Lorentziana que se anula afuera de la banda, podemos ver que

$$A \equiv |a|^2 \simeq 1 + \delta \quad (3.26)$$

con

$$0 < \delta = \frac{2}{\pi} \frac{\Gamma_0}{(\varepsilon_r - \varepsilon_L)} \frac{(\varepsilon_U - \varepsilon_L)}{(\varepsilon_U - \varepsilon_r)} \ll 1. \quad (3.27)$$

De la Ec. (3.25) vemos que la probabilidad de supervivencia resulta de la suma de dos contribuciones bien diferenciadas. El primer término, la contribución del polo, brinda el decaimiento exponencial esperado, pero a su vez supera la usual aproximación de la regla de oro de Fermi, ya que tiene un factor pre-exponencial ($A \gtrsim 1$) y una exacta velocidad de decaimiento Γ_0 . Este resultado nos brinda una regla de oro de Fermi autoconsistente (SC-FGR).

Para entender las diferentes contribuciones que éstos dos términos producen en la probabilidad de supervivencia, estudiemos la dinámica en una cadena de Markov seminfinita con un sitio diferente (defecto) en la superficie, con la que modelamos, utilizando probabilidad clásica, la supervivencia³ de un estado débilmente acoplado a un ambiente formado por conjunto de estados. Es necesario aclarar aquí que lo que se busca es entender el problema mediante una interpretación probabilística, utilizando caminata aleatoria en tiempo discreto, pero se continua tomando al ambiente con todos los efectos de memoria. El defecto se encuentra en la superficie de una cadena seminfinita, al que llamaremos sitio $j = 0$. A su derecha, se encuentra la cadena seminfinita con índices $j = 1, 2, \dots$ lo que conformaría el ambiente. A la izquierda del sitio de superficie, hemos puesto un sitio limbo con el fin de considerar condición de contorno absorbente (sitio $j = -1$). En cada sitio j de la cadena seminfinita existe una probabilidad simétrica de salto p hacia los sitios vecinos $j \pm 1$, salvo para el sitio $j = 1$, el cual tiene una probabilidad de salto p hacia el sitio $j = 2$ y una probabilidad de salto $p_0 < p$ hacia el sitio $j = 0$. Para el defecto también tenemos una probabilidad de salto p_0 tanto para derecha como para izquierda, como se muestra en la Fig. (3.5). Además, consideramos una probabilidad de permanecer en el sitio dada por q_j con $q_j = q = 1 - 2p$ para $j > 1$, $q_1 = 1 - p_0 - p$, $q_0 = 1 - 2p_0$ y $q_{-1} = 1$.

Si una partícula se encuentra inicialmente en el sitio cero, $[\vec{c}^\rightarrow(t=0)]_j \equiv c_j(t=0) = \delta_{0j}$, la probabilidad de ocupación del mismo sitio cero al tiempo t es $P_{00}^{Markov}(t)$,

³Supervivencia tomada en el mismo sentido en que veníamos hablando. Dentro del contexto de cadenas de Markov, quizá sea más apropiado hablar de probabilidad de ocupación de un sitio particular.

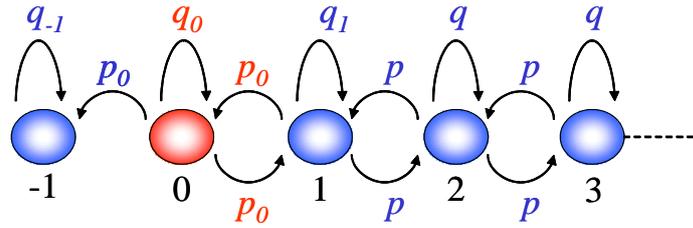


Figura 3.5: Cadena de Markov seminfinita con un sitio de impureza en la superficie ($j = 0$) y condición de contorno absorbente ($j = -1$).

donde se contabiliza las trayectorias que decayeron al resto de la cadena y retornaron, y aquellas que nunca decayeron. Ésta viene dada para tiempo discreto por la matriz de probabilidades de transición \mathbf{M} [Fel57]:

$$P_{00}^{Markov}(t) \equiv c_0(t = \Delta t(n+1)) = (\mathbf{M}^n \vec{c}(0))_0, \quad (3.28)$$

El sitio de superficie débilmente acoplado a un conjunto de estados que forma la cadena ordenada seminfinita, genera un estado inestable que decaerá en el tiempo. Luego, para este caso $P_{00}^{Markov}(t)$ toma la forma:

$$P_{00}^{Markov}(t) = \underbrace{(1 - 2p_0)^n}_{\text{supervivencia pura}} + \underbrace{\text{otros términos}}_{\text{corrección del retorno}}, \quad (3.29)$$

Aquí tenemos entonces nuevamente el caso de una probabilidad de supervivencia como resultado de dos contribuciones bien definidas; el término exponencial $(1 - 2p_0)^n$ es llamado probabilidad de “*supervivencia pura*”, ya que cuenta los procesos que sobreviven en el sitio de superficie sin nunca decaer al *ambiente*, y el segundo término, que es abastecido por el decaimiento inicial, es llamado probabilidad de “*retorno*”. Para tiempos cortos, el decaimiento es puramente exponencial, y ese término es el dominante, hasta que la probabilidad de *retorno* se vuelve lo suficientemente fuerte como para dominar el decaimiento, como se muestra en la Fig. (3.6), generando un comportamiento de ley de potencia para los tiempos largos. Una solución analítica de un problema similar utilizando tiempo continuo puede encontrarse en [Con89].

Volviendo al resultado de la Ec. (3.25), y usando la analogía con la cadena de Markov,

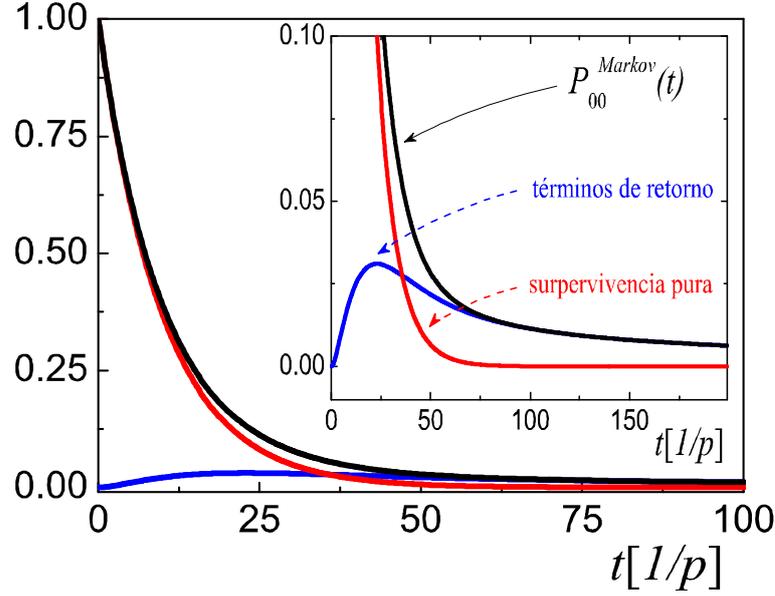


Figura 3.6: Probabilidad de ocupación en el sitio de impureza $P_{00}^{Markov}(t)$ de la cadena de Markov mostrada en la Fig. 3.5. La probabilidad se descompone en dos contribuciones intrínsecamente diferentes: la probabilidad de supervivencia pura en el sitio de impureza, mostrada como una exponencial en rojo, y la probabilidad de retorno, de aquellas contribuciones que decayeron al resto de la cadena y retornan al sitio de impureza, mostrada como una ley de potencia en azul.

el término exponencial de $P_{00}(t)$ es identificado con una amplitud de “*supervivencia pura*”. Dentro de la misma analogía, el segundo término es identificado con una amplitud de “*retorno*”. El primer término es el dominante para un amplio rango de tiempos, resultando en

$$P_{00}(t) \approx A \exp(-2\Gamma_0 t/\hbar), \quad (3.30)$$

mientras que el decaimiento difusivo del segundo domina en los tiempos largos y brinda los detalles de la estructura espectral del sistema.

Una manera de visualizar algunos efectos de la existencia de estos dos términos en $P_{00}(t)$ es utilizando el tiempo discreto. Estos dos términos se pueden relacionar con *dos*

caminos para la amplitud de la probabilidad de supervivencia: uno para la amplitud de supervivencia pura y otro para la de retorno. En el estado inicial, toda la probabilidad se encuentra en supervivencia pura. Luego, mientras transcurre el tiempo, se separan los caminos relacionados con cada término. Cada camino adquiere una fase diferente, lo que produce, al juntarse nuevamente para algún tiempo, un efecto de interferencia. Esto lo podemos ver en la Fig. (3.7). A tiempo cero, el sistema se encuentra en el estado inicial local en el sitio cero (sitio rojo). Al primer paso de tiempo el estado del sistema pasa a tener dos componentes: con probabilidad dada por el primer término de la Ec. (3.25) el sistema permanece en el sitio cero, y con probabilidad dada por el segundo término, el sistema comienza a explorar el ambiente (sitios azules). En este esquema, el sombreado indica amplitud de probabilidad en cada sitio. A cada paso de tiempo, tenemos por un lado la probabilidad de permanecer en el sitio sin decaer al ambiente, denotada por la línea roja, y por otro, más y más posibilidades de explorar el ambiente, denotadas por las líneas de trazos azules. La línea azul sólida agrupa esos posibles caminos para un dado tiempo en el que se observa la probabilidad de supervivencia en el sitio cero. Si bien hay retornos del ambiente al sitio cero para todo tiempo, recién cuando la amplitud de retorno se vuelve comparable con la de supervivencia pura, se puede obtener un efecto interferencia apreciable. Es decir, para tener interferencia apreciable entre el camino rojo y el azul, es necesario tener varias contribuciones de caminos azules (por ejemplo, con el primer paso de tiempo no se aprecia interferencia, tiene sólo una contribución). En este esquema, representamos las contribuciones crecientes de los caminos que exploran el ambiente mientras transcurre el tiempo con un ensanchamiento en la línea sólida azul que agrupa estos caminos. Al mismo tiempo, mientras transcurre el tiempo, la probabilidad de supervivencia pura se debilita (denotada con un enangostamiento de la línea roja). Así, para el tiempo marcado como t_R en el que tanto el camino de supervivencia pura como el de retorno tienen amplitudes comparables, se puede apreciar un efecto importante de interferencia, como veremos más adelante.

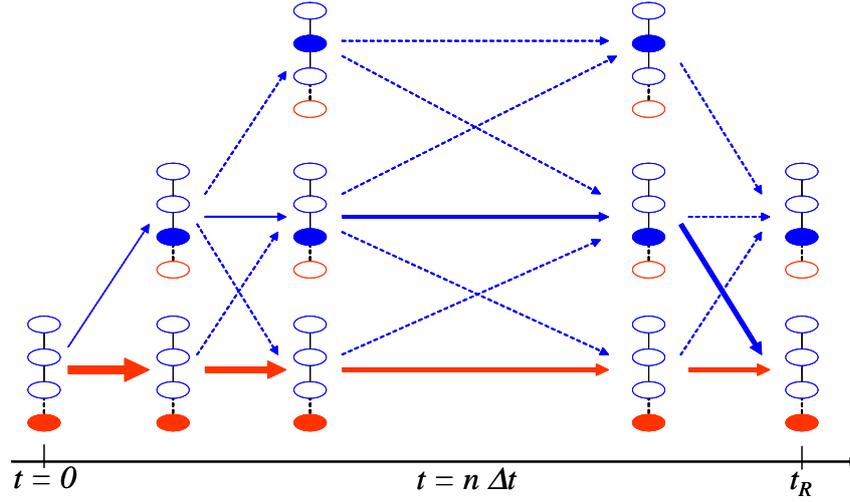


Figura 3.7: Interferencia entre los caminos de la amplitud de probabilidad de supervivencia. En este esquema se muestra la evolución de la amplitud de supervivencia para un sistema en cada paso temporal. Las líneas azules son los caminos que han explorado el ambiente. La línea azul sólida agrupa esos posibles caminos para un dado tiempo. La línea roja es el camino de permanecer en el sitio inicial sin decaer al ambiente. El sombreado indica amplitud de probabilidad en cada sitio.

3.2.1. Régimen de tiempos cortos y Efecto Zenón Cuántico

El segundo término de la Ec. (3.25) es fundamental para los tiempos cortos, donde los estados de energía más excitados de todo el sistema son virtualmente explorados. Ambos términos se combinan para proveer el decaimiento cuadrático inicial, también llamado régimen de Zenón cuántico, requerido por la teoría de perturbaciones:

$$P_{00}(t) = 1 - \langle (\varepsilon - \varepsilon_r)^2 \rangle_{N_0} \frac{t^2}{\hbar^2} + \dots, \quad (3.31)$$

$$= 1 - \langle \omega^2 \rangle_{J_0} \frac{t^2}{2!} + \dots, \quad (3.32)$$

donde $\langle (\varepsilon - \varepsilon_r)^2 \rangle_{N_0}$ y $\langle \omega^2 \rangle_{J_0}$ son el segundo momento en energía y en frecuencia de las densidades $N_0(\varepsilon)$ y $\mathcal{J}_0(\omega)$, respectivamente. Esta expansión vale hasta un tiempo característico t_S . En otros sistemas, la divergencia del segundo momento lleva a diferentes leyes de decaimiento para tiempos cortos [GCRR01].

Consideremos un estado de energía ε_0 acoplado por $V_{0,j}$ a N estados de energía

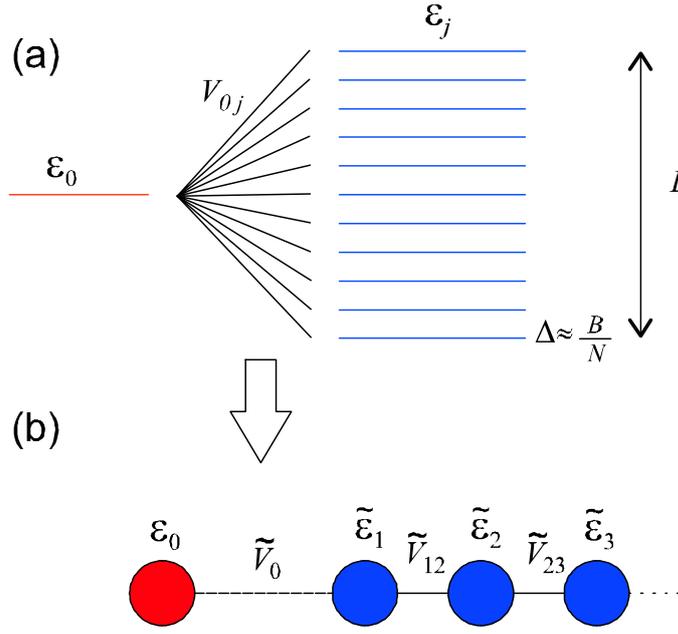


Figura 3.8: (a) Estado de energía ε_0 acoplado por V_{0j} a N estados de energía ε_j , formando una banda de ancho B con separación media entre niveles $\Delta \approx B/N$, lo que define el ambiente. (b) Cadena seminfinita equivalente con $\varepsilon_0, \tilde{V}_0, \tilde{\varepsilon}_1$, definidos en el texto.

ε_j dispersados formando una banda de ancho B , los cuales definen el ambiente, como muestra la Fig. (3.8-a).

Utilizando el método de recursión mostrado en [HHK72], una variante del método de tridiagonalización de Lanczos, se puede obtener la cadena seminfinita mostrada en la Fig. (3.8-b), donde los dos primeros sitios vienen dados por:

$$\tilde{\varepsilon}_0 = \varepsilon_0; \quad |\tilde{0}\rangle = |0\rangle, \quad (3.33)$$

$$\tilde{\varepsilon}_1 = \frac{\sum_{j=1}^N V_{j,0} \varepsilon_j}{\tilde{V}_0^2}; \quad |\tilde{1}\rangle = \frac{\sum_{j=1}^N V_{0,j} |j\rangle}{\tilde{V}_0}, \quad (3.34)$$

$$\tilde{V}_0 = \sqrt{\sum_j^N |V_{0,j}|^2}. \quad (3.35)$$

En este sistema, el segundo momento del Hamiltoniano es \tilde{V}_0^2 , lo que conduce a

$$P_{00}(t) = 1 - \tilde{V}_0^2 t^2 / \hbar^2 + \dots \quad (3.36)$$

Existe una expresión simple y muy útil que extrapola las Ecs. (3.36) y (3.30), dada por

[FI01]:

$$P_{00}(t) \approx \exp\left[\left(1 - \sqrt{1 + (t/t_S)^2}\right) 2\Gamma_0 t_S/\hbar\right], \quad (3.37)$$

con

$$t_S = \hbar \frac{\Gamma_0}{\tilde{V}_0^2}. \quad (3.38)$$

Esta expresión conduce a la Ec. (3.36) para $t \ll t_S$ en el orden más bajo, y para $t \gg t_S$ se reduce a la SC-FGR de la Ec. (3.30), con $A \approx \exp(2\Gamma_0^2/\tilde{V}_0^2)$, válida para $|\tilde{V}_0| \ll B$. Tal como fue resaltado por Pascazio *et al.* [FNP01], la cota superior para el régimen cuadrático no es \hbar/V_0 , como uno podría estimar, sino un tiempo mucho más corto t_S . Una interpretación muy provechosa e interesante de t_S viene dada utilizando la función de Green [PM01]:

$$G_{00}^R(\varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_0 - \tilde{V}_0^2 G_{11}^{R(0)}(\varepsilon)}, \quad (3.39)$$

donde $G_{11}^{R(0)}(\varepsilon)$ corresponde a una cadena seminfinita en ausencia del sitio cero. Tomando $G_{11}^{R(0)}(\varepsilon = \varepsilon_0)$ en la Ec. (3.39) se obtiene la FGR: $\Gamma_{FGR} \approx \pi \tilde{V}_0^2 N_1^{(0)}(\varepsilon_0)$. Reemplazando en la Ec. (3.38), obtenemos

$$t_S \approx \hbar \pi N_1^{(0)}(\varepsilon_0). \quad (3.40)$$

Aquí, vemos que el tiempo de transición de tiempo corto queda determinado sólo por $N_1^{(0)}(\varepsilon_0)$, la LDoS en el primer sitio del ambiente imperturbado, evaluada en ε_0 . A su vez, invocando al teorema óptico [PM01], podemos interpretar a $\hbar N_1^{(0)}(\varepsilon_0)$ como la escala de tiempo en la cual una excitación construida por el decaimiento escapa de la región del primer sitio al resto del ambiente. Por eso, la probabilidad de retorno al sitio cero, necesaria para construir el decaimiento cuadrático, se vuelve menos apreciable que el escape hacia la cadena, conduciendo al rápido decaimiento exponencial de la probabilidad de supervivencia.

Esta expresión general para el tiempo t_S brinda una cota superior para el intervalo de tiempo necesario para generar el efecto Zenón cuántico [MS77, FNP01]. Este efecto produce un desaceleramiento del decaimiento producido por las mediciones proyectivas al estado cero repetidas a un tiempo Δt tal que el decaimiento sea cuadrático, i.e., $\Delta t < t_S$.

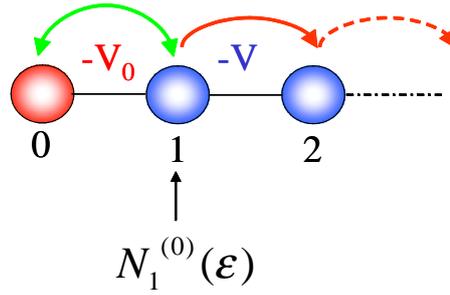


Figura 3.9: Esquema de interpretación del tiempo corto t_S . El decaimiento cuadrático es válido hasta que el escape del sitio 1, dado por la escala de tiempo $N_1^{(0)}(\epsilon_0)$, es más fuerte que el retorno al sitio 0.

3.2.2. Régimen de tiempos largos, colapso de la supervivencia y efecto anti-Zenón

Para tiempos largos, el comportamiento de $P_{00}(t)$ es gobernado por el lento decaimiento del segundo término de la Ec. (3.25). Sólo los valores pequeños de ϵ' contribuyen a la integral, lo que restringe la integración de la LDoS a un rango cercano a los bordes de banda. Luego, teniendo en cuenta la Ec. (3.22) y reteniendo sólo las singularidades de van Hove de la LDoS en estos bordes se obtiene una ley de potencias para tiempos largos. Por ejemplo, cada singularidad $N_0(\epsilon) \propto \theta(\epsilon - \epsilon_L) (\epsilon - \epsilon_L)^\nu$ (lo que implica [PW87] $\mathcal{J}_0(\omega) \propto \theta(\omega)\omega^{2\nu+1}$) contribuirá al decaimiento lento a tiempos largos de la forma $P_{00}(t) \propto |t|^{-2(\nu+1)}$. La participación relativa de los estados de energía en cada borde de la LDoS está muy bien estimada por el peso relativo en estos bordes de las colas de una Lorentziana centrada en ϵ_r y de ancho Γ_0 :

$$\beta = \frac{(\epsilon_r - \epsilon_L)^2 + \Gamma_0^2}{(\epsilon_U - \epsilon_r)^2 + \Gamma_0^2}. \quad (3.41)$$

Luego, agrupando las contribuciones de ambos bordes, la polarización a tiempos largos toma la forma

$$P_{00}(t) \sim [1 + \beta^2 - 2\beta \cos(Bt/\hbar)] \left| \int d\epsilon' e^{-\epsilon't/\hbar} N_0(\epsilon_L - i\epsilon') \right|^2, \quad (3.42)$$

donde $B = \epsilon_U - \epsilon_L$ es el ancho de banda. Esto significa que el comportamiento para tiempos largos es la ley de potencia del integrando multiplicada por una factor que

contiene una modulación con frecuencia B/\hbar .

Ahora, nos focalizaremos en un efecto interesante que se puede producir en sistemas como el que estamos describiendo. La Ec. (3.25) muestra que la amplitud de supervivencia reconoce dos caminos alternativos: la *supervivencia pura* (contribución del polo), y los caminos de retorno donde la excitación ha decaído, explorado el ambiente, y retornado. Luego, se puede alcanzar el estado final siguiendo dos caminos alternativos posibles. Debido a que en cada uno de los caminos se adquiere una fase diferente, se puede producir una interferencia destructiva que bloquea el estado final. Este efecto ha sido profundamente estudiado en el contexto del transporte electrónico, donde recibió el nombre de *antiresonancia* [DPW89, LPD90], extendiendo el concepto de las resonancias que describen la sección transversal anómala de ionización llamadas resonancias de Fano [Fan61]. También, las antiresonancias han sido estudiadas en conductores moleculares, donde debido a la interacción electrón-fonón se producen ramificaciones en el espacio de Fock que dan lugar a antiresonancias [PTM02, TPM06]. En nuestro caso, el término de interferencia producido por las dos contribuciones de la probabilidad de supervivencia, si bien está presente durante todo el régimen exponencial y tiempos largos, se vuelve importante cuando la amplitud de *supervivencia pura* y la amplitud de *retorno* toman valores del mismo orden. Esto ocurre precisamente en el tiempo de transición t_R entre el comportamiento exponencial y el de ley de potencia. Allí, el término de interferencia puede llevar a $P_{00}(t)$ a un valor próximo a cero. A este efecto lo llamamos *colapso de la supervivencia* y es mostrado en la Fig. (3.10) como una repentina y pronunciada depresión en $P_{00}(t)$.

Por otro lado, notemos que si la energía imperturbada ε_0 está exactamente en el centro de la banda, $\beta = 1$, la probabilidad generada por el término de *retorno* (Ec. (3.42)) presenta periódicamente ceros, que son difícilmente compensados por la pequeña amplitud de *supervivencia pura*. Este efecto no debe confundirse con el *colapso de la supervivencia*, el cual se presenta a un tiempo preciso t_R para una elección de los parámetros del sistema que produzca interferencia destructiva entre ambas contribuciones del decaimiento. Si bien la interferencia destructiva exacta sólo es posible para algunos parámetros particulares, en general, para una gran cantidad de combinaciones

de parámetros se puede generar una interferencia que lleva a $P_{00}(t)$ a valores de varios ordenes de magnitud menor. Este decrecimiento repentino y abrupto de la probabilidad de supervivencia puede ser aprovechado para generar un aceleramiento del decaimiento mediante el efecto anti-Zenón [FGMR01]. Esto se lograría utilizando repetidas mediciones proyectivas con un período t_R . En la próxima subsección veremos un ejemplo particular donde podremos calcular explícitamente una expresión para t_R .

3.2.3. Decaimiento en una cadena seminfinita: solución exacta

Ahora nos focalizaremos en un modelo específico para el decaimiento que presenta soluciones analíticas y puede ser llevado a los experimentos. Consideremos el Hamiltoniano de la Ec. (3.11), con el sitio (espín) cero diferente al resto de la cadena, tanto en energía de sitio (corrimiento químico) como en hopping (acoplamiento J), i.e., tomaremos

$$\varepsilon_0 \neq \varepsilon_i \equiv 2V, \text{ y} \quad (3.43)$$

$$V_{0,1} \equiv V_0 < V_{i,i+1} \equiv V, \text{ para } i > 0, \quad (3.44)$$

como puede verse en la Fig. (3.8-b), lo que conduce a

$$\mathcal{H} = |0\rangle \varepsilon_0 \langle 0| - (|0\rangle V_0 \langle 1| + c.c.) + \sum_{i=1}^M |i\rangle 2V \langle i| - (|i\rangle V \langle i+1| + c.c.). \quad (3.45)$$

Esto define un espectro continuo en el rango $[0, B \equiv 4V]$ el cual, en el borde inferior describe una partícula de masa m en el espacio continuo con $V = \hbar^2/(2ma_0^2)$ y a_0 una longitud de escala atómica. Este modelo presenta una resonancia *bien definida* para $V_0 \ll V$ y para ε_0 no muy próxima al borde de banda, i.e., $|\varepsilon_0 - 2V| < 2V - V_0^2/V$. En el caso opuesto, el estado cero podría dar lugar a estados localizados [PM01], estados virtuales o resonancias fuera de banda [DBMP08]. La LDoS para este problema es obtenida mediante la ecuación de Dyson

$$[G_{0,0}^R(\varepsilon)]^{-1} = [G_{0,0}^{R,(0)}(\varepsilon)]^{-1} + V_{0,1} G_{1,1}^{R,(0)}(\varepsilon) V_{1,0}, \quad (3.46)$$

utilizando el procedimiento de fracción continua [PM01], como se describe en el apéndice A:

$$N_0(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi} \frac{\theta(\varepsilon)\theta(4V-\varepsilon)\left(\frac{V_0}{V}\right)^2 \sqrt{\varepsilon}\sqrt{4V-\varepsilon}}{\left[\varepsilon - \varepsilon_0 - \left(\frac{V_0}{V}\right)^2 \left(\frac{\varepsilon-2V}{2}\right)\right]^2 + \left(\frac{V_0}{V}\right)^4 \left[V^2 - \left(\frac{\varepsilon-2V}{2}\right)^2\right]}. \quad (3.47)$$

En general, debido a los efectos de superficie en el espacio d-dimensional seminfinito, la LDoS tiene singularidades de van Hove de la forma $N_1^{(d)}(\varepsilon) \propto \varepsilon^{d/2}$, las cuales difieren de aquellas de las del seno del material $N_j^{(d)}(\varepsilon) \propto \varepsilon^{(d-2)/2}$. La Fig. (3.4) muestra $N_0(\varepsilon)$ para $V_0/V = 0,4$ y $\varepsilon_0/V = 1$. El estado resonante (los polos de la LDoS) se forma en $\varepsilon_r \pm i\Gamma_0$, donde

$$\varepsilon_r = \varepsilon_0 + \Delta_0; \quad \Delta_0 = \frac{V_0^2}{V^2 - V_0^2} \frac{\varepsilon_0 - 2V}{2}, \quad (3.48)$$

$$\Gamma_0 = \frac{V_0^2}{V^2 - V_0^2} \Gamma_c; \quad \Gamma_c = \sqrt{V^2 - V_0^2 - \left(\frac{\varepsilon_0 - 2V}{2}\right)^2}. \quad (3.49)$$

Es importante notar que la densidad local de estados en el primer sitio en ausencia del sitio cero es

$$\begin{aligned} N_1^{(0)}(\varepsilon) &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{1,1}^{R,(0)}(\varepsilon) \\ &= \frac{16}{\pi} \frac{1}{B^2} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\varepsilon} \sqrt{B-\varepsilon} \right) \theta(\varepsilon) \theta(B-\varepsilon) \\ &= \frac{16}{\pi} \frac{1}{B^2} \Gamma(\varepsilon). \end{aligned} \quad (3.50)$$

También notemos que $a_0\Gamma(\varepsilon)/\hbar$ es la velocidad de grupo de un paquete de onda con energía ε y que $\Gamma_c \approx \Gamma(\varepsilon_0)$. Luego, uno puede identificar esta expresión en Ec. (3.47) lo que lleva a una factorización de $N_0(\varepsilon)$ en una función Lorentziana y $N_1^{(0)}(\varepsilon)$:

$$N_0(\varepsilon) = \frac{V^2}{\Gamma_c} \frac{\Gamma_0}{(\varepsilon_r - \varepsilon)^2 + \Gamma_0^2} N_1^{(0)}(\varepsilon). \quad (3.51)$$

Luego, aplicando el teorema de convolución a la Ec. (3.22) obtenemos una integral de dos funciones que tienen una dependencia temporal bien caracterizada:

$$G_{00}^R(t) = \frac{-i}{\hbar} \frac{V^2}{\Gamma_c} \theta(t) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\Gamma_0|t'|/\hbar} e^{-i\varepsilon_r t'/\hbar} g(t-t') dt'. \quad (3.52)$$

El primer factor del integrando es la amplitud de supervivencia renormalizada, como describe la SC-FGR. El segundo factor es la amplitud de supervivencia del primer sitio

en una cadena seminfinita sin el sitio cero, i.e., una cadena seminfinita homogénea. Ésta está expresada en términos de una función de Bessel del primer tipo,

$$g(t) = 2e^{-i2Vt/\hbar} J_1(2Vt/\hbar)/(2Vt/\hbar), \quad (3.53)$$

la cual presenta una rápida oscilación y decaimiento con la ley de potencia $t^{-3/2}$. Esta ley describe la difusión cuántica en una cadena [UP94, DPA05]. Aparece convolucionada con un *kernel* exponencial cuya oscilación y decaimiento tienen escalas de tiempo más largas. Para tiempos positivos $g(t)$ coincide con una función respuesta. Utilizando esta información resolvemos la integral en los diferentes regímenes temporales (corto, exponencial y largo) y luego de algunos (varios) pasos algebraicos obtenemos:

$$P_{00}(t) \approx \begin{cases} 1 - (V_0 t/\hbar)^2, & t < t_S \\ A \exp(-2\Gamma_0 t/\hbar), & t_S < t < t_R \\ C \left[1 - \frac{2\beta}{1+\beta^2} \sin(Bt/\hbar) \right] \left(\frac{\hbar}{\Gamma(\varepsilon_r)t} \right)^3, & t_R < t \end{cases}, \quad (3.54)$$

donde t_S es el tiempo de transición entre el régimen de tiempo corto y el exponencial SC-FGR, y el tiempo t_R separa el régimen SC-FGR con el de ley de potencia. Además,

$$A = \frac{\sqrt{\varepsilon_r^2 + \Gamma_0^2} \sqrt{(B - \varepsilon_r)^2 + \Gamma_0^2}}{4\Gamma_c^2}, \quad (3.55)$$

$$C = \frac{\Gamma(\varepsilon_r)^3 V}{4\pi\Gamma_c^2} \frac{\Gamma_0^2}{(\Gamma_0^2 + \varepsilon_r^2)^2} [1 + \beta^2], \quad (3.56)$$

y $\beta = ((\varepsilon_r - \varepsilon_L)^2 + \Gamma_0^2)/((\varepsilon_U - \varepsilon_r)^2 + \Gamma_0^2)$ (ya definido en la Ec. (3.41)). Es importante notar que el decaimiento cúbico de la ley de potencia obtenida para tiempos largos es consecuencia de la dependencia $\sqrt{\varepsilon}$ de la LDoS en los bordes de banda (ver el recuadro en la Fig. (3.4)), como predice la Ec. (3.42). También, notar que la escala de tiempo corto, \hbar/V_0 , puede ser obtenida alternativamente del segundo momento local del Hamiltoniano.

La Fig. (3.10) muestra $P_{00}(t)$ en una escala semilogarítmica para $V_0/V = 0,4$ y $\varepsilon_0/V = 1$. El decaimiento muestra los tres regímenes temporales exhibidos en la Ec. (3.54). El decaimiento cuadrático inicial está amplificado en el recuadro superior. Luego, el decaimiento se torna una exponencial SC-FGR. Finalmente, luego del tiempo de transición t_R el decaimiento asintótico es una ley de potencia. Este tiempo característico

es fácil de identificar debido al colapso de la supervivencia, que se muestra como una abrupta depresión en la probabilidad de supervivencia. Allí, la polarización decrece repentinamente de su valor promedio alrededor de 3 ordenes de magnitud. El recuadro inferior de la Fig. (3.10) muestra las pequeñas oscilaciones que modulan la ley de potencia. Estos resultados han sido obtenidos siguiendo procedimientos independientes. Dado que uno tiene una expresión analítica cerrada para $N_0(\varepsilon)$, la transformada de Fourier numérica es directa. Alternativamente, encontramos la dinámica del cálculo numérico de autovalores y autovectores del sistema finito con M sitios. Siempre que M sea lo suficientemente grande como para que los efectos de tamaño finito del sistema sean despreciables, ambos cálculos coinciden. Esto requiere que el eco mesoscópico [PUL96], que aparece a un tiempo $t_{EM} \approx \hbar M/B$, aparezca a un tiempo suficientemente posterior al tiempo de transición t_R . Ambos procedimientos concordaron perfectamente con los resultados analíticos mostrados en la Ec. (3.54).

Debido a que este modelo podría ser aplicado a espines en una molécula o excitaciones en una nanoestructura especialmente diseñada, y que ambos sistemas poseen tamaño finito, resulta interesante verificar que las principales características discutidas de la dinámica de $P_{00}(t)$ también podrían ser observadas en tales sistemas. La Fig. (3.11) muestra la dinámica de un espín 1/2 en presencia de un *ambiente* formado por una cadena de 19 espines 1/2 idénticos. Se pueden identificar claramente el colapso de la supervivencia, así como el régimen de ley de potencia, además del eco mesoscópico, que aparece en $tV/\hbar \geq 20$. Notar que en $t_R \approx 6,8 [\hbar/V]$ la polarización decrece en 7 ordenes de magnitud. Por un breve rango de tiempo alrededor de t_R la interferencia coherente asegura una casi completa despolarización del sitio de superficie, efecto difícilmente logrado utilizando un decaimiento decoherente. Se eligieron los parámetros $\varepsilon_0/V = 1,3$ y $V_0/V = 0,75$ que conducen a $\varepsilon_r/V = 0,85$, $\Gamma_0/V = 0,72$ y $A = 2,86$. Estos parámetros definen un régimen exponencial en una región pequeña, ya que el valor del acople del estado cero con el ambiente no es tan débil en comparación con V . El régimen de acople fuerte es interesante para generar un efecto de aceleramiento del decaimiento que discutiremos en breve.

Podemos obtener otra expresión para los tiempos característicos t_S y t_R del resultado

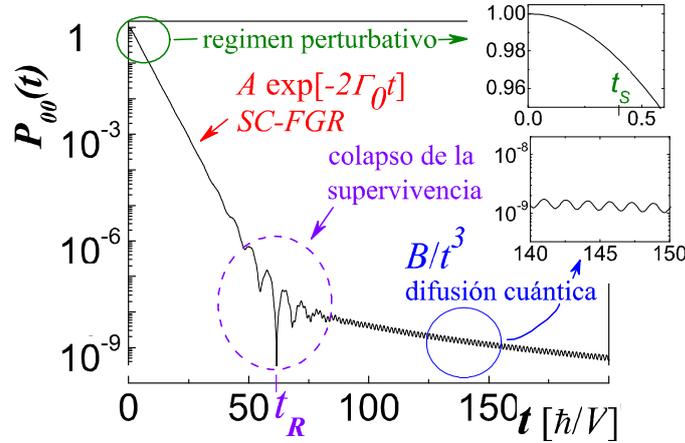


Figura 3.10: Probabilidad de supervivencia o polarización local, en escala semilogarítmica, como función del tiempo. Consideramos una energía no perturbada $\varepsilon_0/V = 1$ y una interacción $V_0/V = 0,4$, lo que conduce a una energía de resonancia $\varepsilon_r/V = 0,9$ y una constante de decaimiento $\Gamma_0/V = 0,14$. Estos son los parámetros que consideramos en la Fig. (3.4). El decaimiento muestra: (i) un régimen perturbativo cuadrático, el cual se muestra amplificado en el recuadro superior; (ii) un decaimiento exponencial descrito por la regla de oro de Fermi autoconsistente; (iii) un decaimiento asintótico de ley cúbica de potencia, donde $B = \hbar^3 C/\Gamma (\varepsilon_r)^3$ (Ec.3.56). El recuadro inferior muestra las oscilaciones que modulan este último régimen. Se indica con un óvalo violeta el tiempo de transición t_R donde toma lugar el colapso de la supervivencia.

analítico dado por la Ec. (3.54). Una buena estimación para t_S se obtiene de la distancia mínima entre la ley cuadrática y la exponencial:

$$\frac{d}{dt} [1 - (V_0 t/\hbar)^2 - A \exp(-2\Gamma_0 t/\hbar)] \Big|_{t=t_S} = 0. \quad (3.57)$$

Expandiendo en serie de Taylor hasta el segundo orden la función exponencial, obtenemos finalmente:

$$t_S = \frac{\hbar \Gamma_0 A}{V_0^2 + 2\Gamma_0^2 A}. \quad (3.58)$$

Esta expresión brinda muy buenos resultados para t_S , que concuerdan con la expresión general dada por la Ec. (3.40). Para los parámetros elegidos en la Fig. (3.12), $\varepsilon_0/V = 1$ y

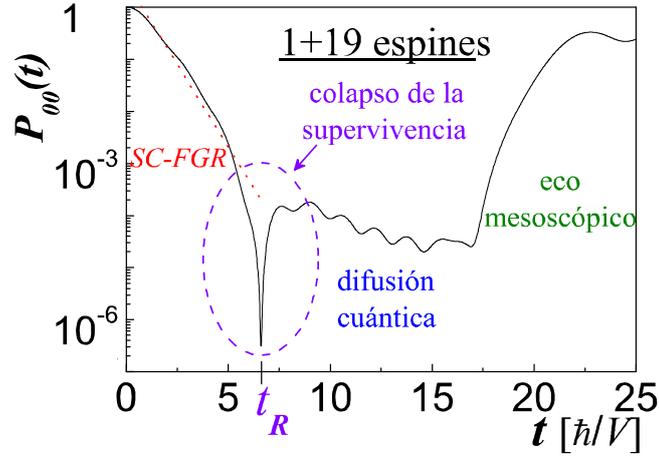


Figura 3.11: Polarización local, en escala semilogarítmica, como función del tiempo (en unidades de \hbar/V). Los parámetros son $\varepsilon_0/V = 1,3$ y $V_0/V = 0,75$, lo que conduce a una energía de resonancia $\varepsilon_r/V = 0,85$, una constante de decaimiento $\Gamma_0/V = 0,72$ y un factor pre-exponencial $A = 2,86$. El ambiente está formado por $M - 1 = 19$ espines. El decaimiento no presenta un nítido régimen exponencial, debido a que el acople V_0 no es tan débil ($V_0 \ll V$). Pero sí presenta un notable colapso de la supervivencia, seguido de una ley de potencia cúbica modulada por una frecuencia bien definida. Para tiempos posteriores, aparece el eco mesoscópico.

$V_0/V = 0,4$, el tiempo de validez del régimen de tiempo corto es $t_S \approx 0,8 [\hbar/V]$. Consideremos ahora el caso de mediciones proyectivas del estado $|0\rangle$ repetidas en un intervalo de tiempo $t = \Delta t$. En el caso de acople débil, donde el decaimiento se desvía de una ley exponencial sólo para tiempos cortos y largos, un desaceleramiento del decaimiento o *efecto Zenón cuántico* [CSM77, PU98, FP99, EG00] se produce para $\Delta t < t_S$. Por ejemplo, la probabilidad de supervivencia toma un valor $P_{00}(t_o) = 0,67$ para el tiempo particular $t_o = 2 [\hbar/V]$. Si son efectuadas 5 mediciones a intervalos de $\Delta t = 0,4 [\hbar/V]$, la probabilidad de supervivencia toma un valor $P_{00}^{(5)}(t_o) = P_{00}(\Delta t)^5 = 0,85$, i.e., 125% más grande que el valor sin mediciones intermedias. El efecto de Zenón cuántico ya ha sido observado experimentalmente utilizando trampas de átomos [WBF⁺97], y muchos

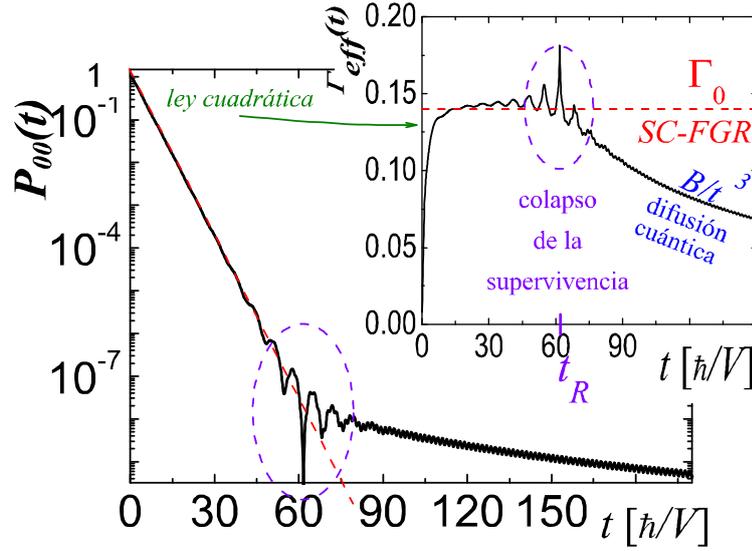


Figura 3.12: Probabilidad de supervivencia para una cadena seminfinita en escala semilogarítmica, para $\varepsilon_0/V = 1$ y $V_0/V = 0,4$, lo que conduce a $\varepsilon_r/V = 0,9$ y $\Gamma_0/V = 0,14$. En el recuadro se muestra $\Gamma_{eff}(t)$ en línea sólida negra y Γ_0 en línea de a trazos roja.

trabajos teóricos han sido focalizados en este efecto y sus consecuencias.

Otro tiempo característico importante es t_R . Éste es obtenido del cruce entre la ley exponencial y la ley de potencia. Para esta última tomaremos el promedio sobre un período:

$$A \exp(-2\Gamma_0 t_R/\hbar) = C \left(\frac{\hbar}{\Gamma(\varepsilon_r) t_R} \right)^3. \quad (3.59)$$

En el régimen de parámetros con el que estamos trabajando, esta ecuación trascendental tiene dos soluciones. La segunda de estas soluciones es la que físicamente nos interesa, y ésta es una raíz atractiva, por lo que podemos buscar esta solución en forma iterativa:

$$t_R^{(n+1)} = \frac{\hbar}{\Gamma_0} \ln \left(\sqrt{\frac{A}{C}} \right) + \frac{3}{2} \frac{\hbar}{\Gamma_0} \ln \left(\Gamma(\varepsilon_r) \frac{t_R^{(n)}}{\hbar} \right) \quad (3.60)$$

$$\approx \frac{\hbar}{\Gamma_0} \ln \left(\frac{\sqrt{32\pi V}}{\Gamma_0} \right) + \frac{3}{2} \frac{\hbar}{\Gamma_0} \ln \left(V \frac{t_R^{(n)}}{\hbar} \right), \quad (3.61)$$

donde usamos $\sqrt{A/C} \approx \sqrt{32\pi V}/\Gamma_0$ y $\Gamma(\varepsilon_r) \approx V$, válidas para ε_0 próxima al centro de banda. Tomando como semilla $\hbar/(2\Gamma_0)$ obtenemos el orden cero de iteración:

$$t_R^{(0)} = a_1 \frac{\hbar}{\Gamma_0} \ln \left(a_2 \frac{B}{4\Gamma_0} \right), \quad (3.62)$$

donde B es el ancho de banda y $a_1, a_2 \gtrsim 1$ son constantes que dependen de la singularidad de van Hove $(\varepsilon - \varepsilon_L)^\nu$ y otros detalles del modelo. Para la cadena seminfinita $a_1 = \nu + 2 = 5/2$ y $a_2 = \sqrt[5]{4\pi} \sim 1,6$. Esta expresión para t_R da una buena aproximación para el rango de validez del régimen exponencial. Una aproximación más precisa se obtiene con el próximo orden de iteración:

$$t_R^{(1)} = a_1 \frac{\hbar}{\Gamma_0} \ln \left(\left(\ln \left(a_2 \frac{B}{4\Gamma_0} \right) \right)^{3/5} a_3 \frac{B}{4\Gamma_0} \right), \quad (3.63)$$

donde $a_3 = (32\pi)^{1/5}(5/2)^{3/5} \sim 4,3$. Utilizando nuevamente los parámetros de la Fig. (3.12), el tiempo característico resulta $t_R^{(0)} \approx 41 [\hbar/V]$ (Ec. (3.61) o Ec. (3.62)), el cual se encuentra un poco por debajo del valor exacto $t_R \approx 62 [\hbar/V]$ (Ec. (3.59)). Ya el siguiente orden de iteración brinda una aproximación mucho mejor $t_R^{(1)} \approx 67 [\hbar/V]$ (Ec. (3.61) o Ec. (3.63)). El tiempo de cruce t_R es fácil de identificar gráficamente a través del efecto de colapso de la supervivencia. Una perspectiva alternativa de la Ec. (3.25) viene de introducir, de acuerdo a [FNP01], una velocidad de decaimiento efectivo $\Gamma_{eff}(t)$ a través de la relación $\Gamma_{eff}(t) = -\hbar/(2t) \ln P_{00}(t)$. Luego, cualquier desviación de la constante Γ_0 es una señal del decaimiento no-exponencial. Esto es mostrado en el recuadro de la Fig. (3.12). Allí, el colapso de la supervivencia se muestra como un pronunciado pico en $\Gamma_{eff}(t)$.

Estas expresiones para t_R son válidas para el régimen de acople débil. En el régimen de acople fuerte también puede ocurrir el efecto de colapso de la supervivencia, en este caso, en el cruce entre el régimen de tiempo corto y el régimen de ley de potencia. La Fig. (3.13) muestra $P_{00}(t)$ y $\Gamma_{eff}(t)$ para $\varepsilon_0/V = 1,8$ y $V_0/V = 0,77$, los que conducen a $t_R \approx 6,8 [\hbar/V]$. En este caso, mediciones proyectivas repetidas a un intervalo de tiempo $\Delta t \approx t_R$ pueden generar un decrecimiento en la probabilidad de supervivencia muy notable. Por ejemplo, la probabilidad de supervivencia al tiempo $t_o = 13,6$, $P_{00}(t_o) \approx 10^{-5}$, toma un valor mucho más pequeño luego de 2 mediciones efectuadas en $t_o/2 = t_R$; $P_{00}^{(2)}(t_o) = P_{00}(t_o/2)^2 = 10^{-14}$. Luego, el efecto de colapso de la supervivencia permite

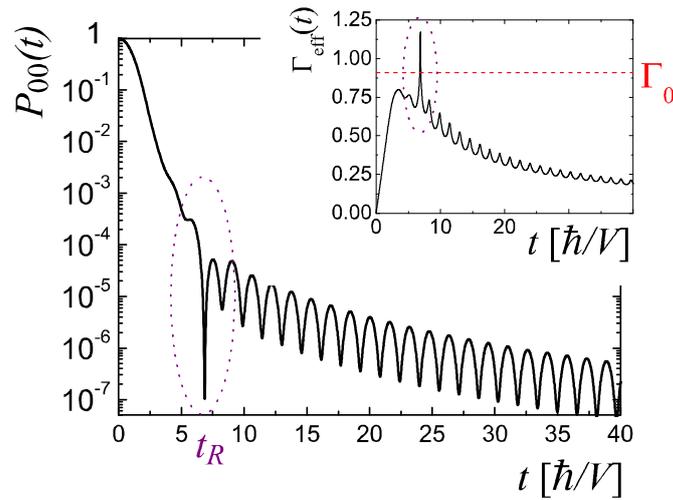


Figura 3.13: Probabilidad de supervivencia para una cadena seminfinita en escala semilogarítmica, para $\varepsilon_0/V = 1,8$ y $V_0/V = 0,77$. En el recuadro se muestra $\Gamma_{eff}(t)$ en línea sólida negra y Γ_0 en línea de a trazos roja.

una aceleración del decaimiento inducido por observaciones repetidas, i.e., un *efecto anti-Zenón* [FNP01].

3.2.4. Ambiente de dimensión mayor

Con el fin de aumentar la complejidad del sistema, estudiemos el caso en que el ambiente es bidimensional, formado por una red regular cuadrada. Este modelo representa también la dinámica de una excitación de carga en un modelo típico para estados de Tamm [DS96]. Modelos *tight-binding* similares [PM01] se usan para describir una variedad de situaciones como moléculas absorbidas en un sustrato metálico o decaimiento de excitaciones electrónicas de alta energía. El modelo se muestra esquemáticamente en la Fig. (3.14); un estado $|0\rangle$ de energía ε_0 se encuentra acoplado por V_0 a una red regular cuadrada de energías de sitio $4V$ y acoplos a primeros vecinos V , con $V_0 < V$. Esto define un espectro continuo en el rango $[0, B \equiv 8V]$.

El Hamiltoniano *tight-binding* que describe este sistema es:

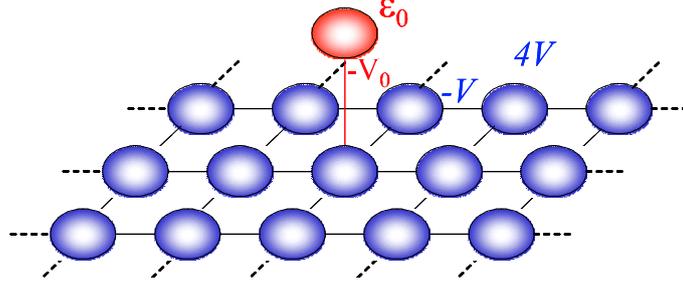


Figura 3.14: Esquema de un estado acoplado débilmente a un ambiente bidimensional regular.

$$\mathcal{H} = \sum_i |i\rangle \varepsilon_i \langle i| - \sum_{i,j} |i\rangle V_{i,j} \langle j|, \quad (3.64)$$

donde $\varepsilon_i \equiv 4V$ para $i \neq 0$ y $V_{0,1} \equiv V_0 < V_{i,j} \equiv V$. La función de Green, y con ella la densidad local de estados, se calcula utilizando la ecuación de Dyson y el procedimiento de fracción continua, como describimos en el apéndice A, lo que conduce a

$$G_{00}^R(\varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_0 - V_0^2 G_{11}^{R(0)}(\varepsilon)}, \quad (3.65)$$

donde $G_{11}^{R(0)}(\varepsilon)$ es la función de Green para una red cuadrada periódica [Eco79]:

$$G_{11}^{R(0)}(\varepsilon) = \begin{cases} \frac{2}{\pi(\varepsilon-E)} K\left(\frac{B}{\varepsilon-E}\right) & |\varepsilon - E| > B \\ -\frac{2}{\pi B} K\left(\frac{\varepsilon-E}{B}\right) + i\frac{2}{\pi B} K\left(\sqrt{1 - \left(\frac{\varepsilon-E}{B}\right)^2}\right) & -B < \varepsilon - E < 0 \\ \frac{2}{\pi B} K\left(\frac{\varepsilon-E}{B}\right) + i\frac{2}{\pi B} K\left(\sqrt{1 - \left(\frac{\varepsilon-E}{B}\right)^2}\right) & 0 < \varepsilon - E < B \end{cases}, \quad (3.66)$$

y $K(x)$ es la integral elíptica completa de primera especie [AS64].

En la Fig. (3.15) podemos observar la densidad local de estados para el sitio de superficie. Notar que en el borde de banda, ampliado en el recuadro, la singularidad de van Hove se asemeja a una función escalón $\theta(\varepsilon)$, coincidiendo, para estas energías, con la densidad total de estados del electrón libre en un sistema bidimensional. Este comportamiento en el borde de banda conduce a una ley $1/t^2$ para tiempos largos, como muestra la Ec. (3.42).

Para este sistema, el segundo momento local del Hamiltoniano es V_0^2 . Así, el régimen de tiempo corto viene dado por

$$P_{00}(t) \approx 1 - V_0^2 t^2 / \hbar^2, \quad (3.67)$$

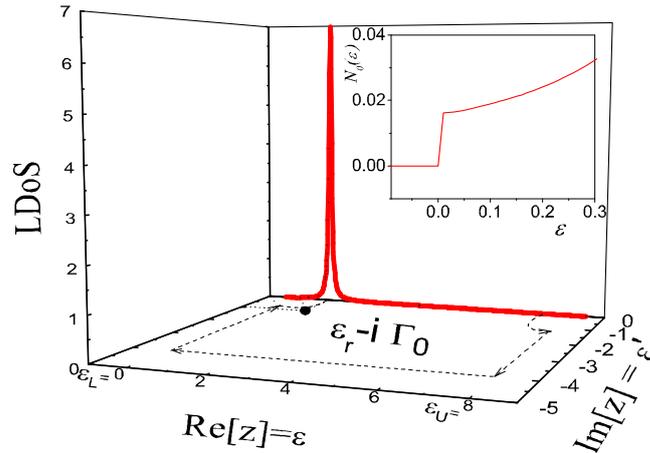


Figura 3.15: Densidad local de estados en el plano complejo $z = \varepsilon + i\varepsilon'$, para un sitio débilmente acoplado a una red cuadrada, con $E_0/V = 2$ y $V_0/V = 0,4$. $\varepsilon_L = 0$ y $\varepsilon_U = 8V$ son los bordes de banda inferior y superior, respectivamente.

expresión válida hasta $t_S \approx \hbar\pi N_1^{(0)}(\varepsilon_0)$ donde $N_1^{(0)}(\varepsilon)$ se obtiene de la Ec. (3.66). Por otro lado, verificamos las Ecs. (3.30) y (3.42) y el efecto de colapso de la supervivencia usando las expresiones analíticas para $G_{00}^R(\varepsilon)$ y $N_0(\varepsilon)$, y realizando una transformada de Fourier numérica. La Fig. (3.16) muestra la $P_{00}(t)$ en una escala doble logarítmica, donde se resalta el comportamiento de ley de potencia para tiempos largos. También puede observarse el régimen de SC-FGR, más claramente en el recuadro, donde la escala es semilogarítmica, y el efecto de colapso de la supervivencia, al tiempo t_R .

3.3. Conclusiones de este capítulo

En el presente capítulo hemos discutido la dinámica exacta de una excitación local que decae debido a la interacción con un conjunto de estados que forman un espectro continuo con estructura de banda, que actúan como ambiente. Nuestra descripción va más allá de la usual aproximación Markoviana que usa la regla de oro de Fermi para describir el decaimiento. Utilizando un modelo simple, pero realista, de una cadena de espines nucleares con interacción XY , encontramos el comportamiento exacto de la

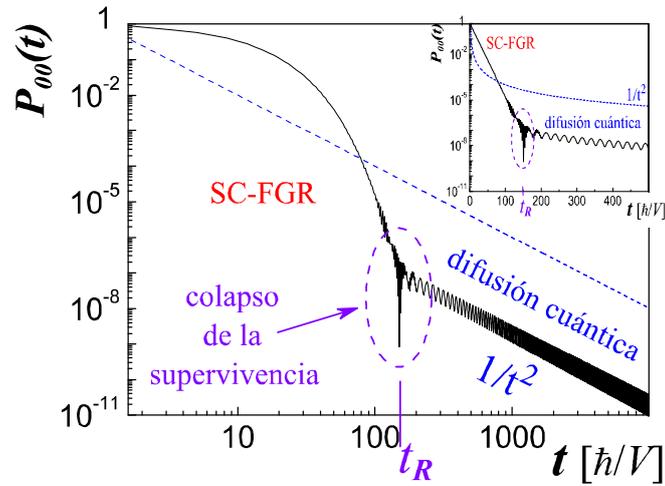


Figura 3.16: Probabilidad de supervivencia, en escala doble logarítmica, como función del tiempo, para los parámetros $\varepsilon_0/V = 2$ y $V_0/V = 0,4$. Puede verse el comportamiento exponencial, descrito por la SC-FGR, y un decaimiento asintótico de ley de potencias cuadrática. En el recuadro puede verse la frecuencia que modula éste decaimiento. Se indica en violeta el tiempo de transición t_R , donde ocurre el colapso de la supervivencia.

función de autocorrelación para todo tiempo. Encontramos expresiones analíticas para los tiempos de transición t_S y t_R de la Ec. (3.54), lo que nos permite obtener los límites temporales donde aparecen los comportamientos no-exponenciales de la probabilidad de supervivencia. La evolución comienza con la esperada ley cuadrática, que vale hasta un tiempo t_S (Ec. (3.40)) determinado por la densidad del primer sitio del ambiente, en ausencia del estado inicial. Este tiempo brinda una cota superior para el intervalo de tiempo al cual repetitivas mediciones proyectivas llevan a un efecto Zenón cuántico. En el régimen de acople débil, el decaimiento continúa con la usual exponencial FGR, pero con una velocidad de decaimiento corregida y un factor pre-exponencial, i.e., una SC-FGR. Para tiempos largos, obtenemos un decaimiento ley de potencia controlado por los procesos de retorno no-Markovianos. Para la cadena seminfinita, el régimen de tiempos largos consiste en una ley de potencia cúbica modulada por oscilaciones cuya frecuencia

esta determinada por el ancho de banda. Esta ley de potencia es una consecuencia del comportamiento $\sqrt{\varepsilon}$ de la LDoS en el borde de banda (Ec. (3.42)). Un resultado similar es obtenido en modelos para núcleos inestables [Kha58, FGR78, GCMM95] y excitaciones atómicas [FP99]. En esos casos, la ley de decaimiento viene dada por la singularidad de van Hove en el espacio libre 3d. Aquí, la superficie modifica la singularidad esperada para un sistema 1d, y por ello, coinciden con aquellos sistemas. En los trabajos mencionados antes, el espectro no está acotado por arriba, lo que lleva a que la ley de potencia no se encuentre modulada por una oscilación, como sí ocurre en nuestro modelo. En el caso estudiado para el decaimiento en presencia de un ambiente formado por una red cuadrada (sección 3.2.4), la ley de potencias cuadrática es consecuencia del comportamiento $\theta(\varepsilon)$ de la LDoS en el borde de banda, Ec. (3.42), y es identificado con una difusión cuántica en el ambiente. Por ello, anomalías en el decaimiento de la excitación brinda información de la dinámica del ambiente.

Finalmente, explicamos y cuantificamos el colapso de la supervivencia. Este efecto, que carecía de interpretación, es visualizado como una interferencia destructiva entre el amplitud de supervivencia pura y la amplitud de retorno, surgida de caminos que exploraron el ambiente antes de retornar. Este resultado no-Markoviano considera completamente los efectos de memoria en el ambiente a orden infinito. El colapso de la supervivencia ocurre al tiempo t_R (Ec. (3.62)) para algunas elecciones de los parámetros del sistema. En los casos en que este efecto ocurre, puede permitir, mediante repetitivas mediciones proyectivas al tiempo $t \approx t_R$, generar un efecto anti-Zenón.

En resumen, a través de la solución analítica de un problema particular, hemos realizado un análisis conceptual del problema general del proceso de decaimiento cuántico aplicable a la gran variedad de sistemas donde es observado un decaimiento cuántico exponencial. Además de esta generalidad, lo que hace particularmente interesante a nuestro modelo es que es susceptible a una comprobación experimental. Esto implicaría el mismo procedimiento [MBSH⁺97], visto en la sección 3.1.2, que el usado para medir los ecos mesoscópicos [PLU95, PUL96]. Para diseñar el Hamiltoniano XY en un experimento de NMR, se usan secuencias de pulsos de radio frecuencia que producen el truncamiento del natural Hamiltoniano Heisenberg (acoplamiento J). También es posible construir un

Hamiltoniano efectivo XY a partir de la interacción natural dipolar en NMR del estado sólido [DMF00], como veremos en el próximo capítulo. La aplicación de alguno de estos procedimientos a moléculas lineales relativamente pequeñas permitirían la observación del colapso de la supervivencia. Como el colapso de la supervivencia depende fuertemente de la coherencia colectiva del sistema, es muy sensible a los procesos decoherentes, y por ello, podría ser utilizada como un cuantificador de éstos procesos.

Estos resultados se encuentran detallados en los trabajos:

- *“Non-Markovian decay beyond the Fermi Golden Rule: Survival Collapse of the polarization in spin chains”*, E. Rufeil Fiori y H. M. Pastawski, Chem. Phys. Lett. **420**, 35-41 (2006). arXiv:quant-ph/0511176.
- *“Survival probability of surface excitation in a 2d lattice: non-Markovian effects and Survival Collapse”*, E. Rufeil Fiori y H. M. Pastawski, Braz. Journ. of Phys. **36**, 1-4 (2006). arXiv:quant-ph/0604069.
- *“Comment on “Nonexponential Decay Via Tunneling in Tight-Binding Lattices and the Optical Zeno Effect”* E. Rufeil Fiori y H. M. Pastawski. arXiv:0710.1086.
- *“Survival Probability of a local excitation in a Non-Markovian environment: Survival Collapse, Zeno and Anti-Zeno effects”*, E. Rufeil Fiori y H. M. Pastawski, Physica B, **404**, 2812-2815 (2009). arXiv:0812.1009.

Capítulo 4

Dinámica Efectiva de una Partícula en un experimento de Coherencias Cuánticas Múltiples en Resonancia Magnética Nuclear

En este capítulo estudiamos cómo obtener una dinámica simple aprovechando las interacciones que mezclan subespacios de distinta proyección de espín total. Esta estrategia, denominada de coherencias cuánticas múltiples, aplicada en un cristal quasi-unidimensional tiene sumo interés para el diseño de canales para la comunicación cuántica. En particular, implementamos experimentos en NMR en el estado sólido utilizando hidroxiapatita, un material policristalino susceptible de comportarse como un sistema unidimensional de espines. Observamos que la dinámica coherente de estados de muchos espines interactuantes se manifiesta como una dinámica efectiva de un cuerpo, confirmando su potencialidad como canal cuántico. Estudiamos la degradación de las coherencias, i.e., la decoherencia, a través de un procedimiento de reversión temporal (Eco de Loschmidt) observando que la coherencia se pierde en forma gradual, dominada por una exponencial consistente con la baja conectividad de la red de espines.

Este capítulo está organizado de la siguiente manera: en la sección 4.1 presentamos

el marco teórico, en la sección 4.2 introducimos las coherencias cuánticas múltiples y el Hamiltoniano de cuantos-dobles. En la sección 4.3 resumimos las bases teóricas que permiten obtener una dinámica efectiva de un cuerpo en el sistema multiespín. En la sección 4.4 describimos las propiedades cristalográficas y dinámicas de la HAp, las cuales convierten a esta muestra en un sistema unidimensional efectivo. En la sección 4.5 describimos los métodos experimentales. En las secciones 4.6 y 4.7 presentamos los resultados numéricos y experimentales para la dinámica de las coherencias cuánticas múltiples, respectivamente. La sección 4.8 está dedicada a las conclusiones de este capítulo.

4.1. Hacia la implementación de un canal de comunicación cuántica

El procesamiento de la información cuántica (QIP) [NC01, DiV95] es una importante área de la física que ha ido creciendo en la última década. El elemento base de la QIP es el qubit, el cual es naturalmente representado por un espín $1/2$. Muchos sistemas de espines $1/2$ acoplados han sido estudiados como posibles candidatos para las compuertas cuánticas necesarias en computación cuántica. Recientemente, ha cobrado mayor importancia el área del desarrollo del transporte de la información cuántica [BD00, KS05]. Para ello es muy importante tener un sistema físico que sirva de canal para la comunicación cuántica. El canal ideal para la comunicación cuántica a distancias largas es la fibra óptica [JZ05, GRMDC04], pero requiere de interfaces entre la computadora cuántica (arreglo de espines o de iones, etc.) y la óptica. Por otro lado, se ha propuesto usar cadenas de espines como canales para distancias cortas de comunicación cuántica [Bos03, CMT07b]. La comunicación es conseguida poniendo un estado de espín codificado en uno de los extremos de la cadena y esperando un dado tiempo para permitirle que se propague hasta el otro extremo. Este esquema evade las interfaces, ya que ambos, computadora cuántica y canal cuántico, están hechos del mismo sistema físico. Muchos protocolos han sido propuestos para obtener una transferencia de estado perfecta en este sistema, involucrando ingeniería de acoples [CDEL04, Kay07b] o ingeniería

de Hamiltoniano [Kay07b, FT06].

En este capítulo proponemos utilizar una cadena de espines acoplados con una interacción particular que conduce a una dinámica más simple, permitiendo, como en el caso estudiado en el capítulo anterior, una manifestación clara de la coherencia e interferencias propias del sistema. Utilizamos las ventajas de los métodos de control de la comunidad de resonancia magnética nuclear para explorar la dinámica [CFH97, VC05]. Es sabido que el control de la dinámica cuántica es desafiante debido a que la manipulación de estados cuánticos [NKNV07] está limitada de forma crucial por la decoherencia [Zur03, ZCP07]. En este sentido, la NMR brinda la oportunidad de diseñar las interacciones, y con ellas las escalas de tiempo, y de cuantificar la decoherencia, a través del eco de Loschmidt [JP01].

El control de la anisotropía de las interacciones, como por ejemplo, cambiar de la interacción dipolar a la XY (planar), brinda una herramienta para hacer más eficiente la transferencia de información cuántica [ADLP06, ADLP08]. En particular, las interacciones pueden ser secuencialmente prendidas y apagadas para “podar” algunas ramas en el espacio real de tal manera que la excitación quede dirigida a un blanco a través de un camino específico [Alv07]. Aprovechando la transformación entre espines y fermiones, la transferencia de estados de espín en cadenas y anillos de espines acoplados por una interacción XY fue propuesta [PUL96] y observada en NMR en el estado líquido [MBSH⁺97], como vimos en el capítulo anterior. Por otro lado, ciertos sistemas de espines estructuralmente casi-unidimensionales, la hidroxiapatita (HAp) y la fluorapatita, han sido propuestos como candidatos para implementar procesamiento de información cuántica en NMR del estado sólido [LGD⁺01]. En estos sistemas, ha sido alcanzado el control universal implementando control colectivo de los espines más una adecuada manipulación de los espines en los bordes de las cadenas [CRC07a, CRC07b]. Todas estas técnicas para alcanzar el control de los estados, tienen además de la propia dificultad, el importante factor de la decoherencia [PLU⁺00, LUP98, KS06]. Por eso, la dependencia de la decoherencia con la topología de la red de espines nucleares se vuelve un tema importante a estudiar.

Nosotros diseñamos las interacciones en uno de estos sistemas de espines casi- unidi-

mensionales, que presentan acoplos dipolares, de forma tal de transformar su dinámica natural compleja, de muchos cuerpos, en una dinámica efectiva de una sola partícula [DMF00]. La diferencia en las dinámicas la observamos mediante la excitación de una clase de estados de superposición, conocidos en NMR del estado sólido, llamados coherencias cuánticas múltiples [BMGP85]. Cada coherencia cuántica de orden M (M -QC) agrupa todos los estados de superposición que conectan dos estados Zeeman¹ cuya diferencia en momento magnético total es el valor entero M . Las intensidades de las M -QC son observadas con NMR del estado sólido mediante técnicas que codifican fases, lo que permite medir los pesos de los estados de superposición a medida que éstos se van creando [EBW87].

Basados en un modelo teórico para cadenas de espines unidimensionales con acople de cuantos-dobles (DQ) a primeros vecinos [DMF00], realizamos cálculos numéricos que incluyen interacciones más realistas (a segundos vecinos) y efectuamos experimentos de NMR en una muestra policristalina de HAp. La HAp se comporta como un sistema de espines casi- unidimensional debido a la estructura de la red de acoplos dipolares [CY93, CY96]. Nosotros mostramos que esta anisotropía es aumentada por un efecto Zenón cuántico dinámico. También testeamos la decoherencia experimentalmente en la HAp a través de una variante del eco de Loschmidt [JP01]. El mismo experimento lo realizamos en adamantano, una muestra típica tridimensional, lo que nos permitió contrastar los efectos de la red de acoplos. Así, construimos un simulador cuántico de fermiones no interactuantes, mediante experimentos de NMR a temperatura ambiente, utilizando como testigo de esta dinámica la intensidad de los estados de superposición que generan coherencias cuánticas de orden 4.

¹Autoestados del operador espín total en la dirección del campo estático externo, en la base producto directo. ó : Estados producto directo de los estados de polarización según el eje z de cada espín:
 $|i\rangle = |\uparrow\rangle \otimes |\uparrow\rangle \otimes \cdots \otimes |\downarrow\rangle$

4.2. Coherencias cuánticas múltiples (MQC)

Para describir un sistema de espines nucleares en el estado sólido en presencia de un campo magnético externo \mathbf{B}_0 , es suficiente en muchos casos como el nuestro, tener sólo en cuenta la interacción dominante dada por la interacción con el campo externo y la interacción dipolar. Para espines idénticos $1/2$, la interacción de estos espines con el campo magnético externo, llamada interacción Zeeman, es:

$$\mathcal{H}_{Zee} = - \sum_i \hbar \gamma B_0 S_i^z, \quad (4.1)$$

donde S_i^z es la componente z del operador de espín definido por la dirección del campo externo y γ es la razón giromagnética de los núcleos. Para un sistema de espines nucleares en el estado sólido, luego de la interacción Zeeman, la interacción más fuerte viene dada por el Hamiltoniano de interacción dipolar:

$$\mathcal{H}_{dip} = \sum_{i,j} \frac{\hbar^2 \gamma^2}{2} \left(\frac{\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{S}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right), \quad (4.2)$$

donde \mathbf{r}_{ij} es el vector posición que une a los núcleos i y j y \mathbf{S}_i es el vector de momento angular. Para distancias interatómicas típicas, del orden de 2 \AA , el campo local producido por un dipolo sobre su vecino ($\sim \gamma^2 \hbar / r^3$) es del orden de 10^{-4} Teslas mientras que el orden de la interacción con el campo Zeeman es de 1 Tesla. Por lo tanto, es una aproximación válida considerar a \mathcal{H}_{dip} como una perturbación respecto de la interacción Zeeman y despreciar los términos del Hamiltoniano dipolar que producen transiciones entre los autoestados de \mathcal{H}_{Zee} , o sea, los que no conmutan con este Hamiltoniano. Así, los términos que consideraremos para nuestra descripción forman el llamado *Hamiltoniano dipolar truncado* \mathcal{H}_{ZZ} con respecto a la interacción dominante Zeeman [Sli92]:

$$\mathcal{H}_{ZZ} = \sum_{i,j} \frac{d_{ij}}{2} (2S_i^z S_j^z - S_i^x S_j^x - S_i^y S_j^y) \quad (4.3)$$

$$= \sum_{i,j} \frac{d_{ij}}{2} \left(2S_i^z S_j^z - \frac{S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+}{2} \right), \quad (4.4)$$

donde los coeficientes de acople dipolar están dados por

$$d_{ij} = \frac{\hbar^2 \gamma^2}{2r_{ij}^3} (3 \cos^2(\theta_{ij}) - 1) \quad (4.5)$$

con θ_{ij} el ángulo entre el vector internuclear \mathbf{r}_{ij} y el campo magnético externo, y S_i^+ y S_i^- son los operadores de espín de ascenso y descenso con respecto a la base z . Una herramienta matemática muy usada en la NMR es la transformación del sistema de referencia “fijo en el laboratorio” a una “terna rotante”. En este nuevo sistema de referencia y en condición de resonancia entre las frecuencias de los campos con que se irradia la muestra y la frecuencia natural de los núcleos (ver apéndice B) se elimina la interacción Zeeman, quedando el sistema descrito sólo por el Hamiltoniano \mathcal{H}_{ZZ} dado en la Ec. (4.3).

Una técnica muy sensible para explorar la dinámica de un sistema de muchos espines correlacionados es la creación y evolución de coherencias cuánticas. La coherencia cuántica se refiere al estado de un sistema donde las diferencias de fase entre los diversos constituyentes de la función de onda del sistema pueden llevar a interferencias. En NMR, las coherencias cuánticas se refieren a un sistema de muchos espines que interactúan, y por lo tanto presentan una correlación, una relación de fase bien definida, y son usualmente llamadas coherencias cuánticas múltiples.

Como vimos, un sistema de N espines $1/2$ interactuando a través de un acople dipolar, usando el sistema rotante en una aproximación de campo alto, está descrito por la Ec. (4.3). Los 2^N estados del Hamiltoniano pueden ser clasificados según el momento magnético total

$$m_u = \sum_{i=1}^N m_{u,i} \quad (4.6)$$

del operador de espín total

$$S^z = \sum_i S_i^z \quad (4.7)$$

donde los $m_{u,i}$ son los autovalores de S_i^z . En el sistema de espines que estamos describiendo, las autofunciones $|u\rangle$ de \mathcal{H}_{ZZ} son también autoestados del operador de espín total

$$S^z |u\rangle = m_u |u\rangle. \quad (4.8)$$

Luego, los elementos no diagonales de la matriz densidad $\rho_{uv} = \langle u | \rho | v \rangle$, i.e., las coherencias, pueden ser nominadas utilizando la diferencia de los momentos magnéticos. Un elemento ρ_{uv} es llamado coherencia cuántica de orden M [KS06] si los dos estados $|u\rangle$ y

$|v\rangle$ involucrados en la transición que conecta son tales que

$$M = m_u - m_v. \quad (4.9)$$

El elemento de matriz que conecta tales estados, ρ_{uv} , también puede ser visto como una “superposición coherente” entre autoestados [EBW87]. Para ello, expandamos la función de onda $|\psi(t)\rangle$ del sistema en términos de una base estacionaria $|i\rangle$, en particular estamos utilizando la autobase del Hamiltoniano Zeeman:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{i=1}^{2^N} c_i(t) |i\rangle, \quad (4.10)$$

donde la dependencia temporal de $|\psi(t)\rangle$ esta expresada en los coeficientes $c_i(t)$ y 2^N es la dimensión del espacio de Hilbert. Luego, el término no diagonal dado por promedio sobre el ensamble del producto de los coeficientes

$$\rho_{uv}(t) = c_u(t)c_v^*(t) \quad (4.11)$$

indica una “superposición coherente” entre los autoestados $c_u(t)|u\rangle + c_v(t)|v\rangle$ en $|\psi(t)\rangle$ en el sentido de que la dependencia temporal y la fase de muchos miembros del ensamble están correlacionados con respecto a $|u\rangle$ y $|v\rangle$, y el hecho de que esta correlación no se anule luego del promedio sobre ensamble resulta en la coherencia ρ_{uv} .

La matriz densidad para un sistema de dos espines puede verse esquemáticamente en la Fig. (4.1). Allí, los elementos ρ_{uv} se han marcado con diferentes colores según el orden de coherencia al que contribuye.

Luego, todos los elementos de la matriz densidad que conectan dos estados cuya diferencia en el momento magnético total es M contribuyen a la intensidad J_M de la coherencia cuántica de orden M (M -QC):

$$J_M = \sum'_{u,v} |\rho_{uv}|^2, \quad (4.12)$$

donde la suma primada indica suma sobre todo par de índices u y v tal que $M = m_u - m_v$. La Ec. (4.12) es válida para una condición inicial proporcional a S^z , que es el caso que se usará en esta tesis. En caso contrario, la expresión para la intensidad de coherencia es

$$\rho(t) = \begin{array}{c} \langle ++ | \\ \langle +- | \\ \langle -+ | \\ \langle -- | \end{array} \begin{array}{cccc} | ++ \rangle & | + - \rangle & | - + \rangle & | - - \rangle \\ \hline \boxed{\rho_{11}} & \boxed{\rho_{12}} & \boxed{\rho_{13}} & \boxed{\rho_{14}} \\ \boxed{\rho_{21}} & \boxed{\rho_{22}} & \boxed{\rho_{23}} & \boxed{\rho_{24}} \\ \boxed{\rho_{31}} & \boxed{\rho_{32}} & \boxed{\rho_{33}} & \boxed{\rho_{34}} \\ \boxed{\rho_{41}} & \boxed{\rho_{42}} & \boxed{\rho_{43}} & \boxed{\rho_{44}} \end{array}$$

Figura 4.1: Contribuciones a los distintos órdenes de coherencia para un sistema de dos espines. En rojo están marcados los elementos que contribuyen a $M = 0$, en azul a $M = \pm 1$ y en verde a $M = \pm 2$.

$J_M = \text{tr}(\rho^{(M)} \tilde{\rho}^{(M)})$, donde $\rho^{(M)}$ es la matriz densidad al tiempo t cuyos únicos elementos distintos de cero son los que contribuyen a la coherencia de orden M , y $\tilde{\rho}^{(M)}$ es la matriz densidad con sólo elementos que contribuyen a la coherencia de orden M , pero cuya condición inicial es proporcional a S^z .

Las coherencias cuánticas múltiples pueden ser caracterizadas basándose en su respuesta a una rotación alrededor del eje de cuantificación z . Un estado de coherencia de orden M luego de una rotación de ángulo ϕ alrededor del eje z adquiere una fase proporcional a M dada por:

$$\langle u | \exp(-i\phi S^z) \rho \exp(i\phi S^z) | v \rangle = \exp(i\phi M) \langle u | \rho | v \rangle \quad (4.13)$$

Luego, utilizando esta forma para caracterizar experimentalmente las coherencias, la magnetización total queda expresada, como veremos en detalle en la sección 4.5, como

una transformada de Fourier cuyos coeficientes son las J_M :

$$\langle S^z \rangle (t) = \sum_M J_M(t) \exp(iM\phi). \quad (4.14)$$

Las coherencias con $M = 0$ representan coherencias cuánticas de orden cero y poblaciones. Si bien sólo las coherencias cuánticas de orden uno ($M = \pm 1$) pueden ser directamente observadas con NMR², técnicas de codificación de fase [BMGP85] permiten obtener información de las coherencias cuánticas múltiples.

Para un sistema inicialmente en equilibrio térmico en un campo magnético alto, utilizando la aproximación de temperaturas altas [Abr61], el operador densidad es

$$\rho(0) = \frac{1}{2^N} \left(\mathbf{1} + \frac{\hbar\gamma B_0}{kT} \sum_i S_i^z \right), \quad (4.15)$$

donde T es la temperatura. Luego, observemos que para crear coherencias de un estado inicial de equilibrio térmico, es necesario un Hamiltoniano que no conmute con esta matriz densidad. A lo largo de este capítulo trabajaremos con dos Hamiltonianos que cumplen con esta propiedad. El primero es el Hamiltoniano dipolar truncado rotado hacia el eje x :

$$\mathcal{H}_{XX} = \exp(-i\frac{\pi}{2}S^y)\mathcal{H}_{ZZ}\exp(i\frac{\pi}{2}S^y) \quad (4.16)$$

$$= \sum_{i,j} \frac{d_{ij}}{2} (2S_i^x S_j^x - S_i^y S_j^y - S_i^z S_j^z), \quad (4.17)$$

Y el segundo es el Hamiltoniano de cuantos-dobles:

$$\mathcal{H}_{DQ} = \sum_{i,j} \frac{d_{ij}}{2} (S_i^x S_j^x - S_i^y S_j^y) \quad (4.18)$$

$$= \sum_{i,j} \frac{d_{ij}}{4} (S_i^+ S_j^+ + S_i^- S_j^-). \quad (4.19)$$

Ambos Hamiltonianos generan coherencias cuánticas múltiples y son experimentalmente accesibles. En la próxima sección estudiaremos la gran diferencia que existe en la excitación de las M -QC bajo estas dos interacciones en un sistema unidimensional.

²La magnetización transversal, que corresponde a una coherencia de orden uno ($M = \pm 1$), precesa en el plano perpendicular al campo estático produciendo un flujo magnético alterno en la bobina de detección del equipo de NMR. Esto genera una fem que puede ser detectada.

4.3. De espines a fermiones y la dinámica efectiva de un cuerpo en las MQC

Como vimos en el capítulo anterior, se produce una enorme simplificación de la dinámica para un sistema de espines interactuando bajo un acople XY , lo que nos permitió ver efectos novedosos de interferencias. En el presente modelo, también estudiaremos el caso en que la simplificación de la dinámica bajo un acople particular se manifiesta en la limitación de los estados de superposición permitidos, conllevando a una dinámica simple de las MQC.

En el caso especial de interacciones a primeros vecinos (NN), el Hamiltoniano \mathcal{H}_{DQ} es unitariamente similar al Hamiltoniano XY , $\mathcal{H}_{XY} \propto S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+$. Por ello, \mathcal{H}_{DQ} puede simular la dinámica de \mathcal{H}_{XY} , luego de la correspondiente transformación del estado inicial. Aunque esta relación entre \mathcal{H}_{DQ} y \mathcal{H}_{XY} es válida para una, dos y tres dimensiones [CRC07a, PDMCC06], nosotros nos focalizamos en sistemas unidimensionales, para los cuales se encuentran resultados analíticos cerrados. Aquí, nosotros resumiremos las transformaciones sucesivas, desarrolladas por Doronin et al. [DMF00], que permiten esta transformación. Primero, aplicamos la transformación unitaria U al Hamiltoniano \mathcal{H}_{DQ} . Esta transformación es una composición de pulsos de π , los cuales rotan los espines pares en 180° alrededor del eje x :

$$U = \exp(-i\pi S_2^x) \exp(-i\pi S_4^x) \dots \exp(-i\pi S_{2n}^x) \dots, \quad (4.20)$$

Como resultado, el Hamiltoniano transformado es

$$\mathcal{H}_{XY} = U \mathcal{H}_{DQ} U^\dagger = \sum_i \frac{d_{i,i+1}}{4} (S_i^+ S_{i+1}^- + S_i^- S_{i+1}^+). \quad (4.21)$$

La misma transformación debe ser aplicada al estado inicial. Para el estado de equilibrio térmico, a campo magnético alto y en el límite de altas temperaturas, solo consideraremos la principal desviación de la matriz densidad de la identidad, la cual es la parte observable experimentalmente, i.e., $\rho(0) = \sum_i S_i^z$. Esto conduce a

$$\bar{\rho}(0) = U \rho(0) U^\dagger = \sum_i (-1)^{i-1} S_i^z. \quad (4.22)$$

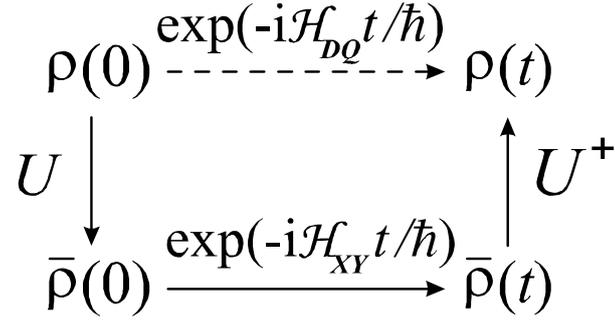


Figura 4.2: Caminos para generar coherencias cuánticas múltiples partiendo de un estado inicial $\rho(0)$. Experimentalmente se sigue el camino en línea de a trazos. Ésto es equivalente, en un sistema 1d con acoples NN DQ, al camino matemático indicado con línea llena.

Luego, como mostramos esquemáticamente en la Fig. (4.2), la dinámica de un estado inicial $\rho(0)$ bajo el Hamiltoniano \mathcal{H}_{DQ} se reduce a la dinámica de $\bar{\rho}(0)$ bajo \mathcal{H}_{XY} .

El Hamiltoniano \mathcal{H}_{XY} , a su vez mapea a un sistema de fermiones no-interactuantes [LSM61, FR99, DPL04]. La dinámica de este sistema fermiónico tiene una solución analítica cerrada cuando la interacción es homogénea, $d_{i,i+1} = d, \forall i$. Con esta solución, transformamos inversamente para obtener una expresión cerrada para la matriz densidad $\rho(t)$ bajo la dinámica de cuantos-dobles. Las intensidades J_M de las M -QC se calculan usando la expresión

$$J_M(t) = \text{Tr} \{ \rho_M(t) \rho_{-M}(t) \}, \quad (4.23)$$

donde

$$\rho_M(t) = \sum'_{u,v} \rho_{uv}(t), \quad (4.24)$$

donde \sum' denota una suma restringida a los índices u y v tales que $m_u - m_v = M$. Así, ρ_M colectan todas las contribuciones para ρ debido a las coherencias de orden M , y $\rho(t) = \sum_M \rho_M(t)$. Luego, las $J_M(t)$, en una forma normalizada $\sum_M J_{\pm M} = 1$, resultan en

$$J_0(t) = \frac{1}{N} \sum_n \cos^2 \left(4dt/\hbar \cos \left(\frac{\pi n}{N+1} \right) \right), \quad (4.25)$$

$$J_{\pm 2}(t) = \frac{1}{2N} \sum_n \text{sen}^2 \left(4dt/\hbar \cos \left(\frac{\pi n}{N+1} \right) \right), \quad (4.26)$$

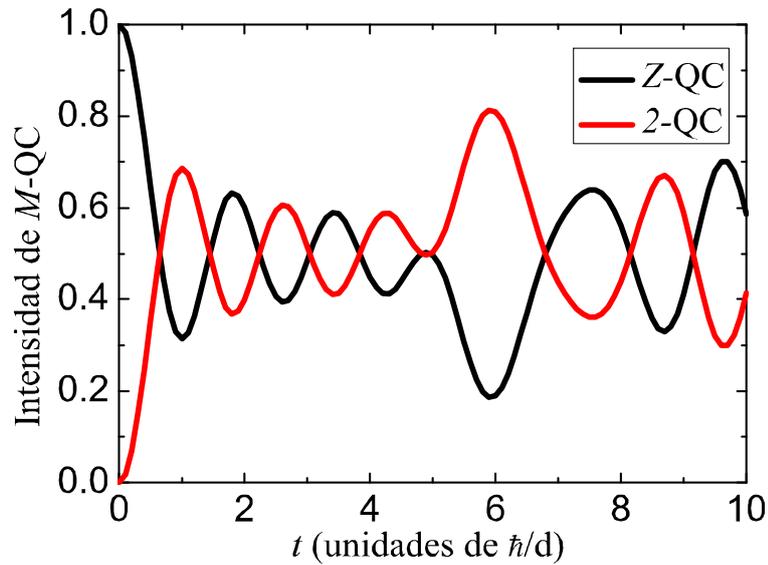


Figura 4.3: Dinámica de las dos intensidades MQC permitidas para el sistema 1d con acople DQ NN. En negro se ve la intensidad de la coherencia de orden cero y en rojo de la coherencia de orden ± 2 , $J_2 + J_{-2}$, para un sistema de 10 espines con interacción homogénea.

con $n = 1, \dots, N$. Esto muestra que solo las Z-QC y 2-QC son permitidas, como se muestra en la Fig. (4.3). Todos los otros órdenes pares no pueden ser creados. Si bien no puede obtenerse una expresión analítica cerrada para el caso NN inhomogéneo, puede mostrarse que solo pueden crearse las coherencias de orden cero y dos [DF05], como ocurre en el caso homogéneo.

Resumiendo, la evolución de una condición particular [CRC07a] bajo una interacción de cuantos-dobles a primeros vecinos en un sistema 1d, se reduce a aquella de un sistema de fermiones sin espín no-interactuantes (“*un cuerpo*”). Esta dinámica de un cuerpo se manifiesta en la presencia de solo 2 ordenes de coherencias (Z-QC y 2-QC).

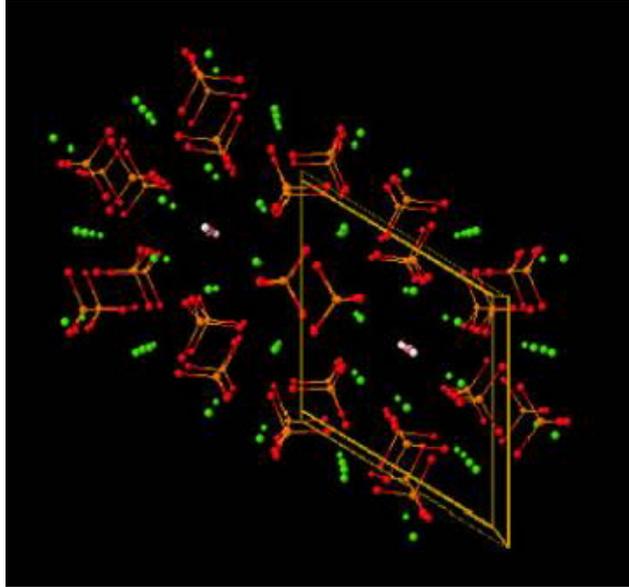


Figura 4.4: Hidroxiapatita, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, arreglo hexagonal visto desde arriba. En rojo: oxígeno (O), en naranja: fósforo (P), en verde: calcio (Ca) y en blanco: hidrógeno (H). Extraído de complementos on-line de [CBCU06].

4.4. Unidimensionalidad favorecida por el efecto Zenón cuántico

El sistema físico que utilizamos para realizar los experimentos de NMR es una muestra policristalina de hidroxiapatita hexagonal, $Ca_5(PO_4)_3OH$, con grupo espacial P63/m. Como veremos en esta sección, esta muestra se comporta como una cadena de espines 1/2 unidimensional.

Debido a la diferencia entre frecuencias de resonancia de los diferentes espines nucleares, el arreglo experimental permite tener en cuenta sólo los grados de libertad de espín de los hidrógenos; 1H . Los espines de hidrógeno de esta muestra están ordenados como cadenas lineales en la dirección c de un arreglo hexagonal ($a = b, c$) [CY96], como se muestra esquemáticamente en la Fig. (4.5). Una cadena central está rodeada de seis cadenas vecinas a una distancia de $r_x = 9,42 \text{ \AA}$, ($r_x = a$). La distancia más cercana entre protones (hidrógenos) dentro de una cadena es $r_{in} = 3,44 \text{ \AA}$, ($r_{in} = c/2$). En NMR del estado sólido, la interacción dominante es la dipolar. Debido a la dependencia de

los acoples dipolares con la distancia entre espines, Ec. (4.5), la razón entre los acoples dentro de la cadena, d_{in} , y los acoples entre las cadenas, d_x , es

$$\frac{d_{\text{in}}}{d_x} = 2 \left(\frac{r_x}{r_{\text{in}}} \right)^3 \approx 2 \times 20. \quad (4.27)$$

para la orientación del ángulo θ_{ij} entre el vector internuclear \mathbf{r}_{ij} y el campo magnético externo que maximiza el acople adentro de la cadena. Esta marcada anisotropía permite considerar al monocristal de HAp como un sistema de espines casi-unidimensional [CRC07b]. En el presente trabajo, la muestra utilizada es policristalina, por lo que es más representativo un cálculo del segundo momento. Para cada orientación calculamos la razón entre el segundo momento local debido a las interacciones dentro de la cadena, $M_{2,\text{in}}$, y el segundo momento local debido a las seis cadenas vecinas, $M_{2,x}$. Luego, tomando promedio sobre ángulo sólido, obtenemos

$$\sqrt{\left\langle \frac{M_{2,\text{in}}}{M_{2,x}} \right\rangle} = \langle f(\theta, \phi) \rangle \left(\frac{r_x}{r_{\text{in}}} \right)^3 \approx 1,5 \times 20. \quad (4.28)$$

donde $f(\theta, \phi)$ es la función angular que tiene en cuenta la dependencia angular de la interacción dipolar y la orientación relativa de los vectores internucleares respecto al campo magnético externo. Así vemos que también para el caso de un policristal hay una marcada anisotropía.

Pero es importante tener en cuenta un efecto dinámico que aumenta notablemente la diferencia entre estos dos acoples dipolares. El tiempo característico para un proceso de flip-flop dentro de la cadena (ver Fig. (4.6)) es

$$\tau_{\text{in}} \approx \frac{\hbar}{d_{\text{in}}}. \quad (4.29)$$

Por otro lado, para estimar la velocidad de cambio característico de un proceso de flip-flop generado por el acople débil entre cadenas, debe utilizarse la regla de oro de Fermi [RFP06a], la que conduce a

$$\frac{1}{\tau_x} \approx \frac{1}{\hbar} d_x^2 \frac{1}{d_{\text{in}}}, \quad (4.30)$$

Esto es debido a que la dinámica fuerte dentro de la cadena conduce a una incerteza en el espectro de los estados finales. Luego, tenemos

$$\frac{\tau_{\text{in}}}{\tau_x} \approx \left(\frac{d_x}{d_{\text{in}}} \right)^2 \approx \left(\frac{r_{\text{in}}}{r_x} \right)^6 \approx \frac{1}{400}. \quad (4.31)$$

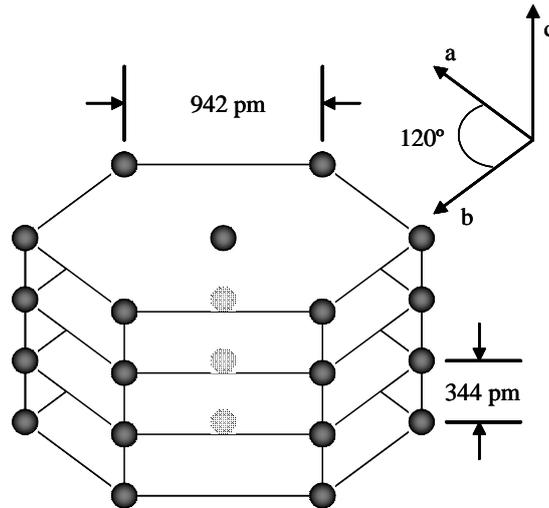


Figura 4.5: Esquema idealizado del arreglo de los protones en HAp. Éstos se muestran en círculos negros formando columnas lineales. En círculos blancos se muestran los mismos protones pero detrás de los hexágonos en el plano $a - b$. Adaptado de [CY96].

Así, la Ec. (4.30) establece que la rápida dinámica dentro de la cadena convierte a la dinámica entre cadenas, que ya era lenta con respecto a la intracadena, en una dinámica aún más lenta. Esto es una forma de expresar el efecto Zenón cuántico (QZE), el cual afirma que la dinámica cuántica es frenada por mediciones proyectivas frecuentes [MS77]. En experimentos de difusión de espines en un cristal de dimensión baja, se vió una inesperada transición dimensional como función de un parámetro estructural [LPC91]. Esta transición fue descrita como un QZE donde los grados de libertad internos actuaban como aparato de medición [PU98]. El concepto de que el rol de la medición puede ser representado por la interacción con otro objeto cuántico, o simplemente otro grado de libertad del subsistema investigado, fue independiente y completamente formalizado en [FP02] utilizando el teorema adiabático. Este efecto hasta puede llevar al congelamiento de una dinámica *swap* (XY o de flip-flop) de espines, como se observó en experimentos de polarización cruzada [ADLP06]. En el presente contexto, la Ec. (4.31) refuerza la unidimensionalidad efectiva de la HAp.

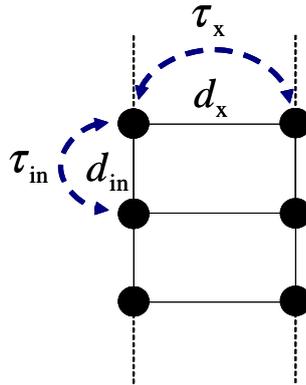


Figura 4.6: Esquema de tiempos característicos en la dinámica de los espines de hidrógeno en HAp.

4.5. Arreglo experimental

Como introdujimos en la sección 4.2, las coherencias cuánticas múltiples pueden ser caracterizadas basándose en su respuesta a una rotación alrededor del eje de cuantificación z . Un estado de coherencia de orden M luego de una rotación de ángulo ϕ alrededor del eje z adquiere una fase proporcional a M dada por la Ec. (4.13). Esta rotación sobre el estado puede ser traducida a una rotación sobre el Hamiltoniano bajo el cual se hará evolucionar al estado, esto es:

$$\mathcal{H}_\phi = \exp(-i\phi S^z) \mathcal{H} \exp(i\phi S^z). \quad (4.32)$$

Esta idea se utiliza para la detección de MQC que, en general, sigue un esquema de secuencias de pulsos³ formado por 4 partes: excitación, evolución, reconversión y detección, como se muestra en la Fig. (4.7). En la primera parte, el período de excitación, se aplica una secuencia de pulsos diseñada para excitar las MQC generando algún Hamiltoniano efectivo \mathcal{H} de interés particular durante un tiempo t . La segunda parte, el período de evolución, las MQC evolucionan durante un tiempo t_1 bajo influencia de las interac-

³En el apéndice B se encuentra una introducción a la NMR.

ciones naturales del sistema y del campo estático externo. Como las MQC no pueden ser detectadas directamente, éstas se “marcan” con la fase ϕ en el período de reconversión, en el que una secuencia de pulsos se aplica para conducir al sistema a una evolución bajo un Hamiltoniano efectivo $-\mathcal{H}_\phi$ durante un tiempo t . En esta etapa, si el estado inicial era un estado en equilibrio térmico, se convierten todas las MQC en Z-QC, por lo que las coherencias quedan paralelas al campo externo. Así es que en la última parte, el período de detección, es necesario dar un pulso de lectura o detección, el cual voltea la magnetización al plano xy para ser detectado por la bobina. Luego de este pulso, se adquiere la señal durante un tiempo t_2 .

Para ser más explícitos consideremos la descripción de un sistema caracterizado por su operador densidad ρ en el sistema rotante. Éste evoluciona bajo un Hamiltoniano \mathcal{H}_0 de acuerdo a la ecuación de Liouville:

$$\rho(t) = \exp(-i\mathcal{H}_0 t) \rho_0 \exp(i\mathcal{H}_0 t), \quad (4.33)$$

$$\equiv U \rho_0 U^\dagger \quad (4.34)$$

donde U es el operador de evolución y ρ_0 es el estado inicial, que para nuestros experimentos será el estado de equilibrio térmico, Ec. (4.15), del cual sólo consideraremos la principal desviación de la matriz densidad de la identidad,

$$\rho_0 \propto S^z. \quad (4.35)$$

La magnetización observable, luego del período de reconversión, viene dada por

$$\langle S^z \rangle(2t) \propto \text{Tr}(\rho(2t)S^z) \quad (4.36)$$

$$= \text{Tr}(U \rho_0 U^\dagger \rho_0). \quad (4.37)$$

Eligiendo el tiempo de evolución despreciable, y la dinámica de reconversión dada por Ec. (4.32), el operador de evolución toma la forma

$$U = U_{rec} U_{exc} \quad (4.38)$$

$$\equiv \exp(i\mathcal{H}_\phi t) \exp(-i\mathcal{H}t) \quad (4.39)$$

$$= \exp(-i\phi S^z) \exp(i\mathcal{H}t) \exp(i\phi S^z) \exp(-i\mathcal{H}t) \quad (4.40)$$

$$\equiv U_\phi U_{exc}^{-1} U_\phi^{-1} U_{exc} \quad (4.41)$$

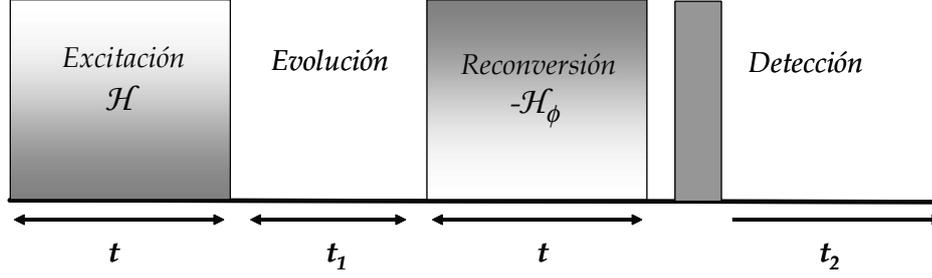


Figura 4.7: Esquema de secuencias de pulsos utilizado para la detección de MQC, Éste está formado por 4 partes: excitación, evolución, reconversión y detección.

Luego, la magnetización al final del período de reconversión, toma la forma

$$\begin{aligned}
 \langle S^z \rangle (2t) &\propto \text{Tr}(U_\phi U_{exc}^{-1} U_\phi^{-1} U_{exc} \rho_0 (U_\phi U_{exc}^{-1} U_\phi^{-1} U_{exc})^\dagger \rho_0) \\
 &= \text{Tr}(U_\phi U_{exc}^{-1} U_\phi^{-1} U_{exc} \rho_0 U_{exc}^{-1} U_\phi U_{exc} U_\phi^{-1} \rho_0) \\
 &= \text{Tr}(U_\phi^{-1} U_{exc} \rho_0 U_{exc}^{-1} U_\phi U_{exc} \rho_0 U_{exc}^{-1}) \\
 &= \sum_{u,j,k,v} \langle u | U_\phi^{-1} | j \rangle \langle j | U_{exc} \rho_0 U_{exc}^{-1} | k \rangle \langle k | U_\phi | v \rangle \langle v | U_{exc} \rho_0 U_{exc}^{-1} | u \rangle \\
 &= \sum_{u,v} \exp(i\phi m_u) \langle u | U_{exc} \rho_0 U_{exc}^{-1} | v \rangle \exp(-i\phi m_v) \langle v | U_{exc} \rho_0 U_{exc}^{-1} | u \rangle \\
 &= \sum_{u,v} \exp(-i\phi(m_v - m_u)) |\rho_{uv}(t)|^2 \\
 &= \sum_M \exp(i\phi M) \sum'_{u,v} |\rho_{uv}(t)|^2
 \end{aligned} \tag{4.42}$$

donde, como antes, la suma primada significa suma sobre todos los elementos ρ_{uv} tales que $m_u - m_v = M$. Luego, variando la fase ϕ entre 0 y 2π en pasos de $\pi/M_{\text{máx}}$, siendo $M_{\text{máx}}$ el máximo orden de coherencia que se detectará, es posible obtener las intensidades de las MQC utilizando una transformada de Fourier con respecto a ϕ de la señal total.

En este trabajo se caracterizó la dinámica de las coherencias cuánticas múltiples utilizando las secuencias de pulsos mostradas en la Fig. (4.8). Los diferentes ordenes de coherencia excitados bajo \mathcal{H}_{DQ} fueron generados utilizando la secuencia de dos pulsos mostrada en la Fig. (4.8-a) [VDP⁺05, AMV⁺06]. En esta secuencia, el período de ex-

citación esta formado por dos pulsos. Estos pulsos generan un Hamiltoniano $(\mathcal{H}_{DQ} + \Sigma)_\phi$, donde Σ es un operador que agrupa otros términos generados por esta secuencia que, utilizando una apropiada secuencia de pulsos y de tiempos entre pulsos, se puede cancelar su efecto. En esta secuencia se eligió marcar las coherencias con la fase ϕ en el período de excitación en vez de hacerlo en el período de reconversión, lo que es completamente equivalente. Luego, para evitar el período de evolución bajo el Hamiltoniano \mathcal{H}_{ZZ} , Ec. (4.3), se toma t_1 muy pequeño. Con los dos pulsos siguientes, que comprenden el período de reconversión, se genera $-(\mathcal{H}_{DQ} - \Sigma)$. Finalmente, se aplica el pulso de detección. Con esta secuencia se obtiene directamente la intensidad de la coherencia del orden deseado⁴ excitada por un Hamiltoniano \mathcal{H}_{DQ} . Para ello se efectúa una adecuada elección de fases ϕ y de fases en el pulso de detección, lo que produce la cancelación de los términos agrupados en Σ y un “filtrado” del orden de coherencia que se desea medir. Este filtrado en orden de coherencia es construido luego de un número mínimo de escanes N_s , con $N_s = 2M_{\text{des}}$, donde M_{des} es el orden de coherencia que uno desea indirectamente detectar. Por ello, para medir la 2-QC se deben sumar un mínimo de 4 escanes. Para obtener una mejor relación señal ruido, el número total de escanes debe ser un múltiplo de N_s . La excitación de M_{des} -QC bajo \mathcal{H}_{DQ} es construida luego de N_s escanes por medio de sumar señales de diferentes fases ϕ . En particular, usamos $\phi = 0, \pi/2, \pi$ y $3\pi/2$ para filtrar la 2-QC y $\phi = 0, \pi/4, \pi/2, 3\pi/4, \pi, 5\pi/4, 3\pi/2$ y $7\pi/4$ para filtrar la 4-QC. En ambos casos, la fase del pulso de lectura es alternada entre 0 y π para mantener solo los ordenes de coherencias $M_{\text{des}} \pm nN_s$, con $n = 0, 1, 2, \dots$ [EBW87, MP86].

Por otro lado, para codificar los ordenes M -QC excitados por una interacción \mathcal{H}_{XX} , Ec. (4.17), utilizamos la secuencia mostrada en la Fig. (4.8-b). Ésta es una modificación de la secuencia implementada en [CLB⁺05, SLAC09a]. En el presente caso, el período de preparación t es una evolución bajo un Hamiltoniano efectivo $(\mathcal{H}_{XX})_\phi$, luego se elige, como en la secuencia anterior, un tiempo de evolución t_1 despreciable. Durante el período

⁴En el caso que el orden deseado sea el 2, se está suponiendo que la coherencia de orden 6 es despreciable, y en el caso en que el orden deseado sea el 4, se está suponiendo que el orden 8 es despreciable. Ambas aproximaciones son totalmente válidas para la hidroxiapatita, como veremos más adelante.

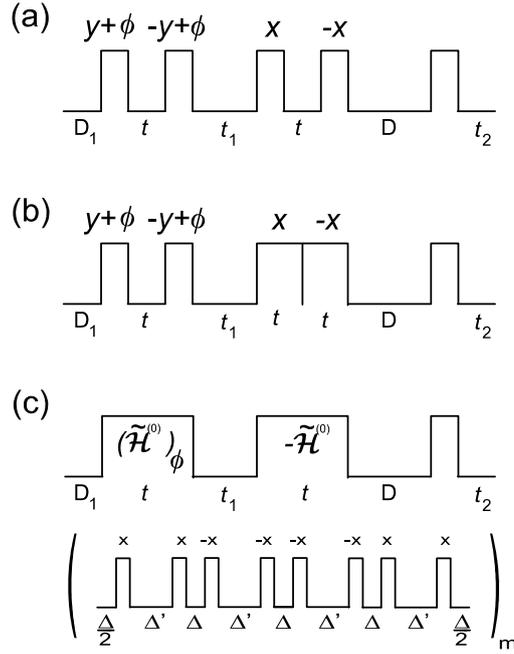


Figura 4.8: (a) Secuencia de dos pulsos selectiva para generar M -QC bajo un Hamiltoniano efectivo H_{DQ} . Ésta detecta intensidades de 2-QC ($2 + 4n$), o de 4-QC ($4 + 8n$) aplicando un apropiado ciclado de fase (ver texto). (b) Secuencia para generar M -QC bajo H_{XX} . (c) Secuencia para generar M -QC bajo H_{DQ} basada en m repeticiones un ciclo básico de 8 pulsos de $\pi/2$, mostrado entre paréntesis.

de reconversion se genera un Hamiltoniano $-\frac{1}{2}\mathcal{H}_{XX}$ utilizando un pulso de duración t , por lo que se generan dos de estos pulsos quedando el período de reconversion de $2t$ de duración. Éstos dos pulsos se realizan en fases opuestas, x y $-x$, para eliminar una interacción residual y el corrimiento químico⁵. Posteriormente se aplica el pulso de lectura y se detecta la señal. Luego, se varia la fase ϕ entre 0 y 2π en pasos de $\pi/M_{\text{máx}}$, donde elegimos $M_{\text{máx}} = 8$. Este valor de $M_{\text{máx}}$ es suficientemente abarcativo para la dinámica de coherencias esperada para la HAp. Así, se obtiene las intensidades de las MQC utilizando una transformada de Fourier con respecto a ϕ de la señal total.

Por último, utilizamos la secuencia de ocho pulsos (8p) mostrada en la Fig. (4.8-c)

⁵Debido a las inhomogeneidades de campo, no es posible lograr la condición de resonancia para todos los espines de la muestra. Esto provoca pequeñas contribuciones del tipo $\propto \Delta\omega_i I_i^z$ llamadas interacciones de corrimiento químico.

[BMGP85] para generar una interacción efectiva \mathcal{H}_{DQ} , como la secuencia de dos pulsos (2p) de la Fig. (4.8-a). Ahora bien, la secuencia 2p fue elegida debido a que para capturar el rápido crecimiento de la intensidad de 2-QC es necesario poder generar una interacción efectiva válida para intervalos pequeños de tiempo. La secuencia 8p, mucho más usada y más precisa⁶ para generar \mathcal{H}_{DQ} , genera un Hamiltoniano promedio (apéndice B.2) válido para tiempos que son múltiplos de un ciclo básico. Este ciclo básico, tiempo requerido para implementar los ocho pulsos, es de $\sim 60 \mu s$, muy largo para captar la dinámica de las coherencias en la HAp. Sin embargo, utilizamos la secuencia 8p para cuantificar la decoherencia en la HAp. Para ello, la aplicamos en forma de implementar un experimento de *eco de Loschmidt*, i.e., generando \mathcal{H}_{DQ} y luego $-\mathcal{H}_{DQ}$, utilizando $\phi = 0$. Utilizamos este eco para dar una medida de las velocidades de decaimiento de la decoherencia. Con el fin de comparar esta velocidad de decaimiento de la decoherencia de la HAp con un sistema típico, realizamos este mismo experimento en adamantano. El adamantano es un cristal molecular que presenta solamente interacciones dipolares intermoleculares [BP86] (las interacciones intramoleculares se cancelan debido a la rápida rotación molecular), lo que genera una red de espines 3-dimensional. Esta comparación permite, además de contrastar los resultados con un sistema standard, cuantificar la decoherencia con respecto a la red de acoples.

En las secuencias, la señal inducida por decaimiento libre (FID) adquirida fue suma de 64 escanes. El tiempo de reciclaje, $D_1 = 3 s$, fue elegido más largo que cinco veces el tiempo de relajación espín-red $T_1 \approx 500 ms$. La duración del pulso de $\pi/2$ fue de $2,74 \mu s$. El tiempo de preparación t , i.e., los períodos de evolución bajo el Hamiltoniano efectivo deseado, fueron variados de 1 a $200 \mu s$. El tiempo de evolución libre $t_1 = 0,5 \mu s$ fue despreciable. Luego del período de reconversión y antes del pulso de lectura, un tiempo de $D = 2 ms$ fue utilizado para permitir que la magnetización transversal decaiga. Finalmente, la señal detectada fue normalizada con una FID de referencia, obtenida de la aplicación de un pulso de $\pi/2$ con el mismo número de escanes. En los experimentos de eco de Loschmidt, el tiempo de preparación fue variado de 60 a $1400 \mu s$ y la duración

⁶Esta secuencia promedia a cero el corrimiento químico y cancela las inhomogeneidades del campo de rf.

del pulso de $\pi/2$ fue de $2,34 \mu s$ para la HAp y de $2,20 \mu s$ para el adamantano.

Los experimentos fueron efectuados en una muestra policristalina de hidroxiapatita sintetizada por la Dra. Fabiana Y. Oliva, del departamento de Fisicoquímica-INFIQC de la Facultad de Ciencias Químicas, de la Universidad Nacional de Córdoba, utilizando una modificación del método biomimético reportado por Zhang et al. [ZLX05], mientras que se utilizó una muestra comercial policristalina de adamantano. Los experimentos fueron realizados utilizando un espectrómetro Bruker Avance II, operando a la frecuencia de resonancia de ^1H de 300.13 MHz, trabajando en condiciones estáticas, a temperatura ambiente.

4.6. Dinámica numérica de las MQC

Las evoluciones de las intensidades de M -QC fueron numéricamente calculadas utilizando un promedio sobre ensamble de la evolución de cada estado Zeeman. La magnetización total fue calculada como función del tiempo de preparación t y como función de la fase ϕ de codificación de las M -QC. Esto se obtiene evolucionando cada estado inicial bajo \mathcal{H} durante t y luego, también durante t , bajo $-\mathcal{H}_\phi$, Ec. (4.32). Finalmente, una transformada de Fourier rápida sobre ϕ fue aplicada sobre la magnetización para obtener las intensidades $J_M(t)$ de las M -QC [BMGP85].

También fue usado un método alternativo para obtener $J_M(t)$, el cual hace uso de la Ec. (4.23). En este caso, las contribuciones ρ_M son obtenidas de los elementos de la matriz densidad calculada para cada estado Zeeman. Aunque este método requiere mucho tiempo de cálculo, muestra claramente qué transiciones contribuyen a cada orden de coherencia.

Este segundo método nos permitió visualizar cualitativamente la transformación unitaria esquematizada en la Fig. (4.2). Tenemos que \mathcal{H}_{DQ} es unitariamente similar a \mathcal{H}_{XY} , sin embargo, es necesario una condición inicial particular para obtener dinámicas equivalentes; una condición inicial arbitraria bajo \mathcal{H}_{DQ} no necesariamente conduce a sólo dos ordenes de coherencias. En una cadena con interacciones NN XY , cualquier excitación se mantiene en el mismo subespacio, i.e., sólo aparecen coherencias de orden cero. Sin

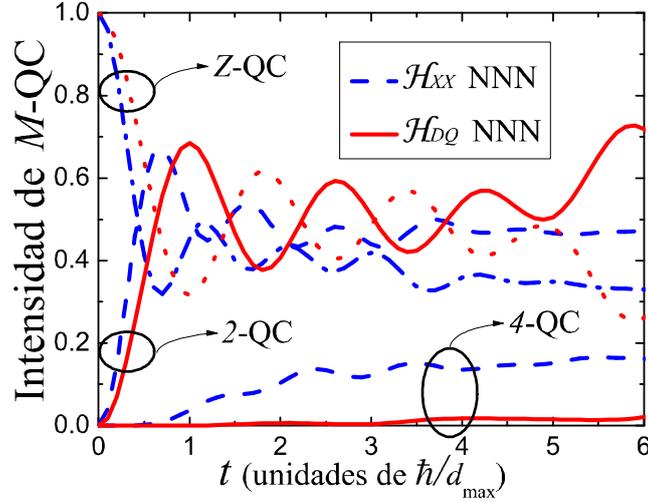


Figura 4.9: Simulaciones numéricas para la dinámica de las intensidades de Z -QC, 2-QC y 4-QC de HAp bajo H_{XX} (línea de trazos para 2-QC y 4-QC, y línea de trazos y puntos para Z -QC) y bajo H_{DQ} (línea sólida para 2-QC y 4-QC, y línea de puntos para Z -QC) en una cadena de 10 espines con interacción NNN para la orientación de la cadena que maximiza el acople dipolar, $d_{\text{máx}}/\hbar = 2\pi \times 2,95\text{kHz}$. El eco mesoscópico aparece en $6\hbar/d_{\text{máx}}$.

embargo, la transformación de la condición inicial de equilibrio térmico $\bar{\rho}(0)$, Ec. (4.22), impone más restricciones sobre el espacio de Hilbert accesible para la evolución de esta condición bajo una interacción XY . En este caso, sólo una porción del ZQ -subespacio puede ser alcanzado. Debido a esta restricción es que, luego de transformar inversamente $\bar{\rho}(t)$ hacia la dinámica de cuantos-dobles $\rho(t)$, sólo las coherencias de orden cero y dos pueden ser excitadas.

Con el fin de obtener las dinámicas de $J_M(t)$ bajo \mathcal{H}_{DQ} y contrastarlas con aquellas bajo \mathcal{H}_{XX} , usamos el primer método descrito arriba. Dado que los Hamiltonianos efectivos \mathcal{H}_{DQ} y \mathcal{H}_{XX} son experimentalmente construidos a partir de la interacción dipolar natural, la cual decae con $1/r^3$, es importante tener en cuenta las interacciones a segundos vecinos (NNN). En una cadena, los valores de los acoplos NNN son $1/8$ de los valores de NN. La simulación de las dinámicas de las intensidades de Z -QC, 2-QC y 4-QC bajo

\mathcal{H}_{XX} y \mathcal{H}_{DQ} se muestran en la Figs. 4.9 y 4.10 para una cadena de $N = 10$ espines, para una condición inicial de equilibrio térmico. Resultados experimentales preliminares que hicimos en HAp policristalina mostraron que no hay intensidades de M -QC detectables después de $200 \mu s$. Consecuentemente, no necesitamos simulaciones para tiempos más largos que esos, pero debemos tomar un número total de espines lo suficientemente grande como para evitar distorsiones en la dinámica debido a reflexiones en los extremos de las cadenas. Para verificar esto, calculamos el tiempo más corto para el cual ocurre el eco mesoscópico, i.e., el renacimiento que aparece debido a la naturaleza finita del sistema [PLU95, PUL96]. Esto es asegurado utilizando un monocristal a la orientación $\theta_{ij} = 0$, lo que conduce al máximo acople dipolar $d_{\text{máx}}$, el cual para HAp es $d_{\text{máx}} = 2\pi\hbar \times (2,95 \text{ kHz})$. Cualquier otra orientación tan solo estira la escala de tiempo de esta curva, retrasando la aparición del eco mesoscópico. Como se muestra en la Fig. (4.9), para 10 espines el eco mesoscópico aparece a los $6 \hbar/d_{\text{máx}} \approx 325 \mu s$. Es importante remarcar que, variando ligeramente el número de espines, la dinámica sólo cambia alrededor del eco mesoscópico, manteniéndose inafectada para tiempos menores a $3,7 \hbar/d_{\text{máx}} \approx 200 \mu s$.

En la Fig. (4.10) mostramos la dinámica de la intensidad de 4-QC en una cadena de HAp de 10 espines con interacción NNN bajo \mathcal{H}_{DQ} y bajo \mathcal{H}_{XX} . En cada evolución Hamiltoniana, se calcularon las dinámicas de un monocristal y de un policristal. Este último implica el promedio sobre ángulo sólido de la dinámica dependiente de orientación. Notar que el observable que estamos usando de testigo de la dinámica efectiva de un sólo cuerpo, la no-excitabilidad de la 4-QC, es robusta frente al promedio sobre orientación, i.e., la 4-QC es nula para todas las orientaciones de las cadenas en un policristal, manteniendo su intensidad total cero. Como se puede ver, si uno incluye las interacciones NNN en la cadena, la intensidad de 4-QC bajo \mathcal{H}_{DQ} no es estrictamente cero. Sin embargo, su intensidad no es detectable bajo condiciones típicas de experimentos en NMR. Contrariamente, la intensidad de 4-QC bajo \mathcal{H}_{XX} toma valores claramente detectables.

La inclusión de una interacción extra, en este caso la interacción NNN, rompe con la transformación a fermiones no interactuantes. Consecuentemente, la evolución del sistema ya no queda restringida a sólo Z -QC y 2 -QC. Sin embargo, como claramente muestra la Fig. (4.10), la 4-QC bajo \mathcal{H}_{DQ} es un orden de magnitud menor que la 4-QC

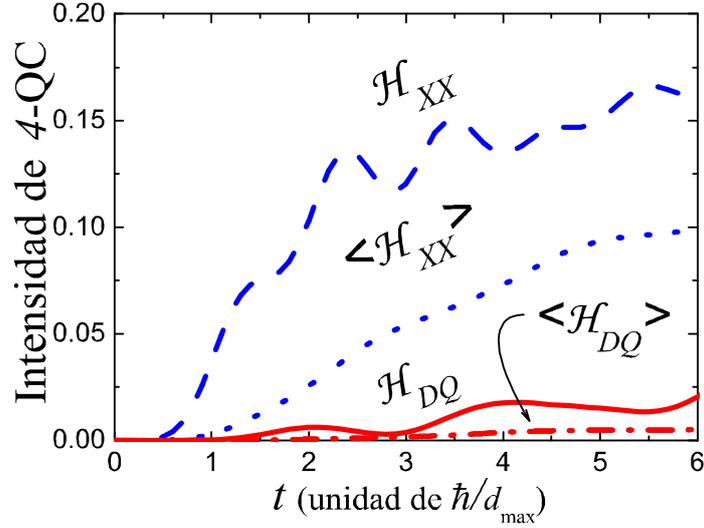


Figura 4.10: Simulaciones numéricas para la dinámica de la intensidad de 4-QC bajo \mathcal{H}_{XX} y bajo \mathcal{H}_{DQ} para una cadena de 10 espines de HAp con interacción NNN. La línea de trazos corresponde a \mathcal{H}_{XX} y la línea sólida a \mathcal{H}_{DQ} , en ambos casos para la orientación que maximiza el acople dipolar, $d_{\text{máx}}/\hbar = 2\pi \times 2,95\text{kHz}$. La dinámica con promedio sobre ángulo sólido es mostrada con línea de puntos para $\langle \mathcal{H}_{XX} \rangle$ y con línea de trazos y puntos para $\langle \mathcal{H}_{DQ} \rangle$.

excitada por \mathcal{H}_{XX} . Esto significa que \mathcal{H}_{DQ} mantiene la dinámica principal entre Z-QC y 2-QC, lo que nos conduce a considerar como una buena aproximación a la dinámica efectiva de un cuerpo .

4.7. Dinámica experimental de las MQC y Decoherencia

Las secuencias de pulsos mostradas en las Figs. (4.8-a) y (4.8-b) fueron utilizadas para generar las M -QC bajo los Hamiltonianos efectivos \mathcal{H}_{DQ} y \mathcal{H}_{XX} , respectivamente, a partir de la condición inicial de equilibrio térmico. La Fig. (4.11) muestra las intensidades de las 2-QC y 4-QC como función del tiempo de preparación t . Allí, la 4-QC ha sido

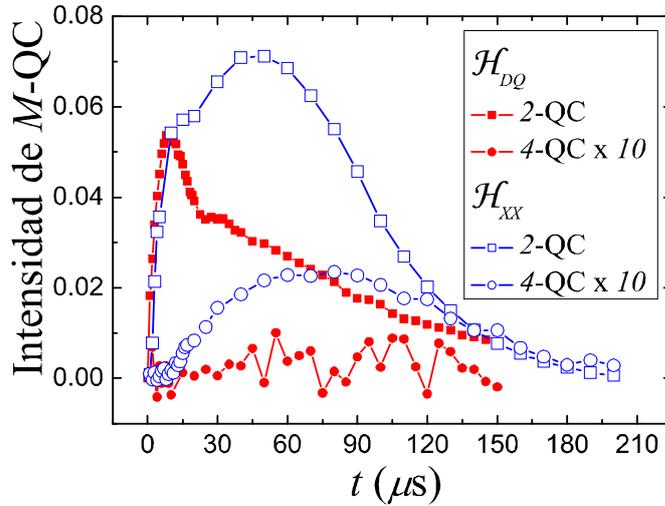


Figura 4.11: Dinámica experimental de las intensidades de 2-QC y 4-QC bajo H_{DQ} y H_{XX} en HAp, implementada utilizando las secuencias de pulsos mostradas en las Figs. 4.8 (a) y (b), respectivamente. La intensidad normalizada de 4-QC ha sido aumentada en 10 veces.

multiplicada por un factor de 10 debido a su pequeña intensidad respecto a la 2-QC. Mientras que la intensidad de la 4-QC bajo \mathcal{H}_{XX} se encuentra bien separada del nivel de ruido, siendo claro su crecimiento y decaimiento, la intensidad de la 4-QC bajo \mathcal{H}_{DQ} no se distingue del nivel de ruido.

En este sistema 1d particular, la diferencia esencial entre los Hamiltonianos ideales \mathcal{H}_{XX} y \mathcal{H}_{DQ} es que el primero permite la excitación de muchos órdenes de coherencias, mientras que el segundo sólo permite dos. Debido a que los órdenes de coherencias más altos decaen a velocidades más rápidas [KS04, SPL07], esperamos una decoherencia más rápida para el caso de \mathcal{H}_{XX} . Sin embargo, también debemos evaluar la precisión de las secuencias experimentales utilizadas para generar estos Hamiltonianos. En este contexto, debemos recordar que la implementación que utilizamos para generar las coherencias cuánticas múltiples bajo \mathcal{H}_{XX} incluye una reversión del Hamiltoniano dipolar. Esto involucra una segunda truncación del Hamiltoniano dipolar, en este caso con respecto a la interacción Zeeman de rf durante el largo pulso de rf del período de reconversión [Sli92].

Esto produce adicionales fuentes de decoherencia, puesto que los términos truncados no seculares, cuyas magnitudes dependen de la potencia de rf, no son revertidos [LUP98].

Por otro lado, la secuencia de pulsos 2p utilizada para generar \mathcal{H}_{DQ} también tiene algunas limitaciones. Ya ha sido estudiado que la secuencia 8p (Fig. (4.8-c)) produce un Hamiltoniano promedio mucho más preciso que la secuencia 2p (Fig. (4.8-a)), especialmente para tiempos de preparación largos [BMGP85, Mun88]. Esto se debe a que la secuencia 2p no promedia a cero el corrimiento químico ni cancela las inhomogeneidades del campo de rf, como sí lo hace la secuencia 8p. Por ejemplo, si comparamos la intensidad de la 2-QC (en HAp) generada por la secuencia 8p con la misma generada con la secuencia 2p, ambas muestran un decaimiento exponencial, pero el tiempo característico de la primera es de $\tau_{8p} \approx 210 \mu s$, mientras que el de la segunda es de $\tau_{2p} \approx 65 \mu s$. El decaimiento rápido de la coherencia generada con la secuencia 2p explica la aparición temprana del máximo ($\approx 15 \mu s$) en la evolución de 2-QC (ver Fig. (4.11)) en comparación con la estimación teórica de $\hbar/d_{\text{máx}} \approx 50 \mu s$ (ver Fig. (4.9)). Debido a esto, el decaimiento de la 2-QC de la secuencia 2p no es un cuantificador fiable de la decoherencia del sistema.

Recordemos que, como explicamos en la sección 4.5, nosotros utilizamos la secuencia 2p debido a que para capturar el rápido crecimiento de la intensidad de 2-QC es necesario poder generar una interacción efectiva válida para intervalos pequeños de tiempo. La secuencia 8p, genera un Hamiltoniano promedio válido para tiempos que son múltiplos de un ciclo básico de $\sim 60 \mu s$, muy largo para captar la dinámica de las coherencias en la HAp. De todas maneras, hemos realizado mediciones de las coherencias cuánticas múltiples con la secuencia de 8p, donde obtuvimos los decaimientos de la coherencia de orden cero y orden 2, y ruido para la coherencia de orden 4. Nuevamente midiendo la no aparición de la coherencia de orden 4. Esto está en contradicción con un trabajo previo experimental de G. Cho y J. P. Yesinowski [CY96], quienes usaron monocristales de fluor e hidroxiapatita en experimentos de coherencias cuánticas múltiples encontrando coherencias de orden coherencias 0, 2, 4, 6, etc. Un análisis de dicho trabajo podría realizarse en un futuro trabajo.

Con el fin de obtener una medición global del tiempo de decoherencia del sistema bajo

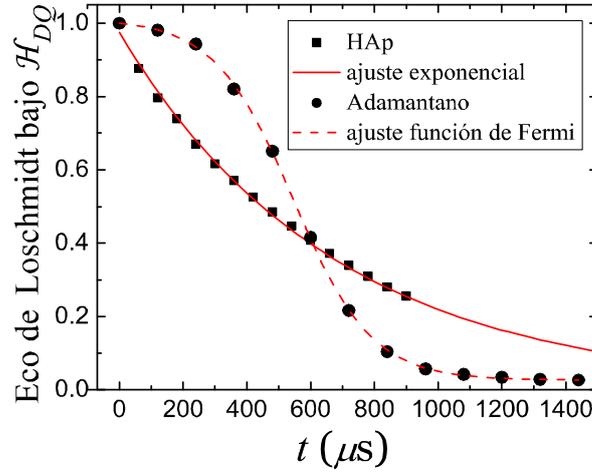


Figura 4.12: Experimento de eco de Loschmidt basado en la evolución bajo H_{DQ} y luego $-H_{DQ}$, utilizando la secuencia 8p mostrada en Fig.4.8(c) con $\phi = 0$, en HAp (cuadrados) y en adamantano (círculos).

\mathcal{H}_{DQ} utilizamos la secuencia 8p. Habiendo minimizado así los posibles artefactos experimentales, esperamos obtener una decoherencia que refleje propiedades de la muestra en sí (topología de la red de acoples, defectos, etc.). Motivados por esta idea, comparamos el comportamiento de HAp y con el de adamantano⁷. Esto fue realizado en colaboración de la Lic. Claudia M. Sánchez. Así comparamos la decoherencia de ambos sistemas desde la óptica del eco de Loschmidt, esto es, generando \mathcal{H}_{DQ} y luego $-\mathcal{H}_{DQ}$. El decaimiento en ambos sistemas se muestra en la Fig. (4.12). Es notable la diferencia en la forma funcional del decaimiento. Mientras que para la HAp el ajuste resulta en una exponencial con tiempo característico $\tau_\varphi = (770 \pm 50) \mu s$, una curva tipo función distribución de Fermi $M(t) \propto 1/[1 + \exp((t - t_c)/\tau_\varphi)]$ con $t_c = (545 \pm 2) \mu s$ y $\tau_\varphi = (123 \pm 2) \mu s$, provee el mejor ajuste para el adamantano.

Debe notarse que en adamantano, las coherencias de orden muy alto son generadas rápidamente. De hecho, coherencias de órdenes $M > 100$ se muestran bien definidas luego

⁷Recordemos que el adamantano presenta una red de acople 3d, en contraste con la red 1d de la HAp.

de $0,5 \text{ ms}$ [KS04, SLAC09b], indicando la gran porción del espacio de Hilbert explorado a través de \mathcal{H}_{DQ} en este sistema. Como refleja la curva del tipo Fermi, la coherencia de tal sistema altamente interactuante no puede ser sostenida más allá de un tiempo crítico t_c , donde parece ocurrir una especie de “catástrofe”. Un comportamiento similar se observó en simulaciones de sistemas altamente interactuantes, tanto fermiones como bosones, cuya coherencia también decaía siguiendo una curva tipo Fermi [MH06, MH08]. En esos trabajos, una aproximación autoconsistente permite relacionar este tiempo crítico con un punto en que se dispara un lazo no lineal en las ecuaciones.

En contraste al adamantano, la decoherencia de la HAp, vista desde el eco de Loschmidt, ocurre de una manera suave siguiendo una ley exponencial. Esta clase de decaimiento ha sido visto en dinámicas de un sólo cuerpo en distintos estados semi-clásicos en sistemas caóticos, donde los efectos de las perturbaciones son limitados [CPJ04, GPSZ06, JP08]. Por ello, este tipo de decaimiento es consistente con la dinámica restringida, impuesta por la baja conectividad del sistema 1d. Más aún, como la dinámica dominante es aquella de la de los fermiones no interactuantes, las interacciones residuales y las imperfecciones experimentales definen el “ambiente” que produce la decoherencia exponencial.

Consideramos que son necesarios más diseños experimentales para confirmar el origen de estas diferentes formas funcionales y para cuantificar los factores que determinan los respectivos tiempos característicos τ_φ en HAp y t_c y τ_φ en adamantano. Sin embargo, vemos que aunque la constante de velocidad de la decoherencia observada es, de alguna manera, rápida como para permitir una aplicación directa en información cuántica, el decaimiento exponencial en la dinámica del sistema 1d puede ser más fácil de manipular que aquel de la dinámica del sistema 3d. Por otro lado, el sistema 3d presenta un comportamiento a tiempos cortos que podría ser explotado para implementar operaciones cuánticas, dado que la coherencia se pierde a una velocidad bastante lenta.

4.8. Conclusiones de este capítulo

Mostramos que las intensidades de M -QC bajo un Hamiltoniano de cuantos-dobles en HAp se comportan como una dinámica efectiva de un cuerpo. Esto se observó a través de varios experimentos donde las evoluciones de las intensidades de 2-QC y 4-QC fueron estudiadas bajo la acción de \mathcal{H}_{DQ} . Estos resultados fueron contrastados con la dinámica de muchos cuerpos inducida por la acción de un Hamiltoniano dipolar cuantizado en un eje transversal al del campo magnético externo, \mathcal{H}_{XX} . Ningún orden de coherencia más alto que 2 aparece bajo \mathcal{H}_{DQ} , mientras sí aparecen bajo \mathcal{H}_{XX} . En ambos casos, la dinámica se mantiene principalmente unidimensional dado que la anisotropía natural de la HAp es fortalecida con un efecto de Zenón cuántico.

La decoherencia global de la HAp bajo \mathcal{H}_{DQ} fue comparada con la de adamantano, un sistema tridimensional muy usado en NMR en sólidos, cuya dinámica genuina de muchos cuerpos interactuantes se manifiesta por la rápida excitación de ordenes muy altos de coherencias cuánticas. La coherencia decae en ambos sistemas siguiendo formas funcionales completamente diferentes.

En resumen, en este capítulo hemos mostrado principalmente dos puntos:

1. A partir de la transformación de una cadena unidimensional de espines con acople a primeros vecinos bajo una interacción de cuantos-dobles a un sistema de fermiones no-interactuantes, realizamos un estudio de dicha simplificación en un sistema real, que se escapa de las hipótesis necesarias para la transformación. Para verificar esta transformación usamos como testigo la no excitabilidad de 4-QC bajo \mathcal{H}_{DQ} .
2. Evaluamos la decoherencia a través de un experimento de eco de Loschmidt basado en la dinámica de cuantos-dobles. La dinámica restringida inducida por la baja conectividad del espacio unidimensional conduce a la aparición de una suave decoherencia exponencial, mientras que la dinámica de un espacio altamente conectado muestra un decaimiento abrupto de la coherencia.

Estos resultados indican que, más allá de las interacciones residuales, la HAp puede ser usada como un “simulador cuántico” para la dinámica de fermiones no-interactuantes.

Estos resultados se encuentran detallados en el trabajo:

- “*Effective one-body dynamics in multiple-quantum NMR experiments*”, E. Rufeil Fiori, C. M. Sánchez, F. Y. Oliva, H. M. Pastawski y P. R. Levstein, Phys. Rev. A. **79**, 032324 (2009). Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology, Abril 2009, Vol. 19, Issue 16. Virtual Journal of Quantum Information, Abril 2009, Vol. 9, Issue 4. arXiv:0810.1722.

Capítulo 5

Conclusiones y comentarios finales

En esta tesis, se han presentado dos problemas que estudian la coherencia e interferencia cuántica. Uno, lo hace en la dinámica de excitaciones locales, donde estudiamos el decaimiento de la misma por la presencia de un ambiente. El otro, en el estudio de la dinámica de una entidad multi-espín: la intensidad de la coherencia cuántica de orden M , donde estudiamos su creación bajo distintos tipos de interacciones.

En el estudio de la dinámica de una excitación local que decae debido a la interacción con un ambiente, hemos tomado a este ambiente en forma coherente. Así, nuestra descripción va mas allá de la usual aproximación Markoviana que usa la regla de oro de Fermi para describir el decaimiento. Encontramos el comportamiento exacto de la probabilidad de supervivencia para todo tiempo, y con ella obtuvimos expresiones analíticas para los tiempos de transición t_S y t_R entre los distintos regímenes de comportamientos de la probabilidad de supervivencia. Estos tiempos nos permiten obtener los límites temporales de cada regimen.

La evolución comienza con una ley cuadrática, que vale hasta un tiempo t_S (Ec. (3.40)) determinado por la densidad del primer sitio del ambiente, en ausencia del estado inicial. En el régimen de acople débil, el decaimiento continua con la usual exponencial FGR, pero con una velocidad de decaimiento corregida y un factor pre-exponencial, i.e., una SC-FGR. Para tiempos largos, obtenemos un decaimiento ley de potencia controlado por los procesos de retorno no-Markovianos. Para la cadena seminfinita, el régimen

de tiempos largos consiste en una ley de potencia cúbica modulada por oscilaciones cuya frecuencia esta determinada por el ancho de banda. Esta ley de potencia es una consecuencia del comportamiento $\sqrt{\varepsilon}$ de la LDoS en el borde de banda (Ec. (3.42)). Finalmente, explicamos y cuantificamos el colapso de la supervivencia. Este efecto, es entendido como una interferencia destructiva entre el amplitud de supervivencia pura y la amplitud de retorno, surgida de caminos que exploraron el ambiente antes de retornar. El colapso de la supervivencia ocurre al tiempo t_R (Ec. (3.62)) para algunas elecciones de los parámetros del sistema.

Como elementos originales de este estudio, podemos mencionar: el régimen SC-FGR; las cotas temporales que nos brindan en régimen de validez de la aproximación Markoviana; la explicación del efecto de colapso de la supervivencia; y la utilización de espines nucleares con interacción XY , que es posible de construir efectivamente en NMR, para el estudio del decaimiento temporal.

Dentro del estudio de la dinámica multi-espín de las coherencias cuánticas múltiples, mostramos que las intensidades de M -QC bajo un Hamiltoniano de cuantos-dobles en HAp se comportan como una dinámica efectiva de un cuerpo. Esto se observó numérica y experimentalmente, dónde se utilizó como testigo la no excitabilidad de 4-QC bajo \mathcal{H}_{DQ} y como contraste la dinámica de muchos cuerpos inducida por la acción de un Hamiltoniano dipolar rotado \mathcal{H}_{XX} . En ambos casos, la dinámica se mantiene principalmente unidimensional dado que la anisotropía natural de la HAp es fortalecida con un efecto de Zenón cuántico. Ambos estudios se hicieron en la aproximación que exige un sistema real, como es la interacción a segundos vecinos. También se estudió la decoherencia global de la HAp bajo \mathcal{H}_{DQ} en comparación con la de adamantano, un sistema tridimensional típico en NMR en sólidos, cuyo su dinámica se caracteriza por mostrar efectos de muchos cuerpos interactuantes. Así, llegamos a la conclusión de que la HAp puede ser usada como un “simulador cuántico” para la dinámica de fermiones no-interactuantes.

Como elementos originales de este estudio, podemos mencionar la posibilidad de utilizar la NMR a temperatura ambiente como un simulador de la dinámica de una

partícula fermiónica.

A lo largo de la tesis vimos, por un lado, que la NMR a temperatura ambiente es una técnica experimental que debe introducir en la descripción de las dinámicas que genera el promedio sobre ensamble. Además, la entidad que describe corresponde a un *exceso de polarización* (y no, por ejemplo, a una *partícula fundamental*). Pero, por otro lado, estudiamos en los capítulos 3 y 4, que la NMR puede simular sistemas “ideales” en el sentido de sistemas de una partícula fundamental a temperatura cero. Este resultado nos induce la siguiente pregunta, a contestar con el debido formalismo: ¿Qué condiciones debe cumplir un sistema cuántico para poder ser simulado por uno como el descrito por la NMR? Hasta ahora tenemos que sistemas cuánticos de un sólo cuerpo, moviéndose en un espacio restringido unidimensional y bajo ciertas interacciones pueden ser simulados.

Apéndice A

Funciones de Green

En el presente apéndice se introducen las herramientas necesarias para el desarrollo del capítulo 3. Se empieza por la función de Green en su forma más convencional, luego se la relaciona con la serie perturbativa de Wigner-Brillouin, y se compara ésta con la teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger. Finalmente se introduce el modelo con el que se trabaja; el Hamiltoniano Tight Binding y el estado resonante.

A.1. Función de Green

Cuando tratamos con problemas de partículas interactuantes, la función de Green juega un rol crucial. Empecemos por la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$[\varepsilon - H(r)] \psi(r) = 0. \quad (\text{A.1})$$

La función de Green se define como la solución a la ecuación:

$$[\varepsilon - H(r)] G(r, r', \varepsilon) = \delta(r - r'), \quad (\text{A.2})$$

la cual satisface también las condiciones de contorno impuestas en el problema original. En otras palabras, satisface la misma ecuación diferencial y las mismas condiciones de contorno que la función de onda $\psi(r)$ pero con una “fuente” adicional en una posición arbitraria r' . Este grado de libertad extra es lo que hace tan útil a la función de Green.

Una expresión conocida para la función de Green es su desarrollo en autofunciones $\phi_n(r)$ y autovalores E_n que satisfacen la Ec. (A.1)

$$G(r, r', \varepsilon) = \sum_{n, n'} G_{nn'} \phi_n(r) \phi_{n'}^*(r'), \quad (\text{A.3})$$

donde de la Ec. (A.2) y de la completitud de las autofunciones obtenemos

$$G_{nn'} = \frac{\delta_{nn'}}{\varepsilon - E_n}, \quad (\text{A.4})$$

por lo que

$$G(r, r', \varepsilon) = \sum_n \frac{\phi_n(r) \phi_n^*(r')}{\varepsilon - E_n}. \quad (\text{A.5})$$

De esta expresión ya se puede obtener un resultado importante: los polos de la función de Green son los autovalores del sistema. Conociendo la función de Green del problema, Ec. (A.2), podemos encontrar la solución de un problema inhomogéneo; dada una ecuación de la forma:

$$[\varepsilon - H(r)] \psi(r) = f(r), \quad (\text{A.6})$$

donde $f(r)$ es una función conocida, $\psi(r)$ estará dada por

$$\psi(r) = \int dr' G(r, r', \varepsilon) f(r'). \quad (\text{A.7})$$

La forma más usual para una inhomogeneidad en mecánica cuántica es la presencia de una perturbación $U(r)$ (i.e. $f(r) = U(r)\psi(r)$). En este caso tenemos, además del Hamiltoniano $H(r)$ (que se supone soluble) un potencial extra, generalmente pequeño

$$[\varepsilon - H(r) - U(r)] G(r, r', \varepsilon) = \delta(r - r'). \quad (\text{A.8})$$

Si suponemos conocida la solución $G_0(r, r', \varepsilon)$ de la Ec. (A.2), podemos resolver la Ec. (A.8) mediante sucesivas aproximaciones:

$$\begin{aligned} G(r, r', \varepsilon) &= G_0(r, r', \varepsilon) + \int dr'' G_0(r, r'', \varepsilon) U(r'') G_0(r'', r', \varepsilon) + \\ &+ \int dr'' dr''' G_0(r, r'', \varepsilon) U(r'') G_0(r'', r''', \varepsilon) U(r''') G_0(r''', r', \varepsilon) + \dots \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Si en vez de trabajar con la función de Green hubiésemos utilizado la función de onda habríamos llegado a la serie perturbativa de *Wigner-Brillouin*, que en el contexto de problemas de scattering se conoce como la serie de Born.

Una manera más sencilla para trabajar con las funciones de Green se logra introduciendo la notación de Dirac, en la que

$$\phi_n(r) \equiv \langle r | \phi_n \rangle, \quad (\text{A.10})$$

$$\delta(r - r')U(r) \equiv \langle r | U | r' \rangle, \quad (\text{A.11})$$

$$G(r, r', \varepsilon) \equiv \langle r | G | r' \rangle, \quad (\text{A.12})$$

$$\langle r | r' \rangle = \delta(r - r'), \quad (\text{A.13})$$

$$\int dr |r\rangle \langle r| = 1. \quad (\text{A.14})$$

En esta notación podemos escribir

$$(\varepsilon - H)G = 1, \quad (\text{A.15})$$

$$H |\phi_n\rangle = E_n |\phi_n\rangle, \quad (\text{A.16})$$

$$\langle \phi_m | \phi_n \rangle = \delta_{mn}, \quad (\text{A.17})$$

$$\sum_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n| = 1. \quad (\text{A.18})$$

Si todos los autovalores de $\varepsilon - H$ son distintos de cero, podemos resolver formalmente la Ec. (A.2) de la siguiente manera:

$$G = \frac{1}{\varepsilon - H}, \quad (\text{A.19})$$

y obtener

$$G = \sum_n \frac{|\phi_n\rangle \langle \phi_n|}{\varepsilon - E_n}. \quad (\text{A.20})$$

La notación en “*bra*” y “*kets*” es muy útil debido a que no nos restringe a trabajar en la representación posición (se puede expresar todas las ecuaciones en la representación momento $|k\rangle$, que es equivalente a tomar la transformada de Fourier con respecto a r y r'). Otra ventaja es la sencillez de esta notación que facilita la interpretación de los resultados.

Otra opción es trabajar en notación matricial en la base posición, donde \mathbf{U} es un vector, \mathbf{G} es una matriz y $\int dr' G(r, r', \varepsilon)U(r') \equiv \mathbf{G}\mathbf{U}$. Recordar que en esta notación el



Figura A.1: Esquema de dos niveles de energía E_1 y E_2 , con una interacción V entre ellos.

orden es importante. Luego, la Ec. (A.9) toma la forma:

$$\mathbf{G} = \mathbf{G}_0 + \mathbf{G}_0 \mathbf{U} \mathbf{G}_0 + \mathbf{G}_0 \mathbf{U} \mathbf{G}_0 \mathbf{U} \mathbf{G}_0 + \mathbf{G}_0 \mathbf{U} \mathbf{G}_0 \mathbf{U} \mathbf{G}_0 \mathbf{U} \mathbf{G}_0 + \dots, \quad (\text{A.21})$$

$$= \mathbf{G}_0 + \mathbf{G}_0 \mathbf{U} [\mathbf{G}_0 + \mathbf{G}_0 \mathbf{U} \mathbf{G}_0 + \mathbf{G}_0 \mathbf{U} \mathbf{G}_0 \mathbf{U} \mathbf{G}_0 + \dots], \quad (\text{A.22})$$

o, lo que es lo mismo

$$\mathbf{G} = \mathbf{G}_0 + \mathbf{G}_0 \mathbf{U} \mathbf{G}. \quad (\text{A.23})$$

Esta ecuación integral es la forma más simple de expresar la *ecuación de Dyson*.

A.1.1. Serie perturbativa de Wigner-Brillouin y la función de Green

Para ver en forma clara la relación que existe entre la función de Green y la serie perturbativa de la Ec. (A.21) tomemos un ejemplo simple: un sistema de dos niveles acoplados mediante una perturbación (Fig. (A.1)). Al Hamiltoniano en la base de los autoestados sin perturbar lo podemos descomponer en dos partes:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{V} = \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & V_{21} \\ V_{12} & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.24})$$

La función de Green del Hamiltoniano sin perturbar es

$$\mathbf{G}^0 = (\varepsilon \mathbf{1} - \mathbf{H}_0)^{-1}, \quad (\text{A.25})$$

$$= \begin{pmatrix} \frac{1}{\varepsilon - E_1} & 0 \\ 0 & \frac{1}{\varepsilon - E_2} \end{pmatrix}, \quad (\text{A.26})$$

y la función de Green del sistema es

$$\mathbf{G} = (\varepsilon \mathbf{1} - \mathbf{H})^{-1}, \quad (\text{A.27})$$

$$= \frac{1}{(\varepsilon - E_1)(\varepsilon - E_2) - V_{12}V_{21}} \begin{pmatrix} \varepsilon - E_2 & -V_{21} \\ -V_{12} & \varepsilon - E_1 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.28})$$

A cada elemento de \mathbf{G} lo podemos expresar en función de los de \mathbf{G}^0

$$G_{11} = \frac{1}{[G_{11}^0]^{-1} - V_{12}G_{22}^0V_{21}}, \quad (\text{A.29})$$

$$= G_{11}^0 \frac{1}{1 - V_{12}G_{22}^0V_{21}G_{11}^0}, \quad (\text{A.30})$$

$$= G_{11}^0 \left[1 + V_{12}G_{22}^0V_{21}G_{11}^0 + (V_{12}G_{22}^0V_{21}G_{11}^0)^2 + \dots \right], \quad (\text{A.31})$$

$$= G_{11}^0 + G_{11}^0V_{12}G_{22}^0V_{21}G_{11}^0 + G_{11}^0V_{12}G_{22}^0V_{21}G_{11}^0V_{12}G_{22}^0V_{21}G_{11}^0 + \dots \quad (\text{A.32})$$

Que no es otra cosa que la serie perturbativa de la Ec. (A.21). Esto nos muestra que la función de Green equivale a la suma exacta de todos los ordenes de perturbación de la serie de la Ec. (A.21).

Ahora bien, ¿Qué ventajas tiene utilizar la serie perturbativa de Wigner-Brillouin (WB) en vez de la teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger (RS)? Para mostrar las diferencias entre ambas teorías volvamos al ejemplo de dos niveles. En él la energía viene dada por

$$RS \longrightarrow \widetilde{E}_1 = E_1 + \frac{|V_{12}|^2}{E_1 - E_2} + \dots, \quad (\text{A.33})$$

$$WB \longrightarrow \varepsilon = E_1 + \frac{|V_{12}|^2}{\varepsilon - E_2} \longleftrightarrow [G_{11}(\varepsilon)]^{-1} = 0. \quad (\text{A.34})$$

En RS obtenemos correcciones de orden finito (en la Ec. (A.33) escribimos hasta el segundo) a la energía del estado sin perturbar y sólo podemos aplicarla en el caso en que

$$\frac{|V_{12}|^2}{E_1 - E_2} < 1. \quad (\text{A.35})$$

Con la solución autoconsistente de WB se obtiene una solución *exacta* (estamos sumando los términos de la Ec. (A.32) a orden infinito de la serie de RS). Además, no tenemos restricciones del tipo de la Ec. (A.35) y podemos usarla también en el caso degenerado. Cuando no se cumple la Ec. (A.35) la teoría de perturbaciones diverge, i.e., la solución

del Hamiltoniano perturbado ya no se encuentra “cerca” de la solución del Hamiltoniano sin perturbar, por lo que no la podemos construir mediante correcciones de esta última.

A.1.2. Modelo para el electrón fuertemente ligado (Tight Binding)

En el presente trabajo vamos a trabajar con el Hamiltoniano de Tight Binding:

$$H = \sum_n E_n |n\rangle \langle n| + V_{n,n+1} |n\rangle \langle n+1| + V_{n+1,n} |n+1\rangle \langle n|, \quad (\text{A.36})$$

donde cada $\langle r | n \rangle$ está centrada en el sitio n . Los sitios $\{n\}$ forman una red regular. La cantidad $V_{n,m}$ es la amplitud de probabilidad de transferir un electrón del sitio n al sitio m . La cantidad E_n es la energía de un electrón localizado en el sitio n en ausencia de $V_{n,m}$. En la Ec. (A.36) sólo se ha considerado acople entre sitios vecinos. Si bien este modelo generalmente es asociado con la combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO), también puede obtenerse de una discretización adecuada de la ecuación de Schrödinger [PM01]. En esta última aproximación, la amplitud de salto V (o *hopping*), se asocia a la energía cinética. El término de energía potencial local viene dado por E_n que, en la descripción LCAO es identificado con la energía de los orbitales atómicos.

Si denotamos $\langle n | \psi \rangle = u_n$, la ecuación de Schrödinger toma la forma matricial (en la base de sitio) $(\varepsilon \mathbf{1} - \mathbf{H})\mathbf{u} = 0$. Esto es,

$$\varepsilon \begin{pmatrix} \vdots \\ u_{n-1} \\ u_n \\ u_{n+1} \\ \vdots \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \ddots & & & & \\ & E_{n-1} & V_{n-1,n} & 0 & \\ & V_{n,n-1} & E_n & V_{n,n+1} & \\ & 0 & V_{n+1,n} & E_{n+1} & \\ & & & & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vdots \\ u_{n-1} \\ u_n \\ u_{n+1} \\ \vdots \end{pmatrix} = 0.$$

A.1.3. Energía propia (*self energy*)

En esta sección vamos a introducir un concepto útil para el tratamiento de problemas como el que estamos interesados en trabajar. Para comenzar, volvamos una vez más al

sistema de dos niveles (Fig. (A.1))

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} E_1 & V_{21} \\ V_{12} & E_2 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.37})$$

La función de Green para este sistema es, como ya vimos en (A.28)

$$\mathbf{G} = \frac{1}{(\varepsilon - E_1)(\varepsilon - E_2) - V_{12}V_{21}} \begin{pmatrix} \varepsilon - E_2 & -V_{12} \\ -V_{21} & \varepsilon - E_1 \end{pmatrix}, \quad (\text{A.38})$$

luego

$$G_{11} = \frac{1}{\varepsilon - E_1 - V_{12} \frac{1}{\varepsilon - E_2} V_{21}}, \quad (\text{A.39})$$

i.e., el polo de la función de Green (que en ausencia de la interacción es simplemente E_1) se ve corregido por la presencia del segundo estado. Esta corrección a la energía, que en este caso es $V_{12} \frac{1}{\varepsilon - E_2} V_{21}$, recibe el nombre de energía propia (o *self energy*) y la denotamos $\Sigma(\varepsilon)$. Volviendo a la serie perturbativa de Wigner-Brillouin, Ec. (A.34), tenemos que las energías del sistema con la interacción V presente vienen dadas por

$$\varepsilon = E_1 + \Sigma(\varepsilon). \quad (\text{A.40})$$

Notemos que si tomamos $\Sigma(\varepsilon) = \Sigma(E_1)$ reobtenemos la corrección de la energía E_1 a segundo orden en teoría de perturbaciones de RS.

Para el caso de un sistema de tres niveles interactuando entre primeros vecinos obtenemos:

$$G_{11} = \frac{1}{\varepsilon - E_1 - V_{12} \frac{1}{\varepsilon - E_2 - V_{23} \frac{1}{\varepsilon - E_3} V_{32}} V_{21}}, \quad (\text{A.41})$$

$$= \frac{1}{\varepsilon - E_1 - \Sigma_{11}^+(\varepsilon)}, \quad (\text{A.42})$$

i.e., la corrección a la energía del sitio 1 viene dada por el *ambiente* que este sitio encuentra a su derecha, esto es, el sitio 2 que a su vez se encuentra corregido por la

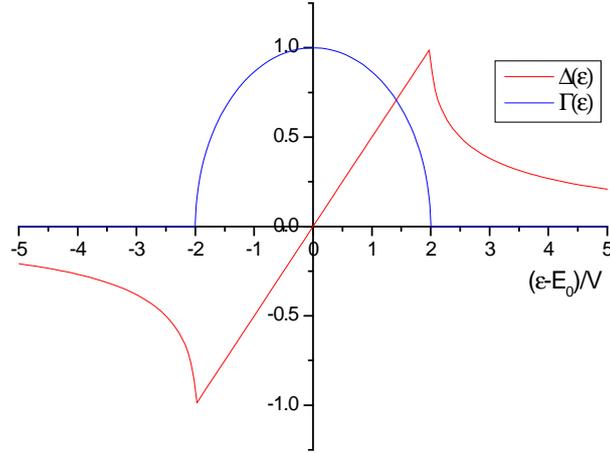


Figura A.2: Parte real e imaginaria de la energía propia (self-energy).

sólo existe si la energía está fuera de la banda¹ ($\varepsilon < -2V + E_0$, $\varepsilon > 2V + E_0$). Esto se debe a que dentro de la banda los estados son extendidos, por lo que la base de sitios no es buena, necesitamos de toda la base para formar el estado y no es lo mismo un sistema con N sitios que uno con $N + 1$, en cambio fuera de la banda tenemos estados localizados, que no se alejan mucho de un estado de sitio. En el caso infinito nos aparece una parte imaginaria de Σ allí donde no convergía la Ec. (A.50), en el intervalo donde $\Gamma \equiv \text{Im}[\Sigma] \neq 0$ el espectro es continuo. Más adelante veremos que es esta parte imaginaria la que se asocia con el “decaimiento” de un estado resonante.

A.2. Funciones de Green dependientes del tiempo

Para la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H(r) \right] \psi(r, t) = 0, \quad (\text{A.51})$$

la función de Green queda definida por

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H(r) \right] G(r, r', t, t') = \delta(r - r')\delta(t - t'). \quad (\text{A.52})$$

¹En este caso el espectro es discreto, pero está agrupado en el mismo intervalo en el que se forma la banda para el caso infinito.

Si el Hamiltoniano no depende del tiempo, la dependencia temporal de G será de la forma $t - t'$. Ésta puede expresarse como la transformada de Fourier de la función de Green dependiente de la energía

$$G(r, r', t - t') = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon G(r, r', \varepsilon) e^{-i\varepsilon(t-t')/\hbar}, \quad (\text{A.53})$$

$$= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \left[\sum_n \frac{\phi_n(r)\phi_n^*(r')}{\varepsilon - E_n} \right] e^{-i\varepsilon(t-t')/\hbar}, \quad (\text{A.54})$$

donde se ha usado la Ec. (A.5). Notemos que esta integral queda indefinida para energías reales, pero puede regularizarse sacando los polos del eje real. Dependiendo de cómo se muevan a estos polos se definen diferentes funciones de Green. Nosotros nos concentraremos en la función retardada, definida como

$$G^R(r, r', \varepsilon) = \sum_n \frac{\phi_n(r)\phi_n^*(r')}{\varepsilon - E_n + i\eta}, \quad (\text{A.55})$$

cuya transformada de Fourier resulta

$$G^R(r, r', t - t') = \begin{cases} \sum_n \phi_n(r)\phi_n^*(r') e^{-iE_n(t-t')/\hbar} & t > t' \\ 0 & t < t' \end{cases}. \quad (\text{A.56})$$

Luego, dada una condición inicial en (r', t') podemos obtener la función de onda a un tiempo posterior mediante

$$\psi(r, t) = i\hbar \int dr' G^R(r, r', t - t') \psi(r', t'), \quad (\text{A.57})$$

i.e., la función de Green es proporcional al *propagador*. Esto es,

$$G^R(r, r', t - t') = -\frac{i}{\hbar} \langle r | e^{-iH(t-t')/\hbar} | r' \rangle. \quad (\text{A.58})$$

Otra propiedad importante se obtiene considerando los elementos diagonales de la matriz \mathbf{G}^R

$$G^R(r, r, \varepsilon) = P \left[\sum_n \frac{\phi_n(r)\phi_n^*(r)}{\varepsilon - E_n} \right] + i\pi \sum_n \phi_n(r)\phi_n^*(r) \delta(\varepsilon - E_n), \quad (\text{A.59})$$

donde se ha utilizado la identidad $\frac{1}{\omega - i\eta} = P\left(\frac{1}{\omega}\right) + i\pi\delta(\omega)$ válida bajo el signo de integral.

Si integramos sobre r obtenemos

$$Tr[\mathbf{G}^R] = P \left[\sum_n \frac{1}{\varepsilon - E_n} \right] + i\pi \sum_n \delta(\varepsilon - E_n). \quad (\text{A.60})$$

La cantidad $\sum_n \delta(\varepsilon - E_n)$ es la densidad de estados en ε y $\sum_n \delta(\varepsilon - E_n)d\varepsilon$ nos da el número de estados en el intervalo $[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$. La cantidad

$$N_{(r)}(\varepsilon) = \sum_n \phi_n(r)\phi_n^*(r)\delta(\varepsilon - E_n), \quad (\text{A.61})$$

que no es otra cosa que la densidad local de estados² (LDoS):

$$N_{(r)}(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} [G^R(r, r, \varepsilon)]. \quad (\text{A.62})$$

Ésta nos brinda información de qué autoestados contribuyen en esa posición y con que peso lo hace cada uno. Además, esta entidad nos aporta información dinámica sobre el sistema.

A.2.1. Probabilidad de supervivencia

Nosotros estamos particularmente interesados en la probabilidad de supervivencia $P_{(r_0, r_0)}(t)$, i.e., dado un estado inicial³ $|r_0\rangle$ al tiempo $t = 0$ nos preguntamos por la probabilidad de encontrar el sistema en tal estado al tiempo t . La amplitud de esta probabilidad viene dada por el propagador, que como ya vimos, es proporcional a la función de Green retardada

$$P_{(r_0, r_0)}(t) = |i\hbar G^R(r_0, r_0, t)|^2, \quad (\text{A.63})$$

²También es denominada densidad de estados por unidad de volumen.

³Es decir, la función de onda al tiempo cero es $\psi(r) = \langle r | r_0 \rangle = \delta(r - r_0)$

donde

$$G^R(r_0, r_0, t) = -\frac{i}{\hbar} \langle r_0 | \exp[-iHt/\hbar] | r_0 \rangle, \quad (\text{A.64})$$

$$= -\frac{i}{\hbar} \sum_n \langle r_0 | \exp[-iHt/\hbar] \phi_n \rangle \langle \phi_n | r_0 \rangle, \quad (\text{A.65})$$

$$= -\frac{i}{\hbar} \sum_n \langle r_0 | \phi_n \rangle \langle \phi_n | r_0 \rangle \exp[-iE_n t/\hbar], \quad (\text{A.66})$$

$$= -\frac{i}{\hbar} \sum_n |\langle \phi_n | r_0 \rangle|^2 \exp[-iE_n t/\hbar], \quad (\text{A.67})$$

$$= -\frac{i}{\hbar} \sum_n |\langle \phi_n | r_0 \rangle|^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \delta(\varepsilon - E_n) \exp[-i\varepsilon t/\hbar], \quad (\text{A.68})$$

$$= -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon N_{(r_0)}(\varepsilon) \exp[-i\varepsilon t/\hbar]. \quad (\text{A.69})$$

Así, el propagador puede calcularse mediante la transformada de Fourier de la densidad local de estados. A su vez, ésta es proporcional a la parte imaginaria de la función de Green. Luego, usando la Ec. (A.62), resulta

$$G^R(r_0, r_0, t) = \frac{i}{\hbar\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \operatorname{Im} G^R(r_0, r_0; \varepsilon) \exp[-i\varepsilon t/\hbar]. \quad (\text{A.70})$$

Por otro lado, teniendo en cuenta la Ec. (A.53), tenemos

$$G^R(r_0, r_0, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{2\pi\hbar} G^R(r_0, r_0; \varepsilon) \exp[-i\varepsilon t/\hbar], \quad (\text{A.71})$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{2\pi\hbar} [\operatorname{Re} G^R(r_0, r_0; \varepsilon) + i \operatorname{Im} G^R(r_0, r_0; \varepsilon)] \exp[-i\varepsilon t/\hbar], \quad (\text{A.72})$$

y de la comparación de la Ec. (A.70) con la Ec. (A.72), se obtiene que

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{2\pi\hbar} \operatorname{Re} G^R(r_0, r_0; \varepsilon) \exp[-i\varepsilon t/\hbar] = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{2\pi\hbar} \operatorname{Im} G^R(r_0, r_0; \varepsilon) \exp[-i\varepsilon t/\hbar], \quad (\text{A.73})$$

i.e., *la transformada de Fourier de la parte real es igual a la transformada de Fourier de la parte imaginaria*. Como la parte real es funcionalmente muy diferente a la parte imaginaria, (A.73) resulta útil para verificar los resultados numéricos que involucran transformadas de Fourier. Teniendo en cuenta las Ecs. (A.70) y (A.73) tenemos que para calcular la amplitud de probabilidad de supervivencia podemos utilizar $G(\varepsilon)$, o sólo su parte real, o sólo su parte imaginaria, abriéndose así diferentes caminos para enfrentar el mismo problema.

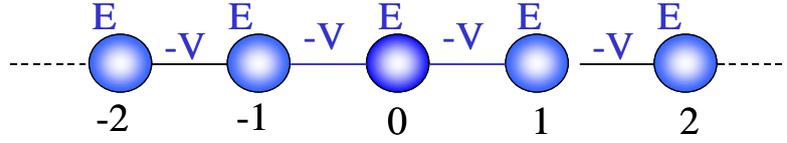


Figura A.3: Cadena infinita ordenada.

A.2.2. Probabilidad de supervivencia en el Hamiltoniano Tight Binding

En el modelo tight binding de la Ec. (A.36), la probabilidad de supervivencia en un estado inicial en el sitio cero ($|r_0\rangle = \sum \delta_{n0} |n\rangle = |0\rangle$) toma, según Ec. (A.63), la forma

$$P_{00}(t) = |i\hbar G_{00}^R(t)|^2, \quad (\text{A.74})$$

donde

$$G_{00}^R(t) = -\frac{i}{\hbar} \langle 0 | \exp[-iHt/\hbar] | 0 \rangle. \quad (\text{A.75})$$

Debido a que la densidad local de estados es diferente de cero sólo para ε dentro de la banda de estados permitidos (y en puntos aislados si tiene estados localizados⁴), resulta conveniente usar la Ec. (A.70) para la evaluación de $P_{00}(t)$,

$$G_{00}^R(t) = \frac{i}{\hbar\pi} \int_{-B}^B d\varepsilon \operatorname{Im}[G_{00}^R(\varepsilon)] \exp[-i\varepsilon t/\hbar], \quad (\text{A.76})$$

donde B denota los bordes de banda.

Por ejemplo, para una cadena infinita ordenada, i.e., con todas las energías de sitio iguales y con todos los *hopping* V iguales (Fig. (A.3)), cuyo Hamiltoniano es

$$H = E \sum_n |n\rangle \langle n| - V \sum_n |n\rangle \langle n+1| + c.c., \quad (\text{A.77})$$

la probabilidad de supervivencia en un estado inicial ubicado en un sitio cualquiera está dada por [Usa95]:

$$P_{00}(t) = |J_0(2Vt/\hbar)|^2, \quad (\text{A.78})$$

⁴Para ser más cuidadosos, también puede existir, en casos muy especiales como fractales o sistemas incommensurados, una parte de la densidad de estados que es singularmente continua. Para nuestros fines, estamos interesados en sistemas cuya densidad de estados sólo consiste en una banda.

donde $J_n(x)$ es la función de Bessel de primera especie y de orden n . Con esta expresión exacta se puede obtener, por ejemplo, el comportamiento asintótico de la probabilidad de supervivencia para tiempos largos:

$$P_{00}(t) \sim \frac{\hbar}{\pi V t}. \quad (\text{A.79})$$

Vemos que en este caso, la probabilidad de supervivencia sigue una ley asintótica $1/t$. En el capítulo 3 veremos como esta ley se modifica según sea la estructura energética de la parte del sistema considerado como ambiente.

Apéndice B

Resonancia Magnética Nuclear

Este apéndice tiene por finalidad introducir los conceptos básicos de la Resonancia Magnética Nuclear (NMR) requeridos para comprender el resto de la tesis. Además, en la segunda sección, se explica la teoría de Hamiltonianos promedios utilizada frecuentemente en NMR y en particular, en algunas secuencias utilizadas en el capítulo 4.

B.1. Principios básicos

La resonancia magnética nuclear (NMR) es una técnica que explota la naturaleza magnética que poseen aquellos núcleos atómicos que tienen momento angular de espín, y por consiguiente, un momento magnético asociado a él. Valiéndose de la posibilidad de sintonización del sistema en su frecuencia natural, esta técnica estudia estos núcleos cuando se los coloca en un campo magnético estático (campo Zeeman) y se los irradia con secuencias de pulsos de radio frecuencias (rf) [Abr61, EBW87, Sli92].

Para comenzar, consideremos inicialmente un sistema de N espines idénticos no interactuantes. En presencia de un campo magnético externo \mathbf{B}_0 , un núcleo adquiere una energía de interacción caracterizada por el Hamiltoniano Zeeman:

$$\mathcal{H}_{Ze} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0, \quad (\text{B.1})$$

donde $\boldsymbol{\mu}$ es el operador momento magnético del núcleo en cuestión, siendo μ proporcional al momento angular de espín, $\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{J} = \gamma \hbar \mathbf{S}$, con γ una constante característica

particular de cada núcleo denominada factor giromagnético. Esta constante, junto con el campo magnético externo, es lo que formaran la *frecuencia natural* del núcleo. Eligiendo el eje z en la dirección del campo magnético externo, la Ec. (B.1) toma la forma

$$\mathcal{H}_{Zee} = -\hbar\gamma B_0 S^z, \quad (\text{B.2})$$

cuyos autovalores son $\varepsilon_m = -\hbar\gamma B_0 m_Z$, $m_Z = S, S-1, \dots, -S$. Este espectro de energías discreto puede ser detectado induciendo transiciones entre dichos niveles, generando así un espectro de absorción. Esto se logra utilizando campos magnéticos alternos aplicados perpendicularmente al campo externo \mathbf{B}_0 , llamados campos de radio frecuencia (rf). Así, el Hamiltoniano que describe un campo de rf de frecuencia angular ω y amplitud B_1 aplicado en la dirección x es

$$\mathcal{H}_{\text{rf}} = -\hbar\gamma B_1 S^x \cos \omega t. \quad (\text{B.3})$$

Esta interacción produce, si se elige la frecuencia de rf en resonancia con la frecuencia natural: $\hbar\omega \simeq \Delta E = \gamma\hbar B_0 = \hbar\omega_0$, transiciones entre estados cuyo número cuántico m_z difiere en uno¹. La frecuencia $\omega_0 = \gamma B_0$ se denomina frecuencia de Larmor. La frecuencia utilizada para estos campos alternos es de rf ya que para campos magnéticos externos B_0 de algunos Teslas, la frecuencia de Larmor se encuentra en el rango de los MHz (radio frecuencia). Desde una visión clásica, válida para el valor de espectación del operador μ en el caso espín $S = \frac{1}{2}$, si inicialmente el momento magnético μ se encuentra paralelo al campo estático, y se le aplica un campo de rf en resonancia, $\omega = \omega_0$, durante un tiempo t_p tal que $\gamma B_1 t_p \equiv \omega_1 t_p \equiv \theta_p$, entonces μ rotará de la dirección z un ángulo θ_p y luego describirá un movimiento de precesión en torno del eje z manteniendo constante el ángulo θ_p entre este eje y el vector μ . A esto se le llama aplicar un pulso de θ_p radianes. La forma usual para denotar un pulso es $(\theta_p)_\varphi$, donde φ se refiere a dirección en la que se aplica campo de rf y se la denomina fase del pulso (0° , 90° , 180° y 270° para X , Y , $-X$ y $-Y$ respectivamente). En particular, si $\theta_p = \pi/2$ el momento magnético precesará en el plano xy . Este análisis, realizado para un único espín, se aplica de igual

¹Estas transiciones son llamadas coherencias cuánticas de orden uno, 1-QC, como se explicará en el capítulo 4.

manera a la magnetización total del sistema (en el caso de espines no interactuantes). De esta manera, eligiendo la intensidad, fase y duración de los pulsos se puede poner a la magnetización total del sistema en una dirección arbitraria.

Una herramienta matemática muy usada en la NMR es la transformación del sistema de referencia “fijo en el laboratorio” a una “terna rotante”. Con esto, se elimina la dependencia temporal del campo de rf y es más sencillo la visualización del efecto de los pulsos. Así, por ejemplo, el movimiento de μ pasa de verse como una precesión alrededor de z a verse como un vector fijo con el ángulo y fase del pulso dado.

En un experimento típico, la condición inicial del sistema de espines que constituyen la muestra en presencia del campo magnético estático, es la condición de equilibrio térmico. Así, la probabilidad de ocupación de cada nivel ε_m estará dada por la distribución de Boltzman, conduciendo al estado estacionario inicial

$$\rho_{\text{eq}} = \frac{e^{-\mathcal{H}/k_B T}}{\text{Tr}(e^{-\mathcal{H}/k_B T})} \quad (\text{B.4})$$

$$\simeq (\mathbf{1} + \hbar\omega_0/k_B T S^z)/\text{Tr}(\mathbf{1}), \quad (\text{B.5})$$

donde la segunda expresión constituye la llamada aproximación de alta temperatura, válida para $\hbar\omega_0 \ll k_B T$ ($\hbar\omega_0 \sim 1$ mK). Este estado inicial produce una magnetización neta en la dirección del campo magnético externo dada por

$$\langle S^z \rangle = \gamma_I \text{Tr}(S^z \rho_{\text{eq}}) = \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1)/3k_B T B_0. \quad (\text{B.6})$$

Luego, la aplicación de campos de rf produce transiciones que modifican la población de equilibrio. La forma en la que el sistema recupera el estado de equilibrio termodinámico es precisamente lo que brinda información del sistema.

B.2. Hamiltoniano promedio

El Hamiltoniano promedio es una aproximación muy buena que provee una descripción de la dinámica *promedio* de un sistema de espines bajo los efectos de una perturbación dependiente del tiempo, como lo son los pulsos de rf [EBW87]. Para deducirlo,

comencemos por la ecuación de Louville que describe la evolución cuántica de la matriz densidad:

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}, \rho], \quad (\text{B.7})$$

En el caso en que \mathcal{H} no depende explícitamente del tiempo, la solución de la Ec. (B.7) es

$$\rho(t) = U \rho(0) U^\dagger \quad (\text{B.8})$$

$$= \exp(-i\mathcal{H}t/\hbar) \rho(0) \exp(i\mathcal{H}t/\hbar). \quad (\text{B.9})$$

Cuando \mathcal{H} depende del tiempo y $\mathcal{H}(t)$ no conmuta a diferentes tiempos, no es posible encontrar una expresión explícita como la anterior. Pero si se puede obtener una solución formal para el propagador en término del operador de ordenamiento temporal de Dyson

$$U = T \exp\left(\int_0^t -i\mathcal{H}(t') dt'\right), \quad (\text{B.10})$$

la cual toma la forma más utilizable dada por la expansión de Magnus:

$$U = \exp\left[-i(\overline{\mathcal{H}}^{(0)} + \overline{\mathcal{H}}^{(1)} + \overline{\mathcal{H}}^{(2)} + \dots)t\right] \quad (\text{B.11})$$

donde los primeros términos son

$$\overline{\mathcal{H}}^{(0)} = \frac{1}{t} \int_0^t dt_1 \mathcal{H}(t_1), \quad (\text{B.12})$$

$$\overline{\mathcal{H}}^{(1)} = -\frac{i}{2t} \int_0^t dt_1 \left[\mathcal{H}(t_1), \int_0^{t_1} dt_2 \mathcal{H}(t_2) \right], \quad (\text{B.13})$$

$$\overline{\mathcal{H}}^{(2)} = \frac{1}{6t} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \int_0^{t_2} dt_3 \{ [[\mathcal{H}(t_1), \mathcal{H}(t_2)], \mathcal{H}(t_3)] + [[\mathcal{H}(t_3), \mathcal{H}(t_2)], \mathcal{H}(t_1)] \}. \quad (\text{B.14})$$

Esta expansión es la base de la teoría de Hamiltoniano promedio. Lo que estamos buscando expresamente es un Hamiltoniano promedio $\overline{\mathcal{H}}$ independiente de t tal que permita construir el propagador $\exp(-i\overline{\mathcal{H}}t)$. Se puede ver que es posible encontrar un $\overline{\mathcal{H}}$ independiente del tiempo para observaciones repetidas si se cumple:

1. El Hamiltoniano es periódico $\mathcal{H}(t + t_c) = \mathcal{H}(t)$,

2. La observación es realizada en forma estroboscópica con período t_c .

Supongamos que tenemos un Hamiltoniano que cumple con estas condiciones y además es constante a trozos;

$$\mathcal{H}(t) = \mathcal{H}^k \quad \text{para } \tau_1 + \tau_2 + \cdots + \tau_{k-1} < t < \tau_1 + \tau_2 + \cdots + \tau_k \quad (\text{B.15})$$

Luego, utilizando la ecuación de Liouville, tenemos

$$\rho(t_c) = U(t_c)\rho_0U^{-1}(t_c); \quad (\text{B.16})$$

$$U(t_c) = \exp(-i\mathcal{H}_n\tau_n)\exp(-i\mathcal{H}_{n-1}\tau_{n-1})\dots\exp(-i\mathcal{H}_1\tau_1) \quad (\text{B.17})$$

con $t_c = \sum_{k=1}^n \tau_k$. Como el producto de operadores unitarios es unitario, podemos reescribir la Ec. (B.17) como

$$U(t_c) = \exp(-i\bar{\mathcal{H}}(t_c)t_c). \quad (\text{B.18})$$

Así, $\bar{\mathcal{H}}(t_c)$ puede ser calculado exactamente diagonalizando la matriz de la Ec. (B.17) y tomando el logaritmo de sus autovalores. Luego, de la condición de periodicidad del Hamiltoniano, tenemos que

$$U(nt_c) = U^n(t_c) = \exp(-i\bar{\mathcal{H}}(t_c)nt_c). \quad (\text{B.19})$$

Volviendo a utilizar la expresión de Magnus, tenemos que para esta clase de Hamiltonianos constantes a trozos,

$$\bar{\mathcal{H}} = \bar{\mathcal{H}}^{(0)} + \bar{\mathcal{H}}^{(1)} + \bar{\mathcal{H}}^{(2)} + \cdots \quad (\text{B.20})$$

con

$$\bar{\mathcal{H}}^{(0)} = \frac{1}{t_c} (\mathcal{H}_1\tau_1 + \mathcal{H}_2\tau_2 + \cdots + \mathcal{H}_n\tau_n), \quad (\text{B.21})$$

$$\bar{\mathcal{H}}^{(1)} = -\frac{i}{2t_c} \{[\mathcal{H}_2\tau_2, \mathcal{H}_1\tau_1] + [\mathcal{H}_3\tau_3, \mathcal{H}_1\tau_1] + [\mathcal{H}_3\tau_3, \mathcal{H}_2\tau_2] + \cdots\}. \quad (\text{B.22})$$

Observemos que quedándonos solo con algunos términos de la Ec. (B.20) no perdemos la unitariedad, ya que cada corrección $\bar{\mathcal{H}}^{(n)}$ es hermitiana. También, es importante observar que existen secuencias de pulsos, como la secuencia de ocho pulsos mostrada en el capítulo 4, que al tener una simetría de reflexión, anula la corrección de orden 1.

Para la aplicación en NMR, veamos el caso de un Hamiltoniano de la forma,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1(t)$$

donde estamos pensando que ya estamos en la terna rotante. El propagador para este sistema, toma la forma

$$U(t_c) = T \exp \left\{ -i \int_0^{t_c} dt' (\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1(t')) \right\} \quad (\text{B.23})$$

Ahora, vamos a separar los efectos de \mathcal{H}_0 y $\mathcal{H}_1(t)$ reescribiendo al propagador de la siguiente manera:

$$U(t) = U_1(t)U_0(t); \quad (\text{B.24})$$

$$U_1(t) = T \exp \left\{ -i \int_0^{t_c} dt' \mathcal{H}_1(t') \right\}, \quad (\text{B.25})$$

$$U_0(t) = T \exp \left\{ -i \int_0^{t_c} dt' \tilde{\mathcal{H}}_0(t') \right\}. \quad (\text{B.26})$$

Así, U_1 solo depende de la perturbación $\mathcal{H}_1(t)$, y $\tilde{\mathcal{H}}_0(t)$ es el Hamiltoniano en la representación interacción respecto de $\mathcal{H}_1(t)$, también llamada *toggling frame*,

$$\tilde{\mathcal{H}}_0(t) = U_1^{-1}(t)\mathcal{H}_0U_1^{-1}(t). \quad (\text{B.27})$$

Si la perturbación $\mathcal{H}_1(t)$ cumple con las siguientes condiciones: (1) periódica: $\mathcal{H}_1(t + nt_c) = \mathcal{H}_1(t)$, (2) cíclica: $\int_0^{t_c} dt' \mathcal{H}_1(t') = 0$, se cumple que

$$U(t_c) = U_0(t_c), \quad (\text{B.28})$$

$$U(nt_c) = U_0^n(t_c) \quad (\text{B.29})$$

Es decir, si realizamos una observación estroboscópica sincronizada con la periodicidad del Hamiltoniano $\mathcal{H}_1(t)$, el propagador $U_0(t_c)$ solo describe la evolución de la observada $\rho(t)$. En esos momentos coinciden la *toggling frame* y la terna rotante. Por ultimo, expresamos el propagador $U_0(t_c)$ mediante un Hamiltoniano promedio $\bar{\mathcal{H}}_0$:

$$U_0(t_c) = \exp(-i\bar{\mathcal{H}}_0 t_c); \quad (\text{B.30})$$

$$\bar{\mathcal{H}}_0^{(0)} = \frac{1}{t_c} \int_0^{t_c} dt_1 \tilde{\mathcal{H}}_0(t_1), \quad (\text{B.31})$$

$$\bar{\mathcal{H}}_0^{(1)} = -\frac{i}{2t_c} \int_0^{t_c} dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 \left[\tilde{\mathcal{H}}_0(t_2), \tilde{\mathcal{H}}_0(t_1) \right]. \quad (\text{B.32})$$

Vemos que el término de orden cero $\overline{\mathcal{H}}_0^{(0)}$ tiene una forma simple; es el promedio temporal en la *toggling frame* del Hamiltoniano $\tilde{\mathcal{H}}_0(t)$.

En muchos casos, remover ciertos ordenes altos $\overline{\mathcal{H}}_0^{(1)}, \dots$ es necesario para lograr una supresión eficiente de interacciones no deseadas. Muchas de las sofisticaciones de las secuencias de multi-pulsos es justamente para lograr este objetivo.

Bajo este método se generó el Hamiltoniano efectivo \mathcal{H}_{DQ} con el que se midió el eco de Loschmidt, en el capítulo 4.

Bibliografía

- [Abr61] A. Abragam, *Principles of nuclear magnetism*, Oxford University Press, London, 1961.
- [ADLP06] G. A. Álvarez, E. P. Danieli, P. R. Levstein, and H. M. Pastawski, *J. Chem. Phys.* **124** (2006), 194507.
- [ADLP08] ———, *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008), 120503.
- [Alv07] G. A. Alvarez, PhD thesis, Universidad Nacional de Córdoba, e-print arXiv:0705.2350 (2007).
- [AMV⁺06] R. H. Acosta, G. A. Monti, D. A. Vega, M. A. Villar, and E. M. Vallés, *Macromolecules* **39** (2006), 4788.
- [And78] P. W. Anderson, *Rev. of Mod. Phys.* **50** (1978), 191, section II.
- [AS64] M. Abramowitz and I. A. Stegun, Dover Publications, Inc., 1964.
- [BD00] C. H. Bennett and D. P. DiVincenzo, *Nature (London)* **404** (2000), 247.
- [BH84] R. G. Brewer and E. L. Hahn, *Sci. Am.* **251** (1984), 50.
- [BMGP85] J. Baum, M. Munowitz, A.Ñ. Garroway, and A. Pines, *J. Chem. Phys.* **83** (1985), 2015.
- [Bos03] S. Bose, *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003), 207901.
- [BP86] J. Baum and A. Pines, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986), 7447.
- [Bra02] D. Braun, *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002), 277901.

- [CBCU06] M. Corno, C. Busco, B. Civalieri, and P. Ugliengo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8** (2006), 2464.
- [CDEL04] M. Christandl, N. Datta, A. Ekert, and A. J. Landahl, *Phys. Rev. Lett.* **92** (2004), 187902.
- [CFH97] D. G. Cory, A. F. Fahmy, and T. F. Havel, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **94** (1997), 1634.
- [CLB⁺05] H. Cho, T. D. Ladd, J. Baugh, D. G. Cory, and C. Ramanathan, *Phys. Rev. B* **72** (2005), 054427.
- [CMT07a] G. Ciaramicoli, I. Marzoli, and P. Tombesi, *Phys. Rev. A* **75** (2007), 032348.
- [CMT07b] G. Ciaramicoli, I. Marzoli, and P. Tombesi, *Phys. Rev. A* **75** (2007), 032348.
- [Con89] C. A. Condat, *Phys. Rev. A* **39** (1989), 2112.
- [CPJ04] F. M. Cucchietti, H. M. Pastawski, and R. A. Jalabert, *Phys. Rev. B* **70** (2004), 035311.
- [CPUM98] F. M. Cucchietti, H. M. Pastawski, G. Usaj, and E. Medina, *Anales AFA* **10** (1998), 224.
- [CRC07a] P. Cappellaro, C. Ramanathan, and D. G. Cory, *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007), 250506.
- [CRC07b] ———, *Phys. Rev. A* **76** (2007), 032317.
- [CSM77] C. B. Chiu, E. C. G. Sudarshan, and B. Misra, *Phys. Rev. D* **16** (1977), 520.
- [CY93] G. Cho and J. P. Yesinowski, *Chem. Phys. Lett.* **205** (1993), 1.
- [CY96] ———, *J. Phys. Chem.* **100** (1996), 15716.

- [Dan06] E. P. Danieli, PhD thesis, Universidad Nacional de Córdoba (unpublished) (2006).
- [DBMP08] A. D. Dente, R. A. Bustos-Marín, and H. M. Pastawski, *Phys. Rev. A* **78** (2008), 062116.
- [DF05] S. I. Doronin and E. B. Fel'dman, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **28** (2005), 111.
- [DiV95] D. P. DiVincenzo, *Science* **270** (1995), 255.
- [DL05] D. P. DiVincenzo and D. Loss, *Phys. Rev. B* **71** (2005), 035318.
- [DMF00] S. I. Doronin, I. I. Maksimov, and E. B. Fel'dman, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* (2000).
- [DPA05] E. P. Danieli, H. M. Pastawski, and G. A. Álvarez, *Chem. Phys. Lett.* **402** (2005), 88.
- [DPL04] E. P. Danieli, H. M. Pastawski, and P. R. Levstein, *Chem. Phys. Lett.* **384** (2004), 306.
- [DPW89] J. L. D'Amato, H. M. Pastawski, and J. F. Weisz, *Phys. Rev. B* **39** (1989), 3554.
- [DS96] M. C. Desjonquères and D. Spanjaard, *Concepts in surface physics*, Springer, 2nd Ed. New York, 1996.
- [EBW87] R. R. Ernst, G. Bodenhausen, and A. Wokaun, *Principles of nuclear magnetic resonance in one and two dimensions*, Oxford University Press, Oxford, 1987.
- [Eco79] E.Ñ. Economou, *Springer Series in Solid State Sciences*, 7. Springer-Verlag, New York, 1979.
- [EG00] B. Elattari and S. A. Gurvitz, *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000), 2047.

- [Fan61] U. Fano, Phys. Rev. **124** (1961), 1866.
- [Fel57] W. Feller, John Wiley & Sons. Inc., New York, 1957.
- [FGMR01] M. C. Fischer, B. Gutierrez-Medina, and M. G. Raizen, Phys. Rev. Lett. **87** (2001), 040402.
- [FGR78] L. Fonda, G. C. Ghirardi, and A. Rimini, Rep. Prog. Phys. **41** (1978), 588.
- [FI01] V. V. Flambaum and F. M. Izrailev, Phys. Rev. E **64** (2001), 026124.
- [FLS63] R. P. Feynman, R. B. Leighton, and M. Sands, *The feynman lectures on physics*, Addison-Wesley, USA, 1963.
- [FNP01] P. Facchi, H. Nakazato, and S. Pascazio, Phys. Rev. Lett. **87** (2001), 2699.
- [FP99] P. Facchi and S. Pascazio, Phys. A **271** (1999), 133.
- [FP02] ———, Phys. Rev. Lett. **89** (2002), 080401.
- [FR99] E. B. Fel'dman and M. Rudavets, Chem. Phys. Lett. **311** (1999), 453.
- [FT06] J. Fitzsimons and J. Twamley, Phys. Rev. Lett. **97** (2006), 090502.
- [Gam28] G. Gamow, Z. Phys. **51** (1928), 204.
- [GC29] R. W. Gurney and E. U. Condon, Phys. Rev. **33** (1929), 127.
- [GCMM95] G. García-Calderón, J. L. Mateos, and M. Moshinsky, Phys. Rev. Lett. **74** (1995), 337.
- [GCRR01] G. García-Calderón, V. Riquer, and R. Romo, J. Phys. A **34** (2001), 4155.
- [GCRV07] G. García-Calderón, R. Romo, and J. Villavicencio, Phys. Rev. B **76** (2007), 035340.
- [GP90] A. Galindo and P. Pascual, *Quantum mechanics i and ii*, Springer-Verlag, Berlin, 1990.

- [GPSZ06] T. Gorin, T. Prosen, T. Seligman, and M. Znidaric, *Phys. Rep.* **435** (2006), 33.
- [GRMDC04] J. J. Garcia-Ripoll, M. A. Martin-Delgado, and J. I. Cirac, *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004), 250405.
- [Hah50] E. L. Hahn, *Phys. Rev.* **77** (1950), 297.
- [HHK72] R. Haydock, V. Heine, and M. J. Kelly, *J. Phys. C* **5** (1972), 2845.
- [HPZ92] B. L. Hu, J. P. Paz, and Y. Zhang, *Phys. Rev. D* **45** (1992), 2843.
- [JP01] R. A. Jalabert and H. M. Pastawski, *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001), 2490.
- [JP08] Ph. Jacquod and C. Petitjean, *Adv. Phys.* (to be published) e-print arXiv:0806.0987v1 (2008).
- [JW28] P. Jordan and E. Wigner, *Z. Phys.* **47** (1928), 631.
- [JZ05] D. Jaksch and P. Zoller, *Ann. Phys. (Leipzig)* **315** (2005), 52.
- [Kay07a] A. Kay, *Phys. Rev. Lett.* **98** (2007), 010501.
- [Kay07b] ———, *Phys. Rev. Lett.* **98** (2007), 010501.
- [KF47] N. S. Krylov and V. A. Fock, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **17** (1947), 93.
- [Kha58] L. A. Khal'fin, *Sov. Phys. JETP* **6** (1958), 1053.
- [KKS94] A. G. Kofman, G. Kurizki, and B. Sherman, *J. Mod. Opt.* **41** (1994), 353.
- [KS04] H. G. Krojanski and D. Suter, *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004), 090501.
- [KS05] P. Karbach and J. Stolze, *Phys. Rev. A* **72** (2005), 030301(R).
- [KS06] H. G. Krojanski and D. Suter, *Phys. Rev. A* **74** (2006), 062319.
- [KWZ96] P. G. Kwiat, H. Weinfurter, and A. Zeilinger, *Sci. Am.* (1996), 72.
- [LD98] D. Loss and D. P. DiVincenzo, *Phys. Rev. A* **57** (1998), 120.

- [LGD⁺01] T. D. Ladd, J. R. Goldman, A. Dana, F. Yamaguchi, and Y. Yamamoto, arXiv:quant-ph/0009122v4 (2001).
- [Lon06] S. Longhi, Phys. Rev. Lett. **97** (2006), 110402.
- [LPC91] P. R. Levstein, H. M. Pastawski, and R. Calvo, J. Phys. Condens. Matt. **3** (1991), 1877.
- [LPD90] P. R. Levstein, H. M. Pastawski, and J. L. D'Amato, J. Phys. Cond. Matt. **2** (1990), 1781.
- [LSM61] E. H. Lieb, T. Schultz, and D. C. Mattis, Ann. Phys. (N.Y.) **16** (1961), 407.
- [LUP98] P. R. Levstein, G. Usaj, and H. M. Pastawski, J. Chem. Phys. **108** (1998), 2718.
- [MBSH⁺97] Z. L. Mádi, B. Brutsher, T. Schulte-Herbrüggen, R. Brüschweiler, and R. R. Ernst, Chem. Phys. Lett. **268** (1997), 300.
- [Mes61] A. Messiah, *Quantum mechanics*, Interscience, New York, 1961.
- [MH06] G. Manfredi and P.-A. Hervieux, Phys. Rev. Lett. **97** (2006), 190404.
- [MH08] ———, Phys. Rev. Lett. **100** (2008), 050405.
- [MKBE74] L. Müller, A. Kumar, T. Baumann, and R. R. Ernst, Phys. Rev. Lett. **32** (1974), 1402.
- [MP86] M. Munowitz and A. Pines, Adv. Chem. Phys. **66** (1986), 1.
- [MS77] B. Misra and E. C. G. Sudarshan, J. Math. Phys. **18** (1977), 756.
- [MTA⁺06] J. J. L. Morton, A. M. Tyryshkin, A. Ardavan, S. C. Benjamin, K. Porfyraakis, S. A. Lyon, and G. A. D. Briggs, Nature Phys. **2** (2006), 40.
- [Mun88] M. Munowitz, *Coherence and nmr*, John Wiley & Sons, New York, 1988.

- [NC01] M. A. Nielsen and I. L. Chuang, *Quantum computation and quantum information*, Cambridge University Press, Cambridge, 2001.
- [NKNV07] K. C. Nowack, F. H. L. Koppens, Yu. V. Nazarov, and L. M. K. Vandersypen, *Science* **318** (2007), 1430.
- [Pas07] H. M. Pastawski, *Phys. B* **398** (2007).
- [Pat81] A. Patrascioiu, *Phys. Rev. D* **24** (1981), 496.
- [PDMCC06] C. A. Pérez-Delgado, M. Mosca, P. Cappelaro, and D. G. Cory, *Phys. Rev. Lett.* **97** (2006), 100501.
- [Per80] A. Peres, *Ann. Phys. (N. Y.)* **129** (1980), 33.
- [PJT⁺05] J. R. Petta, A. C. Johnson, J. M. Taylor, E. A. Laird, A. Yacoby, M. D. Lukin, C. M. Marcus, M. P. Hanson, and A. C. Gossard, *Science* **309** (2005), 2180.
- [PLU95] H. M. Pastawski, P. R. Levstein, and G. Usaj, *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995), 4310.
- [PLU⁺00] H. M. Pastawski, P. R. Levstein, G. Usaj, J. Raya, and J. Hirschinger, *Physica A* **283** (2000), 166.
- [PM01] H. M. Pastawski and E. Medina, *Rev. Mex. de Fís.* **47** (2001), 1.
- [PR08] J. P. Paz and A. J. Roncaglia, *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008), 220401.
- [PTM02] H. M. Pastawski, L. E. F. Foa Torres, and E. Medina, *Chem. Phys.* (2002).
- [PU98] H. M. Pastawski and G. Usaj, *Phys. Rev. B* **57** (1998), 5017.
- [PUL96] H. M. Pastawski, G. Usaj, and P. R. Levstein, *Chem. Phys. Lett.* **261** (1996), 329.
- [PW87] H. M. Pastawski and C. Wiecko, *Phys. Rev. A* **36** (1987), 5854.

- [QCR04] *A quantum information science and technology roadmap*, <http://qist.lanl.gov>, (2004).
- [RFP06a] E. Rufeil-Fiori and H. M. Pastawski, *Chem. Phys. Lett.* **420** (2006), 35, arXiv:quant-ph/0511176.
- [RFP06b] ———, *Braz. Jour. Phys.* **36** (2006), 844, arXiv:quant-ph/0604069.
- [RFP07] ———, arXiv:0710.1086 (2007).
- [RFP09] ———, *Phys. B* (2009).
- [RFSO⁺09] E. Rufeil-Fiori, C. M. Sánchez, F. Y. Oliva, H. M. Pastawski, and P. R. Levstein, *Phys. Rev. A* **79** (2009), 032324, *Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology*, Abril 2009, Vol. 19, Issue 16, *Virtual Journal of Quantum Information*, Abril 2009, Vol. 9, Issue 4, arXiv:0810.1722.
- [RG07] A. Romito and Y. Gefen, *Phys. Rev. B* **76** (2007), 195318.
- [Roj08] A. Rojo, *Diario Crítica de la Argentina*, <http://criticadigital.com/index.php?secc=nota&nid=11567> (2008).
- [RPW70] W. K. Rhim, A. Pines, and J. S. Waugh, *Phys. Rev. Lett.* **25** (1970), 218.
- [SLAC09a] C. M. Sánchez, P. R. Levstein, R. H. Acosta, and A. K. Chattah, unpublished (2009).
- [SLAC09b] ———, *Phys. Rev. A* **80** (2009), 012328.
- [Sli92] C. P. Slichter, *Principles of magnetic resonance*, Springer-Verlag, New York, 1992.
- [SPL07] C. M. Sánchez, H. M. Pastawski, and P. R. Levstein, *Physica B* **398** (2007), 472.
- [SV00] J. Stolze and M. Vogel, *Phys. Rev. B* **61** (2000), 4026.

- [TEM⁺89] A. Tonomura, J. Endo, T. Matsuda, T. Kawasaki, and H. Esawa, *Amer. J. Phys.* **57** (1989), 117.
- [TPM06] L.E.F. Foa Torres, H. M. Pastawski, and E. Medina, *Europhysics Letters* **73** (2006), 1.
- [UP94] G. Usaj and H. M. Pastawski, *Anales de la AFA* **6** (1994), 155.
- [UPL98] G. Usaj, H. M. Pastawski, and P. R. Levstein, *Mol. Phys.* **95** (1998), 1229.
- [Usa95] G. Usaj, Master's thesis, FaMAF, Universidad Nacional de Córdoba, 1995.
- [VC05] L. M. K. Vandersypen and I. L. Chuang, *Rev. Mod. Phys.* **76** (2005), 1037.
- [VDP⁺05] M. A. Voda, D. E. Demco, J. Perlo, R. A. Orza, and B. Blümich, *J. Magn. Reson.* **172** (2005), 98.
- [WBF⁺97] S. R. Wilkinson, C. F. Bharucha, M. C. Fischer, K. W. Madison, P. R. Morrow, Q. Niu, B. Sundaram, and M. G. Raizen, *Nature* **387** (1997), 575.
- [Whi83] R. M. White, *Quantum theory of magnetism*, Springer, Berlin, 1983.
- [Win61] R. G. Winter, *Phys. Rev.* **123** (1961), 1503.
- [ZCP07] W. H. Zurek, F. M. Cucchietti, and J. P. Paz, *Acta Phys. Pol. B* **38** (2007), 1685, <http://th-www.if.uj.edu.pl/acta/vol38/pdf/v38p1685.pdf>.
- [ZLX05] Q. Zhang, Y. Leng, and R. Xin, *Biomaterials* **26** (2005), 2857.
- [ZME92] S. Zhang, B. H. Meier, and R. R. Ernst, *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992), 2149.
- [Zur03] W. H. Zurek, *Rev. Mod. Phys.* **75** (2003), 715.