

Decoherencia de espín nuclear asistida por fonones

por

Federico D. Domínguez

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

Doctor en Física

de la

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA



©FAMAF – UNC 2018

Directora: Dra. Cecilia E. González



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/).

*A mis amigos, con amor.
Y a todas las personas que luchan por su identidad.*

Agradecimientos

Agradezco profundamente a todas las personas que me acompañaron en este proceso.

A mi familia, por el cariño incondicional.

A Cecilia, Ricardo y Héctor, por la calidez de hogar, la confianza y la generosidad.

A Meli, por su fortaleza inspiradora. A Raque, por su risa siempre contagiosa. A Mari, por su dulzura sanadora.

A Fiore y Lu. Las sigo extrañando por la facultad.

A Ceci y Fede (somos una manada medio rara).

Resumen

En esta tesis se estudia la influencia de las vibraciones cristalinas en la dinámica de espín nuclear. Nuestro objetivo es determinar si el desarrollo de los estados de *cuasi-equilibrio* en sistemas de espines nucleares de monocristales puede estar originado por procesos de decoherencia, inducidos por un ambiente de fonones.

En primer lugar, realizamos un estudio experimental de la decoherencia mediante técnicas de Resonancia Magnética Nuclear (RMN). Los experimentos se hicieron en un monocristal de sulfato de calcio di-hidratado (selenita), que es favorable por su estructura simple y conocida, y que presenta sus núcleos magnéticos agrupados de a pares (hidrógenos de las moléculas de agua). El estudio consistió en determinar los tiempos de decoherencia, a partir del decaimiento del eco de magnetización que se obtiene al aplicar la secuencia de refocalización conocida como *sándwich mágico*. El estudio se llevó a cabo variando la temperatura y la magnitud del acople dipolar secular de la muestra (cambiando la orientación del cristal con respecto al campo Zeeman).

El efecto de las vibraciones en este tipo de experimentos fue cuantificado mediante el cálculo analítico de primeros principios de la función de decoherencia de un sistema de espines interactuantes, afectado por un baño armónico de fonones. Esto se realizó en el marco de la teoría de sistemas cuánticos abiertos, en donde las variables ambientales son tratadas como operadores cuánticos. El sistema estudiado es un sólido monocristalino en donde los espines nucleares están agrupados de a pares, simulando la estructura de un cristal hidratado. Los fonones son descritos como un ambiente bosónico, y la interacción con los espines se manifiesta en las fluctuaciones de la energía dipolar como consecuencia del acople con los fonones. La estructura de pares jerarquiza los acoples dipolares, lo cual permite asumir que la decoherencia está dominada por las fluctuaciones del término fuerte de la energía dipolar (el término intrapar). Esta suposición razonable permite simplificar el análisis y obtener expresiones cerradas para la función de decoherencia.

Finalmente, gracias a que la función calculada queda expresada en términos de parámetros determinables experimentalmente, comparamos los tiempos de decoherencia estimados con los análogos experimentales. Para poder comparar estas dos magnitudes, recurrimos al concepto de pureza, entendiendo que un estado de *cuasi-equilibrio* real se alcanza cuando la pureza del sistema estudiado decae. Para poder estimar un tiempo de decoherencia a partir de las funciones calculadas, es necesario hacer algunas suposiciones acerca del crecimiento de los clusters de espines en una dinámica dominada por la interacción dipolar. Encontramos que, asumiendo un rango de tasas de crecimiento razonables, los tiempos de decaimiento de la pureza se asemejan a los experimentales, en todas las temperaturas estudiadas y en las posiciones del cristal en las que puede considerarse que los espines están ordenados en pares fuertemente interactuantes.

Índice general

Agradecimientos	III
Resumen	V
Lista de figuras	IX
Lista de tablas	XV
1. Introducción	1
1.1. Temperatura de espín	1
1.2. Modelos de decoherencia adiabática	7
1.2.1. Causas de decaimiento de una señal revertida	7
1.2.2. Decoherencia cuántica adiabática	9
1.2.3. Antecedentes en cristales líquidos	11
1.3. Organización de esta tesis	12
2. Experimental	13
2.1. Preliminares	13
2.1.1. Conceptos básicos de RMN	13
2.1.2. Muestra utilizada	14
2.1.3. Espectrómetro	21
2.2. Medición de los tiempos de decoherencia	21
2.2.1. La secuencia del sándwich mágico	21
2.2.2. Resultados experimentales	22
2.2.3. Efecto de los términos no seculares	24
3. Función de decoherencia	31
3.1. La función de decoherencia en un modelo 1D	31
3.1.1. Descripción del sistema físico	31
3.1.2. La hipótesis adiabática	36
3.1.3. Dinámica de la cadena	38
3.2. La función de decoherencia en un modelo 3D	45
4. Análisis de la función de decoherencia	47
4.1. El factor de complejidad L_{mn}	47
4.1.1. Cluster de espines	53
4.1.2. Estimación numérica de L_{mn}	61

4.2. Una expresión cerrada para Γ_{mn}	68
4.2.1. Caso 3D	68
4.2.2. Caso 1D	71
4.3. Acerca de Υ	71
5. Efectos de decoherencia ambiental en los experimentos de reversión	73
5.1. La pureza como indicador de decoherencia	73
5.2. Hipótesis sobre $\varsigma(M)$	74
5.3. Decoherencia en un ambiente ohmico (1D)	76
5.4. Decoherencia en un ambiente super-ohmico (3D)	79
6. Conclusiones	83
A. Tensores	87
B. Acerca del ensanchamiento de los autovalores dipolares	89
Bibliografía	93

Índice de figuras

1.1.	Resumen de las interacciones promediadas por movimientos, para diferentes fases de la materia. La interacción cuadrupolar es nula para espines 1/2. La figura fue tomada del libro <i>Levitt, M. H. (2001). Spin dynamics: basics of nuclear magnetic resonance. John Wiley & Sons.</i>	2
1.2.	Señal de resonancia de una muestra monocristalina de fluoruro de calcio, y su correspondiente eco obtenido luego de aplicar la secuencia de sándwich mágico. Esta imagen fue extraída del trabajo <i>Rhim, W. K., Pines, A., & Waugh, J. S. (1970). Violation of the spin-temperature hypothesis. Physical Review Letters, 25(4), 218.</i>	5
1.3.	Analogía bidimensional de la pérdida de señal en RMN. En (a), la señal se pierde porque el estado $\sigma(t)$ no proyecta sobre el observable I_+ . Las secuencias de refocalización son capaces de rotar el estado σ de modo que se recupera la señal. En (b), además del efecto de no-proyección, la señal se pierde porque la magnitud del vector $\sigma(t)$ disminuye. A este tipo de procesos, que no pueden ser descritos con evoluciones unitarias, los llamamos decoherencia cuántica adiabática. Sólo un proceso de este tipo puede conducir a un estado de cuasi-equilibrio real, en donde las coherencias del sistema sean efectivamente cero.	8
1.4.	Figura esquemática para representar los hamiltonianos típicos de un sistema cuántico abierto. El término \mathcal{H}_S describe la energía del sistema de interés, con sus interacción internas; \mathcal{H}_B representa la energía del ambiente y \mathcal{H}_I es la interacción entre ambos sistemas.	9
2.1.	(a) Celda unidad de un cristal de la selenita. La imagen fue generada con el programa Vesta, utilizando los parámetros determinados por Boeyens et.al. (b) Detalle de la celda unidad de la selenita, donde se aprecia en detalle que las moléculas de agua pueden presentarse en dos orientaciones diferentes. . .	15
2.2.	Espectro típico de RMN de un cristal hidratado con las moléculas de agua equivalentes magnéticamente. Las líneas verticales corresponden al espectro de un cristal ideal sin interacción dipolar interpar, y su separación en frecuencia es igual a la magnitud del acople dipolar secular $\nu_D = \omega_D/2\pi$. Las líneas del espectro de un cristal real presentan un ensanchamiento debido a las interacciones interpar, aunque la separación de los centros de cada línea sigue siendo igual a ν_D	17
2.3.	Posición del monocristal cristal de selenita en el espectrómetro de RMN. . .	17

- 2.4. Espectros de RMN de un monocristal de selenita con el eje \hat{c} perpendicular al campo magnético, para seis orientaciones φ diferentes. El espectro presenta dobletes definidos para las posiciones $\varphi = 0, 10$ y 20 grados, mientras que las otras orientaciones presentan además un pico central. Las líneas verticales segmentadas marcan la posición de los centros de cada pico, usados para determinar la magnitud del acople dipolar intrapar ω_D 18
- 2.5. Comparación de los espectros normalizados de RMN de la selenita con los espectros calculados, para las seis orientaciones φ del cristal estudiadas. En el cálculo numérico, los sistemas calculados son de 5 pares de espines. Podemos apreciar que se reproducen las líneas principales del espectro, pero no el ancho real de las líneas. 20
- 2.6. Secuencia de pulsos utilizada en el experimento. El bloque de duración t_B revierte la evolución producida por el hamiltoniano dipolar secular, que ocurre durante el tiempo t_A . Al finalizar el bloque de reversión, se observa el eco de la magnetización. 21
- 2.7. (a) Eco obtenido luego de la secuencia SM, para el caso $\varphi = 40^\circ$ y $t_A = 3\mu s$. (b) Altura S de la señal revertida para diferentes tiempos de preparación t_A . La línea continua es un ajuste $f(t) = y_0 + Ae^{-t/T_M}$, con parámetros $y_0 = (-0,05 \pm 0,03)$, $A = (1,11 \pm 0,02)$ y $T_M = (130 \pm 7)\mu s$. En el inset de (b), se muestra la misma función $S(t_A)$ en escala logarítmica. 23
- 2.8. Tiempos de atenuación T_M de las señales, en función de la frecuencia de irradiación ν_1 de la secuencia SM. Las diferentes curvas corresponden a cada una de las orientaciones φ del cristal con respecto al campo magnético \vec{B}_0 . Las líneas sólidas son ajustes con funciones sigmoides de la forma $A(1+e^{-C(\omega_1+B)})^{-1}$. 25
- 2.9. Tiempos máximos de reversión (τ_D) como función de la frecuencia dipolar intrapar ν_D de sus respectivas orientaciones φ . Nuestra hipótesis es que estos tiempos pueden asociarse a procesos de decoherencia ambiental. En el recuadro, vemos los tiempos τ_D en función de la temperatura, para el caso $\varphi = 0^\circ$ 25
- 2.10. Tiempos de decaimiento T_{NS} obtenidos mediante la Ec.(2.12) de los resultados experimentales. Se muestran sólo en la región de ω_1 donde son dominantes frente a τ_D 26
- 2.11. Altura del eco en función del tiempo de evolución t_A , para tres potencias diferentes, en la orientación $\varphi = 0^\circ$. Las señales fueron calculadas en un sistema de diez espines, y la causa del decaimiento es la presencia de términos no seculares en el operador de reversión. Ajustando con funciones exponenciales, se puede determinar el tiempo de decaimiento $T_{NS}^c(\omega_1, \varphi)$ 28
- 2.12. Comparación de los tiempos de decaimiento experimentales T_M con los calculados a partir de la expresión $T_M^{-1} = T_{NS}^{-1} + \tau_D^{-1}$, para $\varphi = 0^\circ$, usando como T_{NS} los valores calculados T_{NS}^c . Se usaron dos valores diferentes de τ_D , uno igual al medido y otro ligeramente mayor. 29
- 2.13. Comparación de los tiempos de decaimiento experimentales T_M con los calculados a partir de la expresión $T_M^{-1} = T_{NS}^{-1} + \tau_D^{-1}$, para $\varphi = 10^\circ$, usando como T_{NS} los valores calculados T_{NS}^c . Se usaron dos valores diferentes de τ_D , uno igual al medido y otro ligeramente mayor. En ambos casos las curvas discrepan. 29

2.14. Comparación de los tiempos de decaimiento experimentales T_M con los calculados a partir de la expresión $T_M^{-1} = T_{NS}^{-1} + \tau_D^{-1}$, para $\varphi = 30^\circ$, usando como T_{NS} los valores calculados T_{NS}^c . Se usaron dos valores diferentes de τ_D , uno igual al medido y otro ligeramente mayor. 30

3.1. Modelo unidimensional usado, con acoplos mecánicos de constantes K y G . Asumimos una cadena monoatómica con parámetro de red a , con dos átomos por celda unidad, separados una distancia d . Cada átomo posee un núcleo con espín $1/2$. La cadena forma un ángulo θ con el campo magnético Zeeman. Cada espín interactúa dipolarmente con todos los otros espines de la muestra. 32

3.2. Relación de dispersión $\omega(k)$ para una cadena unidimensional de dos átomos por celda unidad. La curva inferior corresponde a la rama acústica, mientras que la curva superior es la rama óptica. 34

4.1. Representación pictórica del problema de esta tesis. Cada inciso es una simplificación de la matriz densidad de un sistema de espines interactuantes, siendo los cuadrados pequeños los elementos de matriz. El color del elemento de matriz indica la intensidad $|\sigma_{mn}|$ del mismo, siendo el blanco usado para elementos de intensidad nula. En (a), mostramos el estado inicial $\sigma(0) \propto I_x$. En este instante, la pureza del sistema \mathcal{P} es máxima. En (b), mostramos la matriz en un tiempo t posterior. La evolución unitaria V_S envía la intensidad de las coherencias inicialmente activas a otras coherencias más complejas. Las coherencias cambian su intensidad por la evolución con V_S , pero también pierden intensidad por su acople con los fonones de la red. Esta pérdida de intensidad, que se traduce en una pérdida de pureza \mathcal{P} del sistema, es el efecto de decoherencia cuántica adiabática, que representamos mediante las flechas de color naranja. La tasa de decoherencia depende del elemento de matriz estudiado, por eso la pérdida de pureza presenta diferentes intensidades de acuerdo al elemento en cuestión. En (c), mostramos el efecto de aplicar una secuencia de reversión al sistema de espines. La intensidad de las coherencias se refocaliza en el estado inicial, lo que permite recuperar la señal de RMN. Esta señal es menor que la señal original, por dos motivos. En primer lugar, porque la refocalización no es perfecta, y parte de la pureza del estado queda en coherencias que no proyectan sobre el observable. En segundo lugar, porque los efectos de decoherencia han disminuido la pureza global del estado. El objetivo de esta tesis es cuantificar el último efecto. En el Capítulo 4, nos dedicaremos a estudiar cuáles son las coherencias que se activan durante la dinámica con V_S , qué tasa de decoherencia presentan y cuál es la expresión aproximada de la función de decoherencia Γ_{mn} correspondiente. 48

4.2. Funciones F_K obtenidas para un sistema unidimensional de pares interactuantes dipolarmente, en dos escalas temporales diferentes. La interacción interpar ha sido truncada para que conmute con la interacción intrapar. 56

- 4.3. Funciones E_K obtenidas para un sistema unidimensional de pares interactuantes dipolarmente, en dos escalas temporales diferentes. La interacción interpar ha sido truncada para que conmute con la interacción intrapar. El crecimiento secuencial de las funciones E_K muestra que el cluster se desarrolla a partir del espín inicialmente activo. 57
- 4.4. El gráfico de la función D muestra que, para los tres tiempos analizados, aproximadamente la mitad de la contribución a la pureza del estado proviene de las coherencias con un único par activo ($\bar{d} = 0$). Sin embargo, la contribución de distancias mayores a 1 no es despreciable. En este caso, la interacción interpar ha sido truncada. 59
- 4.5. Las funciones E y D permiten deducir que las coherencias más probables que se excitan en la evolución dipolar de un sistema de espines presentan clusters centrados en el espín inicialmente activo, no de manera compacta sino más bien raleada. El cluster mostrado en a) es más representativo que el cluster del caso b). 59
- 4.6. Funciones E_K obtenidas para un sistema unidimensional de pares interactuantes dipolarmente, en dos escalas temporales diferentes. La interacción interpar no ha sido truncada. 60
- 4.7. Funciones F_K obtenidas para un sistema unidimensional de pares interactuantes dipolarmente, en dos escalas temporales diferentes. La interacción interpar no ha sido truncada. 60
- 4.8. Gráfico de la función D para un sistema unidimensional de pares interactuantes, cuya interacción interpar no ha sido truncada. A diferencia de la evolución con el hamiltoniano interpar truncado, donde la mayor contribución provenía de coherencias con un único par activo, en este caso la mayor contribución proviene de las coherencias con dos pares activos ($\bar{d} = 1$). 61
- 4.9. Funciones F y E para una cadena de espines 1/2. Los comportamientos cualitativos de las funciones son los mismos que observamos en el Caso 1. Notamos que las funciones F con índice par son siempre cero. 62
- 4.10. Gráfico de la función D para un sistema unidimensional de espines 1/2. Se puede observar que la mayor contribución a la pureza del estado está dada por coherencias con espines activos no consecutivos. 63
- 4.11. Gráfico de la función L_{mn} calculada para diferentes permutaciones $|P(n_0)\rangle \langle P(n_0)|$, en la primera zona de Brillouin, es decir, desde π/Na hasta π/a , para $a = 10^{-10}\text{m}$ y $N = 10^{24}$ 64
- 4.12. (a) Gráfico de la función L_{mn} calculada para una permutación $|P(n_0)\rangle \langle P(n_0)|$, considerando que los autovalores presentan una dispersión alrededor de sus valores centrales, fijando $M = 600$ y $R = 20$. Se ha marcado el número de onda k_C a partir del cual la función deja de ser constante. Los valores de k corresponden a la primera zona de Brillouin, es decir, desde π/Na hasta π/a , para $a = 10^{-10}\text{m}$ y $N = 10^{24}$. La distribución de autovalores, gaussiana de ancho W , se presenta en (b). 66

4.13. Promedios de la función L_{mn} sobre 500 realizaciones diferentes, para distintos valores del radio del cluster R . En este caso también consideramos que los autovalores presentan una dispersión alrededor de sus valores centrales. En el inset de la figura, podemos ver cómo varía el número de onda k_C a partir del cual la función deja de ser constante.	66
4.14. Promedios de la función L_{mn} para $k < k_C$, sobre 500 realizaciones diferentes. El cálculo se realizó para distintos valores de W y M . Se ve claramente que la función es creciente con ambas variables.	67
4.15. Histograma que muestra las variaciones que se obtienen al calcular L_{mn} (en la región donde es constante) en diferentes realizaciones. Podemos ver en la figura que la mayoría de los resultados se concentran en valores bajos, aunque la contribución de los otros valores es considerable. Una mayor dispersión en los autovalores (mayor W) produce un ensanchamiento del perfil de distribución de L_{mn}	67
4.16. Función $\mathcal{I}_{\vec{k}}$ para $t = 1\text{ms}$ y $\cos\theta_{\vec{k}} = 1$. La función se vuelve despreciable para valores de k mayores a la primera raíz, en $k_0 = 2\pi/ct$. Recordamos que $\Gamma^{3D} \propto \sum_{\vec{k}} \mathcal{I}_{\vec{k}}$	69
4.17. Función de decoherencia para un ambiente fonónico tridimensional Γ^{3D} . La función converge rápidamente a su valor límite $\frac{2\omega_D^2 L_{mn}^2 k_B T a^2}{\pi c^4 v}$	70
5.1. Raíz cuadrada de la pureza del sistema de espines como función de la evolución libre t_A , para tres diferentes orientaciones del cristal. Aquellas curvas que decaen más lento corresponden a posiciones con un acople dipolar intrapar ω_D menor.	77
5.2. (a) Dependencia temporal de la raíz cuadrada de la pureza, tomando dos valores diferentes de q . Ambas curvas tienen tiempos de decaimiento muy similares. (b) Dependencia con la frecuencia dipolar ω_D del tiempo de decaimiento τ_P de la raíz cuadrada de la pureza, para diferentes valores de R	77
5.3. Tiempos de decoherencia experimentales (triángulos azules) medidos para diferentes acoplos ω_D . Las curvas sólidas y punteadas son cotas superiores a τ_D , estimada a partir de los tiempos de decaimiento de la pureza, con la función de decoherencia de un modelo unidimensional. Se usó $R = 3$ y $q = 0,2$. Cada curva corresponde a una temperatura diferente, mostrando que el mecanismo es insensible a este parámetro en el rango estudiado. La línea vertical marca la frecuencia en donde los espectros calculados dejan de ser un sistema de pares: para frecuencias mayores, el doblete está claramente definido, mientras que para frecuencias menores, los picos se solapan.	79
5.4. Raíz cuadrada de la pureza del sistema de espines como función de la evolución libre t_A , para tres diferentes orientaciones del cristal. Se ha usado la expresión tridimensional de la función de decoherencia. Se fijaron arbitrariamente los parámetros $R = 6$ y $q = 0,2$	80
5.5. (a) Dependencia temporal de la raíz cuadrada de la pureza, tomando dos valores diferentes de q . Ambas curvas tienen tiempos de decaimiento muy similares. (b) Dependencia con la frecuencia dipolar del tiempo de decaimiento τ_P de la pureza, para diferentes valores de R	81

- 5.6. Tiempos de decoherencia experimentales (círculos azules) medidos para diferentes acoples ω_D . La curva sólida es la cota superior a τ_D dada por los tiempos de decaimiento de la pureza, calculada con la función de decoherencia de un modelo tridimensional. Esta curva fue calculada para $T = 310\text{K}$, y es idéntica a su análoga calculada a $T = 220\text{K}$. Se usaron los parámetros $R = 6$ y $q = 0,2$. La línea vertical marca la frecuencia en donde los espectros calculados dejan de ser un sistema de pares: para frecuencias mayores, el doblete está claramente definido, mientras que para frecuencias menores, los picos se solapan. 82

Índice de cuadros

2.1. Resultados experimentales para la separación dipolar ω_D para cada orientación del cristal φ y los respectivos segundos momentos M_2 del espectro de RMN de una muestra de selenita.	19
2.2. Ángulos θ_i formados por las orientaciones de las moléculas de agua en un cristal de selenita con el campo Zeeman, para las diferentes posiciones del cristal φ estudiadas. Se tabulan también los acoples dipolares ν_{Di} correspondientes.	19
4.1. Coordenadas de los espines en el Caso 1, en unidades de Å	56
4.2. Coordenadas de los espines en el Caso 2, en unidades de Å	62

Capítulo 1

Introducción

El objetivo de este trabajo es cuantificar la influencia de las vibraciones armónicas en el establecimiento de los estados de cuasi-equilibrio de espín nuclear en sólidos. En este primer capítulo, revisaremos el concepto de cuasi-equilibrio, ligado a la hipótesis de temperatura de espín, para ilustrar la importancia que tuvo en el desarrollo de la Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de estado sólido. Estudiaremos las interpretaciones de este fenómeno y discutiremos la posibilidad de explicarlo en términos de una teoría de sistemas cuánticos abiertos.

En los comienzos de la RMN, en el año 1945, los principales descubrimientos estuvieron vinculados a las muestras en estado líquido [1]. Este tipo de sustancias presentan rápidos movimientos moleculares que promedian a cero las interacciones dipolares entre los espines (al menos, a primer orden). Esta característica simplifica tanto el análisis teórico como el estudio experimental. Por un lado, la anulación de las interacciones dipolares (conocida como *motional narrowing* o estrechamiento por movimiento) produce señales intensas y de larga duración, fáciles de detectar con los equipos primitivos. Por otro lado, la descripción de un sistema de espines no interactuantes puede hacerse mediante las ecuaciones semiclásicas de Bloch, sin necesidad de estudiar los aspectos microscópicos del sistema.

La situación es muy diferente para los espines nucleares de un sólido, porque las interacciones dipolares no promedian a cero. La dinámica de un sistema de N espines interactuantes no puede efectuarse en el marco de teorías semiclásicas, y la detección de las señales requiere de técnicas y equipos más sofisticados, debido a que la duración de las mismas es menor en comparación a las muestras líquidas (los espectros son más anchos, con menor resolución de línea). La hipótesis de temperatura de espín simplificó notablemente la teoría de la RMN en sólidos, propiciando un importante avance en esta área.

1.1. Temperatura de espín

Preliminares A lo largo de este trabajo, nuestra atención estará enfocada en sistemas de N espines $1/2$, inmersos en un campo magnético $\vec{B}_0 = B_0 \hat{z}$, y de razón giromagnética γ . Las interacciones relevantes en la muestra de interés son i) el acople Zeeman de cada espín con el campo, y ii) el acople dipolar entre los espines. Estamos suponiendo que el sistema no presenta corrimiento químico detectable ¹. En la Fig. 1.1, que fue adaptada del libro de

¹Se supone que se trabaja en campos Zeeman bajos.

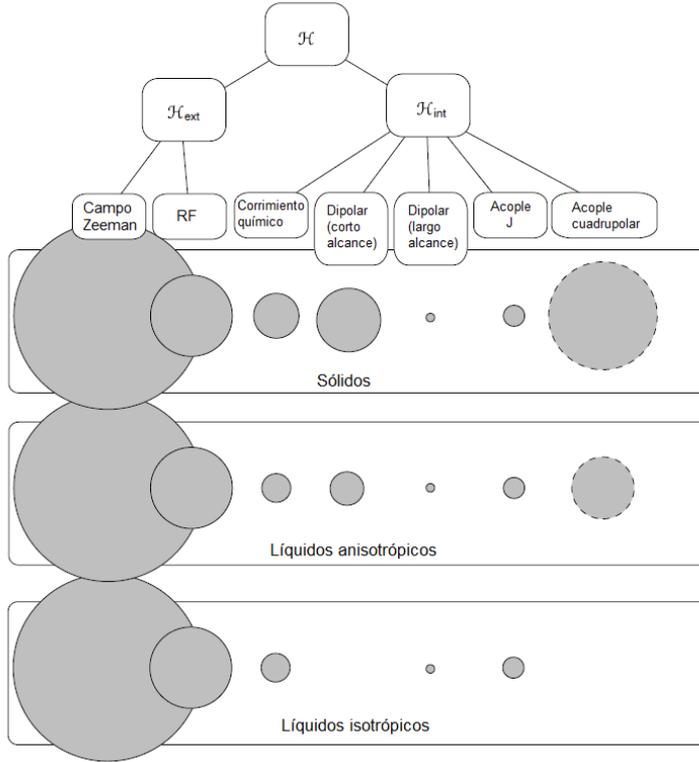


Figura 1.1: Resumen de las interacciones promediadas por movimientos, para diferentes fases de la materia. La interacción cuadrupolar es nula para espines 1/2. La figura fue tomada del libro *Levitt, M. H. (2001). Spin dynamics: basics of nuclear magnetic resonance. John Wiley & Sons.*

Levitt [2], se muestran los órdenes de magnitud aproximados de las distintas interacciones, en diferentes tipos de muestras, clasificándolas en externas o internas. Estas interacciones son efectivas, ya que están promediadas por los movimientos moleculares. La característica fundamental de una muestra sólida, que la diferencia de los líquidos, es la importancia del acople dipolar de corto alcance.

Si la muestra permanece un tiempo suficientemente largo en el campo Zeeman, entonces alcanzará un estado de equilibrio térmico, descrito por la matriz densidad σ_{eq}

$$\sigma_{eq} = \exp(-\beta\hbar\mathcal{H}) / \text{tr}[\exp(-\beta\hbar\mathcal{H})], \quad (1.1)$$

donde la energía \mathcal{H} está expresada en unidades de frecuencia, y comprende todas las interacciones que involucran a los espines observados. Por su parte, $\beta = 1/k_B T$, con T la temperatura del ambiente. Si β es lo suficientemente pequeño, podemos reemplazar σ_{eq} por

$$\sigma_{eq} \propto \mathbb{1} - \hbar\beta\mathcal{H}. \quad (1.2)$$

Esta expresión se conoce como *aproximación de altas temperaturas*. El nombre es un poco confuso, pues la aproximación es válida incluso para temperaturas del orden de 1K, dado que la energía de los espines, del orden de $\hbar\gamma B_0$, es muy pequeña frente a $k_B T$, para valores usuales de B_0 . En la expresión de σ_{eq} se suele ignorar el término $\mathbb{1}$, debido a que no es relevante

para la dinámica del estado (no contribuye en los cálculos de los valores de expectación). Considerando además que la energía Zeeman (\mathcal{H}_Z) es la más importante en el hamiltoniano de espín, podemos escribir

$$\sigma_{eq} \propto \mathcal{H}_Z = \omega_0 \sum_i I_z^i = \omega_0 I_z, \quad (1.3)$$

donde $\omega_0 = \gamma B_0$ y el operador I_z^i es la componente z del momento angular del i -ésimo espín. Un experimento típico de RMN comienza cuando se aplica un pulso de radiofrecuencia (RF) a los espines nucleares. Si se programa de manera adecuada, el pulso es capaz de rotar la magnetización del estado de equilibrio, que se encuentra en la dirección del campo Zeeman, hacia el plano perpendicular xy . Este nuevo estado, llamado *estado inicial*, está caracterizado por $\sigma(0) = I_x$. A partir de $t = 0$, evolucionará con una dinámica multiespín, gobernada por las interacciones Zeeman y dipolar. Esta dinámica se encuentra codificada en el operador de evolución temporal $U(t) = e^{-it\mathcal{H}}$, que permite escribir $\sigma(t) = U(t)\sigma(0)U^\dagger(t)$ (evolución liouvilliana).

Señal de RMN En RMN, la señal $S(t)$ está asociada a los únicos observables disponibles, que son las magnetizaciones transversales al campo externo, proporcionales a los operadores de momento angular I_x e I_y . Para un sistema de espines representado por la matriz densidad $\sigma(t)$, la señal está dada por

$$S(t) = \text{tr}(\sigma(t)I_+) = \text{tr}[\sigma(t)(I_x + iI_y)]. \quad (1.4)$$

Sea $|m\rangle$ un elemento arbitrario de la base desacoplada Zeeman, es decir $|m\rangle = |m_1\rangle \otimes \dots \otimes |m_N\rangle$, siendo $|m_j\rangle \in \{|\alpha\rangle, |\beta\rangle\}$ autoestado del operador del j -ésimo espín I_z^j :

$$\begin{aligned} I_z^j |\alpha\rangle &= \frac{1}{2} |\alpha\rangle \\ I_z^j |\beta\rangle &= -\frac{1}{2} |\beta\rangle. \end{aligned} \quad (1.5)$$

Entonces la señal, en términos de los elementos de matriz de σ , se escribe como

$$S(t) = \sum_{mn} \sigma_{mn}(t) I_{+nm} \quad (1.6)$$

El estado inicial $\sigma(0) = I_x$ es un estado que produce señal de RMN, pues la proyección $S(t=0) = \text{tr}(\sigma(0)I_+) = \text{tr}[\sigma(0)(I_x + iI_y)]$ es no nula. Las interacciones dipolares transforman paulatinamente el estado inicial en un operador más complejo, que al cabo de un tiempo deja de proyectar sobre los observables, porque las coherencias $\sigma_{mn}(t)$ presentes en el estado no coinciden con los elementos de matriz no nulos del observable I_+ . El tiempo característico de este decaimiento se suele denominar T_2 , por analogía a la RMN en líquidos. Esta escala temporal es un poco imprecisa, dado que el decaimiento por interacción dipolar puede solaparse con otras causas, como inhomogeneidad del campo Zeeman.

La existencia de señal es incompatible con el equilibrio térmico, pues los observables correspondientes son ortogonales al hamiltoniano Zeeman (de la Ec.1.3)

$$\text{tr}(\mathcal{H}_Z I_+) = 0. \quad (1.7)$$

Usamos la palabra *ortogonal* porque la función traza puede pensarse como un producto interno en el espacio de las matrices. Sin embargo, la pérdida de señal no implica que el estado haya retornado a su equilibrio térmico σ_{eq} . En general, este proceso es mucho más largo, y se caracteriza con un tiempo llamado T_1 , o *tiempo de relajación espín-red*. En esta escala temporal, la dinámica está gobernada por procesos de intercambio de energía de los espines con el ambiente.

Hipótesis de temperatura de espín Para todas las muestras en las que se cumple $T_2 \ll T_1$, existe una escala temporal intermedia en la cual la señal se ha atenuado, pero el sistema no alcanzó el equilibrio térmico con su ambiente. La hipótesis de temperatura de espín [3–5] postula que, durante esta escala intermedia, el sistema de espines puede ser caracterizado por una temperatura de espín T_S , diferente a la temperatura termodinámica que caracteriza al reservorio macroscópico en el cual está inmerso el sistema de espines. De acuerdo a esta hipótesis, la matriz densidad toma la forma

$$\sigma_{ce} = \exp(-\beta_S \hbar \mathcal{H}) / \text{tr}[\exp(-\beta_S \hbar \mathcal{H})], \quad (1.8)$$

donde ahora $\beta_S = 1/k_B T_S$ y el subíndice *ce* indica que se trata de un estado de cuasi-equilibrio. En otras palabras, la hipótesis de temperatura de espín significa asumir que las coherencias del estado de espín han desaparecido en una escala de tiempo intermedia entre T_2 y T_1 .

Los estados de cuasi-equilibrio son estados cuasi-estacionarios, que no evolucionan bajo la acción del hamiltoniano del sistema \mathcal{H}_S . Partiendo de un estado inicial coherente, el cuasi-equilibrio es alcanzado luego de un transitorio más largo que la escala temporal T_2 , definida por la magnitud de las interacciones dipolares locales. Los observables asociados al estado de cuasi-equilibrio evolucionan sólo debido a la relajación espín-red, en una escala temporal mucho mayor [6–8].

Históricamente, la hipótesis de temperatura de espín permaneció como una forma pragmática de conectar el magnetismo nuclear con la termodinámica, justificado por la abundante evidencia experimental de la existencia del cuasi-equilibrio [1, 5, 6]. Se asumió que algún proceso interno de los espines, incapaz de modificar la energía de los mismos, sería responsable de *difundir* la magnetización en toda la muestra, hasta el establecimiento del cuasi-equilibrio [9–11]. El origen microscópico de tal mecanismo fue atribuido esencialmente a las interacciones dipolares de un sistema denso [6].

La temperatura de espín simplificó de manera notable la teoría. Cuando el sistema se encuentra en un estado de cuasi-equilibrio, los únicos parámetros relevantes son sus poblaciones $P_i = \exp(-E_i/k_B T_S)$ para cada nivel de energía i . En cambio, un sistema de N espines interactuantes posee, además de las poblaciones en su diagonal, alrededor de $2^N \times 2^N$ coherencias, un problema virtualmente inmanejable. La importancia de la hipótesis queda reflejada en el siguiente párrafo del libro de Abragam y Goldman [1]:

“El concepto de temperatura de espín ha demostrado a lo largo de los años ser extremadamente beneficioso para el desarrollo del magnetismo nuclear en sólidos. La validez de los supuestos subyacentes se ha verificado en muchos casos no solo en la región de altas temperaturas, sino también a temperaturas de espín muy bajas ...”

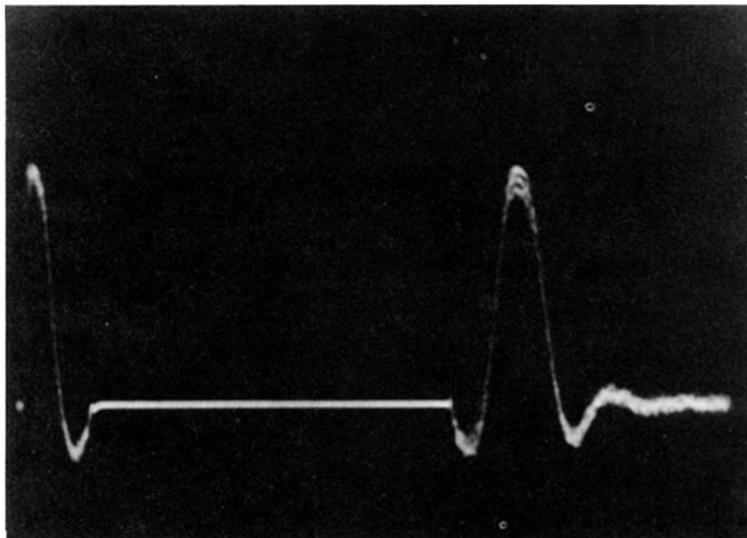


Figura 1.2: Señal de resonancia de una muestra monocristalina de fluoruro de calcio, y su correspondiente eco obtenido luego de aplicar la secuencia de sándwich mágico. Esta imagen fue extraída del trabajo Rhim, W. K., Pines, A., & Waugh, J. S. (1970). *Violation of the spin-temperature hypothesis. Physical Review Letters*, 25(4), 218.

Sándwich mágico En el año 1970, un artículo de W. Rhim et al. [12] anunció un experimento que violaba la hipótesis de temperatura de espín. Mediante la aplicación de una secuencia de pulsos, que posteriormente se bautizó como *sándwich mágico*, se logró obtener un eco de magnetización en una muestra cristalina (fluoruro de calcio), tiempo después de que la señal hubiese decaído (un tiempo mayor a la escala T_2). En la Fig. 1.2, mostramos la señal original y su eco, tal como fueron publicadas en el mencionado artículo. La palabra *mágico* es un indicador de la perplejidad de la comunidad ante el resultado: al ver el eco, parece que somos testigos de una fluctuación espontánea capaz de transformar un sistema desordenado (en cuasi-equilibrio) en otro magnetizado. Claramente no hay nada de mágico en el experimento, sino que el estado de espín no se correspondía con un estado de cuasi-equilibrio como el de la Ec. (1.8). Las coherencias, asumidas nulas por la hipótesis de temperatura de espín, seguían existiendo, y sólo era necesario una manipulación adecuada para proyectarlas en un observable. La secuencia de pulsos aplicada es capaz de revertir la evolución producida por las interacciones dipolares, transformando el estado multiespín $\sigma(t)$ nuevamente en el estado inicial $\sigma(0) = I_x$. Es decir, las coherencias invisibles multiespín, producto de la evolución dipolar, se transforman en coherencias de un único espín por la acción de la secuencia de reversión.

El experimento del sándwich mágico, aunque contundente, no fue el fin de la temperatura de espín. Sucede que los ecos de polarización pierden intensidad al aumentar el tiempo que se desea revertir. Eventualmente, si la secuencia de pulsos se aplica un tiempo largo (del orden de algunos T_2) después de que la señal de RMN decayó, no se obtendrá un eco. Por lo tanto, los experimentos de reversión sólo cuestionan la validez de la temperatura de espín en una escala muy temprana de la dinámica.

Nuevamente, las palabras de Abragam y Goldman son clarificadoras [1]. En el siguiente párrafo, dan su opinión con respecto a las implicancias del resultado del sandwich mágico:

“¿Significa que uno debería abandonar el concepto de la temperatura de espín, tal como se ha utilizado con éxito en innumerables experimentos? La opinión de los autores es que no. El punto no es si después de un tiempo del orden de unos pocos T_2 los elementos de matriz fuera de la diagonal de la matriz densidad han desaparecido, una cuestión filosófica, sino si su existencia puede tener consecuencias observables en una situación experimental dada. Resulta que a menos que un experimento se haya diseñado con el propósito expreso de rastrear estos elementos de matriz fuera de la diagonal, como el sándwich mágico, los criterios usuales para la validez del supuesto de la temperatura de espín mantienen su utilidad.”

La temperatura de espín estaba a salvo (nadie puede negar su probada utilidad), pero no quedó claro si los estados de cuasi-equilibrio son auténticos estados diagonales o no. La pregunta es importante, a pesar de que Abragam y Goldman piensen que no se trata de un problema físico (*it's a philosophical question*). Que un estado cuántico de múltiples partículas a temperatura ambiente pueda sobrevivir largos periodos de tiempo es un hecho de relevancia tanto teórica como experimental y tecnológica².

Resultados experimentales posteriores aportaron evidencia que sugiere que los estados de cuasi-equilibrio son reales. En las referencias [14] y [15], se observa que la eficiencia de la secuencia de reversión alcanza un máximo, sin importar que se mejoren los ajustes experimentales. La existencia de un tiempo máximo de reversión, que no puede ser superado mejorando el experimento, sugiere que se trata de una propiedad del sistema de espines, y no de un problema de la secuencia usada. Otra característica interesante que se puede observar en los resultados experimentales de estas referencias es la dependencia de los tiempos de reversión con la magnitud del acople dipolar local de la muestra. Ambos trabajos discrepan en cuanto a la interpretación de los resultados. En [14], la irreversibilidad observada (es decir, la imposibilidad de conseguir ecos de espín a partir de cierta escala temporal), se interpreta como una señal de caos cuántico, mientras que en [15] se plantea que la irreversibilidad del problema no puede ser explicada en términos de caos, por ser un proceso determinista y reversible.

En nuestro trabajo, exploraremos desde primeros principios la posibilidad de que la irreversibilidad observada sea consecuencia de la influencia ambiental. Específicamente, estudiaremos el efecto de las vibraciones cristalinas. En principio, esto puede parecer insensato, porque:

1. Existe cierto consenso en el campo de la RMN de que la influencia ambiental en la escala intermedia de la dinámica de espín es despreciable, debido a que la escala temporal de T_1 , que caracteriza el proceso de relajación térmica, es mucho mayor que la escala de T_2 . Esto es equivalente a decir que la dinámica temprana de los sistemas de espines es *cerrada* (sin influencia ambiental).
2. Se piensa que los fonones no son una variable ambiental relevante, porque la contribución de los mismos a los procesos de relajación en sistemas de espines 1/2 es despreciable. El tiempo de relajación asociado a los fonones se puede estimar, y es mucho mayor que los tiempos T_1 experimentales [16]. Para que los fonones sean efectivos

²Existen muchos trabajos vinculados al estudio y uso de estados cuánticos de múltiples partículas. Ver, por ejemplo, [13]

en los procesos de relajación, su frecuencia debe coincidir con la frecuencias de Larmor (diferencia de niveles de energía Zeeman), y como la densidad espectral es muy baja para esta frecuencia, se puede suponer que los espines están fijos en una red rígida [17].

Dos aclaraciones importantes haremos al respecto. En primer lugar, los fonones son ineficientes como mecanismo para producir cambios en las poblaciones de los estados de espín (la diagonal de la matriz densidad), pero esto, en principio, no está vinculado al efecto de los fonones en las coherencias (los elementos no diagonales)³. En segundo lugar, la sensibilidad de un estado cuántico frente a una perturbación puede ser muy diferente en función de la cantidad de partículas involucradas [18]. Precisamente, la RMN de sólidos se destaca por la existencia de estados multiespín. La conjetura que subyace en la hipótesis de esta tesis es que los fonones pueden volverse un mecanismo muy eficiente para destruir coherencias cuánticas, cuando el número de espines involucrados es lo suficientemente grande.

Existen enfoques alternativos para explicar la irreversibilidad observada en los experimentos de refocalización en RMN. La referencia [14] dio origen a una investigación profusa en el área de los ecos de Loschmidt, aunque la teoría aún no ofrece una conexión cuantitativa entre las características del caos y las señales experimentales que se obtienen en RMN [19]. Otro enfoque que ha suscitado gran atención en los últimos años es la hipótesis de termalización de autoestados [20, 21]. Esta idea considera que el sistema cuántico observado está estrictamente aislado del exterior. Para que un sistema cuántico cerrado desarrolle estados de equilibrio térmico bajo su propia dinámica, el sistema mismo debe actuar como su propio reservorio. Si la dinámica satisface esta propiedad y se utilizan cualquiera de los ensambles termodinámicos para el sistema completo, entonces se describen correctamente las propiedades de equilibrio (de tiempos largos) de los subsistemas que termalizan. Aunque esta teoría ha tenido avances significativos en los últimos años, aún persisten numerosos interrogantes abiertos, y gran parte del conocimiento presente está basado en conjeturas [20].

La literatura de RMN raramente vincula la atenuación de la señal en experimentos de reversión en sólidos con efectos cuánticos ambientales, aunque en los últimos años han aparecido referencias explícitas a la necesidad de incorporar la influencia de la red en la escala intermedia de la dinámica [22, 23]. Sin embargo, en el marco de los sistemas cuánticos abiertos, está aceptado que el carácter multiespín es una condición decisiva para la existencia de correlación sistema-ambiente, asociada a la destrucción de las coherencias [24–28].

1.2. Modelos de decoherencia adiabática

1.2.1. Causas de decaimiento de una señal revertida

Existen diversos mecanismos físicos que pueden originar pérdidas en una señal revertida. A continuación, los clasificaremos en función de cómo actúan desde un punto de vista matemático. Para comenzar, recordemos que la señal se representa como el valor de expectación de la magnetización transversal [2]. En términos de los elementos de matriz de σ , resulta

$$S(t) = \sum_{mn} \sigma_{mn}(t) I_{+nm}$$

³Las referencias a la diagonal o no diagonal de una matriz suelen ser muy confusas, porque obviamente dependen de la base que escojamos para representarla. Cuando se hacen este tipo de comentarios, se piensa en matrices densidad expresadas en la autobase del hamiltoniano del sistema.

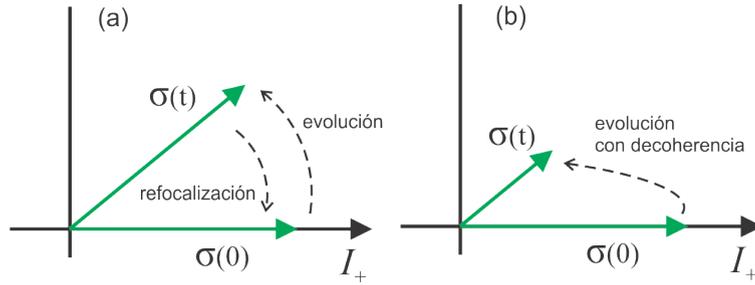


Figura 1.3: Analogía bidimensional de la pérdida de señal en RMN. En (a), la señal se pierde porque el estado $\sigma(t)$ no proyecta sobre el observable I_+ . Las secuencias de refocalización son capaces de rotar el estado σ de modo que se recupera la señal. En (b), además del efecto de no-proyección, la señal se pierde porque la magnitud del vector $\sigma(t)$ disminuye. A este tipo de procesos, que no pueden ser descritos con evoluciones unitarias, los llamamos decoherencia cuántica adiabática. Sólo un proceso de este tipo puede conducir a un estado de cuasi-equilibrio real, en donde las coherencias del sistema sean efectivamente cero.

Los únicos elementos I_{+nm} diferentes de cero son aquellos asociados a transiciones $|m\rangle \rightarrow |n\rangle$ con un único espín activo (esto será estudiado en detalle en la Sección 4.1).

- I Es posible que la señal disminuya porque las coherencias $\sigma_{mn}(t)$ no nulas no coinciden con los elementos I_{+nm} diferentes de ceros. Esto es lo que básicamente sucede con la pérdida de señal por evolución dipolar [29]. Dado que las matrices son elementos de un espacio vectorial, y la traza es un producto interno, podemos hacer una analogía con vectores en un plano, como se muestra en la Fig. 1.3 (a). En el instante inicial, $\sigma(0) = I_x$ proyecta en su totalidad sobre el observable $I_+ = I_x + iI_y$, y la señal es máxima. La evolución unitaria de las interacción dipolares es equivalente a una rotación del estado σ , que como consecuencia disminuye su proyección sobre el observable. Una evolución unitaria de este tipo no modifica el *largo* del vector. Más específicamente, se conserva la pureza del estado, $\mathcal{P} = \text{tr}(\sigma\sigma^\dagger) = \sum_{mn} |\sigma_{mn}(t)|^2$: las coherencias están presentes, aunque son invisibles al experimento. Las secuencias de refocalización, como el sándwich mágico, rotan el estado $\sigma(t)$ para recuperar la proyección sobre el observable.
- II También es posible que la señal se pierda porque las coherencias disminuyen en intensidad. En la analogía bidimensional, Fig. 1.3(b), esto equivale a una disminución de la norma del estado σ ó, equivalentemente, a una pérdida de pureza. Este tipo de procesos no pueden ser representados por una evolución unitaria.
- III Finalmente, la señal puede decaer por efectos de interferencia. Puede ser que los elementos $\sigma_{mn}(t)$, aún proyectando sobre I_+ , presenten fases que conduzcan a la cancelación de los términos en la suma $S(t) = \sum_{mn} \sigma_{mn}(t)I_{+nm}$ (esto escapa a la analogía bidimensional de los casos anteriores).

Llamaremos *decoherencia cuántica adiabática* a los procesos que disminuyen la pureza de un sistema sin afectar sus poblaciones [25, 26, 30, 31]. El requerimiento de adiabático (no modificar las poblaciones) cumple la función de distinguir a la decoherencia de los procesos de relajación espín-red. En la clasificación de las causas de decaimiento, la número II se corresponde a la decoherencia, mientras que a las otras las llamaremos genéricamente

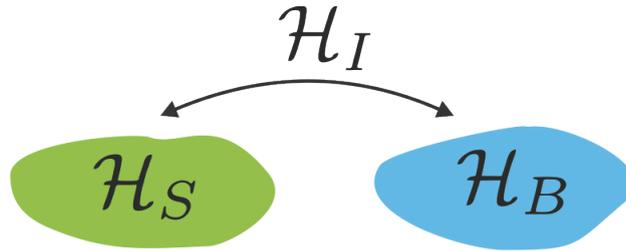


Figura 1.4: Figura esquemática para representar los hamiltonianos típicos de un sistema cuántico abierto. El término \mathcal{H}_S describe la energía del sistema de interés, con sus interacción internas; \mathcal{H}_B representa la energía del ambiente y \mathcal{H}_I es la interacción entre ambos sistemas.

desfasajes. La hipótesis de este trabajo es que los estados de cuasi-equilibrio son reales, y que se producen por el acople del sistema de espines interactuantes con las vibraciones cristalinas. Cuando decimos *reales*, hacemos referencia a que la irreversibilidad observada es consecuencia de la destrucción de las coherencias del sistema (generando una disminución de la pureza). Diferente sería un cuasi-equilibrio *aparente*, en el cual la señal se pierde por efectos de desfasaje.

Para poder cuantificar el efecto de los fonones y determinar si la hipótesis es correcta, usaremos una adaptación de los modelos usuales de *espín-bosón*, donde se calcula la tasa de decoherencia de un sistema arbitrario en contacto con un baño de bosones genérico [26,32,33].

1.2.2. Decoherencia cuántica adiabática

Como es usual en los problemas de sistemas cuánticos abiertos en contacto con un ambiente, escribimos el hamiltoniano total del sistema como

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_S + \mathcal{H}_B + \mathcal{H}_I, \quad (1.9)$$

donde el sistema de interés está descrito por \mathcal{H}_S , el ambiente por \mathcal{H}_B y \mathcal{H}_I representa la interacción entre ambos (ver Fig. 1.4).

Para estudiar las coherencias en una escala temporal temprana, cuando los efectos de relajación son despreciables, podemos asumir que se cumple la *condición adiabática*

$$[\mathcal{H}_S, \mathcal{H}] = 0, \quad (1.10)$$

que debido a la conmutación trivial de \mathcal{H}_S con \mathcal{H}_B , se reduce a

$$[\mathcal{H}_S, \mathcal{H}_I] = 0. \quad (1.11)$$

Esto significa que el valor medio de la energía de los espines, $\langle \mathcal{H}_S \rangle$, es una cantidad conservada en esta escala temporal o, equivalentemente, que las poblaciones de la matriz densidad de los espines son constantes en el tiempo.

Para la interacción, se asume un acople independiente con cada modo k :

$$\mathcal{H}_I = \Lambda_S \otimes \sum_k J_k, \quad (1.12)$$

donde Λ_S es un operador genérico del espacio de espines y J_k es un operador del modo k del ambiente. La única restricción impuesta a Λ_S es la condición adiabática de la Ec. (1.11).

Las propiedades del sistema observado están expresadas en la matriz densidad reducida σ , que se obtiene tomando traza parcial al operador densidad ρ del sistema completo. La traza es parcial porque sólo se toma sobre las variables ambientales [34]:

$$\sigma = \text{tr}_B(\rho). \quad (1.13)$$

La dinámica unitaria de ρ está dada por el operador de evolución temporal $U(t) = \exp\{-it\mathcal{H}\}$, que dada la condición adiabática de la Ec. (1.11) puede ser factorizado

$$U(t) = e^{-it\mathcal{H}_S} e^{-it(\mathcal{H}_B + \mathcal{H}_I)} = V_S(t) V(t), \quad (1.14)$$

donde se introdujo un operador de evolución de red rígida, $V_S(t) \equiv e^{-it\mathcal{H}_S}$ que sólo actúa en variables de espín, y el operador $V(t) \equiv e^{-it(\mathcal{H}_B + \mathcal{H}_I)}$ que actúa sobre variables de espín y ambientales. Este operador $U(t)$ no modifica la diagonal de la matriz densidad en la autobase común a \mathcal{H}_S y \mathcal{H}_I .

Sea $\{|m\rangle\}$ una autobase de Λ_S , con autovalores λ_m . Como \mathcal{H}_B y Λ_S actúan en espacios de Hilbert diferentes, resulta que

$$(\mathcal{H}_B + \mathcal{H}_I) |m\rangle = (\mathcal{H}_B + \Lambda_S \otimes \sum_k J_k) |m\rangle = (\mathcal{H}_B + \lambda_m \sum_k J_k) |m\rangle. \quad (1.15)$$

Definimos

$$\mathcal{H}_{Im} := \lambda_m \sum_k J_k |m\rangle, \quad (1.16)$$

y el correspondiente operador de evolución $V_m(t)$, que sólo actúa sobre las variables de la red, como

$$V_m(t) = e^{-it(\mathcal{H}_B + \mathcal{H}_{Im})}. \quad (1.17)$$

La dependencia temporal de una coherencia arbitraria (m, n) de la matriz densidad reducida σ es

$$\sigma_{mn}(t) = \langle m | \text{tr}_B \{U(t)\rho(0)U^\dagger(t)\} |n\rangle. \quad (1.18)$$

Si suponemos una condición inicial factorizada

$$\rho(0) = \sigma(0) \otimes \rho_B, \quad (1.19)$$

entonces,

$$\sigma_{mn}(t) = \langle m | V_S(t)\sigma(0)V_S^\dagger(t) |n\rangle \text{tr}_B \{V_m(t)\rho_B V_n^\dagger(t)\} \quad (1.20)$$

El factor $\langle m | V_S(t)\sigma(0)V_S^\dagger(t) |n\rangle$ en la Ec.(1.20) describe la dinámica unitaria del sistema cerrado, mientras que el factor $\text{tr}_B \{V_m(t)\rho_B V_n^\dagger(t)\}$ habilita la existencia de un comportamiento no unitario. Este factor se reescribe como

$$\text{tr}_B \{V_m(t)\rho_B V_n^\dagger(t)\} = e^{-\Gamma_{mn}(t)}, \quad (1.21)$$

y se denomina *función de decoherencia* a la función $\Gamma_{mn}(t)$. Si Γ_{mn} es positiva para todos los elementos de matriz, entonces la pureza $\mathcal{P} = \sum_{mn} |\sigma_{mn}|^2$ del estado reducido disminuye por el acople del sistema observado con el ambiente. La dependencia con los estados $|m\rangle$ y $|n\rangle$ de la función Γ_{mn} se da debido a la presencia de los autovalores λ_m y λ_n de Λ_S en los operadores V_m y V_n . El cálculo del factor $\text{tr}_B \{V_m(t)\rho_B V_n^\dagger(t)\}$ es un problema complejo que abordaremos en el Capítulo 3, junto con las definiciones específicas de nuestros hamiltonianos.

El modelo presentado ofrece una serie de ventajas muy adecuadas para nuestro propósito:

1. Al ser un modelo de decoherencia cuántica adiabática, se adapta al problema de pérdida de coherencias sin cambios en las poblaciones del sistema, consistente con la pérdida de señal de RMN en la escala intermedia entre T_2 y T_1 .
2. La dinámica unitaria del factor $\langle m | V_S(t) \sigma(0) V_S^\dagger(t) | n \rangle$ conserva toda la complejidad de la evolución de un sistema multiespín con interacciones dipolares.
3. Los fonones pueden ser representados fácilmente por operadores bosónicos, con constantes de acople definidas por las características del sistema.

1.2.3. Antecedentes en cristales líquidos

El antecedente inmediato de nuestro trabajo es la tesis doctoral de H.H. Segnorile [25, 30, 31]. En la misma, se ofrece una descripción teórica y experimental de la llegada al cuasi-equilibrio en cristales líquidos. La teoría utilizada tiene un espíritu similar al modelo de decoherencia cuántica adiabática que hemos presentado en la Sub-sección 1.2.2, con la diferencia que, en el caso de los cristales líquidos, las variables ambientales no pueden ser representadas como operadores bosónicos.

En la tesis de Segnorile, se estudia la dinámica de un sistema de espines de un cristal líquido, representado por un hamiltoniano \mathcal{H}_S . Los espines están vinculados a un ambiente cuántico por un hamiltoniano de interacción \mathcal{H}_I que satisface la condición adiabática (en una escala temporal intermedia)

$$[\mathcal{H}_S, \mathcal{H}_I] = 0 . \quad (1.22)$$

Trabajando en la autobase común a \mathcal{H}_S y \mathcal{H}_I (posible gracias a la condición adiabática), se obtiene que los elementos la matriz densidad reducida decaen con el tiempo:

$$\sigma_{mn}(t) \propto e^{-\Gamma_{mn}}, \quad (1.23)$$

y que la tasa de decaimiento depende de los autovalores de \mathcal{H}_I asociados a los estados $|m\rangle$ y $|n\rangle$ (por eso $\Gamma = \Gamma_{mn}$). Esta característica, idéntica a la que mencionamos en el modelo de la Subsección 1.2.2, fue llamada *eigen-selectividad* por Segnorile. El nombre tiene su origen en la palabra inglesa *eigenvalue*, en relación a los autovalores del hamiltoniano \mathcal{H}_I . La eigen-selectividad no es una característica exclusiva de la dinámica de los cristales líquidos, sino que es propia de todos los procesos de decoherencia cuántica adiabática, incluyendo los modelos espín-boson.

La dependencia de los tiempos de reversión del sándwich mágico observada en [14, 15] con la magnitud del acople dipolar de la muestra puede ser interpretada como un indicio de eigen-selectividad. Si el decaimiento se debe a un proceso de decoherencia adiabática, entonces estos resultados experimentales indican que el hamiltoniano de interacción \mathcal{H}_I está vinculado al acople entre la energía dipolar y alguna variable ambiental, pues los autovalores de la energía dipolar son proporcionales a la magnitud del acople. Estos antecedentes nos conducen a proponer que el origen de los estados de cuasi-equilibrio en sólidos cristalinos es el acople de la energía dipolar con las fonones del sistema.

1.3. Organización de esta tesis

1. En el Capítulo 2, estudiamos experimentalmente los tiempos de decoherencia de una muestra monocristalina de sulfato de calcio di-hidratado, un cristal cuyos núcleos magnéticos (los hidrógenos de la molécula de agua) se agrupan de a pares. Para este experimento, usamos la secuencia de sándwich mágico. Analizamos en detalle los resultados obtenidos para poder concluir que los tiempos de decoherencia dependen de la magnitud del acople dipolar del cristal. Además, observamos que no dependen de la temperatura en el rango estudiado.
2. En el Capítulo 3, calculamos la función de decoherencia de un sistema de pares de espines, emulando al cristal hidratado de los experimentos. Obtenemos expresiones para ambientes óhmicos (unidimensionales) y superóhmicos (tridimensionales) ⁴.
3. En el Capítulo 4, analizamos detalladamente la función de decoherencia calculada.
4. En el Capítulo 5, estudiamos la conexión entre la función de decoherencia calculada y los tiempos de decoherencia medidos, para poder determinar si el mecanismo de fonones propuesto puede ser considerado la fuente de la irreversibilidad observada en la dinámica de espines.
5. En el Capítulo 6, resumimos los resultados obtenidos.

⁴Las denominaciones óhmico y superóhmico son usuales en la literatura para clasificar los ambientes en función de su densidad espectral, que puede ser lineal con el número de onda k (caso óhmico, propio de baños unidimensionales) o con otros exponentes diferentes a 1

Capítulo 2

Experimental

La primera parte de esta tesis estará enfocada en analizar experimentalmente la llegada al cuasi-equilibrio en un sólido monocristalino. La muestra elegida es un cristal de selenita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) de origen natural. Con esta muestra, estudiaremos los tiempos máximos de reversión usando la secuencia de sándwich mágico, para diferentes orientaciones del cristal. Nuestros objetivos son:

1. Determinar los tiempos requeridos por el sistema para alcanzar el cuasi-equilibrio.
2. Estudiar la eigen-selectividad de estos tiempos, es decir, analizar si los tiempos máximos de reversión dependen de la magnitud del acople dipolar local.
3. Descartar otros factores de decaimiento de la señal, como defectos en la secuencia de reversión.

2.1. Preliminares

2.1.1. Conceptos básicos de RMN

En RMN, la muestra se encuentra inmersa en un campo magnético externo (campo Zeeman), lo que produce una magnetización neta de los espines nucleares en la dirección de este campo. La magnetización puede ser manipulada (rotada) mediante pulsos de radiofrecuencia (RF) sintonizados a la frecuencia de resonancia de los espines. Si la magnetización no está alineada al campo Zeeman, entonces rota alrededor de la dirección del campo, generando un campo magnético oscilante. Ubicando la muestra dentro de una bobina, con su eje perpendicular al campo Zeeman, la rotación de la magnetización transversal al campo genera una corriente eléctrica. Esta señal se conoce como FID (del inglés, *Free Induction Decay*), o simplemente *señal de RMN*. Todas estas afirmaciones pueden ser probadas fácilmente mediante las ecuaciones de Maxwell. En resumen, para obtener una FID, i) se coloca la muestra en el campo Zeeman y se espera a que alcance el equilibrio térmico; ii) se rota la muestra mediante un pulso de RF y iii) se detecta y amplifica la señal inducida en la bobina [2].

Los pulsos de RF se pueden caracterizar por la energía extra \mathcal{H}_{pulso} que añaden al ha-

miltoniano de los espines,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_S + \mathcal{H}_{pulso}, \quad (2.1)$$

$$\mathcal{H}_{pulso} = \omega_1 I_\phi,$$

siendo ω_1 su intensidad y ϕ su fase (que puede ser cualquier dirección del plano xy). Si el pulso tiene una duración t , entonces el operador de evolución temporal durante el pulso es

$$U(t) = e^{-it(\omega_1 I_\phi + \mathcal{H}_S)}. \quad (2.2)$$

Si la intensidad ω_1 es grande en comparación con la magnitud de \mathcal{H}_S , entonces al pulso se denomina *pulso duro*, y su evolución se aproxima por

$$U(t) \sim e^{-it\omega_1 I_\phi}. \quad (2.3)$$

Este operador corresponde a una rotación de ángulo $t\omega_1$ alrededor del eje ϕ . Por lo tanto, los pulsos duros pueden ser representados simplemente por su rotación equivalente $t\omega_1|_\phi$. Si la intensidad del pulso no es alta, entonces el operador U correspondiente que no puede ser simplificado como en los pulsos duros. Las irradiaciones de larga duración deben ser necesariamente de intensidad atenuada, para no dañar el equipo de medición.

2.1.2. Muestra utilizada

La selenita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), también conocida como gypsum por su nombre en inglés, es un ejemplo paradigmático de sal hidratada. Escogimos trabajar con este material por las siguientes razones:

1. Se conoce en detalle su estructura cristalina, que fue redeterminada recientemente [35]. La celda unidad es monoclinica, con $a, b, c = 6,28\text{\AA}, 15,20\text{\AA}, 6,52\text{\AA}$, y $\beta = 127,4^\circ$.
2. Presenta una única especie de espín nuclear (los hidrógenos), a excepción de isótopos estables poco abundantes del resto de sus elementos que son despreciables¹. Esto simplifica la escritura de los hamiltonianos del sistema.
3. Los núcleos magnéticos se agrupan de a pares (en las moléculas de agua). La separación de dos núcleos de hidrógeno en una molécula de agua es $d \sim 1,4\text{\AA}$, mientras que la mínima distancia entre hidrógenos de diferentes moléculas de agua es del orden de $3,14\text{\AA}$ (para muestras monocristalinas). Esto permite modificar en un amplio rango la magnitud de la interacción dipolar local, mediante rotaciones del cristal con respecto al campo Zeeman.
4. Existen muestras naturales monocristalinas de gran tamaño, que permiten obtener señales de RMN de buena calidad.

¹El oxígeno 17 tiene espín $+5/2$, y su abundancia es del 0,037%. El azufre 33 tiene espín $+3/2$ y abundancia de 0.7%. El calcio 43 tiene espín $-7/2$ y abundancia de 0.13%. El deuterio tiene espín 1 y abundancia de 0.01%.

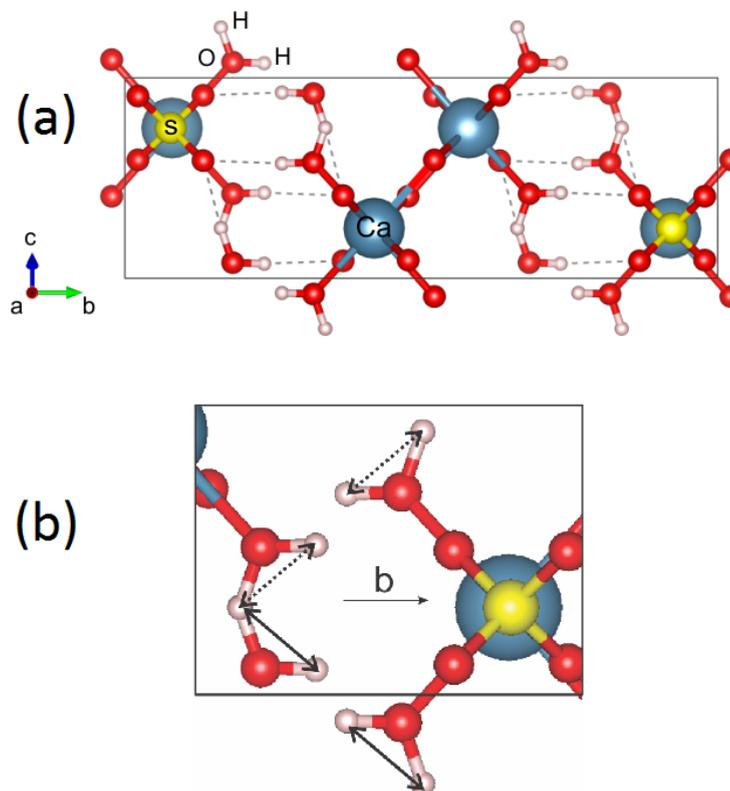


Figura 2.1: (a) Celda unidad de un cristal de la selenita. La imagen fue generada con el programa Vesta, utilizando los parámetros determinados por Boeyens et.al. (b) Detalle de la celda unidad de la selenita, donde se aprecia en detalle que las moléculas de agua pueden presentarse en dos orientaciones diferentes.

5. Se conocen sus tiempos de relajación T_1 , que son del orden del segundo para temperatura ambiente. Esto permite que haya una escala intermedia bien definida, entre los tiempos T_1 y T_2 . Además, es un T_1 corto en comparación a otras muestras, lo cual agiliza las mediciones ².
6. Existe evidencia experimental de estados de cuasi-equilibrio en selenita. Se ha demostrado que es posible preparar y medir tiempos de relajación de cuatro estados de cuasi-equilibrio diferentes (cuasi-invariantes) [36, 37].

La muestra usada en este estudio es transparente, con aristas de largo $A=10$, $B=2$ y $C=12$ mm, donde A , B y C son paralelos a los ejes primitivos \hat{a} , \hat{b} y \hat{c} , respectivamente. Fue cortado de un cristal mayor, de origen natural. Los análisis de la muestra (composición química, presencia de impurezas y determinación de los ejes cristalinos) fueron realizados en un trabajo previo [38]. La celda unidad de la selenita, que puede verse en la Fig. 2.1, fue generada con el programa Vesta [39].

²Entre dos experimentos de RMN consecutivos, se debe esperar un tiempo de varios T_1 para que el sistema vuelva al equilibrio térmico. En algunas muestras de sales hidratadas similares, como el oxalato de potasio monohidratado, los tiempos de relajación son del orden de los 5 minutos.

La interacción dipolar ω_D^{kj} entre dos espines arbitrarios k y j es [2]

$$\omega_D^{kj} = -\frac{3\mu_0}{8\pi} \frac{\gamma^2 \hbar}{r_{kj}^3} (3 \cos^2(\theta_{kj}) - 1), \quad (2.4)$$

donde $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ Hm}^{-1}$ es la permeabilidad magnética del vacío, r_{kj} es la distancia entre los espines interactuantes y $\theta_{kj} = \arccos(\hat{r}_{kj} \cdot \hat{B}_0)$ es el ángulo formado por la dirección del campo magnético con el vector internuclear. Si $(3 \cos^2 \theta_{kj} - 1)$ es lo suficientemente grande (para átomos de una misma molécula de agua), entonces las interacciones dipolares intrapares serán apreciablemente mayores que las inter pares, debido a la separación de las moléculas de agua.

El espectro de RMN de los cristales hidratados ha sido analizado en numerosos trabajos. Pake demostró [40] que si todos los pares de la muestra son equivalentes magnéticamente (es decir, forman el mismo ángulo con \vec{B}_0) y además el acople interpar es nulo, entonces el espectro de RMN consiste en dos líneas angostas separadas en una cantidad igual a la frecuencia dipolar intrapar $\nu_D = \omega_D/2\pi$.

En un cristal real, la interacción interpar no es nula, y produce un ensanchamiento de las líneas. De todos modos, se sigue cumpliendo que, si las líneas están resueltas, entonces la separación de los centros de gravedad de cada ala del espectro se corresponde (a primer orden) con la separación ν_D de la interacción intrapar [41]. Esta estructura se conoce como *doblete de Pake*.

En un cristal de selenita, las moléculas de agua pueden tener dos orientaciones diferentes (ver Fig. 2.1). En general, el espectro consiste en la superposición de dos dobletes de Pake, uno por cada orientación posible. Si los desdoblamientos de estos dobletes son comparables, los picos se superponen y el sistema se comporta como si las moléculas fueran todas equivalentes. Esto sucede, por ejemplo, cuando se orienta el eje \hat{b} paralelo al campo magnético. En la Fig. 2.2 mostramos el espectro típico de un cristal hidratado.

En nuestro experimento, ubicamos el cristal en un goniómetro de fabricación casera³, de modo que la muestra pueda ser rotada alrededor de su eje \hat{c} . Cuantificamos la rotación con un ángulo φ , que definimos como 0° cuando el eje \hat{b} coincide con el campo \vec{B}_0 (ver Fig. 2.3). Nuestros experimentos se realizaron para ángulos $\varphi \in \{0^\circ, 10^\circ, 20^\circ, 30^\circ, 35^\circ, 40^\circ\}$. Los espectros para estas seis diferentes posiciones se muestran en la Fig. 2.4. Para los ángulos 0° y 10° , el espectro consiste en dos líneas asimétricas, claramente definidas. La asimetría de las líneas es una característica propia de los sistemas de pares débilmente interactuantes [42]. Para $\varphi = 20^\circ$, los picos son simétricos y resueltos. Para el resto de las posiciones estudiadas ($30^\circ, 35^\circ$ y 40°), el espectro es más complejo, pues presentan un pico central. La presencia de este pico es compleja de explicar, pues no sólo depende de las interacciones intrapares, sino que también se ve influenciada por interacciones inter pares que se vuelven relevantes para determinadas posiciones del cristal. La presencia de este pico, y el colapso del doblete en las posiciones 35° y 40° , indican que la representación del sistema como un conjunto de pares fuertemente interactuantes deja de ser válida.

Las separaciones medidas se resumen en el Cuadro 2.1. En el caso de los espectros de tres picos, la separación tabulada se corresponde a la de los picos externos. En la misma tabla, también mostramos el segundo momento M_2 de cada orientación, que se calculó sumando la

³¡Gracias pa!

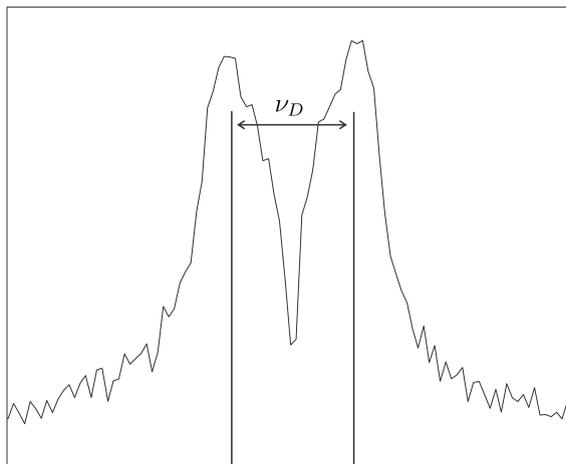


Figura 2.2: Espectro típico de RMN de un cristal hidratado con las moléculas de agua equivalentes magnéticamente. Las líneas verticales corresponden al espectro de un cristal ideal sin interacción dipolar interpar, y su separación en frecuencia es igual a la magnitud del acople dipolar secular $\nu_D = \omega_D/2\pi$. Las líneas del espectro de un cristal real presentan un ensanchamiento debido a las interacciones interpar, aunque la separación de los centros de cada línea sigue siendo igual a ν_D .

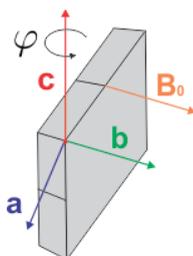


Figura 2.3: Posición del monocristal cristal de selenita en el espectrómetro de RMN.

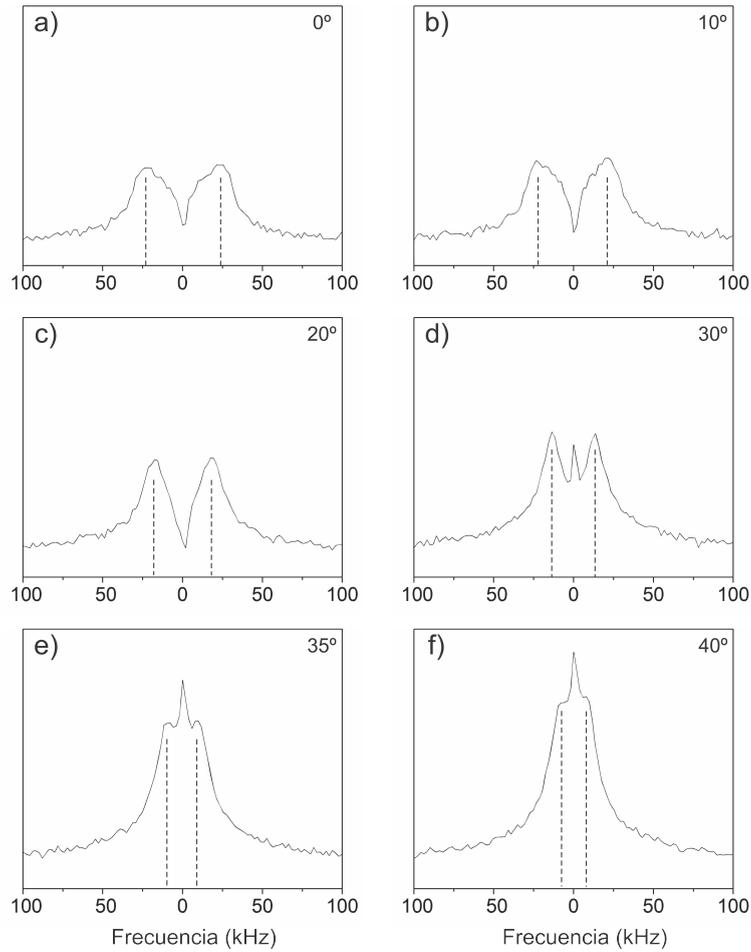


Figura 2.4: Espectros de RMN de un monocristal de selenita con el eje \hat{c} perpendicular al campo magnético, para seis orientaciones φ diferentes. El espectro presenta dobletes definidos para las posiciones $\varphi = 0, 10$ y 20 grados, mientras que las otras orientaciones presentan además un pico central. Las líneas verticales segmentadas marcan la posición de los centros de cada pico, usados para determinar la magnitud del acople dipolar intrapar ω_D

φ (°)	$\nu_D \pm 2$ (kHz)	$M_2 \pm 5$ (kHz ²)
0	46	1320
10	42	1170
20	36	990
30	26	620
35	18	315
40	15	170

Cuadro 2.1: Resultados experimentales para la separación dipolar ω_D para cada orientación del cristal φ y los respectivos segundos momentos M_2 del espectro de RMN de una muestra de selenita.

φ (°)	θ_1 (°)	θ_2 (°)	ν_{D1} (kHz)	ν_{D2} (kHz)
0	64	-64	38.2	38.2
10	62	-63	33.3	37.5
20	58	-61	23.4	31.2
30	53	-57	9.6	20.2
35	50	-55	1.8	13.3
40	46	-51	6.3	5.7

Cuadro 2.2: Ángulos θ_i formados por las orientaciones de las moléculas de agua en un cristal de selenita con el campo Zeeman, para las diferentes posiciones del cristal φ estudiadas. Se tabulan también los acoples dipolares ν_{Di} correspondientes.

contribución intrapar ($\frac{1}{4\pi}\omega_D$)² y la interpar (ancho de una de las componentes del doblete del correspondiente espectro) [43].

Analizaremos ahora la relación entre el ángulo φ , que controlamos con el goniómetro, y el ángulo θ_i que forma la dirección intrapar de la orientación i con el campo magnético externo ($i = 1, 2$ ya que sólo hay dos orientaciones posibles). Como esta relación no es evidente en un esquema de la celda unidad, optamos por calcular θ_i a partir de las coordenadas de los hidrógenos en el cristal [35]. Además, calculamos el acople dipolar ν_D de cada orientación para el ángulo φ correspondiente. Los resultados obtenidos se resumen en el Cuadro 2.2. Podemos observar que para $\varphi = 0^\circ$ las orientaciones son perfectamente equivalentes. Para los otros casos, la equivalencia es aproximada, y la diferencia queda solapada por el ancho de las líneas (~ 10 kHz). Sin embargo, un análisis centrado exclusivamente en las interacciones intrapares no es conveniente, pues el acople interpar puede ser relevante en determinadas posiciones, para la estructura y separación de los picos. Por esta razón, presentamos en la Fig. 2.5 un cálculo numérico de los espectros en las seis posiciones del cristal estudiadas. El cálculo fue realizado en Matlab, en un sistema de diez espines (el máximo permitido por nuestra capacidad de cómputo). Podemos ver que en todos los casos se reproducen las líneas principales del espectro, aunque en algunos casos con menor precisión, como en $\varphi = 30^\circ$. Para esta posición, el cálculo numérico predice tres líneas espectrales, pero la altura de la línea central está subestimada. Este tipo de discrepancias, y la diferencia entre los anchos reales y estimados, son esperables de un cálculo realizado con pocos espines.

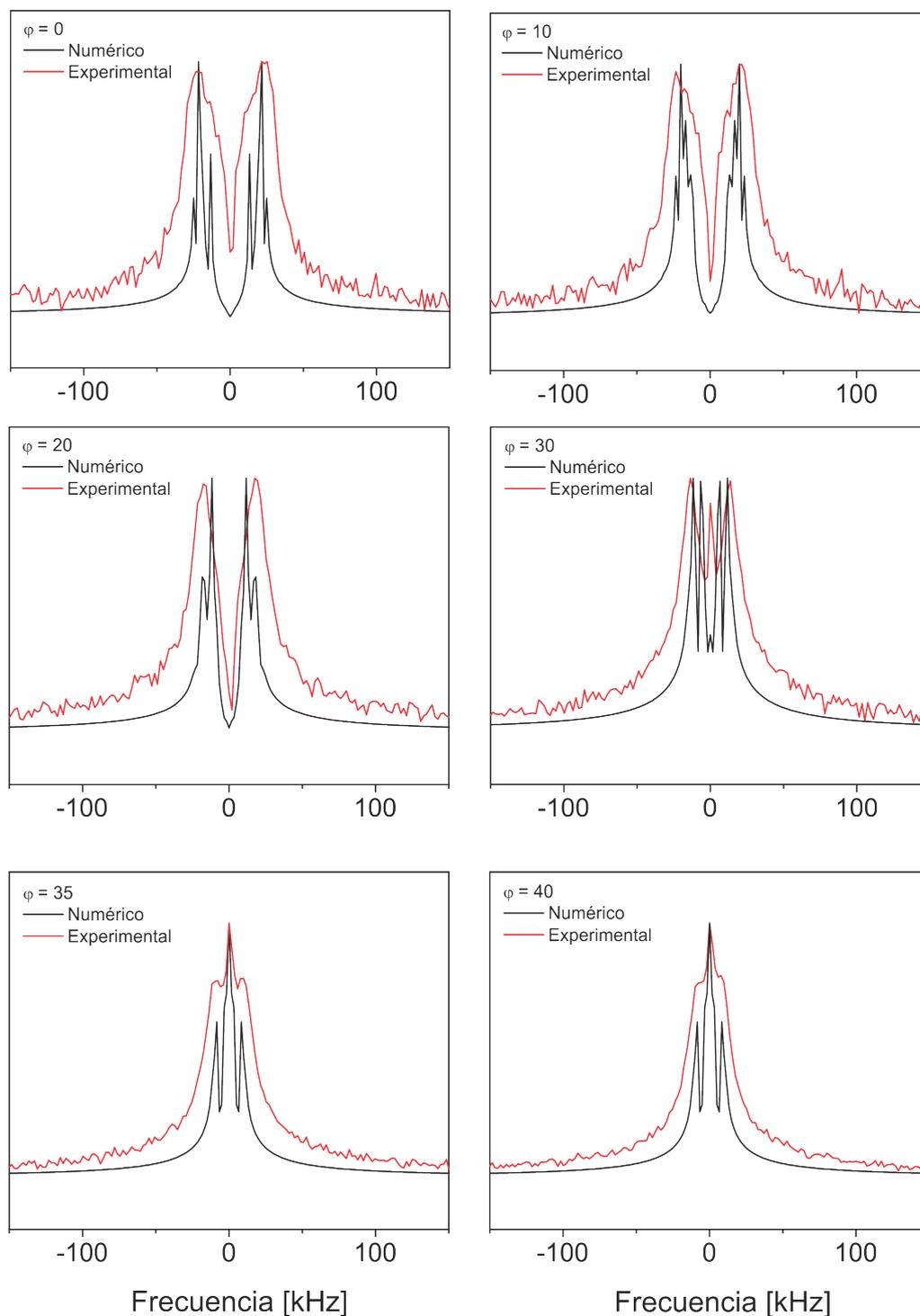


Figura 2.5: Comparación de los espectros normalizados de RMN de la selenita con los espectros calculados, para las seis orientaciones φ del cristal estudiadas. En el cálculo numérico, los sistemas calculados son de 5 pares de espines. Podemos apreciar que se reproducen las líneas principales del espectro, pero no el ancho real de las líneas.

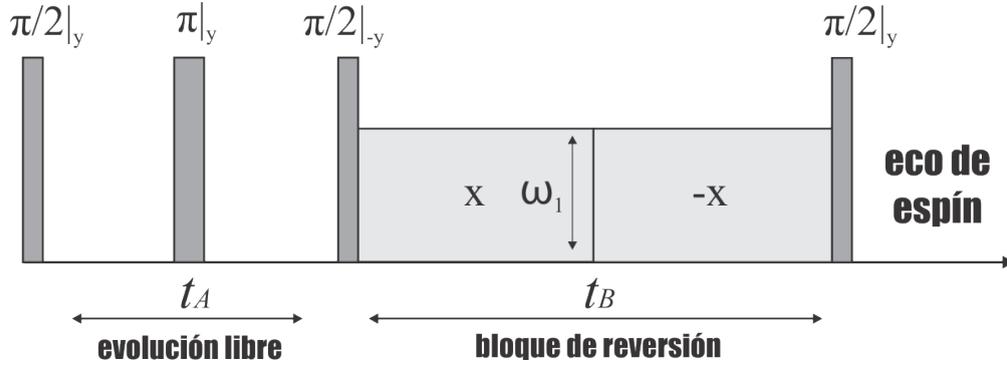


Figura 2.6: Secuencia de pulsos utilizada en el experimento. El bloque de duración t_B revierte la evolución producida por el hamiltoniano dipolar secular, que ocurre durante el tiempo t_A . Al finalizar el bloque de reversión, se observa el eco de la magnetización.

2.1.3. Espectrómetro

Los espectros de las seis orientaciones diferentes, y todos los experimentos que mostramos en este capítulo, fueron medidos en un espectrómetro Bruker minispec mq-20, a 20 MHz. La duración de los pulsos de $\pi/2$ es de 2.6 μs en la potencia usada.

2.2. Medición de los tiempos de decoherencia

2.2.1. La secuencia del sándwich mágico

En nuestros experimentos, utilizamos la secuencia de pulsos de radiofrecuencia conocida como *sándwich mágico* (SM) [44], cuyo efecto es el de revertir la evolución temporal producida por las interacciones dipolares seculares en sistemas de espines. La secuencia se muestra en la Fig. 2.6. Consiste en un periodo de evolución libre seguido de un bloque de reversión. En el periodo de evolución libre, se incluye un pulso de π para revertir los desfases producidos por la inhomogeneidad del campo Zeeman. El bloque de reversión está compuesto de una irradiación atenuada, de amplitud ω_1 (en unidades de frecuencia), duración t_B y fases alternantes x , $-x$, ubicada entre dos pulsos de $\pi/2$ de fases y y $-y$. El pulso inicial de la secuencia tiene por objetivo rotar la magnetización de equilibrio al plano xy , de modo que el estado térmico $\sigma = I_z$ se transforme en $\sigma = I_x$.

Las fases alternantes de la irradiación central de la secuencia tienen el efecto de evitar la acumulación de errores de fase. El propagador correspondiente es [1]

$$U_{SM} = R_y\left(\frac{\pi}{2}\right) \exp\{-i t_B (-\omega_1 I_x + \mathcal{H}_D)\} R_y\left(-\frac{\pi}{2}\right) \times \\ R_y\left(\frac{\pi}{2}\right) \exp\{-i t_B (\omega_1 I_x + \mathcal{H}_D)\} R_y\left(-\frac{\pi}{2}\right), \quad (2.5)$$

donde $R_y(\beta) = e^{-i\beta I_y}$ representa los pulsos duros y $\mathcal{H}_D = \sum_{k,j} \sqrt{1/6} \omega_D^{kj} T_{20}^{kj}$ es el hamiltoniano dipolar secular de todo el sistema de espines. El tensor involucrado es $T_{20}^{kj} = 2/\sqrt{6} (3I_z^{(k)} I_z^{(j)} - \mathbf{I}^{(k)} \cdot \mathbf{I}^{(j)})$.

Usando las relaciones

$$\begin{aligned} Ae^B A^{-1} &= e^{ABA^{-1}}, \\ e^{-i\frac{\pi}{2}I_y} I_x e^{i\frac{\pi}{2}I_y} &= -I_z, \\ e^{-i\frac{\pi}{2}I_y} T_{20}^{kj} e^{i\frac{\pi}{2}I_y} &= -\frac{1}{2}T_{20}^{kj} + \sqrt{\frac{3}{8}} \left(T_{22}^{kj} + T_{2-2}^{kj} \right), \end{aligned} \quad (2.6)$$

donde $T_{2\pm 2}^{kj} = 2I_{\pm}^{(k)} I_{\pm}^{(j)}$, obtenemos

$$U_{SM} = e^{-i\omega_1 t_B} \left\{ -I_z + \sum_{k,j} \sqrt{\frac{1}{6}} \frac{\omega_D^{kj}}{\omega_1} \left[-\frac{1}{2}T_{20}^{kj} + \sqrt{\frac{3}{8}}(T_{22}^{kj} + T_{2-2}^{kj}) \right] \right\} \times \quad (2.7)$$

$$e^{-i\omega_1 t_B} \left\{ I_z + \sum_{k,j} \sqrt{\frac{1}{6}} \frac{\omega_D^{kj}}{\omega_1} \left[-\frac{1}{2}T_{20}^{kj} + \sqrt{\frac{3}{8}}(T_{22}^{kj} + T_{2-2}^{kj}) \right] \right\} \quad (2.8)$$

Si la intensidad de la radiofrecuencia ω_1 es mayor que la interacción dipolar intrapar ω_D (la principal en un sistema de pares de espines),

$$\omega_1 \gg \omega_D \geq \omega_D^{kj}, \quad (2.9)$$

entonces podemos despreciar la evolución causada por los términos no seculares, representados por los tensores $(T_{22} + T_{2-2})$ [1, 44]. Además, como $[T_{20}, I_z] = 0$, las fases alternantes de la irradiación central, x y $-x$, cancelan los términos $+I_z$ y $-I_z$. El operador de la secuencia de pulsos resulta

$$U_{SM} \simeq \exp \left(+i t_B \frac{1}{2} \mathcal{H}_D \right). \quad (2.10)$$

Esta expresión muestra que el efecto de la secuencia es refocalizar la evolución del hamiltoniano \mathcal{H}_D , con una velocidad atenuada por el factor $1/2$. Los experimentos comienzan con el sistema de espines en equilibrio térmico, de modo que $\sigma(0^-) \propto I_z$ ⁴. El primer pulso de radiofrecuencia de $(\frac{\pi}{2})$ en la dirección y rota el estado, quedando $\sigma(0^+) \propto I_x$. El sistema de espines evoluciona libremente durante t_A bajo la acción de \mathcal{H}_D , y se refocaliza durante un tiempo t_B . Si elegimos $t_B = 2t_A$, los espines retoman su estado inicial a $t = 0^+$, y la señal de RMN, $\text{tr}(\sigma I_x)$, debería recobrar su amplitud inicial.

Esta secuencia simple que hemos analizado contiene la esencia del método de reversión. Por supuesto, existen diversos factores experimentales que eclipsan el comportamiento ideal, como así también variaciones en la secuencia que mitigan estos efectos. La condición mostrada en la Ec.(2.9) es un elemento clave en la eficiencia de la reversión. Si la intensidad de los pulsos centrales es baja, la refocalización será deficiente. A continuación, analizaremos en detalle las señales revertidas de la selenita, para poder aislar los diferentes mecanismos involucrados en la degradación del eco.

2.2.2. Resultados experimentales

Tiempos de decaimiento de las señales revertidas La amplitud de la señal revertida al final de la secuencia SM se atenúa al incrementar el tiempo de evolución libre t_A . La forma del decaimiento es compleja, pues presenta oscilaciones propias de la dinámica dipolar. Elegimos

⁴La notación 0^- indica un tiempo justo antes del primer pulso, mientras que 0^+ es el tiempo inmediatamente después.

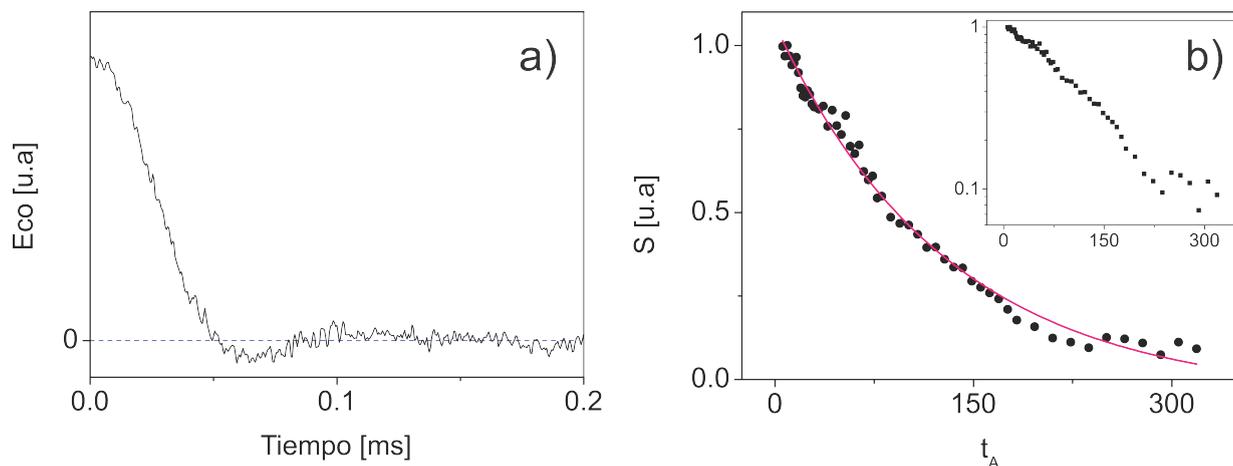


Figura 2.7: (a) Eco obtenido luego de la secuencia SM, para el caso $\varphi = 40^\circ$ y $t_A = 3\mu\text{s}$. (b) Altura S de la señal revertida para diferentes tiempos de preparación t_A . La línea continua es un ajuste $f(t) = y_0 + Ae^{-t/T_M}$, con parámetros $y_0 = (-0,05 \pm 0,03)$, $A = (1,11 \pm 0,02)$ y $T_M = (130 \pm 7)\mu\text{s}$. En el inset de (b), se muestra la misma función $S(t_A)$ en escala logarítmica.

describir este decaimiento con un tiempo característico T_M en el cual la amplitud se reduce a $1/e$ de su valor inicial, aunque no se trate de una función estrictamente exponencial. De acuerdo a la Ec.(2.7), se espera que la eficiencia de la reversión dependa tanto de la intensidad de la irradiación ω_1 como del acople dipolar intrapar ω_D . Realizamos mediciones del tiempo T_M para diferentes intensidades ω_1 , variando además la posición del cristal en el espectrómetro (lo que modifica el valor de ω_D).

En la Fig. 2.7(a) mostramos a modo de ejemplo una señal revertida, para el caso $\varphi = 40^\circ$ y $t_A = 3\mu\text{s}$. Para este tiempo corto, la señal revertida es muy similar a la FID. En la Fig. 2.7(b), se puede apreciar cómo varían los máximos de la señal revertida S en función del tiempo de preparación t_A . En este caso, la orientación corresponde a $\varphi = 30^\circ$. Las amplitudes son normalizadas al máximo valor medido. Se observa que $S(t_A)$ no decae estrictamente a cero, debido al ruido propio de los experimentos de RMN. La dependencia con t_A puede ser descrita por un decaimiento aproximadamente exponencial. En la misma figura, se muestra un ajuste con una función exponencial de la forma $f(t) = y_0 + Ae^{-t/T_M}$, con parámetros $y_0 = (-0,05 \pm 0,03)$, $A = (1,11 \pm 0,02)$ y $T_M = (130 \pm 7)\mu\text{s}$. En vez de forzar al ajuste a pasar por cero o por el valor medio de los valores finales (fijando y_0) preferimos dejar libre este parámetro. Esto implica un ajuste de mala calidad en la cola de la función, pero lo mejora en el resto del dominio temporal. Este criterio se usó de manera consistente en todas las curvas analizadas.

En la Fig. 2.8, mostramos la dependencia de T_M con $\nu_1 = \omega_1/2\pi$. Cada curva corresponde a una orientación φ del cristal, por lo tanto a un dado valor de ω_D . El experimento fue realizado a 311 K (38°C). El hecho de que los tiempos T_M sean cortos cuando ω_1 es bajo (para todas las orientaciones estudiadas) es consistente con la reversión deficiente que se espera en las situaciones $\omega_1/\omega_D \ll 1$. Todas las curvas muestran un crecimiento lineal en la región de ω_1 bajo, con una pendiente que depende de la orientación de la muestra. Por el contrario, al crecer ω_1 ⁵, las curvas alcanzan un valor de saturación. Esta importante característica

⁵Los valores de ω_1 están limitados por la capacidad del espectrómetro

implica que la eficiencia de la reversión no puede mejorarse aumentando la intensidad de los pulsos centrales de la secuencia, en consonancia con los resultados de [14, 15]. Los valores máximos de T_M alcanzados por cada curva dependen marcadamente de ω_D .

Cada curva de la Fig. 2.8 fue ajustada por una función sigmoide con parámetros de ajuste A, B y C

$$T_M = \frac{A}{1 + e^{-C(\omega_1+B)}} = \left(\frac{e^{-CB}}{A} \frac{1}{e^{C\omega_1}} + \frac{1}{A} \right)^{-1}. \quad (2.11)$$

Esto sugiere fuertemente que la pérdida de señal está dominada por dos procesos independientes: uno que depende exponencialmente con ω_1 , y otro que es independiente de este parámetro, pero que es diferente para cada orientación. Asociamos el primero a los efectos de los términos no seculares de la Ec.(2.7), que no son revertidos con la secuencia SM. Llamaremos T_{NS} al tiempo característico de este efecto. El segundo es un proceso diferente, independiente de los ajustes experimentales, con un tiempo de decaimiento que llamaremos τ_D . Nuestra hipótesis es que el tiempo τ_D es un tiempo de decoherencia ambiental. Con estas definiciones, reescribimos la Ec.(2.11)

$$\frac{1}{T_M} = \frac{1}{T_{NS}(\omega_1)} + \frac{1}{\tau_D}. \quad (2.12)$$

Como la influencia de los términos no seculares disminuye al aumentar ω_1 , tenemos que

$$\lim_{\omega_1 \rightarrow \infty} T_M = \tau_D, \quad (2.13)$$

así que podemos asociar los valores de saturación de cada curva con τ_D . En la Fig. 2.9, mostramos cómo varía el valor de τ_D con la frecuencia dipolar intrapar ω_D . En el rango de frecuencias estudiado, la dependencia observada es aproximadamente lineal. Los resultados reportados por [14], medidos en una muestra de ferroceno, indican una dependencia diferente con la frecuencia dipolar, $\tau_D \propto 1/\omega_D$. La dependencia de esta magnitud física con ω_D no se observa en los tiempos de relajación térmica T_1 , lo que indica que se trata de procesos diferentes. En el resto de esta tesis, nos dedicaremos a elaborar un modelo de decoherencia que explique los tiempos de decaimiento medidos.

Influencia de la temperatura La dependencia de los tiempos de reversión con la temperatura, mostrados en el recuadro de la Fig. 2.9, fueron medidos con el máximo valor posible de ω_1 , para $\varphi = 0^\circ$. Son notablemente independientes de la temperatura en un amplio rango. Nuevamente, esta característica de los tiempos τ_D contrasta con los tiempos de relajación T_1 , asociados a las reorientaciones moleculares (más conocidos como *flips*), que varían considerablemente en el rango de temperatura estudiado [45, 46]. El comportamiento diferente frente a los cambios de temperatura de T_1 y τ_D sugiere que la decoherencia y la relajación están controladas por mecanismos ambientales distintos.

2.2.3. Efecto de los términos no seculares

Hemos asumido que el término $1/T_{NS}$ de la Ec.(2.12) está asociado a los términos no seculares del operador de reversión (Ec. (2.7)). En esta parte del trabajo, estimaremos mediante

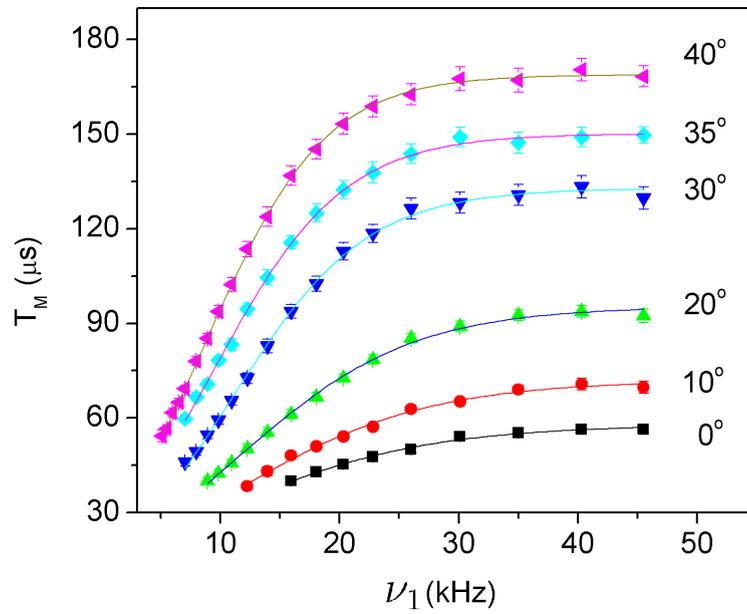


Figura 2.8: Tiempos de atenuación T_M de las señales, en función de la frecuencia de irradiación ν_1 de la secuencia SM. Las diferentes curvas corresponden a cada una de las orientaciones φ del cristal con respecto al campo magnético \vec{B}_0 . Las líneas sólidas son ajustes con funciones sigmoides de la forma $A(1 + e^{-C(\omega_1+B)})^{-1}$.

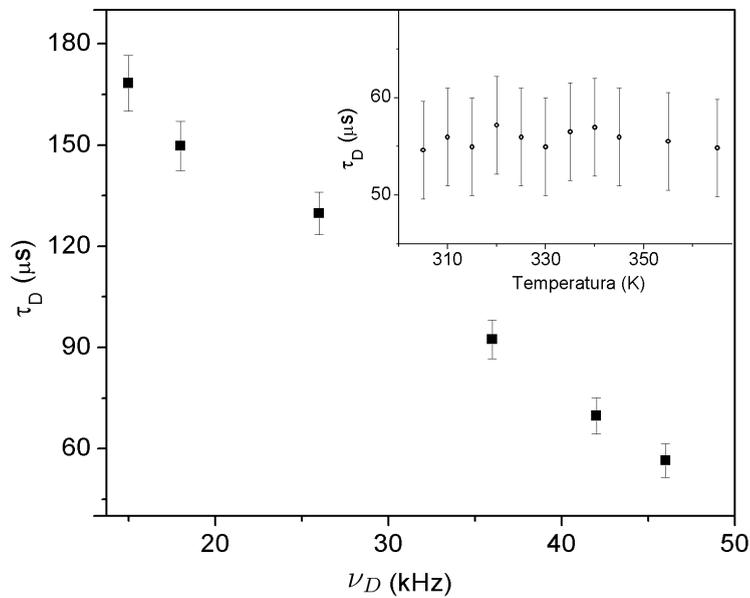


Figura 2.9: Tiempos máximos de reversión (τ_D) como función de la frecuencia dipolar intrapulse ν_D de sus respectivas orientaciones φ . Nuestra hipótesis es que estos tiempos pueden asociarse a procesos de decoherencia ambiental. En el recuadro, vemos los tiempos τ_D en función de la temperatura, para el caso $\varphi = 0^\circ$.

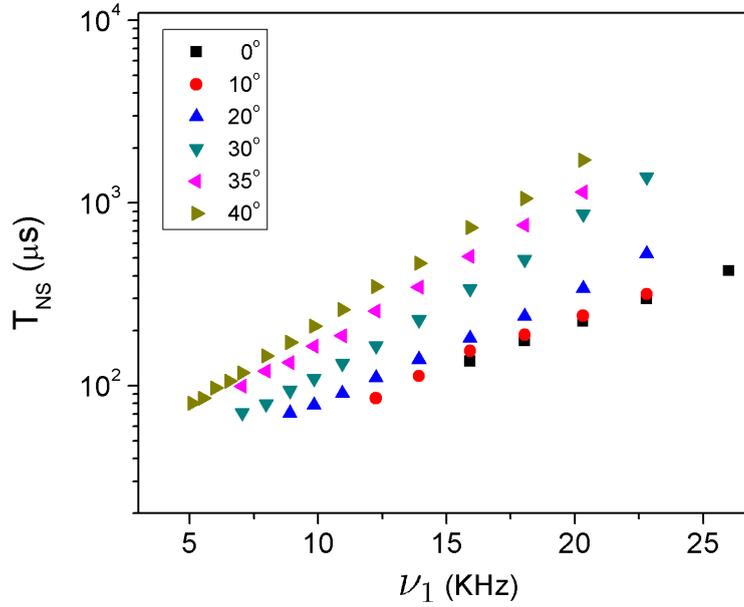


Figura 2.10: Tiempos de decaimiento T_{NS} obtenidos mediante la Ec.(2.12) de los resultados experimentales. Se muestran sólo en la región de ω_1 donde son dominantes frente a τ_D .

cálculos numéricos cómo afectan al eco los términos no seculares, para demostrar su correspondencia con el tiempo experimental $1/T_{NS}$. Existen otras causas de decaimiento, como inhomogeneidad de los pulsos de RF o efectos del ancho finito de los pulsos hard, pero este tipo de no idealidades puede ser optimizado, de modo que la influencia de otras causas de decaimiento se vuelva despreciable. Por ejemplo, los tiempos de reversión no mejoran al incrementar la potencia de los pulsos duros. Además, estas causas de decaimiento son independientes de la frecuencia dipolar de los espines.

Habiendo identificado τ_D con los máximos valores de T_M , podemos despejar de la Ec.(2.12) los valores de T_{NS} para cada orientación, que mostramos en la Fig. 2.10. Hemos considerado sólo la región de ω_1 en donde la dependencia de T_{NS} es dominante, ya que para valores grandes de ω_1 , la forma funcional de la Ec.(2.12) magnifica las incertezas de T_{NS} . Para cada orientación, los resultados son claramente rectas de diferentes pendientes y ordenadas al origen (la escala del eje vertical es logarítmica). Esto coincide con el ajuste con sigmoides mostrado en la Fig. 2.8, de donde dedujimos que $T_{NS} \propto e^{\omega_1}$.

Para cuantificar la influencia de los términos no seculares en la dinámica de los ecos, estudiamos numéricamente sus efectos. Los cálculos numéricos de esta sección fueron hechos con el programa Matlab, utilizando códigos propios (a excepción de que se indique lo contrario). La estrategia seguida fue:

- I) Definimos las coordenadas de los espines nucleares en una muestra de selenita, en las seis orientaciones φ estudiadas. Las coordenadas fueron generadas con el programa Powder Cell [47], para una muestra de diez espines (el número máximo posible con la capacidad de cómputo disponible).
- II) Con estas coordenadas, calculamos los acoples dipolares entre todos los espines de la muestra, siguiendo la Ec.(2.4).

- III) Construimos los hamiltonianos y tensores del sistema. Para este cálculo se utilizó un programa desarrollado por el Dr. H.H. Segnorile en su tesis doctoral [31]. El programa fue adaptado a las necesidades de este trabajo. La efectividad del modelo numérico usado fue corroborada en la Fig. 2.5, donde comparamos los espectros calculados con los experimentales.
- IV) Simulamos el experimento: partimos del estado inicial $\sigma(0) = I_x$, que evoluciona durante un tiempo t_A bajo la acción del hamiltoniano dipolar secular \mathcal{H}_D , y luego con el operador correspondiente a la secuencia de pulsos, que se muestra en la Ec.(2.7), durante un tiempo $t_B = 2t_A$. Como resultado, obtenemos la matriz densidad $\sigma(t_B + t_A)$. Los operadores de evolución temporal se calcularon utilizando la función de Matlab *expm*. Esta función está basada en un algoritmo llamado *scaling and squaring method*, cuya descripción puede hallarse en [48, 49]. Este algoritmo es la forma más popular de computar la función exponencial de una matriz, y se comporta de manera confiable en aritmética de punto flotante, en un amplio rango de matrices [49].
- V) La altura del eco resultante se calcula como $S^c(t_A) = \text{tr}[I_x \sigma(t_B + t_A)]$. El superíndice c es para resaltar que se trata de valores calculados. Para una reversión perfecta, $\sigma(t_B + t_A) = I_x$, de modo que la señal recuperada no depende del tiempo de evolución libre t_A . La presencia de los términos no seculares en el operador de reversión produce que el máximo de la señal revertida tenga una dependencia compleja con t_A , pero con una tendencia decreciente. Podemos ver en la Fig. 2.11 tres curvas $S^c(t_A)$, para el caso $\varphi = 0^\circ$. Cada curva corresponde a una potencia ω_1 diferente. Para caracterizar el decaimiento de las curvas, ajustamos con exponenciales. A pesar de que el gráfico semilogarítmico muestra que no se trata de decaimientos estrictamente exponenciales, el criterio empleado sirve para caracterizar de manera correcta las curvas. Vemos que los tiempos de decaimiento de S^c se incrementan con ω_1 , ya que la evolución que introducen los términos no seculares se hace menos importante para ω_1 creciente. A partir de las curvas S^c , obtenemos el tiempo de decaimiento por términos no seculares para diferentes potencias y orientaciones, que llamaremos $T_{NS}^c(\omega_1, \varphi)$. Nuevamente, c hace referencia a un valor calculado numéricamente.
- VI) Finalmente, obtenemos estimaciones de los tiempos medidos, T_M^c , que pueden ser comparadas con sus análogos experimentales.

A pesar de la pequeñez del sistema simulado, los resultados permiten afirmar que la contribución T_{NS} de los tiempos medidos T_M pueden asociarse a los términos no seculares de la reversión. Para obtener T_M^c , usamos la Ec.(2.12), tomando como T_{NS} a los valores calculados T_{NS}^c . En la Fig. 2.12, se muestran los resultados para $\varphi = 0^\circ$, usando dos valores de τ_D diferentes. Si $\tau_D = 56\mu\text{s}$ (el valor experimental, ver Fig. 2.9), la concordancia entre T_M y T_M^c no es tan buena. Aumentando un poco este valor ($\tau_D = 61\mu\text{s}$), la coincidencia mejora notablemente. Pensamos que esta ligera discrepancia puede deberse a que los valores de τ_D medidos pueden estar subestimados (debido a los límites de potencia disponibles). La incerteza de T_{NS}^c es la del ajuste, y la de T_M^c se obtiene por propagación de errores. La principal contribución al error de T_M^c es el error de τ_D , que se estima del 5 por ciento.

La coincidencia entre T_M^c y T_M no se da con la misma exactitud para todas las orientaciones. A modo de ejemplo, mostramos en la Fig. 2.13 los resultados para $\varphi = 10^\circ$. En este

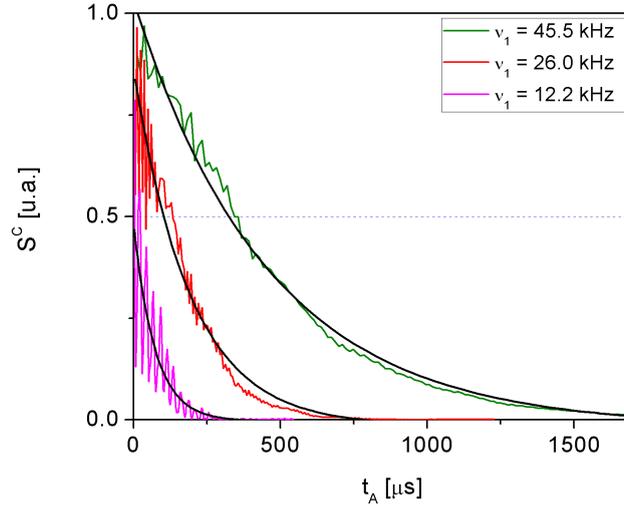


Figura 2.11: Altura del eco en función del tiempo de evolución t_A , para tres potencias diferentes, en la orientación $\varphi = 0^\circ$. Las señales fueron calculadas en un sistema de diez espines, y la causa del decaimiento es la presencia de términos no seculares en el operador de reversión. Ajustando con funciones exponenciales, se puede determinar el tiempo de decaimiento $T_{NS}^c(\omega_1, \varphi)$

caso, al igual que para los ángulos 20° y 40° , los puntos estimados discrepan de los medidos. La curva obtenida para $\tau_D = 107\mu\text{s}$ es la que mejor reproduce los valores experimentales. Curiosamente, para $\varphi = 30^\circ$ (Fig. 2.14), volvemos a tener una excelente coincidencia entre T_M^c y T_M para un valor de τ_D ligeramente mayor al experimental ($136\mu\text{s}$ contra $123\mu\text{s}$). Resulta interesante que la situación varíe tanto entre una orientación y otra, porque indica la fuerte dependencia de los resultados con el conjunto de los acoplos dipolares. A pesar de la discrepancia observada en ciertas orientaciones, rescatamos que en todos los casos analizados, los ordenes de magnitud de T_M^c y T_M , y la tendencia general de las funciones, coinciden.

La semejanza observada entre las estimaciones numéricas y los tiempos experimentales corroboran que el decaimiento de la señal revertida por sándwich mágico está dominado por dos procesos diferentes. Uno de ellos puede ser asociado a la evolución por los términos no seculares de la secuencia de reversión. Este mecanismo depende exponencialmente con la intensidad de la irradiación ω_1 , como se muestra en los datos experimentales de la Fig. 2.10, y como se corrobora con los cálculos numéricos realizados en esta sección. El otro proceso, que hemos caracterizado con el tiempo τ_D de la Ec. (2.12), es independiente de la intensidad ω_1 y de la temperatura T de la muestra, pero presenta una dependencia marcada con la magnitud del acople dipolar del cristal, como se muestra en la Fig. 2.9. La dependencia con ω_D sugiere que el mecanismo subyacente es un proceso de decoherencia adiabática. Como mencionamos en el Capítulo 1 de esta tesis, los procesos de decoherencia adiabática son eigenselectivos, es decir, sus tasas dependen de la magnitud de los autovalores del hamiltoniano de interacción (el que conecta al sistema de espines con su ambiente). Un modelo de este tipo, donde la interacción esté vinculada de algún modo al hamiltoniano dipolar local, incorporaría naturalmente la dependencia observada en ω_D . En los siguientes capítulos desarrollaremos un modelo de este tipo y evaluaremos su eficiencia.

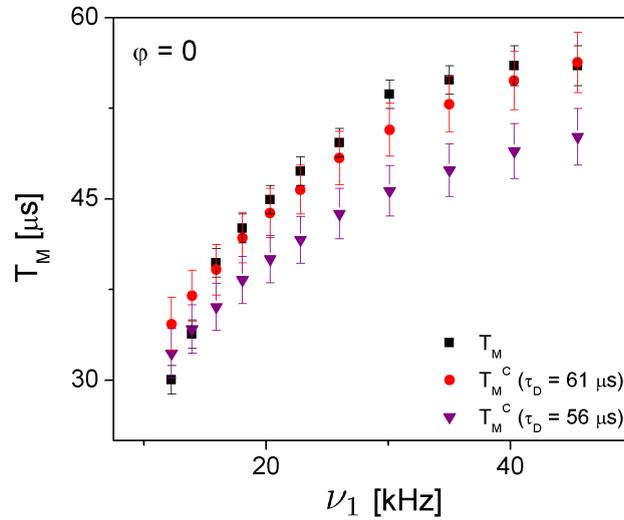


Figura 2.12: Comparación de los tiempos de decaimiento experimentales T_M con los calculados a partir de la expresión $T_M^{-1} = T_{NS}^{-1} + \tau_D^{-1}$, para $\varphi = 0^\circ$, usando como T_{NS} los valores calculados T_{NS}^c . Se usaron dos valores diferentes de τ_D , uno igual al medido y otro ligeramente mayor.

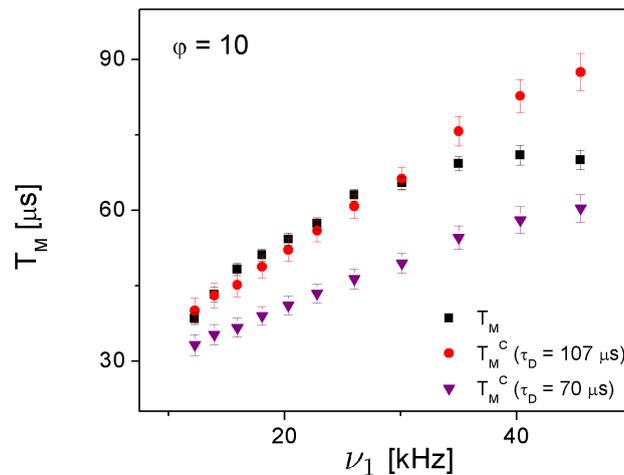


Figura 2.13: Comparación de los tiempos de decaimiento experimentales T_M con los calculados a partir de la expresión $T_M^{-1} = T_{NS}^{-1} + \tau_D^{-1}$, para $\varphi = 10^\circ$, usando como T_{NS} los valores calculados T_{NS}^c . Se usaron dos valores diferentes de τ_D , uno igual al medido y otro ligeramente mayor. En ambos casos las curvas discrepan.

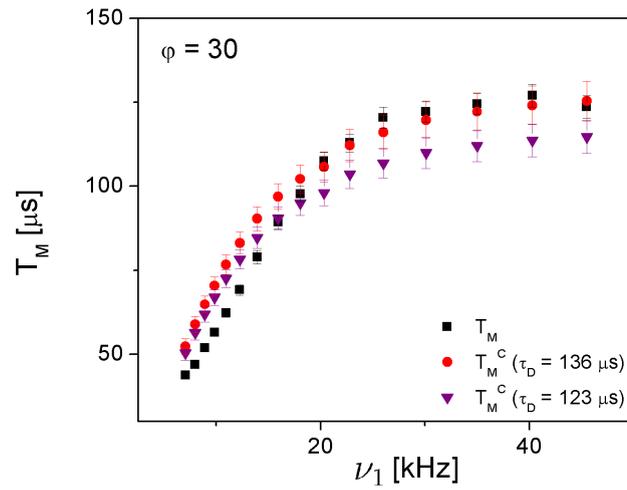


Figura 2.14: Comparación de los tiempos de decaimiento experimentales T_M con los calculados a partir de la expresión $T_M^{-1} = T_{NS}^{-1} + \tau_D^{-1}$, para $\varphi = 30^\circ$, usando como T_{NS} los valores calculados T_{NS}^c . Se usaron dos valores diferentes de τ_D , uno igual al medido y otro ligeramente mayor.

Capítulo 3

Función de decoherencia

En este capítulo, cuantificaremos la influencia de los fonones en la dinámica de los espines nucleares, siguiendo el modelo de decoherencia cuántica adiabática presentado en la Sección 1.2. Incorporamos un aspecto novedoso, que es considerar explícitamente las interacciones dipolares entre los espines. Empezaremos analizando el caso simplificado de un cristal unidimensional, para luego pasar a un cristal tridimensional. El objetivo es obtener expresiones para la decoherencia en sistemas de pares de espines acoplados dipolarmente, que emulan la estructura de los cristales hidratados.

3.1. La función de decoherencia en un modelo 1D

3.1.1. Descripción del sistema físico

La energía de los espines Supongamos que tenemos un sólido unidimensional con parámetro de red a , y dentro de cada celda primitiva ubicamos un par de átomos de espín nuclear $1/2$, de relación giromagnética γ , de masa v y separados por una distancia $d < a/2$. Las constantes elásticas entre núcleos vecinos son K y G , con $K > G$. Esta cadena lineal y monoatómica está inmersa en un campo magnético externo $\vec{B}_0 = B_0 \hat{k}$ (ver Fig. 3.1). La energía de interacción entre los espines y el campo está representada por el hamiltoniano Zeeman:

$$\mathcal{H}_Z = \sum_A \mathcal{H}_Z^A = \sum_{A,j} \omega_Z I_z^{A,j} \quad (3.1)$$

donde $A = 1, 2, \dots, N$ indexa cada par de la cadena, $j = 1, 2$ indica un átomo del par y $\omega_Z = -\gamma B_0$ es la magnitud de la interacción, dada en unidades de frecuencia.

Suponemos además que existe un término de interacción dipolar entre todos los espines de la muestra:

$$\mathcal{H}_D = \sum_{Ai, Bj} \mathcal{H}_D^{Ai, Bj}, \quad (3.2)$$

donde $\mathcal{H}_D^{Ai, Bj}$ es el término correspondiente a la interacción entre el espín i del par A con el espín j del par B . Como es usual en RMN de sólidos [2], supondremos que el campo Zeeman

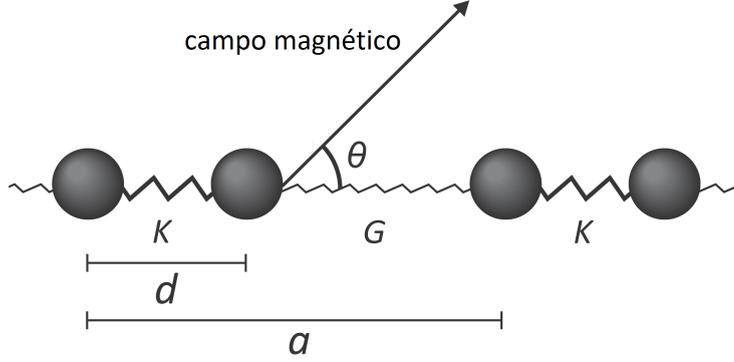


Figura 3.1: Modelo unidimensional usado, con acoples mecánicos de constantes K y G . Asumimos una cadena monoatómica con parámetro de red a , con dos átomos por celda unidad, separados una distancia d . Cada átomo posee un núcleo con espín $1/2$. La cadena forma un ángulo θ con el campo magnético Zeeman. Cada espín interactúa dipolarmente con todos los otros espines de la muestra.

es lo suficientemente grande como para secularizar la interacción dipolar ¹:

$$\mathcal{H}_D^{Ai,Bj} = \frac{\omega_D^{Ai,Bj}}{3} \left(3I_z^{Ai} I_z^{Bj} - \vec{I}^{Ai} \cdot \vec{I}^{Bj} \right) \equiv \frac{\omega_D^{Ai,Bj}}{\sqrt{6}} T_{20}^{Ai,Bj}. \quad (3.3)$$

En esta expresión, $\omega_D^{Ai,Bj}$ es la magnitud de la interacción, que depende la posición de los espines en la red y de la orientación del campo Zeeman:

$$\omega_D^{Ai,Bj} = -\frac{3\mu_0}{8\pi} \frac{\gamma^2 \hbar}{r_{Ai,Bj}^3} (3 \cos^2(\theta_{Ai,Bj}) - 1), \quad (3.4)$$

donde $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ Hm}^{-1}$ es la permeabilidad magnética del vacío, $r_{Ai,Bj}$ es la distancia ente los espines interactuantes y $\theta_{Ai,Bj} = \arccos(\hat{r}_{Ai,Bj} \cdot \hat{B}_0)$ es el ángulo formado por la dirección del campo magnético con el vector internuclear.

La geometría del sistema (una cadena de pares) jerarquiza las interacciones dipolares: como la magnitud de la interacción decae rápidamente con la distancia (Ec.(3.4)) los términos intrapares (entre los espines de un mismo par) de la Ec. (3.2) son mucho más grandes que los términos inter pares (entre espines de diferentes pares). Esto nos lleva naturalmente a redefinir \mathcal{H}_D como la suma de dos contribuciones:

$$\mathcal{H}_D = \mathcal{H}_{\text{intra}} + \mathcal{H}_{\text{inter}}, \quad (3.5)$$

siendo

$$\mathcal{H}_{\text{intra}} = \sum_A \mathcal{H}_D^{A1,A2} \equiv \sum_A \mathcal{H}_D^A \quad (3.6)$$

y

¹La aproximación secular deja de valer para tiempos largos. Dado que el objetivo de este trabajo es describir la dinámica de escala intermedia, no será necesario considerar los términos no seculares descartados

$$\mathcal{H}_{\text{inter}} = \sum_{\substack{Ai, Bj \\ A \neq B}} \mathcal{H}_D^{Ai, Bj}. \quad (3.7)$$

Cuando los espines se distribuyen formando pares fuertemente interactuantes, es posible describir este sistema de espines 1/2 como un conjunto de espines 1, con una interacción intermolecular promediada [42]. Para poder hacer esto, se reemplaza el hamiltoniano interpar por una versión simplificada, que sólo actúa en el espacio del triplete (el estado singlete es propio de un par de espines 1/2, pero no de un espín 1). En este caso simplificado, la energía $\mathcal{H}_{\text{inter}}$ se puede escribir como:

$$\mathcal{H}_{\text{inter}} = \sum_{\substack{Ai, Bj \\ A \neq B}} \mathcal{H}_D^{Ai, Bj} \approx \sum_{A \neq B} \bar{\omega}_D^{A, B} \mathcal{T}^{A, B}. \quad (3.8)$$

En esta expresión, la interacción promedio $\bar{\omega}_D^{A, B}$ es

$$\bar{\omega}_D^{A, B} = \frac{1}{4} (\omega_D^{A1B1} + \omega_D^{A1B2} + \omega_D^{A2B1} + \omega_D^{A2B2}), \quad (3.9)$$

mientras que el operador $\mathcal{T}^{A, B}$ es

$$\mathcal{T}^{A, B} = 2T_{10}^A T_{10}^B + \frac{1}{2} (T_{11}^A T_{1-1}^B + T_{1-1}^A T_{11}^B) + (T_{21}^A T_{2-1}^B + T_{2-1}^A T_{21}^B). \quad (3.10)$$

En esta expresión, un tensor de la forma O^A hace referencia al tensor correspondiente a los espines del par A , es decir, $O^A = O^{A1A2}$. La definición de los tensores puede consultarse en el Apéndice A. Con esta expresión secularizada de $\mathcal{H}_{\text{inter}}$, se satisface la conmutación entre los términos intrapar e interpar:

$$[\mathcal{H}_{\text{intra}}, \mathcal{H}_{\text{inter}}] = \sum_{A, B, C} \omega_D^A \bar{\omega}_D^{B, C} [T_{20}^A, \mathcal{T}^{B, C}] = 0. \quad (3.11)$$

Esto se da como consecuencia de la siguiente relación de conmutación:

$$[T_{20}^B, \mathcal{T}^{B, C}] = -[T_{20}^C, \mathcal{T}^{B, C}]. \quad (3.12)$$

La demostración de este resultado es sencilla, aunque es necesario aclarar algunos puntos de la notación. En primer lugar, cuando escribimos T_{20}^B , estamos pensando en el tensor correspondiente al espacio de Hilbert del espacio producto de los pares B y C , es decir:

$$T_{20}^B \equiv T_{20}^B \otimes \mathbb{1}^C, \quad (3.13)$$

siendo $\mathbb{1}^C$ la identidad del espacio de Hilbert del par C . De manera análoga, los operadores de la forma $\mathcal{O}^A \mathcal{O}^B$ son una forma abreviada de escribir $\mathcal{O}^A \otimes \mathcal{O}^B$. Recordamos además que

$$[A \otimes B, C \otimes D] = [A, C] \otimes BD + CA \otimes [B, D]. \quad (3.14)$$

Con esta información adicional, y usando las relaciones de conmutación de los operadores (ver, por ejemplo, [42]), es fácil demostrar la Ec. 3.12.

El trabajo de Keller [42], del cual tomamos la expresión truncada del hamiltoniano $\mathcal{H}_{\text{inter}}$, no ofrece una explicación constructiva de cómo llegar a la misma. La validez de la aproximación, que se basa en el carácter de pares distantes del sistema, está sustentada por la evidencia experimental presentada en ese mismo trabajo, en donde se muestra que la dinámica temprana (previa a la relajación) de un sistema de estas características puede ser descrita de manera correcta con la expresión de $\mathcal{H}_{\text{inter}}$ truncada.

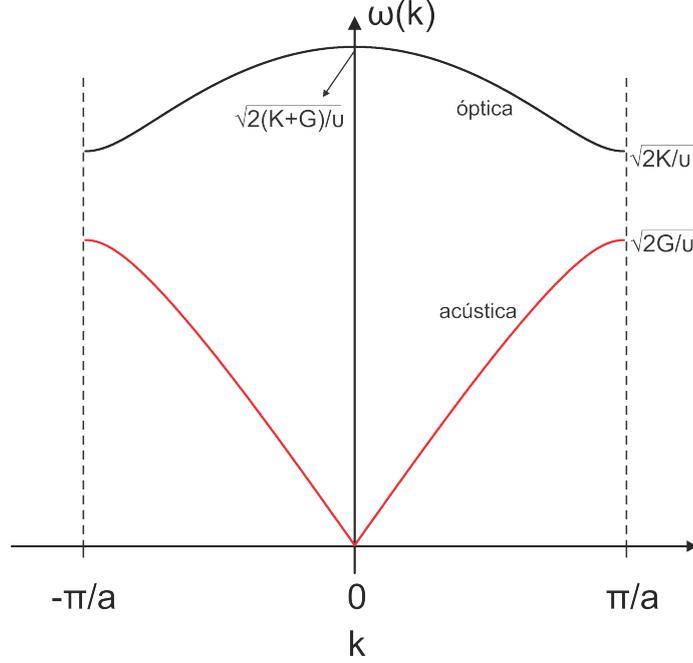


Figura 3.2: Relación de dispersión $\omega(k)$ para una cadena unidimensional de dos átomos por celda unidad. La curva inferior corresponde a la rama acústica, mientras que la curva superior es la rama óptica.

La energía del ambiente Por otro lado, representaremos a las vibraciones del sólido mediante un baño de fonones armónicos, despreciado la energía de punto cero:

$$\mathcal{H}_B = \sum_k \omega_k b_k b_k^\dagger \quad (3.15)$$

donde k es el número de onda² y recorre la primera zona de Brillouin. Los operadores b_k y b_k^\dagger son los operadores de aniquilación y creación respectivamente, que satisfacen la relación de conmutación $[b_k, b_k^\dagger] = 1$. La relación de dispersión de la cadena es [50]:

$$\omega_k^2 = \frac{K + G}{v} \pm \frac{1}{v} \sqrt{K^2 + G^2 + 2KG \cos ka} \quad (3.16)$$

que admite una rama acústica y otra óptica, como se muestra en la Fig. 3.2.

La energía de interacción Resta definir un término de interacción, que vincule la energía magnética de los espines con su entorno de fonones. En primer lugar, notamos que la energía Zeeman no se ve afectada por las oscilaciones de los espines, debido a que el campo externo se supone homogéneo. En cambio, como la interacción dipolar sí depende de la distancia entre los espines, es de esperar que este término se vea afectado por las oscilaciones fonónicas de los núcleos, de modo que los hamiltonianos dipolares son reescritos de la siguiente forma

$$\mathcal{H}_{\text{intra}} \rightarrow \mathcal{H}_{\text{intra}} + \Delta \mathcal{H}_{\text{intra}} \quad (3.17)$$

²Como la cadena es unidimensional, el vector de onda \vec{k} siempre coincide con la dirección de la cadena, y puede ser representado por el escalar k .

y

$$\mathcal{H}_{\text{inter}} \rightarrow \mathcal{H}_{\text{inter}} + \Delta\mathcal{H}_{\text{inter}}, \quad (3.18)$$

entendiéndose que las expresiones $\mathcal{H}_{\text{intra}}$ e $\mathcal{H}_{\text{inter}}$ hacen referencia a los hamiltonianos evaluados en sus posiciones de equilibrio, mientras que los términos $\Delta\mathcal{H}_{\text{intra}}$ y $\Delta\mathcal{H}_{\text{inter}}$ representan las fluctuaciones de la energía dipolar. Estamos en condiciones de enunciar el primer supuesto fuerte del trabajo.

Supuesto 1 *Las fluctuaciones de los términos inter pares son despreciables frente a las fluctuaciones de los términos intrapares. Es decir,*

$$\Delta\mathcal{H}_{\text{inter}} = 0 \quad (3.19)$$

dado que

$$\Delta\mathcal{H}_{\text{inter}} \ll \Delta\mathcal{H}_{\text{intra}}.$$

Este supuesto simplifica el problema, permitiendo abordarlo de manera cerrada. Dado que nuestro objetivo es estimar la eficiencia de los fonones en los procesos de decoherencia, el Supuesto 1 facilita los cálculos al considerar solamente las contribuciones más relevantes. Los resultados experimentales del Capítulo 2 sugieren además que esta aproximación es sensata: en la Fig. 2.9 mostramos cómo cambia el tiempo de decaimiento τ_D con la orientación del cristal, lo que indica que el proceso subyacente depende de la magnitud de las interacciones locales. Un esbozo de cómo incluir $\Delta\mathcal{H}_{\text{inter}}$ en la estimación se da en el Apéndice B.

La expresión de $\Delta\mathcal{H}_{\text{intra}}$ está dada por el primer término del desarrollo de Taylor de \mathcal{H}_D^A en la distancia intrapar r_A , alrededor de la posición de equilibrio d .

$$\Delta\mathcal{H}_{\text{intra}} = \sum_A \left. \frac{d}{dr_A} \mathcal{H}_D^A \right|_{r_A=d} (r_A - d) \quad (3.20)$$

con

$$\left. \frac{d}{dr_A} \mathcal{H}_D^A \right|_{r_A=d} = -\sqrt{\frac{3}{2}} \frac{\omega_D}{d} T_{20}^A \equiv \Lambda_A \quad (3.21)$$

donde hemos hecho uso de que $\omega_D^A \equiv \omega_D$ es independiente de A (la frecuencia dipolar intrapar es la misma para todos los pares).

El desplazamiento u del núcleo A_j con respecto a su posición de equilibrio puede ser expresado en términos de los operadores b y b^\dagger de la red [50]

$$u_{Aj} = \sum_k \sqrt{\frac{\hbar}{2vN\omega_k}} (b_k + b_{-k}^\dagger) e^{-ik(Aa + d\delta_{2j})}. \quad (3.22)$$

La expresión $Aa + d\delta_{2j}$ es simplemente la posición del núcleo considerado, tomando como posición 0 la del primer núcleo. La delta de kronecker δ_{2j} cumple la función de añadir sólo a la posición del espín 2 la separación intrapar d . Podemos ahora reescribir el factor $(r_A - d)$ de la Ec.(3.20)

$$(r_A - d) = [(Aa + d + u_{A2}) - (Aa + u_{A1})] - d = u_{A2} - u_{A1}. \quad (3.23)$$

Introduciendo la información de la Ec.(3.22)

$$u_{A2} - u_{A1} = \sum_k \left(g_{k,A}^* b_k + g_{k,A} b_k^\dagger \right), \quad (3.24)$$

donde hemos usado que $\omega_k = \omega_{-k}$ y hemos definido la constante de acople

$$g_{k,A} = g_k e^{-ikAa}, \quad (3.25)$$

con

$$g_k = \sqrt{\frac{\hbar}{2\nu N \omega_k}} (e^{-ikd} - 1). \quad (3.26)$$

De este modo, hemos encontrado un término de la energía del sistema que vincula al ambiente con los espines (Ec.(3.20)). Llamaremos a esta contribución el hamiltoniano de interacción \mathcal{H}_I

$$\mathcal{H}_I = \sum_A \Lambda_A \otimes \sum_k \left(g_{k,A}^* b_k + g_{k,A} b_k^\dagger \right). \quad (3.27)$$

Notemos que esta expresión es diferente a la empleada en el modelo de Mozyrsky-Privman, en la Ec.(1.12). La diferencia se origina en el carácter multiespín de nuestro sistema, que introduce una suma sobre cada par de espines (suma sobre el índice A).

A continuación, resumimos los hamiltonianos que describen el sistema y que serán empleados para deducir la función de decoherencia correspondiente.

Hamiltonianos del sistema unidimensional

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_S &= \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{\text{intra}} + \mathcal{H}_{\text{inter}} = \sum_{A,j} \omega_Z I_z^{A,j} + \sum_A \mathcal{H}_D^A + \sum_{\substack{Ai, Bj \\ A \neq B}} \mathcal{H}_D^{Ai, Bj} \\ \mathcal{H}_B &= \sum_k \omega_k b_k b_k^\dagger \\ \mathcal{H}_I &= \sum_A \Lambda_A \otimes \sum_k \left(g_{k,A}^* b_k + g_{k,A} b_k^\dagger \right) \end{aligned} \quad (3.28)$$

siendo

$$\begin{aligned} g_{k,A} &= g_k e^{-ikAa} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\nu N \omega_k}} (e^{-ikd} - 1) e^{-ikAa} \\ \Lambda_A &= -\sqrt{\frac{3\omega_D}{2}} \frac{1}{d} T_{20}^A \end{aligned}$$

3.1.2. La hipótesis adiabática

En la Sección 1.2 de la Introducción, mostramos que el modelo de decoherencia presentado requiere que se satisfaga la *condición adiabática*:

$$[\mathcal{H}_S, \mathcal{H}] = [\mathcal{H}_S, \mathcal{H}_I] = 0. \quad (3.29)$$

Estrictamente hablando, los hamiltonianos que encontramos en la sección anterior no satisfacen esta condición. En esta parte del trabajo, estudiaremos la forma del conmutador $[\mathcal{H}_S, \mathcal{H}_I]$ y bajo que condiciones puede ser considerado nulo.

La idea básica que orienta este desarrollo es que los fonones son ineficientes como mecanismo de relajación [16]. Por lo tanto, la variación de la energía de los espines que evolucionan bajo los hamiltonianos presentados es prácticamente cero en la escala temporal intermedia:

$$\frac{d}{dt} \langle \mathcal{H}_S \rangle = \frac{d}{dt} \text{tr} [U(t)\rho(0)U^\dagger(t)\mathcal{H}_S] \approx 0, \quad (3.30)$$

lo que nos induce a pensar que $[\mathcal{H}_S, \mathcal{H}_I] = 0$ en la escala intermedia en la que estamos interesados (porque de esta forma se satisface $\text{tr} [U(t)\rho(0)U^\dagger(t)\mathcal{H}_S] = \text{cte}$). Llamamos *hipótesis adiabática* a esta condición.

Supuesto 2 *El operador de evolución temporal $U(t)$ puede ser aproximado por su forma factorizada*

$$U(t) = e^{-i\mathcal{H}t} \approx V_S(t)V_I(t) \quad (3.31)$$

siendo

$$V_S = e^{-i\mathcal{H}_S t} \quad (3.32)$$

$$V_I = e^{-i(\mathcal{H}_I + \mathcal{H}_B)t} \quad (3.33)$$

La idea física intuitiva que sustenta al Supuesto 2 es la ineficiencia de los fonones como mecanismo de relajación. A continuación, calculamos el conmutador $[\mathcal{H}_S, \mathcal{H}_I]$ para estudiar cuán diferente de cero es:

$$[\mathcal{H}_S, \mathcal{H}_I] = [\mathcal{H}_{\text{inter}}, \mathcal{H}_I] = \sum_{\substack{A,B,C \\ A \neq B}} \bar{\omega}_D^{A,B} \varphi_C [\mathcal{T}^{AB}, \Lambda_C], \quad (3.34)$$

donde hemos definido φ_C para sintetizar el desplazamiento de un par C , presentado en la Ec.(3.24)

$$\varphi_C = u_{C2} - u_{C1} = \sum_k \left(g_{k,C}^* b_k + g_{k,C} b_k^\dagger \right). \quad (3.35)$$

Esta magnitud, φ_C , indica el apartamiento de la separación de equilibrio del par C . Como $\Lambda_C \propto T_{20}^C$, la relación de conmutación de la Ec.(3.12) sigue valiendo, por lo tanto

$$[\mathcal{H}_S, \mathcal{H}_I] = \sum_{\substack{A,B \\ A \neq B}} \bar{\omega}_D^{A,B} [\mathcal{T}^{AB}, \Lambda_A] (\varphi_A - \varphi_B). \quad (3.36)$$

Como se ve, la conmutación de los hamiltonianos queda frustrada por la diferencia

$$\begin{aligned} \varphi_A - \varphi_B &= \sum_k \left(g_{k,A}^* b_k + g_{k,A} b_k^\dagger \right) - \sum_k \left(g_{k,B}^* b_k + g_{k,B} b_k^\dagger \right) \\ &= \sum_k \left[g_{k,A}^* b_k e^{ikAa} (1 - e^{ik(B-A)a}) + g_{k,B} b_k^\dagger e^{-ikAa} (1 - e^{-ik(B-A)a}) \right], \end{aligned} \quad (3.37)$$

Este factor $\varphi_A - \varphi_B$ indica cuán diferentes son los desplazamiento de los pares A y B . Notemos que los términos de Ec.(3.36) que involucran pares distantes se corresponden con valores pequeños de ω_D^{AB} , de manera que contribuyen poco al conmutador $[\mathcal{H}_S, \mathcal{H}_I]$, independientemente del valor que tome k . En contraste, la contribución de los términos que involucran pares cercanos podrá ser despreciada si k es pequeño, porque en ese caso (3.37) tiende a cero (pares cercanos son afectados de igual manera por el baño de fonones, si la longitud de onda es pequeña). Entonces, el comportamiento analizado nos lleva a decir que la hipótesis adiabática no es otra cosa que secularizar \mathcal{H}_I con respecto a \mathcal{H}_S , despreciando las contribuciones de k grande.

3.1.3. Dinámica de la cadena

En esta sección, calcularemos la función de decoherencia del sistema definido por los hamiltonianos de las Ecs. (3.28), y el operador evolución temporal factorizado de la Ec.(3.31). Asumimos que el estado inicial es separable, y que el ambiente se encuentra en un estado térmico

$$\rho(0) = \sigma(0) \otimes \prod_k \Theta_k \quad (3.38)$$

con

$$\begin{aligned} \Theta_k &= Z_k^{-1} e^{-\hbar\omega_k \beta b_k b_k^\dagger} \\ Z_k &= (1 - e^{-\hbar\beta\omega_k})^{-1} \\ \beta &= \frac{1}{k_B T}. \end{aligned} \quad (3.39)$$

Sea $\{|m\rangle\}$ una base desacoplada de pares

$$|m\rangle = |m\rangle_1 \otimes |m\rangle_2 \otimes \dots \otimes |m\rangle_N \equiv |m_1, m_2, \dots, m_N\rangle, \quad (3.40)$$

donde cada $|m_A\rangle$ es cualquiera de los cuatro estados del par A , es decir, autoestados de \mathcal{H}_D^A y \mathcal{H}_Z^A ,

$$|m_A\rangle \in \{|1, 1\rangle, |1, 0\rangle, |1, -1\rangle, |0\rangle\}. \quad (3.41)$$

Los autovalores de Λ^A son

$$\Lambda^A |m_A\rangle = \lambda_{m_A} |m_A\rangle \quad (3.42)$$

$$\lambda_{m_A} = -\frac{1}{2} \frac{\omega_D}{d} \epsilon, \quad \epsilon \in \{1, -2, 1, 0\}$$

para $|m_A\rangle \in \{|1, 1\rangle, |1, 0\rangle, |1, -1\rangle, |0\rangle\}$ respectivamente. La acción de \mathcal{H}_I sobre el estado $|m\rangle$ es

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_I |m\rangle &= \sum_A \Lambda^A \otimes \sum_k \left(g_k^{A*} b_k + g_k^A b_k^\dagger \right) |m_1, \dots, m_N\rangle \\ &= \sum_A \lambda_{m_A} \sum_k \left(e^{ikAa} g_k^* b_k + e^{-ikAa} g_k b_k^\dagger \right) |m\rangle \\ &= \sum_k \left(\lambda_{m,k}^* g_k^* b_k + \lambda_{m,k} g_k b_k^\dagger \right) |m\rangle,\end{aligned}\tag{3.43}$$

donde hemos definido

$$\lambda_{m,k} = \sum_A e^{-ikAa} \lambda_{m_A}.\tag{3.44}$$

para enfatizar que la suma sobre A en la Ec.(3.43) vincula los autovalores de cada par con su posición en la cadena.

Ahora introducimos la notación

$$\mathcal{H}_I(m) = \sum_k \left(\lambda_{m,k}^* g_k^* b_k + \lambda_{m,k} g_k b_k^\dagger \right),\tag{3.45}$$

que nos permite escribir

$$e^{-it(\mathcal{H}_B + \mathcal{H}_I)} |m\rangle = e^{-it[\mathcal{H}_B + \mathcal{H}_I(m)]} |m\rangle,\tag{3.46}$$

donde hemos usado que el hamiltoniano \mathcal{H}_B del baño no actúa sobre autoestados de espín $|m\rangle$.

Usando las Ecs. (3.15) y (3.45), el exponente de la Ec.(3.46) puede ser escrito como una suma sobre el espacio k

$$\mathcal{H}_B + \mathcal{H}_I(m) = \sum_k \gamma_{k,m},\tag{3.47}$$

donde

$$\gamma_{k,m} \equiv \omega_k b_k^\dagger b_k + \lambda_{m,k}^* g_k^* b_k + \lambda_{m,k} g_k b_k^\dagger.\tag{3.48}$$

Dado que los términos correspondientes a distintos valores de k conmutan, la dependencia temporal del operador densidad reducido de la Ec.(1.20) se escribe como

$$\begin{aligned}\sigma_{mn}(t) &= \langle m | V_S(t) \sigma(0) V_S^\dagger(t) | n \rangle \\ &\times \prod_k \left\{ \text{tr}_k \left[e^{-i\gamma_{k,m} t} \Theta_k e^{i\gamma_{k,n} t} \right] \right\},\end{aligned}\tag{3.49}$$

donde la traza sobre cada modo de oscilación k proviene de la traza sobre los estados del baño. El problema ahora es cómo calcular esa traza. La estrategia de algunos autores es encontrar una expresión explícita para el operador evolución temporal [33, 51]. Otra alternativa es calcular la traza utilizando la base de los estados coherentes del oscilador armónico [26, 52]. Seguiremos este último camino, emulando las operaciones de [26], salvo por la demostración

de la identidad (3.53) que es propia. Resaltamos que, si bien los pasos seguidos en esta parte de la tesis son análogos al trabajo de Mozyrsky y Privman, los resultados obtenidos no son idénticos, debido a diferencias en los hamiltonianos usados.

Los estados coherentes $|z\rangle$ son autoestados del operador aniquilación b_k : $b_k|z\rangle = z|z\rangle$. La traza de un operador en la base $\{|z\rangle\}$ puede ser calculada mediante la siguiente integral [53],

$$\text{tr}(O) = \int d^2z \langle z|O|z\rangle, \quad (3.50)$$

con

$$d^2z = \frac{1}{\pi} d(\text{Re } z) d(\text{Im } z). \quad (3.51)$$

Usando que

$$1 = \int d^2z |z\rangle \langle z|,$$

obtenemos que para cualquier valor de k

$$\begin{aligned} \text{tr}_k [e^{-i\gamma_{k,m}t} \Theta_k e^{i\gamma_{k,n}t}] &= \\ &= \frac{1}{Z_k} \int d^2z_1 d^2z_2 d^2z_3 \langle z_1| e^{-i\gamma_{k,m}t} |z_2\rangle \\ &\quad \times \langle z_2| e^{-\beta\hbar\omega_k b_k^\dagger b_k} |z_3\rangle \langle z_3| e^{i\gamma_{k,n}t} |z_1\rangle. \end{aligned} \quad (3.52)$$

Haremos uso de la siguiente identidad

$$\langle z_1| e^{\Omega b^\dagger b} |z_2\rangle = e^{z_1^*(e^\Omega - 1)z_2} \langle z_1|z_2\rangle, \quad (3.53)$$

lo cual puede demostrarse de la siguiente forma. Partimos del desarrollo de Taylor del operador exponencial

$$e^{\Omega b^\dagger b} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Omega^n}{n!} (b^\dagger b)^n.$$

Ordenando de modo que todos los factores b^\dagger queden a la izquierda,

$$(b^\dagger b)^n = \sum_{j=1}^n C_j^{(n)} b^{\dagger j} b^j,$$

con coeficientes $C_j^{(n)}$ a determinar. Luego

$$\begin{aligned} (b^\dagger b)^n &= (b^\dagger b)^{n-1} b^\dagger b \\ &= \left(\sum_{j=1}^{n-1} C_j^{(n-1)} b^{\dagger j} b^j \right) b^\dagger b. \end{aligned}$$

Pero

$$\begin{aligned}
[b^j, b^\dagger] &= b^{j-1}[b, b^\dagger] + [b^{j-1}, b^\dagger]b \\
&= b^{j-1} + (b^{j-2}[b, b^\dagger] + [b^{j-2}, b^\dagger]b)b \\
&= \dots \\
&= jb^{j-1} \quad \forall j \in \mathbb{N},
\end{aligned}$$

de modo que

$$\begin{aligned}
(b^\dagger b)^n &= \sum_{j=1}^{n-1} C_j^{(n-1)} b^{\dagger j} (jb^{j-1} + b^\dagger b^j)b \\
&= \sum_{j=1}^{n-1} C_j^{(n-1)} (jb^{\dagger j} b^j + b^{\dagger(j+1)} b^{j+1}).
\end{aligned}$$

Igualando los coeficientes de igual exponente, obtenemos que

$$\begin{aligned}
C_j^{(n)} &= jC_j^{(n-1)} + C_{j-1}^{(n-1)}, \\
C_1^{(1)} &= 1.
\end{aligned}$$

Esta fórmula recursiva corresponde a los *números de Stirling*, que satisfacen la curiosa relación ³

$$1 + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{j=1}^n \frac{C_j^{(n)}}{n!} \Omega^n z^j = e^{z(e^\Omega - 1)}.$$

Con este resultado, es fácil concluir que

$$\begin{aligned}
\langle z_1 | e^{\Omega b^\dagger b} | z_2 \rangle &= \langle z_1 | z_2 \rangle \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{j=1}^n \frac{C_j^{(n)}}{n!} \Omega^n z_1^{*j} z_2^j \right) \\
&= \langle z_1 | z_2 \rangle e^{z_1^* z_2 (e^\Omega - 1)}.
\end{aligned}$$

■

Este resultado nos permite escribir el factor central de la Ec.(3.52) como

$$\langle z_2 | e^{-\beta \hbar \omega_k b_k^\dagger b_k} | z_3 \rangle = e^{z_2^* (e^{-\beta \hbar \omega_k} - 1) z_3} \langle z_2 | z_3 \rangle. \quad (3.54)$$

Para poder calcular los elementos de matriz de los otros dos operadores exponenciales de la Ec.(3.52), introducimos los operadores de Bogoliubov

$$\eta_k = b_k + \frac{\lambda_{m,k} g_k}{\omega_k} \quad (3.55)$$

que nos permiten escribir

$$\gamma_{m,k} = \omega_k \eta_k^\dagger \eta_k - \frac{|\lambda_{m,k}|^2 |g_k|^2}{\omega_k}. \quad (3.56)$$

³Esto puede ser encontrado en la *Enciclopedia On-Line de las secuencias de Número Enteros*, junto con numerosa bibliografía (<https://oeis.org/>).

Como $[\eta_k, \eta_k^\dagger] = [b_k, b_k^\dagger]$ y $\eta_k |z\rangle = (z + \lambda_{m,k} g_k / \omega_k) |z\rangle$, podemos adaptar fácilmente la Ec.(3.53) para obtener

$$\begin{aligned} \langle z_1 | e^{-i\gamma_{m,k} t} |z_2\rangle &= e^{it \frac{|\lambda_{m,k}|^2 |g_k|^2}{\omega_k}} \langle z_1 | z_2 \rangle \\ &\times e^{(e^{-i\omega_k t} - 1) (z_1^* + \frac{\lambda_{m,k}^* g_k^*}{\omega_k}) (z_2 + \frac{\lambda_{m,k} g_k}{\omega_k})}. \end{aligned} \quad (3.57)$$

Usando además que $\langle z_1 | z_2 \rangle = e^{z_1^* z_2 - \frac{1}{2}|z_1|^2 - \frac{1}{2}|z_2|^2}$, transformamos la traza de la Ec.(3.52) en

$$\begin{aligned} \frac{1}{Z_k} \int d^2 z_1 d^2 z_2 d^2 z_3 e^{z_1^* z_3 + z_2^* z_3 + z_3^* - |z_1|^2 - |z_2|^2 - |z_3|^2} \\ \times e^{(-\beta \hbar \omega_k - 1) z_2^* z_3} \\ \times e^{it \frac{|g_k|^2}{\omega_k} (|\lambda_{m,k}|^2 - |\lambda_{n,k}|^2)} \\ \times e^{(e^{-i\omega_k t} - 1) (z_1^* + \frac{\lambda_{m,k}^* g_k^*}{\omega_k}) (z_2 + \frac{\lambda_{m,k} g_k}{\omega_k})} \\ \times e^{(e^{i\omega_k t} - 1) (z_3^* + \frac{\lambda_{n,k}^* g_k^*}{\omega_k}) (z_1 + \frac{\lambda_{n,k} g_k}{\omega_k})} \end{aligned} \quad (3.58)$$

El cálculo es engorroso pero directo. Lo resolvimos con la ayuda de un software de cálculo simbólico. El resultado que obtuvimos es análogo al reportado en [26]:

$$\sigma_{mn}(t) = \langle m | V_S(t) \sigma(0) V_S^\dagger(t) |n\rangle e^{-[\Gamma_{mn}(t) + i\Upsilon_{mn}(t)]} \quad (3.59)$$

donde $\Gamma_{mn}(t)$ y $\Upsilon_{mn}(t)$ son funciones reales. A la primera la llamaremos *función de decoherencia*

$$\Gamma_{mn}(t) = \sum_k |\lambda_{m,k} - \lambda_{n,k}|^2 \frac{|g_k|^2}{\omega_k^2} (1 - \cos \omega_k t) \coth \frac{\beta \hbar \omega_k}{2}. \quad (3.60)$$

Por su parte, $\Upsilon_{mn}(t)$ es la *función de desfase*

$$\begin{aligned} \Upsilon_{mn}(t) &= \sum_k \frac{|g_k|^2}{\omega_k^2} (|\lambda_{m,k}|^2 - |\lambda_{n,k}|^2) (\sin \omega_k t - \omega_k t) + \\ &+ \sum_k \frac{2|g_k|^2}{\omega_k^2} (\cos \omega t - 1) \sum_{A,B} \sin[ka(A-B)] \lambda_{m_A} \lambda_{n_B}. \end{aligned} \quad (3.61)$$

Las expresiones obtenidas para las funciones Γ y Υ son análogas a las que pueden encontrarse en otros modelos espín-bosón [26, 33, 51]. Sin embargo, el carácter complejo del factor $\lambda_{m,k}$ de la Ec.(3.44) (que en otros trabajos es un número real, pero en nuestro caso es complejo debido a la presencia de la fase e^{-ikAa}) genera diferencias en las funciones obtenidas. La más esperable es la aparición del módulo cuadrado $|\lambda_{m,k} - \lambda_{n,k}|^2$, que en los otros trabajos es simplemente el cuadrado de la diferencia de autovalores. Más interesante es la aparición de un término extra en la función de desfase Υ :

$$\sum_k \frac{2}{\omega_k^2} |g_k|^2 (\cos \omega t - 1) \sum_{A,B} \sin[ka(A-B)] \lambda_{m_A} \lambda_{m_B}$$

que no fue reportado antes y que aparece debido a que el producto $\lambda_{m,k}^* \lambda_{n,k}$ es un número complejo:

$$\text{Im} \{ \lambda_{m,k}^* \lambda_{n,k} \} = \sum_{A,B} \sin[ka(A-B)] \lambda_{m_A} \lambda_{n_B} \quad (3.62)$$

Destacamos también que el factor

$$|\lambda_{m,k} - \lambda_{n,k}| = \left| \sum_A e^{-ikAa} (\lambda_{m_A} - \lambda_{n_A}) \right| \quad (3.63)$$

refleja el carácter multiespín de nuestros hamiltonianos, una característica novedosa en la literatura actual y que le otorga una riqueza adicional al problema. Este factor será estudiado en detalle en las siguientes secciones.

Resumen Supongamos que tenemos un estado inicial $\rho(0)$ separable, y que el ambiente se encuentra en un estado térmico:

$$\rho(0) = \sigma(0) \otimes \prod_k \Theta_k$$

con

$$\begin{aligned} \Theta_k &= Z_k^{-1} e^{-\hbar\omega_k \beta b_k b_k^\dagger} \\ Z_k &= (1 - e^{-\hbar\beta\omega_k})^{-1} \\ \beta &= \frac{1}{k_B T}. \end{aligned}$$

Sea $\{|m\rangle\}$ una base desacoplada de pares

$$|m\rangle = |m\rangle_1 \otimes |m\rangle_2 \otimes \dots \otimes |m\rangle_N \equiv |m_1, m_2, \dots, m_N\rangle,$$

donde cada $|m_A\rangle$ es cualquiera de los cuatro estados del par A , es decir, autoestados de \mathcal{H}_D^A y \mathcal{H}_Z^A ,

$$|m_A\rangle \in \{|1, 1\rangle, |1, 0\rangle, |1, -1\rangle, |0\rangle\}.$$

Llamemos λ_{m_A} a los autovalores de Λ^A

$$\Lambda^A |m_A\rangle = \lambda_{m_A} |m_A\rangle.$$

Sea $U(t)$ el operador de evolución temporal factorizado dado por la Ec.(3.31). Entonces

$$\sigma_{mn}(t) = \langle m | V_S(t) \sigma(0) V_S^\dagger(t) | n \rangle e^{-[\Gamma_{mn}(t) + i\Upsilon_{mn}(t)]},$$

con

$$\Gamma_{mn}(t) = 2 \sum_k |\lambda_{m,k} - \lambda_{n,k}|^2 \frac{|g_k|^2}{\omega_k^2} (1 - \cos \omega_k t) \coth \frac{\beta \hbar \omega_k}{2}$$

y

$$\begin{aligned} \Upsilon_{mn}(t) &= \sum_k \frac{|g_k|^2}{\omega_k^2} (|\lambda_{m,k}|^2 - |\lambda_{n,k}|^2) (\sin \omega_k t - \omega_k t) + \\ &+ \sum_k \frac{2|g_k|^2}{\omega_k^2} (\cos \omega_k t - 1) \sum_{A,B} \sin[ka(A-B)] \lambda_{m_A} \lambda_{m_B}, \end{aligned}$$

siendo

$$\begin{aligned} \lambda_{m,k} &= \sum_A e^{-ikAa} \lambda_{m_A}, \\ g_k &= \sqrt{\frac{\hbar}{2vN\omega_k}} (e^{-ikd} - 1). \end{aligned}$$

3.2. La función de decoherencia en un modelo 3D

En esta sección, extendemos los resultados previos a un modelo tridimensional más realista. Consideremos ahora que los pares de espines se encuentran en los sitios de una red cúbica con motivo. Al igual que antes, los pares están separados en una distancia d , y el parámetro de red es a . Indexamos cada sitio de red (equivalentemente, cada par) con un vector $\vec{A} = (A_x, A_y, A_z)$. La escritura de los hamiltonianos Zeeman y dipolar es directa a partir de los resultados de la Sección 3.1

$$\mathcal{H}_Z = \sum_{\vec{A}} \mathcal{H}_Z^{\vec{A}} = \sum_{\vec{A}, j} \omega_Z I_z^{\vec{A}, j} \quad (3.64)$$

$$\mathcal{H}_D = \sum_{\vec{A}, \vec{B}, j} \mathcal{H}_D^{\vec{A}, \vec{B}, j}, \quad (3.65)$$

con la misma clasificación de las interacciones dipolares:

$$\mathcal{H}_{\text{intra}} = \sum_{\vec{A}} \mathcal{H}_D^{\vec{A}, \vec{A}} \equiv \sum_{\vec{A}} \mathcal{H}_D^{\vec{A}} = \sum_{\vec{A}} \frac{\omega_D}{\sqrt{(6)}} T_{20}^{\vec{A}} \quad (3.66)$$

y

$$\mathcal{H}_{\text{inter}} = \sum_{\substack{\vec{A}, \vec{B}, j \\ \vec{A} \neq \vec{B}}} \mathcal{H}_D^{\vec{A}, \vec{B}, j} \approx \sum_{\vec{A} \neq \vec{B}} \bar{\omega}_D^{\vec{A}, \vec{B}} \mathcal{T}^{\vec{A}, \vec{B}}. \quad (3.67)$$

La posición de cada núcleo del par \vec{A} está dada por los vectores $\vec{r}_{\vec{A}_1}$ y $\vec{r}_{\vec{A}_2}$, que determinan el vector intrapar $\vec{r}_{\vec{A}} = \vec{r}_{\vec{A}_1} - \vec{r}_{\vec{A}_2}$. Al ángulo que forman $\vec{r}_{\vec{A}}$ y el campo Zeeman (que es paralelo al eje \hat{z}) lo llamaremos $\theta_{\vec{A}}$. Dado que suponemos que los pares son equivalentes magnéticamente, el vector intrapar en la posición de equilibrio, \vec{r}_0 , es común a todos, al igual que el ángulo θ_D que forma \vec{r}_0 con el campo Zeeman. Al igual que en el caso unidimensional, la distancia entre núcleos de un mismo par es $|\vec{r}_0| = d$.

A fin de simplificar el abordaje del problema, haremos una serie de aproximaciones. En primer lugar, sólo consideraremos fonones longitudinales, que son más eficientes en cambiar la separación de los núcleos de un par [54]. Además, como el sistema es tridimensional, las fluctuaciones de la energía dipolar pueden deberse tanto a cambios en la distancia intrapar como a variaciones del ángulo $\theta_{\vec{A}}$. En este trabajo nos concentraremos sólo en los cambios de la distancia intrapar, aunque aclaramos que la contribución de las fluctuaciones del ángulo pueden ser considerables en ciertas orientaciones [54].

Expandimos la energía dipolar alrededor de la distancia de equilibrio

$$\frac{1 - 3 \cos^2(\theta_{\vec{A}})}{r_{\vec{A}}^3} \approx \frac{1 - 3 \cos^2(\theta_D)}{d^3} \left(1 - \frac{3(\vec{u}_{\vec{A}_2} - \vec{u}_{\vec{A}_1}) \cdot \vec{r}_0}{d^2} \right) \quad (3.68)$$

donde $\vec{u}_{\vec{A}_2} - \vec{u}_{\vec{A}_1} =: \vec{u}_{\vec{A}}$ es la diferencia de los desplazamientos de cada núcleo del par \vec{A} . El desplazamiento $\vec{u}_{\vec{A}}$ puede escribirse en término de los operadores b y b^\dagger de la red:

$$\vec{u}_{\vec{A}} = \sum_{\vec{k}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\nu N \omega_{\vec{k}}}} (b_{\vec{k}} + b_{\vec{k}}^\dagger) \left(e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_{\vec{A}1} + \vec{r}_0)} - e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{\vec{A}1}} \right) \hat{k}. \quad (3.69)$$

Definiendo

$$\hat{k} \cdot \hat{r}_0 := \cos(\theta_{\vec{k}}), \quad (3.70)$$

$$g_{\vec{k}}^{\vec{A}} := e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{\vec{A}1}} g_{\vec{k}} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{\vec{A}1}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\nu N \omega_{\vec{k}}}} \left(1 - e^{ikd \cos(\theta_{\vec{k}})} \right) \cos(\theta_{\vec{k}}), \quad (3.71)$$

podemos escribir

$$\vec{u}_{\vec{A}} \cdot \vec{r}_0 = \sum_{\vec{k}} \left(g_{\vec{k}}^{\vec{A}*} b_{\vec{k}} + g_{\vec{k}}^{\vec{A}} b_{\vec{k}}^\dagger \right). \quad (3.72)$$

Las fluctuaciones de la energía intrapar $\Delta \mathcal{H}_{\text{intra}}$ resultan

$$\Delta \mathcal{H}_{\text{intra}} = - \sum_{\vec{A}} \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{\omega}{d} T_{20}^{\vec{A}} (\vec{u}_{\vec{A}} \cdot \vec{r}_0) \equiv \sum_{\vec{A}} \Lambda_{\vec{A}} (\vec{u}_{\vec{A}} \cdot \vec{r}_0), \quad (3.73)$$

que se transforma en en el hamiltoniano de interacción cuando reemplazamos $(\vec{u}_{\vec{A}} \cdot \vec{r}_0)$ por su expansión en \vec{k} :

$$\mathcal{H}_I = \sum_{\vec{A}} \Lambda^{\vec{A}} \otimes \sum_{\vec{k}} \left(g_{\vec{k}}^{\vec{A}*} b_{\vec{k}} + g_{\vec{k}}^{\vec{A}} b_{\vec{k}}^\dagger \right). \quad (3.74)$$

El hamiltoniano obtenido es análogo al caso unidimensional, lo que permite deducir las siguientes expresiones para la función de decoherencia tridimensional

$$\Gamma_{mn}(t) = \sum_{\vec{k}} \left| \lambda_{m,\vec{k}} - \lambda_{n,\vec{k}} \right|^2 \frac{|g_{\vec{k}}|^2}{\omega_{\vec{k}}^2} (1 - \cos \omega_{\vec{k}} t) \coth \frac{\beta \hbar \omega_{\vec{k}}}{2} \quad (3.75)$$

y para la función de desfase

$$\begin{aligned} \Upsilon_{mn}(t) = & \sum_{\vec{k}} \frac{|g_{\vec{k}}|^2}{\omega_{\vec{k}}^2} \left(|\lambda_{m,\vec{k}}|^2 - |\lambda_{n,\vec{k}}|^2 \right) (\sin \omega_{\vec{k}} t - \omega_{\vec{k}} t) + \\ & + \sum_{\vec{k}} 2 \frac{|g_{\vec{k}}|^2}{\omega_{\vec{k}}^2} (\cos \omega_{\vec{k}} t - 1) \sum_{\vec{A}, \vec{B}} \sin[a\vec{k} \cdot (\vec{A} - \vec{B})] \lambda_{m_{\vec{A}}} \lambda_{n_{\vec{B}}}. \end{aligned} \quad (3.76)$$

Capítulo 4

Análisis de la función de decoherencia

En el Capítulo 3 de esta tesis, hemos desarrollado un modelo de decoherencia cuántica adiabática, en el cual un conjunto de espines que interactúan dipolarmente entre sí son afectados por un baño armónico de fonones. Como resultado de este modelo, obtuvimos una expresión para la dinámica de cada elemento de la matriz densidad del sistema de espines:

$$\sigma_{mn}(t) = \langle m | V_S(t) \sigma(0) V_S^\dagger(t) | n \rangle e^{-[\Gamma_{mn}(t) + i\Upsilon_{mn}(t)]}.$$

El primer factor, $\langle m | V_S(t) \sigma(0) V_S^\dagger(t) | n \rangle$ representa la evolución del sistema cerrado, es decir, sin influencia ambiental. El operador de evolución correspondiente, $V_S = e^{-it\mathcal{H}_S}$, contiene todas las interacciones entre los espines. El segundo factor, $e^{-[\Gamma_{mn}(t) + i\Upsilon_{mn}(t)]}$, condensa la influencia del baño de fonones en la dinámica de espín.

Dado que la función de decoherencia depende del elemento de matriz correspondiente (es decir, $\Gamma = \Gamma_{mn}$), a fin de dar una estimación del efecto de la decoherencia asistida por fonones es necesario conocer en primer lugar cuáles son las coherencias σ_{mn} relevantes en la dinámica. Notemos que en un sistema de N espines $1/2$, existen del orden de $2^N \times 2^N$ coherencias. Muchas permanecen nulas durante toda la dinámica, porque las reglas de selección del hamiltoniano \mathcal{H}_S impiden su existencia. De las coherencias permitidas, debemos averiguar cuáles son representativas del sistema de espines (es decir, cuáles presentan un mayor valor absoluto $|\sigma_{mn}|$). Este problema será abordado en la primera sección de este capítulo. Conociendo las coherencias del sistema de espines, obtendremos una expresión cerrada para la función de decoherencia, en la segunda sección de este capítulo. Esto nos permitirá estimar la eficiencia de los fonones como mecanismo de decoherencia, lo cual será abordado en el siguiente capítulo. Una representación pictórica de esta idea se muestra en la Fig.4.1.

4.1. El factor de complejidad L_{mn}

La función de decoherencia que hemos calculado presenta una dependencia intrincada con la coherencia σ_{mn} involucrada, a través del factor

$$\left| \lambda_{m,\vec{k}} - \lambda_{n,\vec{k}} \right| = \left| \sum_{\vec{A}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{A}a} (\lambda_{m_{\vec{A}}} - \lambda_{n_{\vec{A}}}) \right|, \quad (4.1)$$

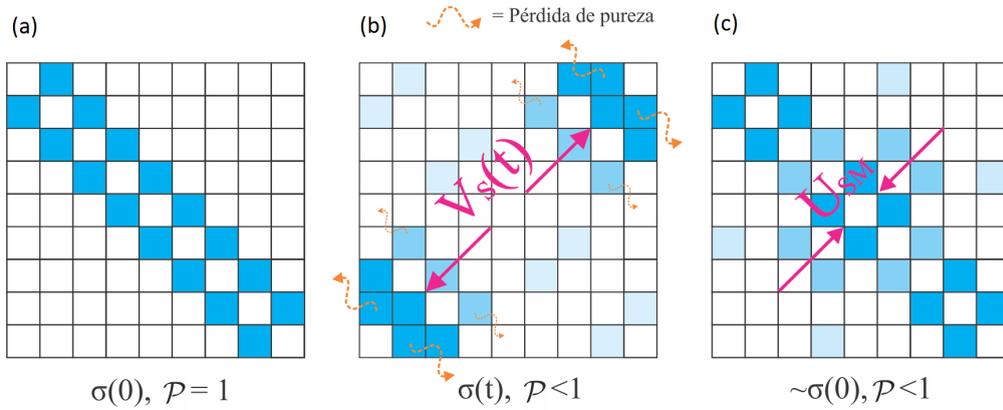


Figura 4.1: Representación pictórica del problema de esta tesis. Cada inciso es una simplificación de la matriz densidad de un sistema de espines interactuantes, siendo los cuadrados pequeños los elementos de matriz. El color del elemento de matriz indica la intensidad $|\sigma_{mn}|$ del mismo, siendo el blanco usado para elementos de intensidad nula. En (a), mostramos el estado inicial $\sigma(0) \propto I_x$. En este instante, la pureza del sistema \mathcal{P} es máxima. En (b), mostramos la matriz en un tiempo t posterior. La evolución unitaria V_S envía la intensidad de las coherencias inicialmente activas a otras coherencias más complejas. Las coherencias cambian su intensidad por la evolución con V_S , pero también pierden intensidad por su acople con los fonones de la red. Esta pérdida de intensidad, que se traduce en una pérdida de pureza \mathcal{P} del sistema, es el efecto de decoherencia cuántica adiabática, que representamos mediante las flechas de color naranja. La tasa de decoherencia depende del elemento de matriz estudiado, por eso la pérdida de pureza presenta diferentes intensidades de acuerdo al elemento en cuestión. En (c), mostramos el efecto de aplicar una secuencia de reversión al sistema de espines. La intensidad de las coherencias se refocaliza en el estado inicial, lo que permite recuperar la señal de RMN. Esta señal es menor que la señal original, por dos motivos. En primer lugar, porque la refocalización no es perfecta, y parte de la pureza del estado queda en coherencias que no proyectan sobre el observable. En segundo lugar, porque los efectos de decoherencia han disminuido la pureza global del estado. El objetivo de esta tesis es cuantificar el último efecto. En el Capítulo 4, nos dedicaremos a estudiar cuáles son las coherencias que se activan durante la dinámica con V_S , qué tasa de decoherencia presentan y cuál es la expresión aproximada de la función de decoherencia Γ_{mn} correspondiente.

siendo $\lambda_{m_{\vec{A}}}$ el autovalor del operador

$$\Lambda^{\vec{A}} = -\sqrt{\frac{3}{2}} \frac{\omega_D}{d} T_{20}^{\vec{A}} \quad (4.2)$$

asociado al ket $|m_{\vec{A}}\rangle$. Es conveniente recordar algunos detalles de la notación usada: estamos trabajando en una base ordenada y desacoplada de pares, presentada en la Ec.(3.40), es decir, autoestados de la forma

$$|m\rangle = |l_1, m_1\rangle \otimes |l_2, m_2\rangle \otimes \dots \otimes |l_N, m_N\rangle,$$

donde cada $|l_i, m_i\rangle$ es uno de los cuatro posibles autoestados del hamiltoniano dipolar de un par: $|l_i, m_i\rangle \in \{|1, 1\rangle, |1, 0\rangle, |1, -1\rangle, |0, 0\rangle\}$. Por simplicidad, en ocasiones simplemente escribimos $|m_{\vec{A}}\rangle$ en lugar de $|l_{\vec{A}}, m_{\vec{A}}\rangle$. Como $\Lambda^{\vec{A}} \propto T_{20}^{\vec{A}}$, ambos operadores comparten autoestados. Los autovalores de $\Lambda^{\vec{A}}$ fueron presentados en la Ec.(3.42). Los recordamos:

$$\Lambda^{\vec{A}} |m_{\vec{A}}\rangle = \lambda_{m_{\vec{A}}} |m_{\vec{A}}\rangle \quad (4.3)$$

$$\lambda_{m_{\vec{A}}} = -\frac{1}{2} \frac{\omega_D}{d} \epsilon, \quad \epsilon \in \{1, -2, 1, 0\}$$

para $|m_{\vec{A}}\rangle \in \{|1, 1\rangle, |1, 0\rangle, |1, -1\rangle, |0\rangle\}$ respectivamente.

Por conveniencia, reescribimos el factor $|\lambda_{m, \vec{k}} - \lambda_{n, \vec{k}}|$ en términos de los autovalores adimensionales ϵ .

$$\begin{aligned} |\lambda_{m, \vec{k}} - \lambda_{n, \vec{k}}| &= \left| \sum_A e^{-i\vec{k} \cdot \vec{A}a} (\lambda_{m_{\vec{A}}} - \lambda_{n_{\vec{A}}}) \right| \\ &= \frac{1}{2} \frac{\omega_D}{d} \left| \sum_{\vec{A}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{A}a} (\epsilon_{m_{\vec{A}}} - \epsilon_{n_{\vec{A}}}) \right| \\ &:= \frac{1}{2} \frac{\omega_D}{d} L_{mn}. \end{aligned} \quad (4.4)$$

A esta función adimensional L_{mn} la llamaremos *factor de complejidad*. El nombre se debe a que, salvo casos patológicos, la función aumenta de valor para coherencias que involucren una mayor cantidad de espines. En esta sección analizaremos en detalle esta afirmación.

La dependencia de L_{mn} con los índices (m, n) de la coherencia σ_{mn} nos obliga a estudiar la dinámica cerrada de los espines, condensada en el factor $\langle m | V_S^\dagger(t) \sigma(0) V_S(t) | n \rangle$ de la Ec.(3.59). Sabiendo cuáles son las coherencias relevantes en un sistema de espines interactuantes, podremos calcular el factor L_{mn} correspondiente, lo que nos permitirá conocer la magnitud de la función de decoherencia.

Estado inicial El problema analizado en esta tesis comienza con un estado inicial de la forma

$$\sigma_0 \propto I_x = \sum_{\vec{A}} I_x^{\vec{A}}, \quad (4.5)$$

que resulta de aplicar un pulso de $\pi/2$ a un estado de equilibrio con su magnetización alineada con el eje z . Cada término $I_x^{\vec{A}}$ de este estado inicial es simplemente un producto de Kronecker de identidades $\mathbb{1}$ con el operador I_x en la posición correspondiente al par \vec{A} . Si tenemos N pares, y al par del sitio \vec{A} es el Q -ésimo, entonces:

$$I_x^{\vec{A}} = \overbrace{\mathbb{1} \otimes \mathbb{1} \otimes \dots \otimes I_x}^{Q-1 \text{ veces}} \otimes \overbrace{\mathbb{1} \otimes \dots \otimes \mathbb{1}}^{N-Q \text{ veces}}. \quad (4.6)$$

De esta expresión, resulta claro que los únicos elementos de matriz no nulos del operador $I_x^{\vec{A}}$ son entre estados $\langle m |$ y $|\tilde{m}\rangle$ que cumplan con la condición $(l_i, m_i) = (\tilde{l}_i, \tilde{m}_i) \forall i \neq \vec{A}$ (debido a las identidades en los sitios de los pares distintos de \vec{A}), y con $(l_{\vec{A}}, m_{\vec{A}})$ y $(\tilde{l}_{\vec{A}}, \tilde{m}_{\vec{A}})$ correspondientes a un cambio de número magnético $\Delta m_{\vec{A}} = m_{\vec{A}} - \tilde{m}_{\vec{A}} = \pm 1$, con $\Delta l_{\vec{A}} = l_{\vec{A}} - \tilde{l}_{\vec{A}} = 0$ (por ejemplo, $\langle 1, 1 |$ y $|1, 0\rangle$). Podemos reescribirlo de la siguiente manera

$$I_x^{\vec{A}} = \sum_{\substack{(l_i, m_i) = (\tilde{l}_i, \tilde{m}_i) \forall i \neq \vec{A} \\ \Delta m_{\vec{A}} = \pm 1 \\ \Delta l_{\vec{A}} = 0}} |(l_1, m_1), \dots, (l_N, m_N)\rangle \langle (\tilde{l}_1, \tilde{m}_1), \dots, (\tilde{l}_N, \tilde{m}_N)|. \quad (4.7)$$

En otras palabras, $I_x^{\vec{A}}$ es la suma de todos los operadores $|m\rangle \langle \tilde{m}|$, en que los estados de los pares distintos de \vec{A} son iguales, y los del par \vec{A} cumplen las reglas de selección dadas.

Para el estado inicial σ_0 , el valor de L_{mn} es fácil de calcular. Todos los elementos de matriz σ_{mn} diferentes de cero tienen el mismo factor de complejidad

$$L_{mn} = \left| \sum_{\vec{A}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{A}a} (\epsilon_{m_{\vec{A}}} - \epsilon_{n_{\vec{A}}}) \right| = 3, \quad (4.8)$$

debido a que, cualquiera sea la coherencia σ_{mn} en cuestión, sólo habrá un par \vec{A} para el cual la diferencia de autovalores $\epsilon_{m_{\vec{A}}} - \epsilon_{n_{\vec{A}}}$ sea no nula, y esta diferencia se corresponde a la transición $\Delta m = \pm 1$.

Un concepto útil para estudiar la dinámica de espines es el de *pares activos*. Para explicar mejor este concepto, introducimos la *notación de cajas* [2]. Supongamos, a modo de ejemplo, que tenemos un sistema de dos espines $1/2$, y que trabajamos en una base desacoplada de autoestados del hamiltoniano Zeeman, es decir, la base $\{|\alpha\alpha\rangle, |\alpha\beta\rangle, |\beta\alpha\rangle, |\beta\beta\rangle\}$, de modo tal que:

$$\begin{aligned} I_z |\alpha\alpha\rangle &= |\alpha\alpha\rangle, \\ I_z |\alpha\beta\rangle &= 0, \\ I_z |\beta\alpha\rangle &= 0, \\ I_z |\beta\beta\rangle &= -|\beta\beta\rangle. \end{aligned} \quad (4.9)$$

En esta base, la matriz densidad σ toma la forma

$$\sigma = \begin{pmatrix} \langle \alpha\alpha | \sigma | \alpha\alpha \rangle & \langle \alpha\alpha | \sigma | \alpha\beta \rangle & \langle \alpha\alpha | \sigma | \beta\alpha \rangle & \langle \alpha\alpha | \sigma | \beta\beta \rangle \\ \langle \alpha\beta | \sigma | \alpha\alpha \rangle & \langle \alpha\beta | \sigma | \alpha\beta \rangle & \langle \alpha\beta | \sigma | \beta\alpha \rangle & \langle \alpha\beta | \sigma | \beta\beta \rangle \\ \langle \beta\alpha | \sigma | \alpha\alpha \rangle & \langle \beta\alpha | \sigma | \alpha\beta \rangle & \langle \beta\alpha | \sigma | \beta\alpha \rangle & \langle \beta\alpha | \sigma | \beta\beta \rangle \\ \langle \beta\beta | \sigma | \alpha\alpha \rangle & \langle \beta\beta | \sigma | \alpha\beta \rangle & \langle \beta\beta | \sigma | \beta\alpha \rangle & \langle \beta\beta | \sigma | \beta\beta \rangle \end{pmatrix}. \quad (4.10)$$

Introduciendo la notación de cajas, esta matriz se escribe como

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{\boxed{\alpha\alpha}} & \sigma_{\boxed{\alpha+}} & \sigma_{\boxed{+\alpha}} & \sigma_{\boxed{++}} \\ \sigma_{\boxed{\alpha-}} & \sigma_{\boxed{\alpha\beta}} & \sigma_{\boxed{+-}} & \sigma_{\boxed{+\beta}} \\ \sigma_{\boxed{-\alpha}} & \sigma_{\boxed{-+}} & \sigma_{\boxed{\beta\alpha}} & \sigma_{\boxed{\beta+}} \\ \sigma_{\boxed{--}} & \sigma_{\boxed{-\beta}} & \sigma_{\boxed{\beta-}} & \sigma_{\boxed{\beta\beta}} \end{pmatrix}. \quad (4.11)$$

Los elementos de matriz de la diagonal son las poblaciones del estado asociado, y sólo tienen como subíndices en las cajas los símbolos α o β . Por normalización, suman 1

$$\sigma_{\boxed{\alpha\alpha}} + \sigma_{\boxed{\alpha\beta}} + \sigma_{\boxed{\beta\alpha}} + \sigma_{\boxed{\beta\beta}} = 1. \quad (4.12)$$

La notación de cajas es especialmente útil para analizar coherencias. Consideremos la coherencia $\sigma_{\boxed{+\alpha}}$, asociada al elemento de matriz $\langle \alpha\alpha | \sigma | \beta\alpha \rangle$. El primer subíndice de la caja, +, indica que el espín 1 se transforma del estado $|\beta\rangle$ al estado $|\alpha\rangle$ en la transición $|\beta\alpha\rangle \rightarrow |\alpha\alpha\rangle$. En esta misma transición, el espín 2 se mantiene en el estado $|\alpha\rangle$, lo que se indica con el subíndice α de la caja. En una coherencia arbitraria, los espines asociados a subíndices + o - se denominan *espines activos*, mientras que los otros son *espines pasivos*. El orden de una coherencia se obtiene sumando los índices + y -. Cada + dentro de la caja contribuye con +1, mientras que cada - contribuye con -1. Así, una coherencia $\sigma_{\boxed{++\alpha--+\beta}}$ es una coherencia con 6 espines activos, de orden 2.

Con la definición de par activo, resulta más sencillo explicar la pequeñez de L_{mn} para las coherencias del estado inicial: en todas ellas el número de pares activos es apenas 1. Al haber sólo un par activo, entonces todos los términos de la suma de la Ec.(4.8) se anulan, excepto para el par activo de la coherencia. La idea general es que L_{mn} presenta una tendencia creciente con el incremento del número de pares activos, pues aparece un mayor cantidad de términos que no se anulan en L_{mn} .

V_S aumenta el número de pares activos Ahora analicemos el factor de complejidad en un estado que resulte de la evolución libre del estado inicial. Esto es, un estado de la forma $V_S(t)I_x^{\vec{A}}V_S^\dagger(t)$, con V_S de la Ec.(3.32):

$$V_S = e^{-it\mathcal{H}_S} = e^{-it(\mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{\text{intra}} + \mathcal{H}_{\text{inter}})} \quad (4.13)$$

El efecto de $V_S(t)$ sobre el operador de un par genérico $I_x^{\vec{A}}$ es transformarlo en un estado con un mayor número de espines activos. Estrictamente, esto significa que el estado $V_S I_x^{\vec{A}} V_S^\dagger$ tendrá elementos de matriz diferentes de cero que se corresponden con coherencias con un número de espines activos cada vez mayor. Para demostrar esto, notemos que las interacciones relevantes presentes en V_S son $\mathcal{H}_{\text{intra}}$ y $\mathcal{H}_{\text{inter}}$, ya que el término Zeeman \mathcal{H}_Z puede

obviarse describiendo el problema desde un sistema rotante [55]. Recordamos la expresión del hamiltoniano interpar truncado de la Ec.(3.8):

$$\mathcal{H}_{\text{inter}} = \sum_{\substack{\vec{A}i, \vec{B}j \\ \vec{A} \neq \vec{B}}} \mathcal{H}_D^{\vec{A}i, \vec{B}j} \approx \sum_{\vec{A} \neq \vec{B}} \bar{\omega}_D^{\vec{A}, \vec{B}} \mathcal{T}^{\vec{A}, \vec{B}},$$

siendo $\bar{\omega}_D^{\vec{A}, \vec{B}}$ una interacción promedio

$$\bar{\omega}_D^{\vec{A}, \vec{B}} = \frac{1}{4} \left(\omega_D^{\vec{A}1\vec{B}1} + \omega_D^{\vec{A}1\vec{B}2} + \omega_D^{\vec{A}2\vec{B}1} + \omega_D^{\vec{A}2\vec{B}2} \right),$$

y el operador $\mathcal{T}^{\vec{A}, \vec{B}}$ dado por

$$\mathcal{T}^{\vec{A}, \vec{B}} = 2T_{10}^{\vec{A}}T_{10}^{\vec{B}} + \frac{1}{2} \left(T_{11}^{\vec{A}}T_{1-1}^{\vec{B}} + T_{1-1}^{\vec{A}}T_{11}^{\vec{B}} \right) + \left(T_{21}^{\vec{A}}T_{2-1}^{\vec{B}} + T_{2-1}^{\vec{A}}T_{21}^{\vec{B}} \right). \quad (4.14)$$

Esta expresión de $\mathcal{H}_{\text{inter}}$ es válida para sistemas formados para pares alejados, porque básicamente reemplaza los pares de espines 1/2 por espines 1. Esta aproximación nos resultó útil para poder estudiar la condición adiabática (ver subsección 3.1.2). Al describir los pares como espines 1, se desprecian las transiciones entre los estados del singlete y los del triplete, pues el estado singlete es exclusivo de los pares [42].

La conmutación de los hamiltonianos $\mathcal{H}_{\text{intra}}$ y $\mathcal{H}_{\text{inter}}$ nos permite factorizar el operador evolución temporal:

$$V_S = e^{-i\mathcal{H}_{\text{inter}}t} e^{-i\mathcal{H}_{\text{intra}}t}. \quad (4.15)$$

El factor intrapar $e^{-i\mathcal{H}_{\text{intra}}t}$ no produce efectos relevantes en la dinámica, pues los estados $|l, m\rangle$ que estamos considerando son autoestados de $\mathcal{H}_{\text{intra}}$. El efecto más interesante proviene de $\mathcal{H}_{\text{inter}}$. A partir de las expresiones de los tensores T_{kj} (que pueden consultarse en el Apéndice A) es posible entender el efecto de este hamiltoniano en el estado inicial. El primer término de la Ec.(4.14), $2T_{10}^{\vec{A}}T_{10}^{\vec{B}}$, no modifica los estados:

$$2T_{10}^{\vec{A}}T_{10}^{\vec{B}} |m\rangle \propto |m\rangle. \quad (4.16)$$

El resto de los términos de la Ec.(4.14), $T_{11}^{\vec{A}}T_{1-1}^{\vec{B}} + T_{1-1}^{\vec{A}}T_{11}^{\vec{B}}$ y $T_{21}^{\vec{A}}T_{2-1}^{\vec{B}} + T_{2-1}^{\vec{A}}T_{21}^{\vec{B}}$, son operadores *flip-flop*, que podrían ser reescritos como $\sim I_+^{\vec{A}}I_-^{\vec{B}} + I_-^{\vec{A}}I_+^{\vec{B}}$. Estos operadores intercambian magnetización entre los pares \vec{A} y \vec{B} , siempre que los mismos tengan $l_{\vec{A}} = l_{\vec{B}} = 1$. El singlete ($l = 0$) no evoluciona con con esta versión truncada de $\mathcal{H}_{\text{inter}}$: si el par \vec{A} se encuentra en un estado singlete, para cualquier par \vec{B} tenemos

$$\mathcal{T}^{\vec{A}, \vec{B}} |(0, 0), (l_{\vec{B}}, m_{\vec{B}})\rangle = 0.$$

A continuación, presentamos de manera formal las ideas expresadas en el párrafo anterior. Para simplificar la notación, indexamos a los estados del triplete sólo con su valor de $m_{\vec{A}}$ (-1, 0 o 1) y al estado singlete por el símbolo \emptyset , de modo que no sea necesario escribir el valor de l de cada par. La acción de V_S sobre el estado inicial I_x puede ser comprendida mediante la acción sobre un ket arbitrario $|m\rangle = |m_1, \dots, m_N\rangle$

$$V_S |m\rangle = \sum_{\tilde{m} \in P(m)} c_{\tilde{m}}(t) |\tilde{m}\rangle, \quad (4.17)$$

donde el conjunto $P(m)$ es el conjunto de todos los estados posibles que se pueden obtener a partir del estado inicial $|m\rangle$ por la acción de V_S : dado que el efecto del hamiltoniano de espín es intercambiar magnetización (*flippear* espines), los estados $\tilde{m} \in P(m)$ cumplen

1. si $m_{\vec{A}} = \emptyset$, entonces $\tilde{m}_{\vec{A}} = \emptyset$;
2. sea κ la suma de los números magnéticos de los pares en el estado $|m\rangle$, es decir, $\sum_i m_i = \kappa$, entonces

$$\sum_i \tilde{m}_i = \kappa. \quad (4.18)$$

La condición 1. significa que V_S no afecta a los estados singlete, mientras que la condición 2. establece que, sobre los estados del triplete, V_S no puede crear ni destruir la magnetización existente¹. Para entender mejor esto, sea σ_{mn} una coherencia arbitraria no nula del estado I_x . Esta coherencia puede ser representada por el operador $|m\rangle \langle n|$. Dado que el operador $I_x^{\vec{A}}$ puede escribirse como suma de productos de este tipo, como se se dijo en la Ec.(4.7)

$$I_x^{\vec{A}} = \sum_{mn} |m\rangle \langle n|, \quad (4.19)$$

entonces la acción de V_S puede entenderse estudiando su efecto en una única coherencia. Tenemos

$$V_S |m\rangle \langle n| V_S = \sum_{\tilde{m}, \tilde{n}} c_{\tilde{m}}(t) c_{\tilde{n}}^*(t) |\tilde{m}\rangle \langle \tilde{n}|. \quad (4.20)$$

Debido a la condición 2., la diferencia de las magnetizaciones $\sum_i \tilde{m}_i - \sum_i \tilde{n}_i$ para todos los estados $|\tilde{m}\rangle \langle \tilde{n}|$ posibles es la misma que para las coherencias del estado inicial, $|m\rangle \langle n|$. Esto hecho es conocido en RMN, y suele enunciarse diciendo que el hamiltoniano dipolar secular no cambia el orden de las coherencias. Sin embargo, el reordenamiento de los autovalores n_i y m_i aumenta el número de pares activos de $|\tilde{m}\rangle \langle \tilde{n}|$ con respecto a la coherencia inicial $|m\rangle \langle n|$.

Todos los estados posibles $|\tilde{m}\rangle \langle \tilde{n}|$ participan de la dinámica, pero los pesos $c_{\tilde{m}} c_{\tilde{n}}^*$ de cada uno de ellos pueden ser muy diferentes. El problema de encontrar los valores de $c_{\tilde{m}}(t)$ para un número arbitrario de espines aún no tiene solución, por lo que tendremos que estudiar esta dinámica de manera numérica, para sistemas de pocos espines. Lo que queremos es determinar cuáles son los estados $|\tilde{m}\rangle \langle \tilde{n}|$ con pesos relevantes, para calcular sus valores de L_{mn} y tomarlos como representativos del sistema de espines.

4.1.1. Cluster de espines

Ya hemos mostrado que en el instante inicial, cuando los espines se encuentran en un estado $\sigma(0) \sim I_x$, las coherencias σ_{mn} presentes (las que cumplen $\sigma_{mn} \neq 0$) tienen un factor $L_{mn} = 3$.

¹Notemos que $\sum_i m_i = \kappa$ es la magnetización del ket $|m\rangle$, porque $I_z |m\rangle = \kappa |m\rangle$

La acción de V_S aumenta el número de pares activos, lo que significa un incremento en el número de términos $\epsilon_{m_{\vec{A}}} - \epsilon_{n_{\vec{A}}}$ que son diferentes de cero. Llamaremos *cluster de espines* al conjunto de espines activos de una coherencia (m, n) dada ². Para determinar el factor L_{mn} no sólo es necesario considerar el número de espines activos sino también conocer su distribución espacial, ya que ésta determinará la fase $e^{-i\vec{k} \cdot \vec{A}a}$ de cada par \vec{A} . En esta parte del trabajo, estudiaremos cómo se desarrollan los clusters, estudiando la dinámica unitaria de cadenas de espines dada por V_S . Haremos foco en cómo cambian de tamaño los clusters y cómo se distribuyen espacialmente los espines activos. La simpleza del sistema estudiado nos impide obtener resultados cuantitativos para los tamaños del cluster, aunque esto no invalida las conclusiones cualitativas a las que llegamos, que pueden extenderse a sistemas de espines de mayor tamaño y dimensionalidad.

Para la dinámica de V_S , usamos la expresión truncada de $\mathcal{H}_{\text{inter}}$, y contrastamos luego con los resultados que se obtienen al usar el hamiltoniano $\mathcal{H}_{\text{inter}}$ sin truncar. La razón de contrastar los resultados es mostrar que las dinámicas son análogas y producen los mismos efectos cualitativos en el sistema de espines.

La idea básica de estos cálculos es usar que la pureza de un sistema cerrado, como el que estamos estudiando, permanece constante en el tiempo:

$$\mathcal{P}(t) = \sum_{mn} |\sigma_{mn}|^2 = \text{cte.} \quad (4.21)$$

Pero a pesar de ser constante, la contribución de cada coherencia σ_{mn} cambia con el tiempo. En cierta forma, podemos pensar a la pureza como una cantidad conservada que pasa de un elemento de matriz a otro. Lo que haremos será determinar cómo es la distribución de espines activos en las coherencias con mayor intensidad, es decir, mayor valor de $|\sigma_{mn}|^2$.

Los cálculos numéricos de esta sección fueron hechos con el programa Matlab, utilizando códigos propios (a excepción de que se indique lo contrario). Los pasos seguidos son:

- (I) Se define el sistema que se estudiará, indicando las coordenadas espaciales de los espines. Hemos analizado dos casos diferentes: una cadena de pares y una cadena de espines equiespaciados.
- (II) Se generan los acoples entre todos los espines, de acuerdo a la Ec.(3.4).
- (III) Se construyen los hamiltonianos y tensores necesarios. Para este cálculo se utilizó un programa desarrollado por el Dr. H.H. Segnorile en su tesis doctoral [31]. El programa fue adaptado a las necesidades de este trabajo. Los operadores se construyen en una base desacoplada de espines 1/2, y luego se reescriben en la base desacoplada de pares (Ec. (3.40)).
- (IV) Se calculan los operadores de evolución temporal, utilizando la función de Matlab *expm*. Esta función está basada en un algoritmo llamado *scaling and squaring method*, cuya descripción puede hallarse en [48, 49]. Este algoritmo es la forma más popular de computar la función exponencial de una matriz, y se comporta de manera confiable en aritmética de punto flotante, en un amplio rango de matrices [49].

²En la literatura, se suele usar el termino cluster para los espines que interactúan efectivamente en los experimentos de coherencias cuánticas múltiples. El tamaño del cluster está asociado al ancho del espectro de coherencias [11, 56]

(v) Habiendo calculado $\sigma_S(t) = V_S(t)I_xV_S^\dagger(t)$, se procede a analizar el estado resultante. Básicamente, nos interesa saber a) cómo cambia el número de espines activos y b) cómo se distribuyen espacialmente. Para esto, analizamos cada coherencia diferente de cero de la matriz $\sigma_S(t)$ y contabilizamos los pares activos de la misma. Las siguientes funciones nos serán útiles para este propósito

- Sea \mathcal{C}_K el conjunto de las coherencias (m, n) con K pares activos. Sean las funciones F_K de la siguiente forma:

$$F_K(t) = \sum_{(m,n) \in \mathcal{C}_K} |\sigma_{Smn}(t)|^2. \quad (4.22)$$

Entonces la función F_K cuantifica el peso de las coherencias con K pares activos en el estado $\sigma_S(t)$.

- Análogamente, sea \mathcal{D}_J el conjunto de las coherencias (m, n) donde el espín J del sistema está activo, y supongamos que $K_{(m,n)}$ es el número de pares activos en la coherencia (m, n) Entonces la función

$$E_J(t) = \sum_{(m,n) \in \mathcal{D}_J} \frac{1}{K_{(m,n)}} |\sigma_{Smn}(t)|^2 \quad (4.23)$$

cuantifica el peso del espín J en el estado $\sigma_S(t)$. El índice J indica un espín y también su posición en la cadena. La clave para poder asociar los elementos de matriz a un par específico es recordar que, al realizar el producto de Kronecker entre dos espacios con bases ordenadas $\{|a_i\rangle\}_{i=1}^N$ y $\{|b_j\rangle\}_{j=1}^M$, la base del espacio resultante se ordena de la siguiente manera:

$$|a_1, b_1\rangle, \dots, |a_1, b_M\rangle, |a_2, b_1\rangle, \dots, |a_2, b_M\rangle, \dots, |a_N, b_M\rangle.$$

Con las funciones F_K y E_J demostraremos que los clusters de espines aumentan de tamaño, y que el crecimiento se da a partir del espín inicialmente activo.

Caso 1: Cadena de pares Supongamos que tenemos un sistema de cinco pares de espines ubicados en un arreglo unidimensional. Las coordenadas de los espines se listan en la Tabla 4.1. Supongamos que la condición inicial es $\sigma_S(0) = I_x^{A=1}$, es decir, que al tiempo $t = 0$ el único par activo es el par $A = 1$, formado por los espines 1 y 2. El estado $\sigma_S(0)$ es sólo un término de la condición inicial real $I_x = \sum_A I_x^A$ presentada en la Ec.(4.5), pero dado que cada término evoluciona de manera independiente, podemos sin pérdida de generalidad estudiar la evolución de sólo un término. En la Fig. 4.2, podemos ver el gráfico de las funciones F_K , obtenidas para este sistema unidimensional, en dos escalas temporales diferentes: evolucionado hasta $t = 200\mu s$, con un paso de $\Delta t = 1\mu s$, y hasta $10^7\mu s$, con un paso equiespaciado en escala logarítmica. Recordamos el significado de las funciones F_K : cuantifican el peso de las coherencias con K pares activos en el estado global $\sigma_S(t)$. El caso $K = 0$ significa coherencias con ningún espín activo, lo cual sólo es posible para elementos de la diagonal.

En primer lugar, resaltamos que la suma de todas las funciones F_K es constante en el tiempo, lo cual es correcto: este valor coincide con la pureza del estado, que no debe cambiar bajo una evolución unitaria

Espín n°	x
1	0
2	1
3	3
4	4
5	6
6	7
7	9
8	10
9	12
10	13

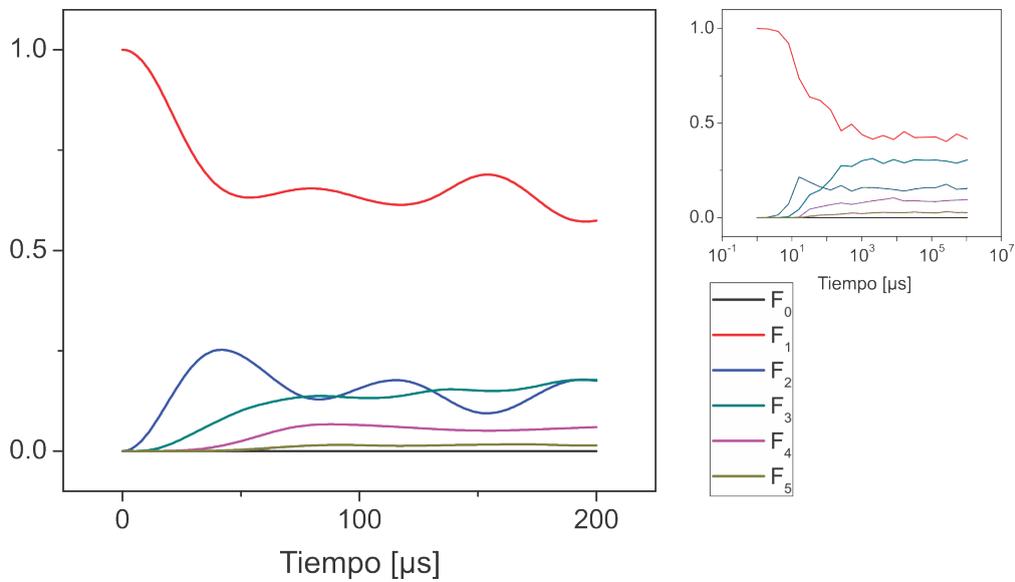
Cuadro 4.1: Coordenadas de los espines en el Caso 1, en unidades de \AA 

Figura 4.2: Funciones F_K obtenidas para un sistema unidimensional de pares interactuantes dipolarmente, en dos escalas temporales diferentes. La interacción interpar ha sido truncada para que conmute con la interacción intrapar.

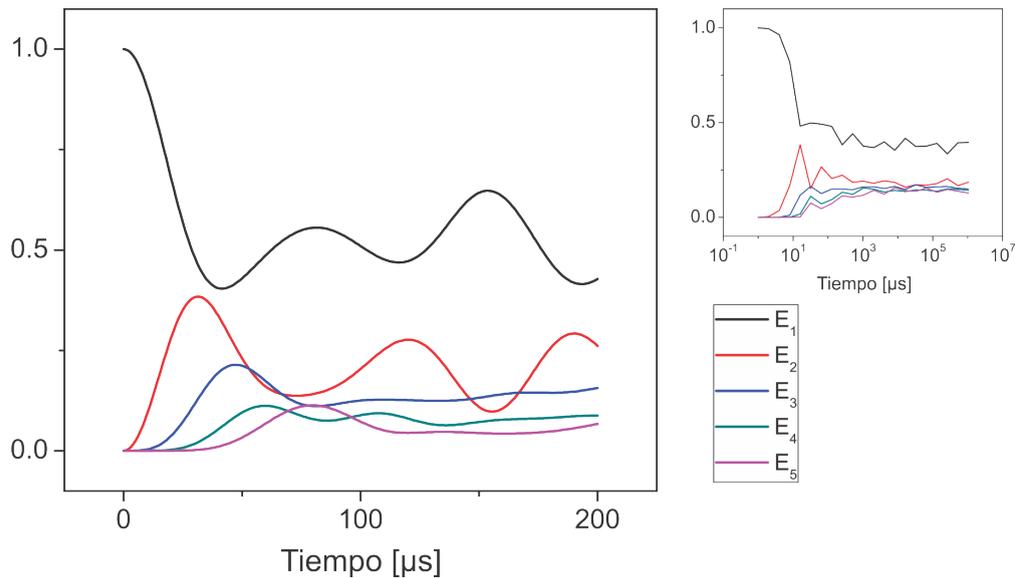


Figura 4.3: Funciones E_K obtenidas para un sistema unidimensional de pares interactuantes dipolarmente, en dos escalas temporales diferentes. La interacción interpar ha sido truncada para que conmute con la interacción intrapar. El crecimiento secuencial de las funciones E_K muestra que el cluster se desarrolla a partir del espín inicialmente activo.

$$\sum_K F_K(t) = \sum_{mn} |\sigma_{S_{mn}}(t)|^2 = \mathcal{P} = \text{cte.}$$

En segundo lugar, corroboramos lo que dedujimos de la acción de V_S : el número de pares activos aumenta con el tiempo, hasta alcanzar un valor de saturación. Este valor se alcanza rápidamente debido a la pequeñez del sistema estudiado. Es esperable que el número de espines activos siga aumentando al considerar sistemas más grandes. Advertimos que la función F_0 permanece igual a cero, como consecuencia de ignorar la identidad en el desarrollo del estado de equilibrio

$$\sigma_{eq} = \exp(-\beta\hbar\mathcal{H}) / \text{tr}[\exp(-\beta\hbar\mathcal{H})] \sim \mathbb{1} - \hbar\beta\mathcal{H}.$$

Al ignorar $\mathbb{1}$ (algo común en la literatura), las matrices densidad que estudiamos tienen diagonal nula.

Por otro lado, las funciones E_K , mostradas en la Fig. 4.3, nos dan información de cuáles son esos espines que se activan. Dada una coherencia de K pares activos ¿Es más probable que estos espines estén cercanos espacialmente? ¿Son probables los clusters con espines espaciados en toda la muestra? El comportamiento de las funciones E_K responde en parte a estas preguntas. Los gráficos de las funciones E_K indican que los pares se *activan* de acuerdo a la distancia al par 1 (el que inicialmente está activo). Esto se ve en los primeros $100\mu\text{s}$ del gráfico, porque las funciones E aumentan de manera secuencial. Para tiempos mayores a $100\mu\text{s}$, los efectos de la pequeñez del sistema comienzan a enmarañar el comportamiento de las funciones E_K , que finalmente alcanzan un valor estacionario. Como las funciones E_K nos muestran que el crecimiento del cluster se da a partir del espín inicialmente activo, concluimos que no debemos esperar un cluster formado por *islas* de espines activos, separadas

por grandes regiones de espines inactivos. Esto sería, por ejemplo, que la función E_5 creciera antes que las intermedias.

Es necesario hacer un último análisis a los clusters, porque las funciones E y F no permiten saber si los espines activos se distribuyen de manera compacta o más bien espaciada. Para esto, introducimos el concepto de distancia media de espines activos, $\bar{d}(\sigma_{Smn})$: dada una coherencia (m, n) , sean (i_1, \dots, i_M) sus pares activos (suponemos $M > 1$). Sea d_{i_A, i_B} la distancia entre los pares i_A e i_B . Entonces definimos

$$\bar{d}(\sigma_{Smn}) := \frac{1}{M-1} \sum_{k=1}^M d_{i_k, i_{k+1}}. \quad (4.24)$$

Para el caso de $M = 1$, se asigna un valor $\bar{d} = 0$ (las coherencias con $M = 0$ no participan de la dinámica). La definición de \bar{d} se trata simplemente de un promedio de las distancias entre un par activo y el siguiente. Claramente esta definición falla para sistemas no-unidimensionales (pues no sería posible definir el *siguiente par*) pero la función cumple su propósito de dar una idea del espaciamiento medio de pares activos. El siguiente paso es similar al empleado en las funciones F y E : definimos una función que cuantifique cuánto contribuyen a la pureza las coherencias que presentan una distancia media \bar{d} dada. Sea $G_x = \{(m, n) | \bar{d}(\sigma_{Smn}) = x\}$. Entonces la función

$$D(x, t) := \sum_{(m, n) \in G_x} |\sigma_{Smn}(t)|^2 \quad (4.25)$$

nos brinda información de qué tan importantes son en el estado σ_S las coherencias con distancia media de espines activos $\bar{d} = x$ a un tiempo t . Los resultados, que se muestran en la Fig. 4.4, dejan ver que las distancias mayores que 1 tienen una participación importante en los tres tiempos analizados. Los resultados de esta subsección nos permiten concluir que los clusters de espín se desarrollan a partir del espín inicialmente activo, dejando sitios inactivos en su interior, como se ilustra en la Fig. 4.5.

Finalmente, nos preguntamos cuál es el efecto de haber usado el hamiltoniano interpar truncado. Las Figs. 4.6, 4.7 y 4.8 muestran las mismas funciones E , F y D , pero calculadas con la expresión sin truncar del hamiltoniano interpar. Podemos observar que los resultados cualitativos se mantienen, aunque el crecimiento del cluster y el espaciamiento de los pares activos es mayor en este caso.

Caso 2: cadena de espines Para poder estudiar los comportamientos del cluster en un sistema de más partículas, recurrimos a una cadena de espines individuales. Las limitaciones de hardware nos impiden agregar pares a la cadena del Caso 1, por eso analizaremos una cadena de espines individuales equiespaciados. Las coordenadas de este modelo se muestran en la Tabla 4.2. El estado inicial es $\sigma_S(0) = I_x^1$, siendo I_x^1 en este caso el estado del espín 1, y no del par 1.

El hamiltoniano de este modelo es análogo al analizado en el caso anterior, sólo que las interacciones dipolares no pueden ser clasificadas como intra o interpares. Por lo tanto, el análisis se realiza no en la base de pares del Caso 1, sino en una base desacoplada de espines 1/2:

$$\{|m_1, m_2, \dots, m_N\rangle\} \quad m_i = \pm$$

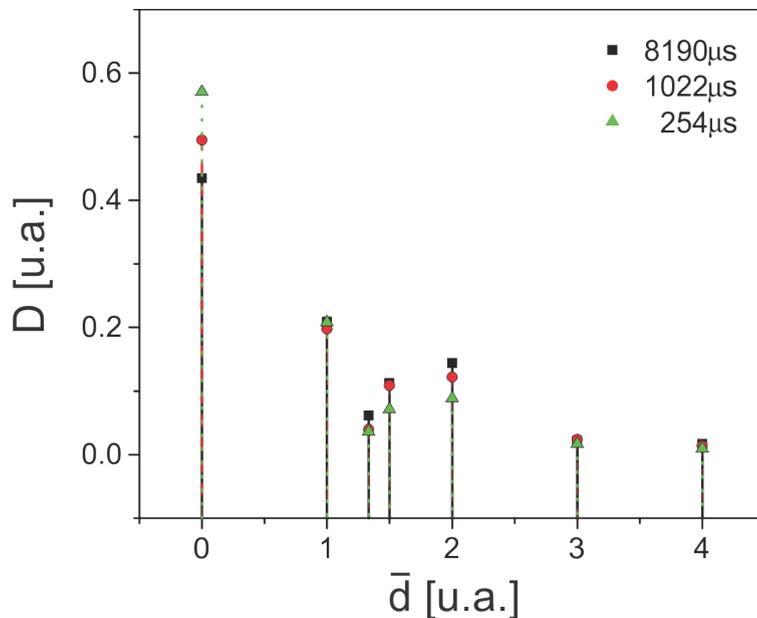


Figura 4.4: El gráfico de la función D muestra que, para los tres tiempos analizados, aproximadamente la mitad de la contribución a la pureza del estado proviene de las coherencias con un único par activo ($\bar{d} = 0$). Sin embargo, la contribución de distancias mayores a 1 no es despreciable. En este caso, la interacción interpar ha sido truncada.

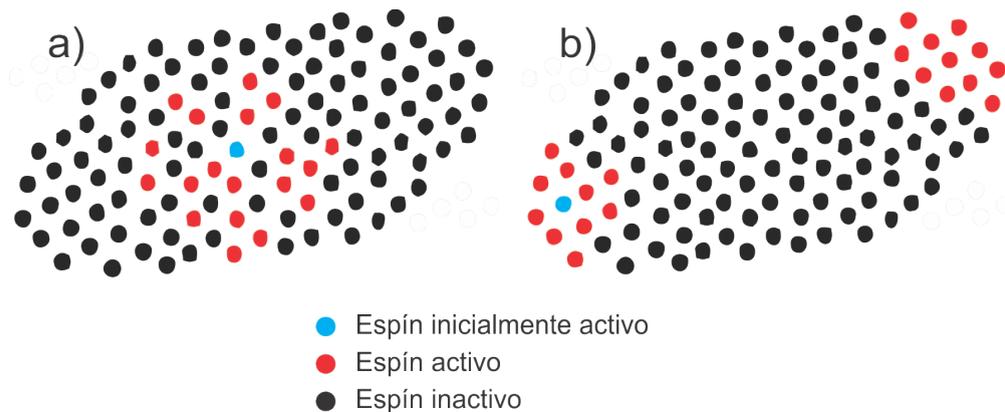


Figura 4.5: Las funciones E y D permiten deducir que las coherencias más probables que se excitan en la evolución dipolar de un sistema de espines presentan clusters centrados en el espín inicialmente activo, no de manera compacta sino más bien raleada. El cluster mostrado en a) es más representativo que el cluster del caso b).

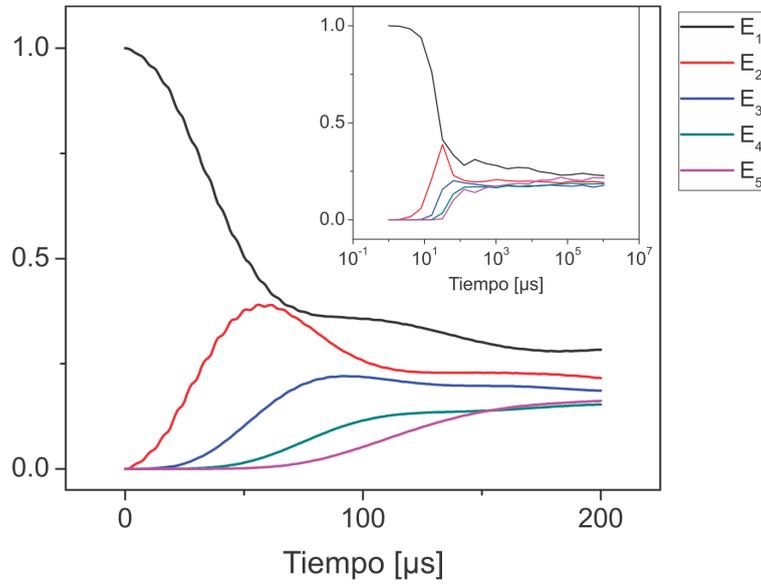


Figura 4.6: Funciones E_K obtenidas para un sistema unidimensional de pares interactuantes dipolarmente, en dos escalas temporales diferentes. La interacción interpar no ha sido truncada.

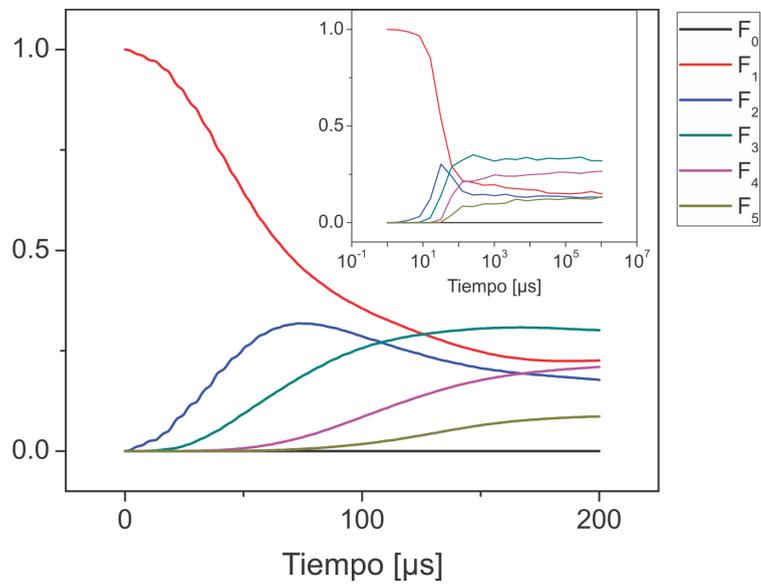


Figura 4.7: Funciones F_K obtenidas para un sistema unidimensional de pares interactuantes dipolarmente, en dos escalas temporales diferentes. La interacción interpar no ha sido truncada.

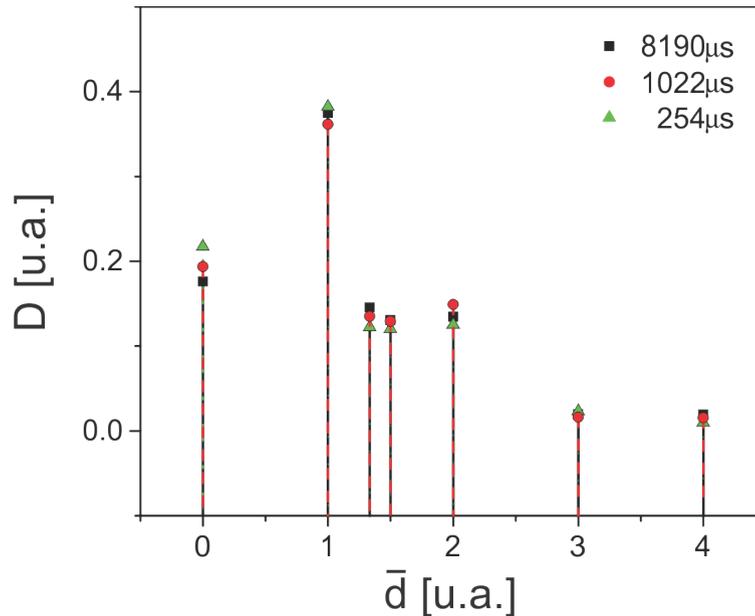


Figura 4.8: Gráfico de la función D para un sistema unidimensional de pares interactuantes, cuya interacción interpar no ha sido truncada. A diferencia de la evolución con el hamiltoniano interpar truncado, donde la mayor contribución provenía de coherencias con un único par activo, en este caso la mayor contribución proviene de las coherencias con dos pares activos ($\bar{d} = 1$).

Si bien el problema se aparta de nuestro sistema modelo (conjunto de pares), suponemos que la dinámica será equivalente en cuanto a comportamientos generales (es decir, crecimiento de pares activos y forma de cluster), ya que los hamiltonianos involucrados presentan la misma mecánica de *flips-flops*.

En la Fig. 4.9 se muestran las funciones F y E obtenidas para este sistema. Se puede observar el mismo comportamiento cualitativo mostrado por la cadena de pares: crecimiento de cluster a partir del espín inicialmente activo. La Fig. 4.10 muestra los valores de la función D para dos tiempos diferentes.

4.1.2. Estimación numérica de L_{mn}

Habiendo ganado intuición en la forma de los clusters, procedemos a estimar la magnitud y la dependencia con k de la función L_{mn} . El objetivo es obtener una expresión que nos permita continuar con el cálculo de la función de decoherencia.

Estudiaremos el caso de un sistema que evolucione con un hamiltoniano interpar truncado, en el cual la dinámica queda estrictamente restringida a *flips* entre los estados iniciales de cada par (tal como explicamos al comienzo de la sección 4.1). Supongamos que tenemos una coherencia (m, n) con M pares activos. Para poder estimar el factor L_{mn} , necesitamos conocer los autovalores de cada par de los estados $|m\rangle = |m_1, \dots, m_M\rangle$ y $|n\rangle = |n_1, \dots, n_M\rangle$. Como esta coherencia (m, n) necesariamente proviene de la evolución de I_x , la dinámica truncada de *flips* nos obliga a que el estado $|n\rangle$ sea un reordenamiento del estado $|m\rangle$ (salvo el par inicialmente activo, que puede despreciarse si M es grande).

Para ejemplificar, si K pares del ket $|m\rangle$ se encuentran en el estado $|1, -1\rangle$, entonces el

Espín n°	x
1	0
2	1
3	2
4	3
5	4
6	5
7	6
8	7
9	8
10	9

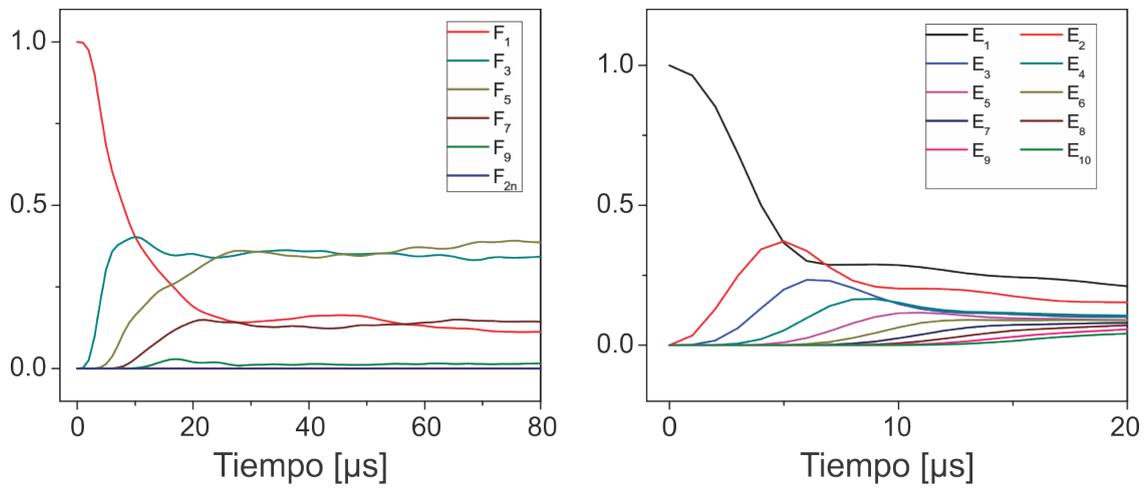
Cuadro 4.2: Coordenadas de los espines en el Caso 2, en unidades de \AA 

Figura 4.9: Funciones F y E para una cadena de espines $1/2$. Los comportamientos cualitativos de las funciones son los mismos que observamos en el Caso 1. Notamos que las funciones F con índice par son siempre cero.

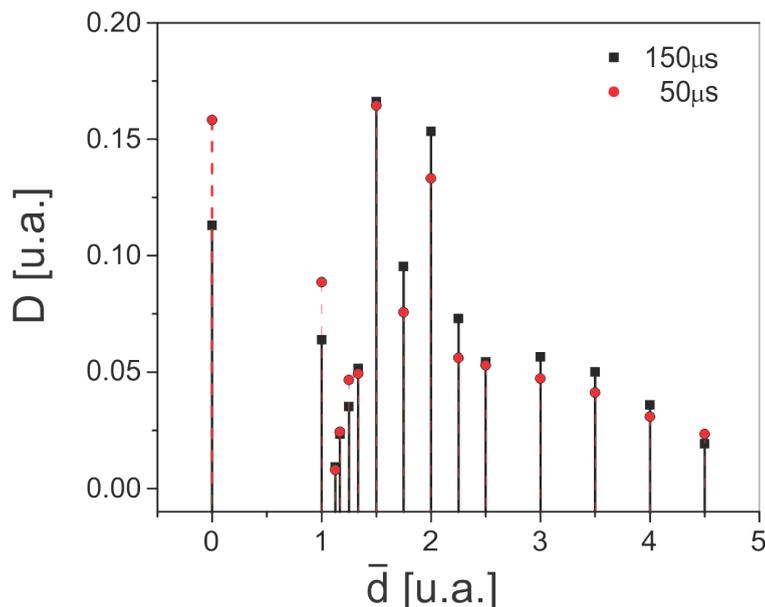


Figura 4.10: Gráfico de la función D para un sistema unidimensional de espines 1/2. Se puede observar que la mayor contribución a la pureza del estado está dada por coherencias con espines activos no consecutivos.

ket $|n\rangle$ tendrá la misma cantidad de tales estados, sólo que no necesariamente asociados a los mismos pares. Además, podemos pensar que a cada proyección del triplete (± 1 y 0) le corresponden $M/3$ de los pares activos (recordemos que el singlete no interviene en la dinámica truncada). Estos razonamientos nos permiten concluir que una coherencia representativa del sistema de espines es el producto de dos permutaciones arbitrarias de un ket inicial $|n_0\rangle$ que tiene presentes por igual a todas las proyecciones del triplete: $|P(n_0)\rangle\langle P(n_0)|$ (P representa una permutación y $|n_0\rangle = |1, 1\rangle^{M/3} \otimes |1, 0\rangle^{M/3} \otimes |1, -1\rangle^{M/3}$).³

Los pasos que seguimos para estimar el factor de complejidad son:

- (I) Creamos dos permutaciones arbitrarias de $|n_0\rangle$.
- (II) Definimos un radio R que determinará la máxima extensión del cluster (en unidades de pares, en metros, el radio sería Ra , donde a es la distancia entre pares). A continuación, elegimos M sitios al azar para ubicar los pares activos ¿Cómo hacemos esto? Recordemos que la dependencia de L_{mn} con la posición de los pares está dada por el factor $e^{-i\vec{k}\cdot\vec{A}a}$ (Ec. (4.4)). El producto escalar $\vec{k}\cdot\vec{A}$ se puede reescribir como $|\vec{k}||\vec{A}|\cos(\theta)$. Así, la posición de los pares se define eligiendo valores aleatorios entre 1 y R para $|\vec{A}|$, e igualmente para $\cos(\theta)$ (valores al azar entre -1 y 1).
- (III) Calculamos L_{mn} para distintos valores de $|\vec{k}|$ en la primera zona de Brillouin.

A pesar de la naturaleza aleatoria del modelo, los resultados presentan un comportamiento regular. En la Fig. 4.11 mostramos los resultados obtenidos, para $M = 600$, $R = 600$ y $a = 0,1\text{nm}$. Cada curva corresponde a una corrida diferente, es decir, a una permutación

³Hemos usado la notación $|a\rangle^N = |a\rangle \otimes |a\rangle \dots \otimes |a\rangle$ (N veces)

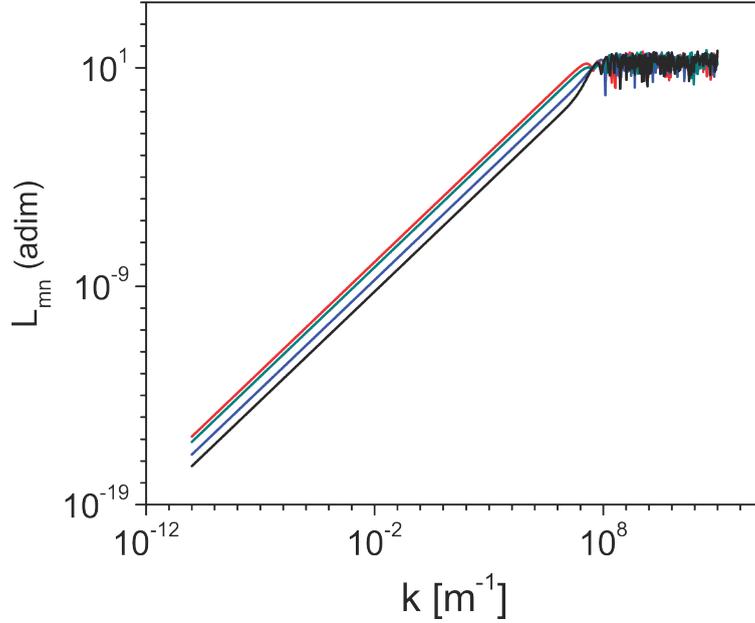


Figura 4.11: Gráfico de la función L_{mn} calculada para diferentes permutaciones $|P(n_0)\rangle \langle P(n_0)|$, en la primera zona de Brillouin, es decir, desde π/Na hasta π/a , para $a = 10^{-10}\text{m}$ y $N = 10^{24}$.

aleatoria $|P(n_0)\rangle$. Podemos observar que todas presentan una forma lineal de pendiente 1, hasta valores de $k \sim 10^7\text{m}^{-1}$ (en la escala logarítmica). A partir de este valor de k , las funciones se vuelven oscilantes, con un valor promedio ~ 20 y una desviación estándar del orden de 10.

La pequeñez del resultado obtenido (las curvas arrancan de valores cercanos a 10^{-17}) nos obliga a preguntarnos si el modelo usado es sensato. Estos valores pequeños de L_{mn} se deben principalmente a que todos los pares de la muestra comparten *exactamente* los mismos valores de energía dipolar intrapar. Como la dinámica de V_S consiste sólo en permutar estados entre pares, entonces el factor L_{mn} no es igual a cero debido a la presencia de la fase $e^{-i\vec{k}\cdot\vec{A}a}$. En efecto, si despreciamos esta fase, tenemos para una coherencia arbitraria (m, n)

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{A}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{A}a} (\epsilon_{m_{\vec{A}}} - \epsilon_{n_{\vec{A}}}) &\sim \sum_{\vec{A}} (\epsilon_{m_{\vec{A}}} - \epsilon_{n_{\vec{A}}}) \\ &= \sum_{\vec{A}} \epsilon_{m_{\vec{A}}} - \sum_{\vec{A}} \epsilon_{n_{\vec{A}}} = \kappa_m - \kappa_n, \end{aligned} \quad (4.26)$$

y si ahora usamos la Ec.(4.18) de la condición (2.), obtenemos que cualquier coherencia que resulte de la evolución de $|P(n_0)\rangle \langle P(n_0)|$ (permutaciones arbitrarias de un mismo estado $|n_0\rangle$) tendrá $L_{mn} = 0$. Este razonamiento justamente falla para los casos en los que $e^{-i\vec{k}\cdot\vec{A}a}$ no es un factor despreciable. Dado que el espaciado de los pares a puede ser muy pequeño (del orden del nanómetro), la fase cobrará importancia cuando el producto $\vec{k} \cdot \vec{A}$ sea lo suficientemente grande (longitudes de onda largas o pares activos muy alejados).

Ensanchamiento de los autovalores dipolares La pequeñez extrema de L_{mn} es consecuencia de haber asumido que todos los pares de la muestra comparten los mismos autovalo-

res de energía dipolar, lo cual dista de ser una condición realista. Estudiaremos a continuación alternativas para levantar esta restricción. En principio, es posible que la equivalencia magnética exacta de los pares sea falsa por motivos geométricos: ligeras discrepancias en las orientaciones de cada par pueden conducir a un ensanchamiento del valor de ω_D . En esta tesis nos concentraremos en otra posibilidad: la condición multiespín propia de los sólidos puede introducir un ensanchamiento de los niveles de energía de un par, del mismo modo que se ensanchan las componentes del espectro de los cristales hidratados debido a la interacción dipolar interpar.

El ensanchamiento de los niveles de energía de un par como consecuencia de las interacciones magnéticas con sus vecinos es una idea usual en RMN [57]. Inspirados en esta idea de *campo local*, proponemos continuar con nuestro modelo de decoherencia inducida por fluctuaciones de la energía intrapar, incorporando de manera *ad hoc* un ensanchamiento en los autovalores ϵ_{m_A} , como consecuencia de las interacciones dipolares locales. A los efectos del cálculo de L_{mn} esta suposición implica añadir una desviación aleatoria de distribución gaussiana de ancho W en los autovalores ϵ_{m_A} de cada par. En el Apéndice B se ensaya una versión analítica simplificada de cómo incorporar las fluctuaciones de la interacción interpar al modelo de decoherencia, que podría conducir a una demostración rigurosa de este razonamiento.

Los resultados de L_{mn} que se muestran en la Fig. 4.12(a), se obtuvieron con $M = 600$, $R = 20$ y suponiendo una distribución gaussiana de ancho $W = 0,2$ en los autovalores ϵ_{m_A} . La función obtenida es constante hasta $k \sim 10^6 \text{m}^{-1}$, valor que llamaremos k_C . Luego se vuelve oscilante, con un valor promedio ~ 20 y una desviación estándar del orden de 10 (similar al caso anterior de $W = 0$, lo que indica que este efecto solo modifica el comportamiento de la función para k bajo). En la Fig. 4.12(b), podemos ver el histograma de autovalores, con una distribución gaussiana alrededor de los valores centrales -1 y $1/2$.

A continuación, estudiaremos el rol de cada una de las variables presentes, M , R y W . Para empezar, fijemos $M = 600$, $W = 0,3$, y variemos el valor de R . Los resultados, que se muestran en la Fig. 4.13, nos indican que cambiar R modifica el valor k_C a partir del cual la función deja de ser constante y comienza a oscilar. Para evitar efectos de la aleatoriedad del modelo (que aparece en la elección de la permutación $|P(n_0)\rangle$), los resultados son promedios sobre 500 realizaciones diferentes. Las variaciones del valor de la función en la región constante no tienen una tendencia clara con R , aunque se trata de variaciones pequeñas que bien pueden estar originadas en el carácter aleatorio del modelo (a pesar de los promedios realizados). En el inset de la Fig. 4.13, mostramos la dependencia de k_C con R .

¿Cómo cambia el valor inicial de L_{mn} , que se obtiene para $k < k_C$, con variaciones de M y W ? Fijando $R = 20$, calculamos los promedios del valor inicial de L_{mn} para 500 tiradas diferentes, tomando distintos valores de M y W . El resultado, que se puede ver en la Fig. 4.14, es intuitivo, y muestra que el valor inicial de L_{mn} es creciente con M y con W .

Como hemos estado trabajando con valores promedios de L_{mn} , nos preguntamos cuánto varían estos resultados en diferentes realizaciones. Para responder esto, mostramos en la Fig. 4.15 histogramas para dos valores diferentes de W . Podemos ver en la figura que la mayoría de los resultados se concentran en valores bajos, aunque la contribución de los otros valores es considerable. Una mayor dispersión en los autovalores (mayor W) produce un ensanchamiento del perfil de distribución de L_{mn} .

En resumen, en esta sección hemos estudiado la dinámica cerrada de un conjunto de

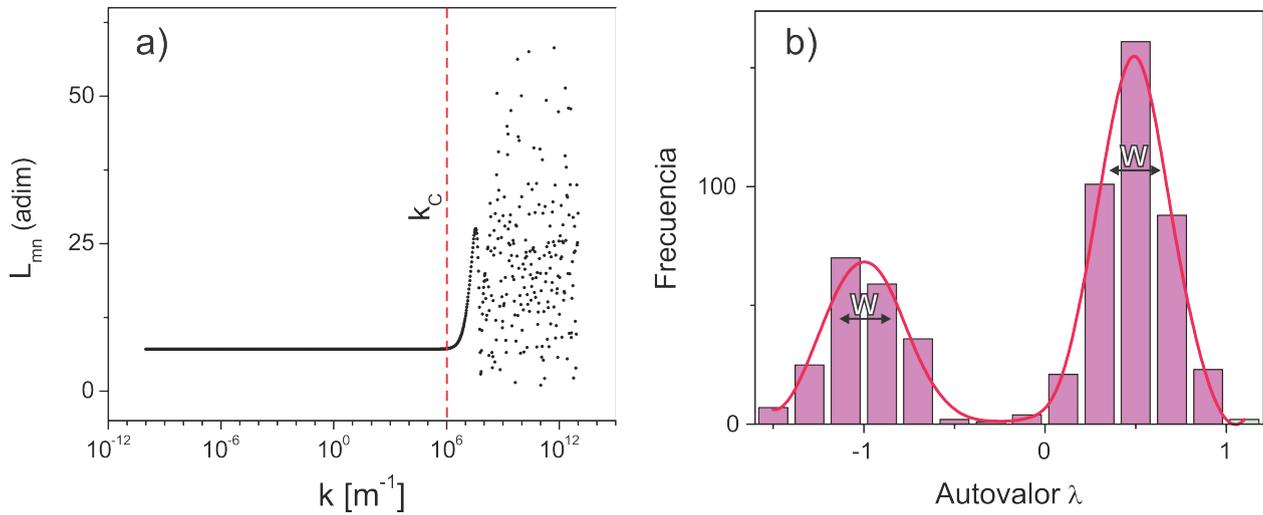


Figura 4.12: (a) Gráfico de la función L_{mn} calculada para una permutación $|P(n_0)\rangle \langle P(n_0)|$, considerando que los autovalores presentan una dispersión alrededor de sus valores centrales, fijando $M = 600$ y $R = 20$. Se ha marcado el número de onda k_C a partir del cual la función deja de ser constante. Los valores de k corresponden a la primera zona de Brillouin, es decir, desde π/Na hasta π/a , para $a = 10^{-10}\text{m}$ y $N = 10^{24}$. La distribución de autovalores, gaussiana de ancho W , se presenta en (b).

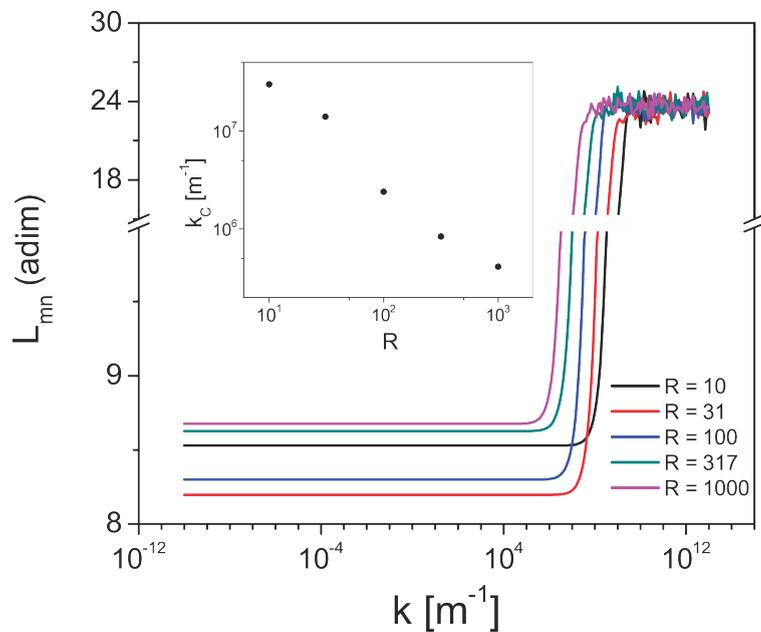


Figura 4.13: Promedios de la función L_{mn} sobre 500 realizaciones diferentes, para distintos valores del radio del cluster R . En este caso también consideramos que los autovalores presentan una dispersión alrededor de sus valores centrales. En el inset de la figura, podemos ver cómo varía el número de onda k_C a partir del cual la función deja de ser constante.

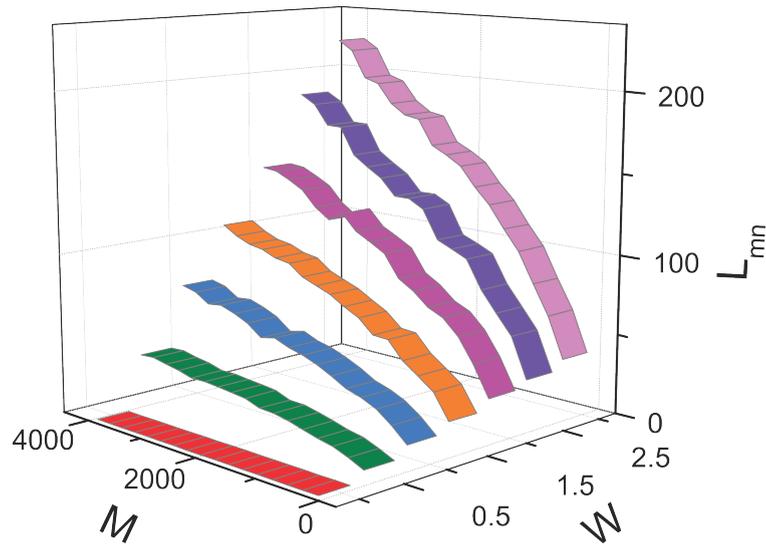


Figura 4.14: Promedios de la función L_{mn} para $k < k_C$, sobre 500 realizaciones diferentes. El cálculo se realizó para distintos valores de W y M . Se ve claramente que la función es creciente con ambas variables.

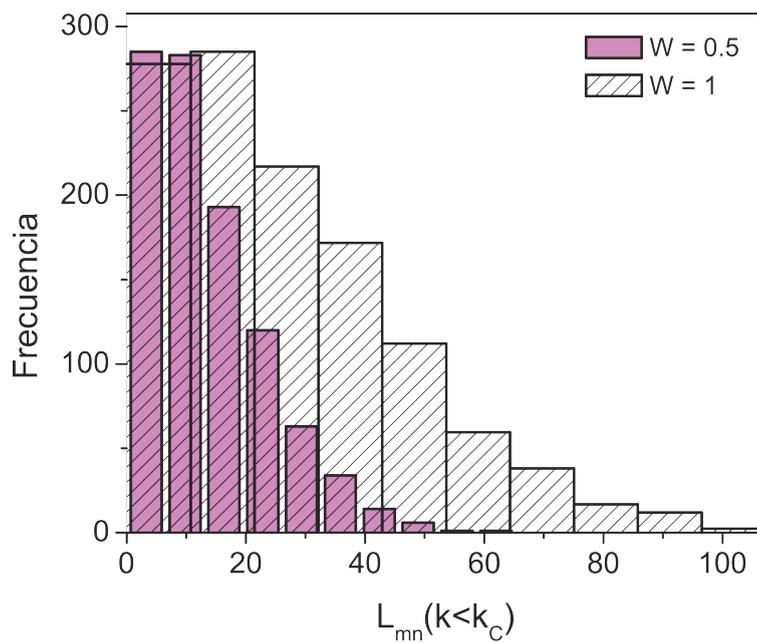


Figura 4.15: Histograma que muestra las variaciones que se obtienen al calcular L_{mn} (en la región donde es constante) en diferentes realizaciones. Podemos ver en la figura que la mayoría de los resultados se concentran en valores bajos, aunque la contribución de los otros valores es considerable. Una mayor dispersión en los autovalores (mayor W) produce un ensanchamiento del perfil de distribución de L_{mn} .

espines interactuantes. Hemos mostrado que las coherencias más importantes de estos sistemas están asociadas a clusters de espines que se desarrollan a partir del espín inicialmente activo. El tamaño de estos clusters se incrementa con el paso del tiempo, no de una manera compacta sino más bien raleada (es decir, los espines activos del cluster no necesariamente son consecutivos). Luego, estudiamos la función L_{mn} para estos clusters, asumiendo que los autovalores dipolares de cada par presentan una distribución gaussiana. La conclusión de este trabajo es que el factor de complejidad L_{mn} puede representarse de la siguiente manera

$$L_{mn} = \begin{cases} \text{cte.} & \text{si } k < k_C \\ \text{acotado} & \text{si } k > k_C \end{cases} \quad (4.27)$$

No podemos hacer afirmaciones en cuanto al valor de L_{mn} en su región constante. Los cálculos realizados sugieren que es del orden de $\sim 10^2$ para clusters de $\sim 10^3$ espines. Pero este valor es sólo una estimación que depende fuertemente de la dispersión de autovalores del sistema (caracterizada por W). Además, estos resultados se obtienen a partir de un hamiltoniano interpar truncado. Trabajar con el hamiltoniano completo no solo acelera el crecimiento de los clusters, como hemos visto en las Figs. 4.6, 4.7 y 4.8, sino que además permite la incorporación del singlete a la dinámica. Esto aumenta la complejidad de los clusters estudiados, con respecto a la dinámica simplificada de los *flips* que analizamos. Estimamos que el factor de complejidad L_{mn} puede incrementarse al trabajar con el hamiltoniano sin truncar.

4.2. Una expresión cerrada para Γ_{mn}

En esta sección trabajaremos la expresión de Γ_{mn} (en una y tres dimensiones), para poder estimar la magnitud de la función de decoherencia.

4.2.1. Caso 3D

Comenzamos escribiendo una vez más, por comodidad, la función de decoherencia. Esta vez, incorporamos la definición del factor de complejidad de la Ec.(4.4)

$$\Gamma_{mn}^{3D}(t) = \sum_{\vec{k}} \frac{\omega_D^2}{4d^2} L_{mn}^2 \frac{|g_{\vec{k}}|^2}{\omega_{\vec{k}}^2} (1 - \cos \omega_{\vec{k}} t) \coth \frac{\beta \hbar \omega_{\vec{k}}}{2}.$$

Recordemos que

$$|g_{\vec{k}}|^2 = \frac{\hbar}{vN\omega_{\vec{k}}} [1 - \cos(kd \cos(\theta_{\vec{k}}))] \cos^2(\theta_{\vec{k}}),$$

Definiendo

$$\mathcal{I}_{\vec{k}} \equiv \frac{(1 - \cos \omega_{\vec{k}} t)}{\omega_{\vec{k}}^3} [1 - \cos(kd \cos \theta_{\vec{k}})] \coth \frac{\beta \hbar \omega_{\vec{k}}}{2} \cos^2(\theta_{\vec{k}}), \quad (4.28)$$

resulta

$$\Gamma_{mn}^{3D}(t) = \frac{\omega_D^2 \hbar}{4d^2 v N} \sum_{\vec{k}} L_{mn}^2 \mathcal{I}_{\vec{k}}. \quad (4.29)$$

La suma sobre el espacio recíproco incluye implícitamente las ramas ópticas y acústicas de la relación de dispersión $\omega_{\vec{k}}$. Vamos a demostrar que las únicas contribuciones relevantes provienen de la rama acústica, para valores de k bajos. Para esto, supongamos que

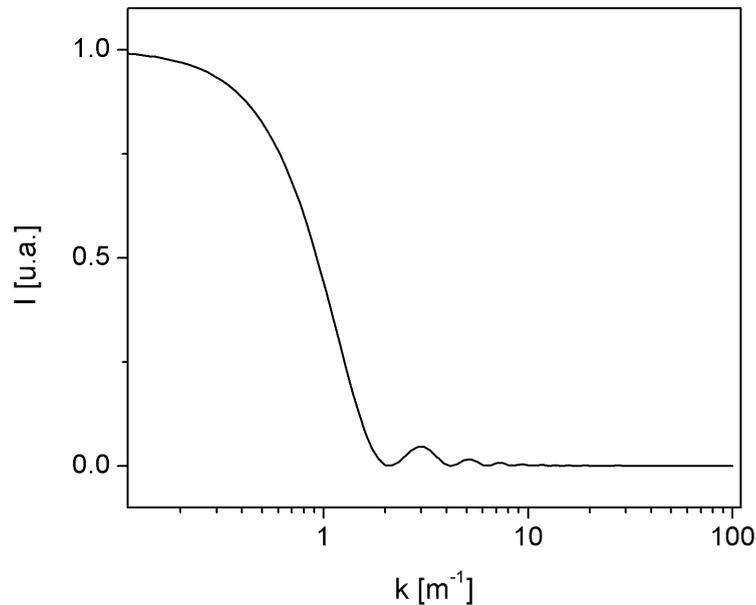


Figura 4.16: Función $\mathcal{I}_{\vec{k}}$ para $t = 1\text{ms}$ y $\cos\theta_{\vec{k}} = 1$. La función se vuelve despreciable para valores de k mayores a la primera raíz, en $k_0 = 2\pi/ct$. Recordamos que $\Gamma^{3D} \propto \sum_{\vec{k}} \mathcal{I}_{\vec{k}}$.

- $d = 10^{-10}\text{m}$. Es la distancia entre los núcleos de un par, y es del mismo orden que la distancia entre los hidrógenos en una molécula de agua.
- $a = 2d$. Es la separación entre los pares de la red, y es del mismo orden que la distancia entre moléculas de agua en un cristal hidratado.
- $c = 3000\text{m/s}$. Es la velocidad del sonido en un sólido.
- $T = 300\text{K}$. Es la temperatura ambiente.

A continuación, reemplacemos $\omega_{\vec{k}}$ de la rama acústica por

$$\omega_{\vec{k}} = ck. \quad (4.30)$$

Esto es válido para gran parte de los valores de \vec{k} (ver Fig. 3.2). Estamos asumiendo isotropía del sistema, de modo que $\omega_{\vec{k}} = \omega(k)$ (sólo depende del módulo de \vec{k}). Luego graficamos $\mathcal{I}_{\vec{k}}$ en función de k , para $\cos\theta_{\vec{k}} = 1$, $t = 1\text{ms}$ y $\omega_{\vec{k}} = ck$ (Fig. 4.16). Podemos ver que la contribución relevante proviene de los valores de k bajos, lo cual es razonable debido al factor k^{-3} y a que $\coth(x) \rightarrow 1/x$ para $x \rightarrow 0$. El primer cero de $\mathcal{I}_{\vec{k}}$ está determinado por $1 - \cos ckt$, y se da cuando $ckt = 2\pi$. Para los valores usados de c y t , esta raíz es $k_0 \sim 2,01$. El valor de $\mathcal{I}_{\vec{k}}$ para $k > k_0$ es despreciable, frente al valor de la función en $k \sim 0$. Además, como $\omega^{acustica} \ll \omega^{optica}$ para todos los valores de k , concluimos que el aporte a la función de decoherencia de la rama óptica es despreciable. La expresión de $\mathcal{I}_{\vec{k}}$ puede simplificarse, usando que, para k bajo, se cumple

$$\begin{aligned} \coth(x) &\sim \frac{1}{x} \\ 1 - \cos x &\sim \frac{x^2}{2}. \end{aligned}$$

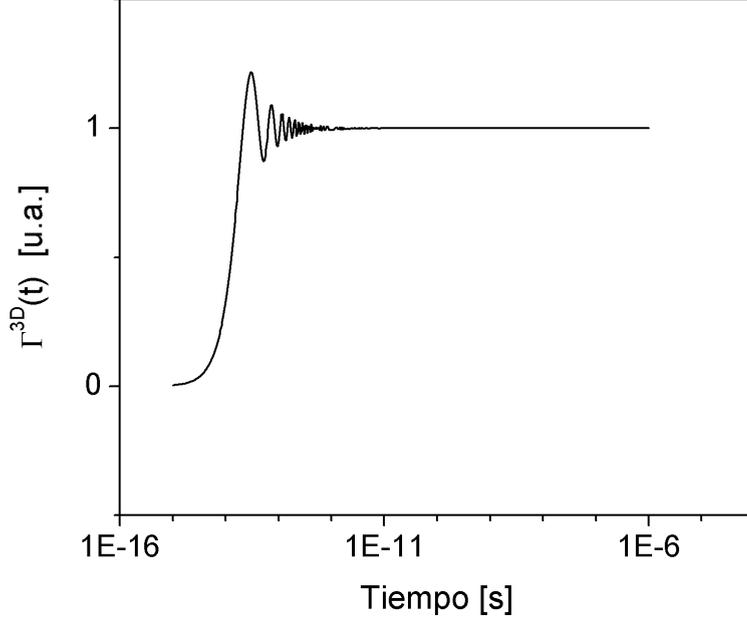


Figura 4.17: Función de decoherencia para un ambiente fonónico tridimensional Γ^{3D} . La función converge rápidamente a su valor límite $\frac{2\omega_D^2 L_{mn}^2 k_B T a^2}{\pi c^4 \nu}$

Con estas aproximaciones, y asumiendo que el factor $L_{mn}(k)$ puede considerarse constante en la región de k donde $\mathcal{I}_{\vec{k}}$ es relevante, la Ec.(4.29) se reescribe como

$$\Gamma_{mn}^{3D}(t) = \frac{\omega_D^2 L_{mn}^2 k_B T}{4c^4 \nu N} \sum_{\vec{k}} \frac{1 - \cos(ckt)}{k^2} \cos^4 \theta_{\vec{k}}. \quad (4.31)$$

Sabiendo que cada valor de \vec{k} ocupa un volumen $(\sqrt[3]{N}a/\pi)^3$ en el espacio recíproco, podemos reemplazar la sumatoria por una integral triple

$$\Gamma_{mn}^{3D}(t) = \frac{\omega_D^2 L_{mn}^2 k_B T a^3}{4\pi c^4 \nu} \int_0^\pi \cos^4 \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \int_{k_{min}}^{k_{max}} \frac{1 - \cos(ckt)}{k^2} dk. \quad (4.32)$$

Para que $\theta_{\vec{k}}$ coincida con el ángulo azimutal θ de las coordenadas esféricas, es necesario describir el problema desde un sistema de ejes coordenados en el cual $\hat{z} = \hat{r}_0$, siendo \hat{r}_0 la dirección intrapar (ver Sección 3.2). Esto no trae mayores implicancias en el resultado. Si ahora tomamos $k_{min} = \pi/Na \sim 0$ y $k_{max} = \pi/a$, el resultado de la integral es

$$\Gamma_{mn}^{3D}(t) = \frac{2\omega_D^2 L_{mn}^2 k_B T a^2}{\pi c^4 \nu} \left[1 - \text{sinc} \left(\frac{ct\pi}{a} \right) \right], \quad (4.33)$$

con $\text{sinc}(x) = \sin(x)/x$. El gráfico de la función puede verse en la Fig 4.17. Se trata de una función oscilante, que converge rápidamente ($t \sim 10^{-11}$ s) a un valor límite dado por

$$\Gamma_{mn}^{3D} = \frac{2\omega_D^2 L_{mn}^2 k_B T a^2}{\pi c^4 \nu} \quad \text{si } t \gg 10^{-11} \text{s} \quad (4.34)$$

4.2.2. Caso 1D

A continuación, analizaremos la función de decoherencia para un ambiente de fonones unidimensional. En este caso, tenemos

$$\Gamma_{mn}^{1D}(t) = \sum_k \frac{\omega_D^2}{4d^2} L_{mn}^2 \frac{|g_k|^2}{\omega_k^2} (1 - \cos \omega_k t) \coth \frac{\beta \hbar \omega_k}{2},$$

con

$$|g_k|^2 = \frac{\hbar}{vN\omega_k} [1 - \cos(kd)]$$

Definiendo

$$I_k = \frac{(1 - \cos \omega_k t)}{\omega_k^3} [1 - \cos(kd)] \coth \frac{\beta \hbar \omega_k}{2}, \quad (4.35)$$

resulta

$$\Gamma_{mn}^{1D}(t) = \frac{\omega_D^2 L_{mn}^2 \hbar}{4d^2 v N} \sum_{\vec{k}} I_k. \quad (4.36)$$

Al igual que en el caso tridimensional, la función I_k puede simplificarse por su expresión de k bajo, quedando

$$\Gamma_{mn}^{1D}(t) = \frac{\omega_D^2 L_{mn}^2 k_B T}{4c^4 v N} \sum_k \frac{1 - \cos(ckt)}{k^2}. \quad (4.37)$$

Sabiendo que el espaciado de los valores de k en un espacio recíproco unidimensional es π/Na , y que el integrando de la función es par (lo cual permite calcular la integral usando sólo valores de k positivos) la suma puede reescribirse como

$$\Gamma_{mn}^{1D}(t) = \frac{\omega_D^2 L_{mn}^2 k_B T a}{2c^4 \pi v} \int_{k_{min}}^{k_{max}} \frac{1 - \cos(ckt)}{k^2} dk. \quad (4.38)$$

En este caso, el factor k^{-2} del integrando nos permite tomar $k_{max} = \infty$, y $k_{min} = 0$. Resulta

$$\Gamma_{mn}^{1D}(t) = \frac{k_B T a}{8c^3 v} \omega_D^2 L_{mn}^2 t. \quad (4.39)$$

A diferencia del caso tridimensional, la función Γ^{1D} es creciente y lineal en t .

4.3. Acerca de Υ

A lo largo de este capítulo, nos hemos centrado en la función de decoherencia Γ , dejando de lado a la función de desfase Υ . La razón es que estamos enfocados en estudiar la eficiencia de los fonones para producir estados de cuasi-equilibrio reales, es decir, con módulos de coherencias $|\sigma_{mn}|$ que tiendan a cero. El desfase Υ también es un efecto de la red en el sistema de espines, pero no contribuye a la pérdida de coherencias. De todos modos, su presencia podría disminuir la señal revertida por dos razones: i) puede frustrar los procesos de refocalización de pureza en coherencias observables y ii) puede introducir desfases en las coherencias observables que anulen artificialmente la señal. Si bien la pérdida de señal puede tener múltiples orígenes, en este trabajo nos concentramos en los procesos que efectivamente disminuyen la pureza del sistema observado. Sólo este tipo de efectos puede conducir a un cuasi-equilibrio auténtico del sistema.

Capítulo 5

Efectos de decoherencia ambiental en los experimentos de reversión

En este capítulo, exploraremos la relación entre los tiempos experimentales τ_D y las escalas de tiempo derivadas de nuestro modelo de decoherencia adiabática irreversible inducida por el acople del sistema de espines con el ambiente de fonones armónicos. Las expresiones que encontramos para la función de decoherencia son

$$\Gamma_{mn}^{3D} = \frac{2\omega_D^2 L_{mn}^2 k_B T a^2}{\pi c^4 \nu} \quad \text{si } t \gg 10^{-11} \text{s}, \quad (5.1)$$

$$\Gamma_{mn}^{1D}(t) = \frac{k_B T a}{8c^3 \nu} \omega_D^2 L_{mn}^2 t,$$

para un ambiente tridimensional y unidimensional. Estas funciones corresponden a un elemento de matriz asociado a dos estados $|m\rangle$ y $|n\rangle$, que pertenecen a una base de pares desacoplada. La dependencia con estos estados es compleja, y está presente a través del factor L_{mn} .

5.1. La pureza como indicador de decoherencia

El problema que enfrentamos es el de conectar la tasa de decaimiento de una coherencia específica, con los valores de expectación de un observable en especial: la magnetización transversal. Aunque las ecuaciones (5.1) proveen la tasa de decaimiento de todas las coherencias, el cálculo de todos los elementos que están involucrados en la señal de RMN escapa a las capacidades de cómputo actuales. Además, estas ecuaciones son válidas sólo durante el periodo de evolución libre de la secuencia SM, pero no contamos con una expresión análoga para la decoherencia durante la secuencia de pulsos, es decir, el bloque de reversión (ver Fig. 2.6). Sin embargo, es posible realizar un análisis teórico basado en la pureza del sistema \mathcal{P}

$$\mathcal{P} = \text{tr}(\sigma^2). \quad (5.2)$$

La pureza es útil en nuestro análisis porque es una cota superior de los valores de expectación de cualquier observable normalizado \mathcal{O} , es decir, $|\mathcal{O}| = 1$. Esto se debe a que la traza es un producto interno en el espacio de las matrices cuadradas complejas. Usando la desigualdad

de Cauchy-Schwarz, obtenemos que el valor de expectación de un observable normalizado satisface

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \text{tr}(\sigma \mathcal{O}) \leq |\mathcal{O}| |\sigma| = \sqrt{\text{tr}(\sigma^2)} = \sqrt{\mathcal{P}}. \quad (5.3)$$

Resulta razonable asumir que la pureza del sistema no se incrementa durante la secuencia de reversión, ya que los pulsos de radiofrecuencia no actúan sobre las variables ambientales. De este modo, podemos concluir que la pureza justo antes de comenzar la reversión, $\mathcal{P}(t_A)$, es una buena cota superior para el cuadrado del máximo de la señal revertida. En el límite de una refocalización perfecta, toda la pureza del sistema se distribuye en coherencias con proyección en los observables I_x e I_y , de modo que la señal y la pureza coinciden. En una situación de reversión no ideal, ya sea por efectos de desfase o decoherencia, parte de la pureza quedará en coherencias que no contribuyen a la señal de RMN, aumentando la brecha entre observable y pureza.

Este razonamiento permite estudiar la dependencia de la decoherencia asistida por fonones con la frecuencia intrapar ω_D y la temperatura T , a través del comportamiento de la pureza:

$$\mathcal{P}(t) = \sum_{mn} |\sigma_{Smn}|^2 e^{-2\Gamma_{mn}(t)}. \quad (5.4)$$

Cada término de la Ec.(5.4) tiene asociado un valor de L_{mn} , y un número de pares activos $M(m, n)$. Hemos visto en la sección 4.1 que, si bien no es posible calcular con exactitud el valor de este factor, podemos estimar que:

1. L_{mn} no depende de k en la región de interés (k bajo),
2. L_{mn} aumenta con el número de pares activos en la coherencia (m, n) ,
3. L_{mn} aumenta con la intensidad del acople dipolar interpar, a través del ensanchamiento de los niveles de energía.

Vamos a simplificar nuestro análisis asumiendo que todas las coherencias con el mismo número M de pares activos comparten el valor de $L_{mn} = L_M$. Sea \mathcal{C}_M el conjunto de las coherencias (m, n) con M pares activos. Entonces la Ec.(5.4) queda

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(t) &= \sum_M e^{-2\Gamma_M(t)} \left(\sum_{(m,n) \in \mathcal{C}_M} |\sigma_{Smn}(t)|^2 \right) \\ &= \sum_M e^{-2\Gamma_M(t)} \zeta(M), \end{aligned} \quad (5.5)$$

donde definimos

$$\zeta(M) := \sum_{(m,n) \in \mathcal{C}_M} |\sigma_{Smn}(t)|^2. \quad (5.6)$$

5.2. Hipótesis sobre $\zeta(M)$

El principal obstáculo para calcular $\zeta(M)$ es la falta de conocimiento de la dinámica multiespín codificada en $\sigma_{Smn}(t)$. Después del primer pulso de la secuencia SM (Fig. 2.6), el

estado $\sigma_S(0) = I_x$ es una mezcla estadística de estados de coherencias simples de un sólo espín activo. Estas definiciones fueron dadas en la Sección 4.1. La evolución subsecuente V_S (Ec.(3.31)) producida por las interacciones dipolares seculares no aumentan el orden de la coherencia, pero el término *flip-flop* incrementa el número de espines activos (ver la Sección 4.1). Lo que necesitamos es una estimación sensata de cómo aumenta el número de espines activos, ya que no podemos calcularlo (los modelos numéricos de diez espines que usamos en otras secciones de la tesis no son adecuados para esto).

En el trabajo de Cho *et al.* [29], se estudia experimentalmente un problema que podemos asimilar al nuestro. Utilizando muestras cristalinas (fluoropatita y fluorita), se analiza el estado σ_S de los espines bajo la acción de $V_S = e^{-i\mathcal{H}_S t}$, es decir, la dinámica producida por la interacción dipolar secular (Ec.(3.31)). El experimento consiste en analizar el crecimiento de los órdenes de coherencia codificando en base x , que significa rotar el estado σ_S alrededor de y en un ángulo $\pi/2$

$$R_y \sigma(t) R_y^{-1} = R_y V_S(t) R_y^{-1} R_y \sigma(t=0) R_y^{-1} R_y V_S(t) R_y^{-1}.$$

La acción del operador de evolución libre rotado, $R_y V_0(t) R_y^{-1}$, aumenta el orden de las coherencias involucradas, porque $R_y \mathcal{H}_S R_y^{-1}$ es similar al hamiltoniano de las secuencias de bombeo ¹ [58]. Este crecimiento es explicado en el trabajo [59], donde se demuestra que, bajo secuencias de bombeo, el tamaño del cluster de espines crece con el tiempo, con una tasa que depende del segundo momento del cristal.

En estos trabajos, la definición de tamaño de cluster está vinculada al ancho del espectro de coherencias cuánticas múltiples [56, 58], que no es la misma que usamos en este trabajo. En la sección 4.1, hemos definido como tamaño de cluster al número de espines activos en una coherencia (m, n) dada, pero resulta intuitivo pensar que estos conceptos son similares y hacen referencia a una misma magnitud física, que da cuenta de la cantidad de espines involucrados en una dinámica.

Con estos resultados en mente, proponemos que el crecimiento de los espines activos en $\sigma(t)$ es similar al crecimiento del tamaño del cluster en $R_y \sigma(t) R_y^{-1}$. Formalmente,

Supuesto 3

$$\varsigma(M) \propto \frac{1}{\Delta M} e^{-\frac{(M-M_0(t))^2}{2\Delta M^2}}, \quad (5.7)$$

con

$$M_0(t) = e^{R\sqrt{M_2}t} \quad (5.8)$$

y

$$\Delta M = qM_0(t) \quad (5.9)$$

Este supuesto significa que, a un tiempo t , la contribución a la pureza de las coherencias con M espines activos está dada por una distribución gaussiana centrada en M_0 y de ancho ΔM . El centro de esta gaussiana se incrementa exponencialmente con el tiempo, con una

¹Las secuencias de bombeo son experimentos de RMN que cambian el hamiltoniano dipolar $\mathcal{H}_D \sim \sum_{jk} I_+^j I_-^k + I_-^j I_+^k$ por otro de la forma $\mathcal{H}'_D \sim \sum_{jk} I_+^j I_+^k + I_-^j I_-^k$. Como consecuencia, el sistema no solo aumenta el número de espines activos, sino también el orden de coherencia (ver Sección 4.1 para la definición de orden de coherencia). El tamaño del cluster de espines puede ser inferido a partir de la información brindada por estos experimentos.

tasa proporcional a la raíz cuadrada del segundo momento, $\sqrt{M_2}$, y el ancho es proporcional al centro (es decir, la distribución se ensancha con el paso del tiempo). Se ha reportado que el crecimiento exponencial de la Ec.(5.8) se corresponde, en realidad, a una ley de potencias $\propto t^{4,3}$, aunque ambas funciones coinciden durante gran tiempo de la dinámica [60].

Estamos en condiciones de calcular la pureza del sistema $\mathcal{P}(t)$, salvo por el factor L_M . Sabemos que es creciente con M , como lo muestra la Fig. 4.14, aunque no tenemos la forma funcional exacta. Los valores mostrados en la Fig. 4.14 fueron estimados para una dinámica simplificada donde sólo intervienen los estados del triplete, pero posiblemente la magnitud de L se incremente en dinámicas más realistas. A fin de reducir el número de parámetros libres, hacemos la suposición razonable de que $L_M = M$, y analizamos el comportamiento de la pureza del sistema en función de los otros parámetros que hemos introducido, R y q , en las Ecs. (5.8) y (5.9).

5.3. Decoherencia en un ambiente ohmico (1D)

Si suponemos un ambiente unidimensional, $\Gamma_M = \Gamma_M^{1D} = \frac{k_B T a}{8c^3 v} \omega_D^2 M^2 t$. La expresión de la pureza de la Ec.(5.5) resulta

$$\mathcal{P}(t) \propto \frac{1}{\Delta M} \sum_M e^{-\frac{k_B T a \omega_D^2 M^2 t}{4mc^3}} e^{-\frac{(M-M_0(t))^2}{2\Delta M^2}}. \quad (5.10)$$

Esta suma puede realizarse numéricamente, permitiendo estudiar la dependencia temporal de la pureza. Para computarla, consideramos sólo los valores de M para los cuales la función gaussiana $\zeta(M)$ es mayor a una dada cota que fijamos en 0.01 (la centésima parte del máximo valor de $\zeta(M)$, que es 1). Observamos que los resultados obtenidos no cambiaban para cotas más pequeñas, dado que la función $\zeta(M)$ decae rápidamente a cero. Encontramos que $\sqrt{\mathcal{P}(t)}$ es una función sigmoide decreciente, que decae a diferentes tiempos de acuerdo a la orientación del cristal. Los resultados, que se muestran en la Fig. 5.1, fueron calculados con los valores de ω_D y $\sqrt{M_2}$ correspondientes a cada orientación (ver Cuadro 2.1). Elegimos $R = 2$ y $q = 0,2$ arbitrariamente, para ganar intuición con respecto a \mathcal{P} .

Para poder dar una descripción cuantitativa del decaimiento de la pureza, vamos a caracterizar su decrecimiento mediante el parámetro τ_P , en el cual $\sqrt{\mathcal{P}}$ alcanza el valor $1/e$. El nombre refleja nuestra intención de comparar τ_P con tiempo de decoherencia experimental τ_D . La dependencia de τ_P con el parámetro q de la Ec.(5.9) parece ser débil, como se muestra en la Fig.5.2 (a). La diferencia entre los tiempos τ_P de cada curva es del 5 por ciento ($97\mu s$ contra $103\mu s$), cuando el valor de q es tres veces más grande en la segunda curva. En la Fig.5.2 (b), podemos ver cómo varía τ_P como función de la frecuencia dipolar intrapar ω_D , para distintos valores de R de la Ec.(5.8).

Más allá de las variaciones con R y q (que resultan ser pequeñas), es importante destacar que los valores calculados de τ_P dados por la predicción teórica tienen el mismo orden de magnitud que los tiempos experimentales, a pesar de las numerosas simplificaciones que hemos hecho a lo largo del trabajo. En la Fig.5.3, mostramos los tiempos τ_D de la Fig.2.9, superpuestos con la cota superior dada por τ_P , en función de la frecuencia dipolar ω_D . Estos tiempos fueron calculados con $R = 3$ y $q = 0,2$.

Se utilizaron tres valores diferentes de temperatura (220K, 310K y 360K), pero la diferencia entre los tres casos es despreciable, indicando que τ_P es insensible a los cambios de

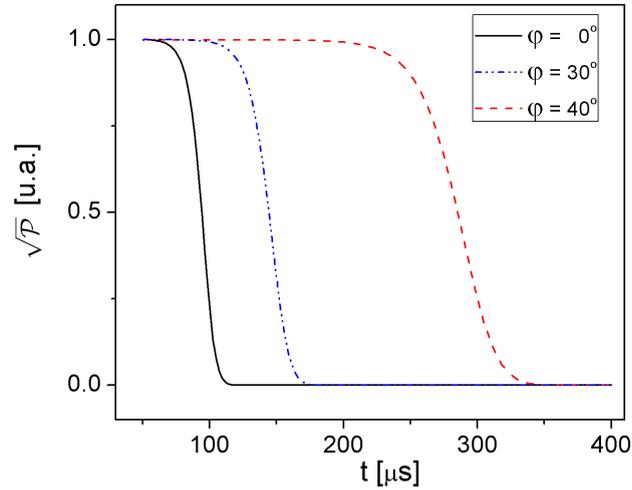


Figura 5.1: Raíz cuadrada de la pureza del sistema de espines como función de la evolución libre t_A , para tres diferentes orientaciones del cristal. Aquellas curvas que decaen más lento corresponden a posiciones con un acople dipolar intrapar ω_D menor.

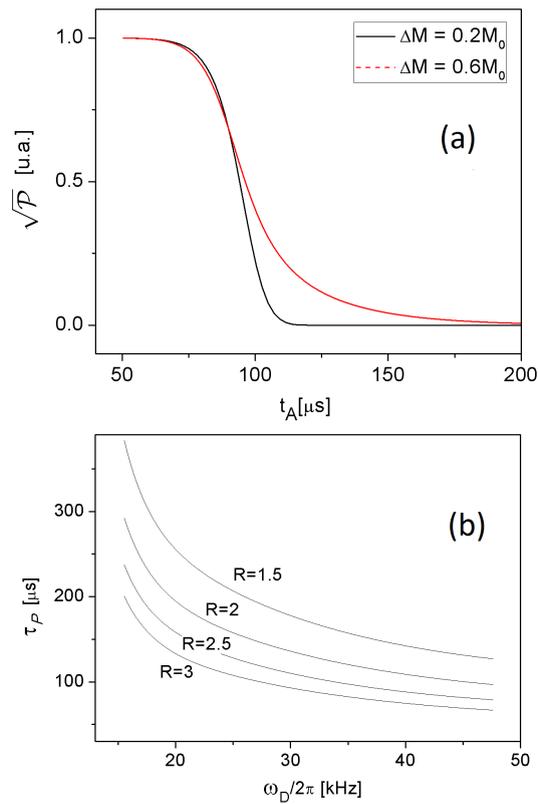


Figura 5.2: (a) Dependencia temporal de la raíz cuadrada de la pureza, tomando dos valores diferentes de q . Ambas curvas tienen tiempos de decaimiento muy similares. (b) Dependencia con la frecuencia dipolar ω_D del tiempo de decaimiento τ_P de la raíz cuadrada de la pureza, para diferentes valores de R .

temperatura en el rango estudiado. Esto es consistente con los resultados experimentales de la Fig.2.9. Dado que la expresión de la Ec.(5.10) permanece válida para temperaturas bajas², podemos utilizar la misma expresión de \mathcal{P} para analizar los tiempos a temperaturas bajas. Encontramos que para $T \sim 40\text{K}$ las variaciones de τ_P serían observables (del orden del 10 por ciento).

La dependencia con ω_D de τ_P es similar a la observada experimentalmente para frecuencias mayores a los 20kHz, como se ve en la Fig.5.3. Para frecuencias menores, el modelo subestima los mecanismos de decoherencia, ya que predice tiempos de decoherencia mayores que los medidos. El intervalo de frecuencias en el que se observa esta discrepancia se corresponde con la región en donde los espectros analizados dejan de ser claramente un sistema de pares, porque los picos del doblete comienzan a superponerse. En otras palabras, el modelo de decoherencia asistida por fonones puede fallar porque el sistema estudiado se aleja del modelo ideal de pares alejados. También observamos que el modelo teórico predice decaimientos ligeramente mayores para las frecuencias dipolares altas. Esta diferencia puede deberse a una subestimación del τ_D experimental, porque en la región de ω_D alto la intensidad de los pulsos de RF aplicados (ω_1) es del orden de los acoples.

Para el valor de R escogido, el valor del tamaño medio del cluster M_0 a $t \sim 100\mu\text{s}$ es similar a los reportados en los experimentos de coherencias cuánticas múltiples [18, 56, 58]. Esta coincidencia, sumado a las predicciones correctas del comportamiento con la temperatura y la frecuencia dipolar intrapar, invitan a pensar si el modelo unidimensional no es más realista de lo que se puede suponer al principio. Los hidrógenos de un cristal de selenita son, indudablemente, un sistema tridimensional de espines, pero al tratarse de sistemas de pares alineados, quizás el ambiente de fonones relevantes para la decoherencia pueda asemejarse a un baño óhmico.

²Para obtener la expresión de Γ , supusimos que $\coth(\beta\omega_k\hbar/2) \sim 2/(\beta\hbar\omega_k)$, lo cual es válido para temperaturas $T \sim 1\text{K}$ o mayores.

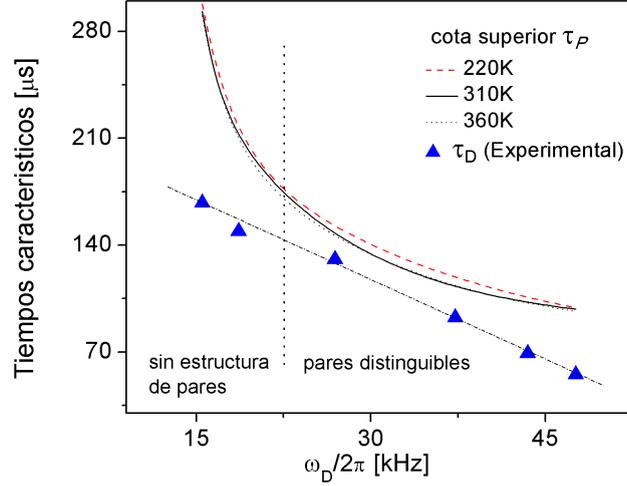


Figura 5.3: Tiempos de decoherencia experimentales (triángulos azules) medidos para diferentes acoplos ω_D . Las curvas sólidas y punteadas son cotas superiores a τ_D , estimada a partir de los tiempos de decaimiento de la pureza, con la función de decoherencia de un modelo unidimensional. Se usó $R = 3$ y $q = 0,2$. Cada curva corresponde a una temperatura diferente, mostrando que el mecanismo es insensible a este parámetro en el rango estudiado. La línea vertical marca la frecuencia en donde los espectros calculados dejan de ser un sistema de pares: para frecuencias mayores, el doblete está claramente definido, mientras que para frecuencias menores, los picos se solapan.

5.4. Decoherencia en un ambiente super-ohmico (3D)

Finalmente, si suponemos un ambiente tridimensional, $\Gamma_M = \Gamma_M^{3D} = \frac{2\omega_D^2 M^2 k_B T a^2}{\pi c^4 v}$. La expresión de la pureza de la Ec.(5.5) resulta

$$\mathcal{P}(t) \propto \frac{1}{\Delta M} \sum_M e^{-\frac{4\omega_D^2 M^2 k_B T a^2}{\pi c^4 v}} e^{-\frac{(M-M_0(t))^2}{2\Delta M^2}}. \quad (5.11)$$

En este caso, la función de decoherencia no depende del tiempo, sino que alcanza un valor constante para $t \sim 10^{-11}$ s. Sin embargo, los resultados obtenidos para $\sqrt{\mathcal{P}}$ son muy similares a los del caso unidimensional. Mostramos en la Fig. 5.4 las funciones $\sqrt{\mathcal{P}}(t_A)$ para tres orientaciones diferentes φ . Las funciones son sigmoides, con tiempos de decaimiento que dependen de la orientación cristalina. Se usaron los parámetros $R = 6$ y $q = 0,2$.

Al igual que en el caso unidimensional, observamos que la dependencia con q (el factor que define el ancho de la distribución ς) es débil, y marcada con R (el parámetro que define qué tan rápido aumenta el pico de la gaussiana, M_0). Esto puede verse en la Fig. 5.5 (a) y (b).

Para los valores de R estudiados, que van del rango de 2 a 6, encontramos que los tiempos de decaimiento de $\sqrt{\mathcal{P}}$, que llamamos τ_P , son prácticamente independientes de la temperatura. Sólo para $T \sim 1$ K se observaron cambios en τ_P apreciables. Fijando $q = 0,2$ y $R = 6$, obtuvimos un buen ajuste entre τ_P con los tiempos de decoherencia experimentales, τ_D (Fig. 5.6). La temperatura fue fijada en $T = 310$ K. Los resultados obtenidos son muy similares al caso unidimensional (Fig. 5.3). Para la región de pares definidos ($\omega_D > 20$ kHz),

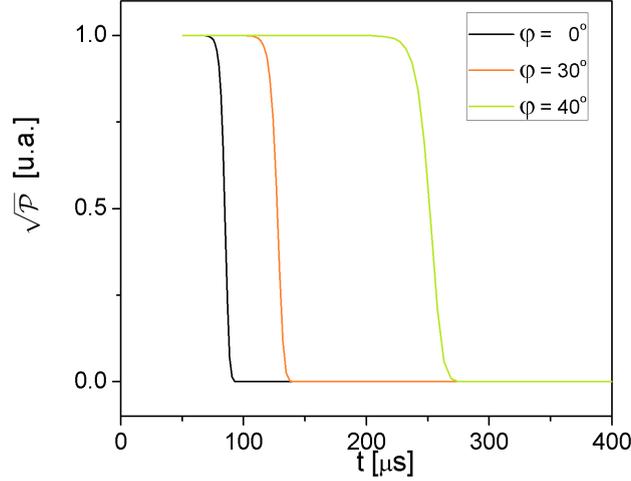


Figura 5.4: Raíz cuadrada de la pureza del sistema de espines como función de la evolución libre t_A , para tres diferentes orientaciones del cristal. Se ha usado la expresión tridimensional de la función de decoherencia. Se fijaron arbitrariamente los parámetros $R = 6$ y $q = 0,2$.

la cota superior τ_P determinada por la pureza aproxima adecuadamente tanto la magnitud como la dependencia con los parámetros ω_D y T de los tiempos experimentales τ_D . Para la región en donde el modelo de pares deja de valer ($\omega_D < 20\text{kHz}$), las diferencias entre τ_P y τ_D se acentúan, siendo τ_P notablemente mayor a su análogo experimental.

Las curvas de τ_P son muy similares para las dos dimensiones estudiadas, a pesar de la diferencia de magnitud entre sus correspondientes funciones de decoherencia. De la Ec.(5.1), podemos ver que el cociente entre ambas funciones (suponiendo que comparten su valor de L_{mn}) es del orden de

$$\frac{\Gamma^{1D}}{\Gamma^{3D}} \approx \frac{ct}{a} = 3 \times 10^{13} \frac{1}{s} t \quad (5.12)$$

Para $t = 1\mu\text{s}$, esto implica una diferencia de 7 órdenes de magnitud entre ambas funciones. A primera vista, resulta sorprendente que esta diferencia en el orden de magnitud de la función Γ sea compensada cambiando el factor R de la Ec.(5.8) de 3 (para 1D) a 6 (para 3D). Pero es el comportamiento exponencial de M_0 el que compensa la gran diferencia entre Γ^{1D} y Γ^{3D} . Para $t = 100\mu\text{s}$ y $M_2 = 1000\text{kHz}^2$, M_0 es del orden de 10^4 si $R = 3$. En cambio, si $R = 6$, M_0 es del orden de 10^8 .

Estos valores de M_0 empleados en el modelo tridimensional son considerablemente mayores a los reportados en los experimentos de coherencias cuánticas múltiples [18, 56, 58], donde se manejan cifras del orden de 10^3 . Al analizar los valores de M_0 , no podemos olvidar el carácter de cota superior de los tiempos τ_P calculados. Si bien los tiempos de decoherencia τ_D fueron medidos optimizando todos los parámetros experimentales, pueden existir efectos de desfase que incrementen la brecha entre τ_D y τ_P . En la Fig. 5.5, podemos ver que la cota dada por τ_P es inversamente proporcional al valor de R (aproximadamente). Un valor de $R = 3$, la mitad del valor $R = 6$ usado en la Fig. 5.6, duplica los valores de τ_P . Este cambio en el parámetro R implica una disminución por la mitad del orden de magnitud en M_0 , pues

$$M_0 \propto e^{\frac{R}{2}\sqrt{M_2}t} = (e^{R\sqrt{M_2}t})^{1/2}.$$

Los valores de M_0 obtenidos para $R = 3$ son más razonables que para $R = 6$, y coinciden

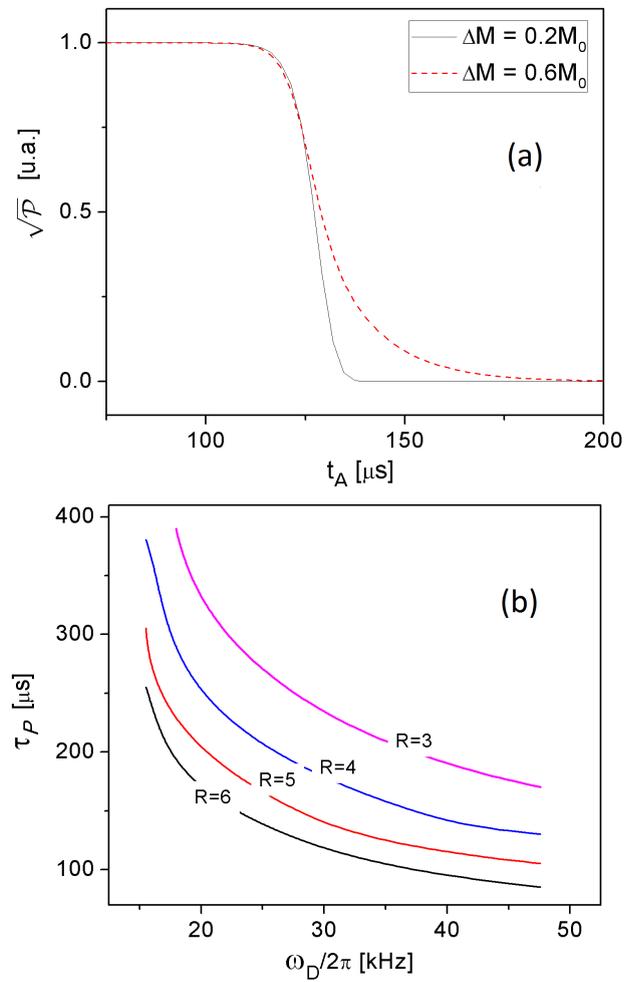


Figura 5.5: (a) Dependencia temporal de la raíz cuadrada de la pureza, tomando dos valores diferentes de q . Ambas curvas tienen tiempos de decaimiento muy similares. (b) Dependencia con la frecuencia dipolar del tiempo de decaimiento τ_P de la pureza, para diferentes valores de R .

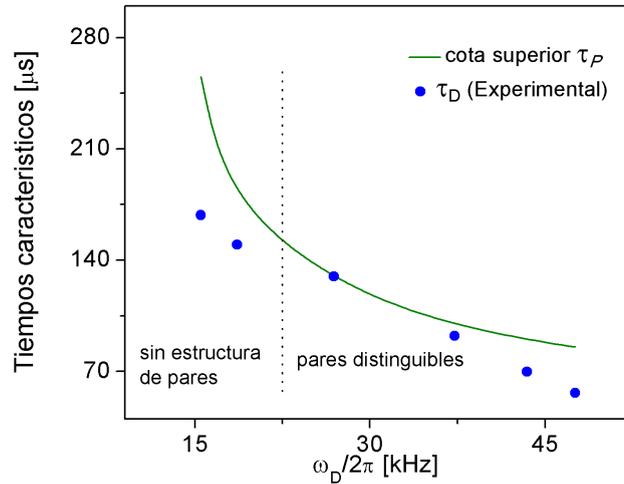


Figura 5.6: Tiempos de decoherencia experimentales (círculos azules) medidos para diferentes acoples ω_D . La curva sólida es la cota superior a τ_D dada por los tiempos de decaimiento de la pureza, calculada con la función de decoherencia de un modelo tridimensional. Esta curva fue calculada para $T = 310\text{K}$, y es idéntica a su análoga calculada a $T = 220\text{K}$. Se usaron los parámetros $R = 6$ y $q = 0,2$. La línea vertical marca la frecuencia en donde los espectros calculados dejan de ser un sistema de pares: para frecuencias mayores, el doblete está claramente definido, mientras que para frecuencias menores, los picos se solapan.

con los reportados en la literatura [18, 56, 58]. Si bien estos valores más pequeños de R incrementan la diferencia de magnitud entre τ_D y τ_P , sí reproducen el comportamiento con la temperatura y la frecuencia dipolar (Fig. 5.5). Esto es un indicio de que la pérdida de señal por los procesos de decoherencia espín-fonón es una causa fundamental del decaimiento, pero que existen otras causas, que son responsables de la diferencia entre τ_D y τ_P , posiblemente asociadas a procesos de desfase que no hemos analizado en este trabajo.

De cualquier manera, queda claro que los fonones son eficientes para producir estados de cuasi-equilibrio, porque incluso para tasas de crecimiento de cluster pequeñas, en concordancia con la literatura, la pureza del estado acaba decayendo en un tiempo del orden de los milisegundos, mucho antes de los procesos de relajación espín-red. La correcta predicción del comportamiento en función de la frecuencia dipolar y la temperatura sugieren que el modelo, y los supuestos realizados, son correctos. Una confirmación fehaciente requiere de estudios más detallados de la compleja dinámica multiespín, que determine las tasas precisas de decoherencia.

Capítulo 6

Conclusiones

El principal resultado de esta tesis es haber cuantificado el efecto de las vibraciones armónicas en la dinámica de espín nuclear en escala intermedia. Nuestro trabajo parte de los modelos usuales de espín-bosón, incorporando el fuerte acople dipolar entre los espines del sistema, característica distintiva de las muestras cristalinas. Asumiendo que los espines se acoplan con la red fonónica a través de las fluctuaciones de la energía dipolar local, encontramos que el sistema observado puede experimentar procesos de decoherencia cuántica irreversible. A pesar de su sencillez, este enfoque nos permite cuantificar la principal contribución a los procesos de decoherencia, y reflejar el carácter multiespín de los estados nucleares cristalinos. Consideramos que un enfoque de este tipo se trata de un avance importante en la teoría de RMN, que servirá de base para numerosos trabajos posteriores.

El modelo tradicional de espín-bosón considera espines individuales interactuando con un campo de bosones. El acople espín-red es representado por un hamiltoniano lineal en las variables bosónicas, que satisface estrictamente las relaciones de conmutación de la condición adiabática. Los factores de acople son arbitrarios, y los resultados sólo brindan información cualitativa de la dinámica. Por el contrario, el modelo desarrollado en esta tesis introduce los acoples de manera natural, como fluctuaciones de la energía de interacción espín-espín. De este modo, los factores de acople están asociados a magnitudes conocidas, permitiendo obtener estimaciones fiables de las tasas de decoherencia y allanando el camino para el cálculo de cantidades medibles experimentalmente.

Una de las características más relevantes encontradas es el factor de complejidad L_{mn} , reflejo de la condición multiespín del sistema estudiado. Este factor presenta de manera combinada la complejidad del sistema observado (a través de la dependencia con los pares activos) y la correlación del espín con la red (debido a la presencia del factor de fase dependiente de la posición). El factor L_{mn} fue estimado para las coherencias de una dinámica dipolar, que parte de un estado inicial $\sigma(0) = I_x$, pero la versatilidad del modelo desarrollado permite estudiar situaciones con otras condiciones iniciales.

En paralelo, desarrollamos un estudio experimental de la señal de RMN en experimentos de reversión, en un monocristal de selenita. Este cristal hidratado es una excelente representación del modelo de pares presentado, que permite estudiar los tiempos de decoherencia en función de la magnitud del acople dipolar local. Los experimentos realizados discriminaron de manera detallada las causas del decaimiento de la señal obtenida por la secuencia de sándwich mágico, permitiendo identificar dos procesos independientes: el decaimiento por términos no seculares (debido a no idealidades de la secuencia de pulsos) y los procesos de

decoherencia de espín irreversible inducida por el acople con el ambiente. El primero se trata de un proceso unitario, que frustra la proyección del estado de espín en los observables de RMN. Por ser unitario, no modifica la pureza del sistema de espines, y puede ser estudiado mediante cálculos numéricos exactos, que representen la dinámica cerrada (sin presencia de ambiente) de los espines. El segundo proceso identificado presenta una fuerte dependencia con la magnitud del acople dipolar local (eigen-selectividad) y es independiente de la temperatura y de los perfeccionamientos del experimento (como incrementos en la intensidad de los pulsos de RF).

Con el objetivo de probar que la decoherencia asistida por fonones es el mecanismo microscópico subyacente que controla la irreversibilidad observada, recurrimos al concepto de pureza. La idea básica es que los procesos de decoherencia adiabática disminuyen la pureza del sistema observado, en contraposición a otros mecanismos de pérdida de señal, que llamamos genéricamente *desfasajes*. En el límite de una reversión ideal, la pureza del estado revertido coincide con el valor de expectación de la magnetización transversal, por lo que podemos utilizar su comportamiento para comparar los resultados experimentales con las predicciones del modelo teórico. En este punto, es necesario hacer suposiciones sobre la dinámica cerrada de los espines, que describa i) el crecimiento del cluster de espines y ii) el valor de L_{mn} para los clusters que participan en la dinámica. Encontramos que para determinado rango de valores de los parámetros involucrados en esta hipótesis, los tiempos de decaimiento de la pureza describen satisfactoriamente el comportamiento de los tiempos de decoherencia medidos, en función de la frecuencia dipolar y la temperatura, en las posiciones del cristal en donde el sistema de espines puede pensarse como un conjunto de pares débilmente interactuantes.

Los resultados obtenidos se sustentan en tres supuestos fuertes, que serán objeto de investigación a futuro. Estos supuestos no son arbitrarios, sino que están basados en resultados experimentales conocidos en la literatura:

1. El Supuesto 1, de la Ec.(3.19), despreció las contribuciones a la función de decoherencia de las fluctuaciones de los términos interpar de la energía dipolar. Esto es sensato en sistemas donde las interacciones se encuentran claramente jerarquizadas, como cristales hidratados, pero pierde validez en otro tipo de muestras. Un primer intento de cuantificar las contribuciones despreciadas se muestra en el Apéndice B, donde se pudo comprobar que la incorporación de estos términos conduce a un aumento de la tasa de decoherencia, a través del incremento del valor de L_{mn} . Los resultados experimentales muestran que los tiempos de decoherencia dependen marcadamente de la magnitud del acople dipolar local, lo que indica que son estas interacciones las que dominan el decaimiento de la señal.
2. El Supuesto 2, de la Ec.(3.31), también llamado *hipótesis adiabática*, nos permitió aproximar el operador de evolución temporal por su versión factorizada: $U(t) = e^{-i\mathcal{H}t} \approx V_S(t)V(t)$. Esta hipótesis permitió simplificar las expresiones involucradas, separando la dinámica del sistema cerrado, V_S , de la influencia ambiental, $V(t)$. La aproximación está basada en la ineficiencia de los fonones como mecanismo de relajación, y es equivalente a asumir que estamos enfocados en la dinámica temprana del sistema, cuando los procesos de intercambio de energía con el ambiente no han tenido lugar. Aunque sensata, resta dar una demostración formal de la misma. La adiabaticidad de los hamiltonianos es

un problema general de todos los modelos de decoherencia, porque se trata de una condición sumamente restrictiva [61].

3. El Supuesto 3, de la Ec.(5.7), propuso un modelo de crecimiento de los clusters de espines, y del valor de L_{mn} de las coherencias involucradas. Si bien este supuesto está basado en resultados experimentales corroborados, que sugieren un crecimiento exponencial del tamaño del cluster, se usó la tasa de este crecimiento como parámetro de ajuste.

La correcta predicción del comportamiento de los tiempos de decoherencia en función de la frecuencia dipolar y la temperatura sugieren que el modelo, y los supuestos realizados, son correctos. De esta forma, se demuestra que los estados de espín nuclear alcanzan en la escala temporal intermedia (entre T_1 y T_2) auténticos estados de cuasi-equilibrio, caracterizados por la destrucción de sus coherencias (y la consiguiente disminución de la pureza). Los avances que se realicen a futuro en el campo de la dinámica de clusters de espines podrán ser incorporados al modelo de decoherencia desarrollado, perfeccionando los supuestos realizados y refinando las predicciones cuantitativas obtenidas.

Los resultados presentados en esta tesis podrían ser una fuerte motivación para encarar nuevos trabajos experimentales. Dado que el modelo permite realizar predicciones cuantitativas ante variaciones de parámetros como temperatura o parámetro de red, el estudio de los tiempos de decoherencia en otras muestras y condiciones podría brindar información útil para validar y refinar la teoría. Planeamos concretar estas actividades en el mediano plazo. Incluso, estos experimentos pueden echar luz sobre el carácter óhmico o súper-óhmico del ambiente fonónico, porque se espera una sensibilidad diferente con la temperatura para un caso y otro.

La explicación de la decoherencia irreversible en RMN de sólidos, asociada a la justificación de la temperatura de espín, es una pregunta que ha permanecido abierta durante mucho tiempo. Los resultados de este trabajo pretenden contribuir en esta área, específicamente, en elucidar los mecanismos microscópicos que conducen a los espines nucleares a estados de cuasi-equilibrio. Las teorías desarrolladas pueden proveer un nuevo enfoque no sólo a las secuencias de reversión, sino también a experimentos similares como coherencias cuánticas múltiples. Incluso, podría contribuir al estudio de propiedades vibracionales en sólidos, crecimiento de clusters de espín o protección de estados cuánticos de la influencia ambiental.

Publicaciones derivadas de esta tesis

1. Domínguez, F. D., González, C. E., Segnorile, H. H., & Zamar, R. C. (2016). Irreversible adiabatic decoherence of dipole-interacting nuclear-spin pairs coupled with a phonon bath. *Physical Review A*, 93(2), 022120.
2. Domínguez, F. D., Zamar, R. C., Segnorile, H. H., & González, C. E. (2017). Mechanisms of irreversible decoherence in solids. *Physical Review B*, 95, 224423

Apéndice A

Tensores

En este apéndice, mostramos los tensores utilizados, expresados en la base ordenada

$$\{|1, 1\rangle, |1, 0\rangle, |1, -1\rangle, |0, 0\rangle\},$$

referidos a dos espines arbitrarios i y j .

$$T_{10} = I_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$T_{11} = -\frac{1}{\sqrt{2}}(I_+^i + I_+^j) = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$T_{1-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(I_-^i + I_-^j) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$T_{20} = \frac{2}{\sqrt{6}}(3I_z^i I_z^j - \vec{I}^i \cdot \vec{I}^j) = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$T_{21} = \sqrt{2}(I_z^i I_+^j + I_+^i I_z^j) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$T_{2-1} = \sqrt{2}(I_z^i I_-^j + I_-^i I_z^j) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$T_{22} = 2I_+^i I_+^j = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$T_{2-2} = 2I_-^i I_-^j = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Apéndice B

Acerca del ensanchamiento de los autovalores dipolares

En este apéndice, exploraremos la posibilidad de explicar el ensanchamiento de autovalores W empleado en la subsección 4.1.2. Para empezar, recordemos que el modelo de decoherencia de pares desarrollado en esta tesis predice una tasa de decoherencia proporcional al factor L_{mn} :

$$L_{mn} = \left| \sum_{\vec{A}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{A}a} (\epsilon_{m_{\vec{A}}} - \epsilon_{n_{\vec{A}}}) \right|,$$

definido en la Sección 4.1, Ec.(4.4). Las estimaciones realizadas en la misma sección predicen que este factor es del orden de $\sim 10^{-15}$ para la región de k bajo (ver Fig. 4.11). Creemos que se trata de un valor artificialmente pequeño, debido a que asume que los autovalores de energía dipolar intrapar ω_D son iguales para todos los pares del sistema de espines. Si las orientaciones de los pares del cristal no son exactamente equivalentes (debido, por ejemplo, a defectos cristalinos), entonces se puede esperar cierto ensanchamiento de los autovalores $\epsilon_{m_{\vec{A}}}$. Por esta razón, se introduce de manera *ad hoc* una dispersión gaussiana de ancho W (ver Fig. 4.12).

Si bien la no equivalencia magnética estricta de los pares puede explicar el ensanchamiento de los autovalores, en este apéndice estudiaremos un proceso físico alternativo que podría tener el mismo efecto: la contribución a la decoherencia de las fluctuaciones de la energía interpar. En el Capítulo 3, asumimos que las fluctuaciones de la energía dipolar interpar eran despreciables, de modo que la función de decoherencia calculada sólo refleja las fluctuaciones de la contribución dominante (la intrapar). Esta hipótesis permitió simplificar las expresiones involucradas, permitiendo obtener una fórmula analítica para la función de decoherencia. Por simplicidad, en esta sección trabajamos en un modelo unidimensional, pero la extensión a tres dimensiones es directa.

En la Ec.(3.8) se presentó la expresión truncada del hamiltoniano dipolar interpar:

$$\mathcal{H}_{\text{inter}} = \sum_{\substack{Ai, Bj \\ A \neq B}} \mathcal{H}_D^{Ai, Bj} \approx \sum_{A \neq B} \bar{\omega}_D^{A, B} \mathcal{T}^{A, B}, \quad (\text{B.1})$$

con

$$\bar{\omega}_D^{A, B} = \frac{1}{4} (\omega_D^{A1B1} + \omega_D^{A1B2} + \omega_D^{A2B1} + \omega_D^{A2B2}), \quad (\text{B.2})$$

y

$$\mathcal{T}^{A,B} = 2T_{10}^A T_{10}^B + \frac{1}{2} (T_{11}^A T_{1-1}^B + T_{1-1}^A T_{11}^B) + (T_{21}^A T_{2-1}^B + T_{2-1}^A T_{21}^B). \quad (\text{B.3})$$

La manera más sencilla de incorporar las fluctuaciones de $\mathcal{H}_{\text{inter}}$ es considerar sólo la contribución del término secular con respecto a $\mathcal{H}_{\text{intra}}$, es decir, $2T_{10}^A T_{10}^B$

$$\Delta\mathcal{H}_{\text{inter}} = \sum_{A \neq B} \left. \frac{d}{dr_{AB}} \bar{\omega}_D^{A,B} \right|_{r_{AB}=r_{AB}^0} (r_{AB} - r_{AB}^0) 2T_{10}^A T_{10}^B, \quad (\text{B.4})$$

donde r_{AB} es la distancia entre los pares A y B , y $r_{AB}^0 = (A - B)a$ es la distancia de equilibrio. Usando que [50]

$$r_{AB} - r_{AB}^0 = \sum_k \sqrt{\frac{\hbar}{2\nu N \omega_k}} (b_k + b_{-k}^\dagger) e^{-ikAa} (e^{-ik(A-B)a} - 1), \quad (\text{B.5})$$

y definiendo

$$\Lambda_{AB} := -6 \frac{\bar{\omega}_D^{A,B}}{(A - B)a} T_{10}^A T_{10}^B, \quad (\text{B.6})$$

$$g_{k,AB} := \sqrt{\frac{\hbar}{2\nu N \omega_k}} e^{-ikAa} (e^{-ik(A-B)a} - 1), \quad (\text{B.7})$$

resulta el siguiente hamiltoniano de interacción (teniendo en cuenta la previamente calculada contribución de $\mathcal{H}_{\text{intra}}$)

$$\mathcal{H}_I = \sum_A \Lambda_A \otimes \sum_k (g_{k,A}^* b_k + g_{k,A} b_k^\dagger) + \sum_{A \neq B} \Lambda_{AB} \otimes \sum_k (g_{k,AB}^* b_k + g_{k,AB} b_k^\dagger). \quad (\text{B.8})$$

La ventaja de haber considerado sólo la parte de $\mathcal{H}_{\text{inter}}$ que conmuta con $\mathcal{H}_{\text{intra}}$, es decir, $2T_{10}^A T_{10}^B$, es que ambos operadores comparten autoestados. Si definimos los autovalores de Λ^{AB} como λ_{m_A, m_B} :

$$\Lambda^{AB} |m_A, m_B\rangle = \lambda_{m_A, m_B} |m_A, m_B\rangle, \quad (\text{B.9})$$

entonces podemos emular la Ec.(3.45)

$$\mathcal{H}_I(m) = \sum_A \lambda_{m_A} \sum_k (g_{k,A}^* b_k + g_{k,A} b_k^\dagger) + \sum_{A \neq B} \lambda_{m_A, m_B} \sum_k (g_{k,AB}^* b_k + g_{k,AB} b_k^\dagger). \quad (\text{B.10})$$

Introduciendo la *súper*-constante de acople

$$\tilde{g}_{k,m} = \sum_A \lambda_{m_A} g_{k,A}^* + \sum_{A \neq B} \lambda_{m_A, m_B} g_{k,AB}^*, \quad (\text{B.11})$$

es trivial (siguiendo los pasos del Capítulo 3) llegar a la siguiente expresión para la función de decoherencia

$$\Gamma_{mn}(t) = \sum_k |\tilde{g}_{k,m} - \tilde{g}_{k,n}|^2 \frac{1}{\omega_k^2} (1 - \cos \omega_k t) \coth \frac{\beta \hbar \omega_k}{2}. \quad (\text{B.12})$$

Podemos reescribir el factor $|\tilde{g}_{k,m} - \tilde{g}_{k,n}|$

$$|\tilde{g}_{k,m} - \tilde{g}_{k,n}| = \sqrt{\frac{\hbar}{2\nu N \omega_k}} \left| (e^{-ikd} - 1) \sum_A e^{-ikAa} (\lambda_{mA} - \lambda_{nA}) + \dots \right. \\ \left. \dots + \sum_{A \neq B} e^{-ikAa} (e^{-ik(A-B)a} - 1) (\lambda_{mA,mB} - \lambda_{nA,nB}) \right|. \quad (\text{B.13})$$

Esto nos permite definir un nuevo factor de complejidad \tilde{L}_{mn} , que contempla las fluctuaciones del término secular de las interacciones dipolares inter pares

$$\tilde{L}_{mn} := \left| (e^{-ikd} - 1) \sum_A e^{-ikAa} (\lambda_{mA} - \lambda_{nA}) + \dots \right. \\ \left. \dots + \sum_{A \neq B} e^{-ikAa} (e^{-ik(A-B)a} - 1) (\lambda_{mA,mB} - \lambda_{nA,nB}) \right|. \quad (\text{B.14})$$

Esta expresión conserva la suma sobre los pares que ya había sido tenida en cuenta, e incorpora una suma de red sobre las interacciones dipolares entre espines mas lejanos.

No profundizaremos aquí sobre un análisis detallado de esta suma, sin embargo, podemos observar que el nuevo factor de complejidad incluye la existencia de una distribución de autovalores originada en las interacciones interpar, que podemos en principio identificar a la distribución fenomenológica usada en la Sección 4.1. Cabe notar que esto permite también asociar el ancho W con el ancho de los espectros de resonancia, ya que este ancho se origina también en las interacciones interpar. El análisis detallado de estos resultados será realizado en el mediano plazo.

Bibliografía

- [1] A Abragam and M Goldman. Order and disorder. *Clarendon, New York*, 1982.
- [2] Malcolm H Levitt. *Spin dynamics: basics of nuclear magnetic resonance, 2nd edition*. John Wiley & Sons, 2008.
- [3] LC Hebel. Spin temperature and nuclear relaxation in solids. *Solid State Physics*, 15:409–491, 1963.
- [4] Jean Philippot. Spin-spin relaxation and spin temperatures. *Physical Review*, 133(2A):A471, 1964.
- [5] A Abragam and WG Proctor. Spin temperature. *Physical Review*, 109(5):1441, 1958.
- [6] RC Zamar. Quasi-equilibrium states of nuclear spins in nematic liquid crystals. *J. Spectrosc. Dyn*, 2014.
- [7] Jean Jeener, H Eisendrath, and Raymond Van Steenwinkel. Thermodynamics of spin systems in solids. *Physical Review*, 133(2A):A478, 1964.
- [8] Jean Jeener and Paul Broekaert. Nuclear magnetic resonance in solids: thermodynamic effects of a pair of rf pulses. *Physical Review*, 157(2):232, 1967.
- [9] Shanmin Zhang, Beat H Meier, and Richard R Ernst. Polarization echoes in nmr. *Physical review letters*, 69(14):2149, 1992.
- [10] MH Levitt, D Suter, and RR Ernst. Spin dynamics and thermodynamics in solid-state nmr cross polarization. *The Journal of chemical physics*, 84(8):4243–4255, 1986.
- [11] M Matti Maricq. Thermodynamics for many-body systems evolving under a periodic time-dependent hamiltonian: Application to pulsed magnetic resonance. *Physical Review B*, 31(1):127, 1985.
- [12] W-K Rhim, Alexander Pines, and John S Waugh. Violation of the spin-temperature hypothesis. *Physical Review Letters*, 25(4):218, 1970.
- [13] Michael A Nielsen and Isaac Chuang. Quantum computation and quantum information, 2002.
- [14] Horacio M Pastawski, Patricia R Levstein, Gonzalo Usaj, Jesus Raya, and Jérôme Hirschinger. A nuclear magnetic resonance answer to the boltzmann–loschmidt controversy? *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 283(1):166–170, 2000.

- [15] VA Skrebnev and RN Zaripov. Investigation of the equilibrium establishment in the spin system by using dipole magic echo. *Applied Magnetic Resonance*, 16(1):1–17, 1999.
- [16] A Abragam. Principles of nuclear magnetism (international series of monographs on physics), 1961.
- [17] HyungJoon Cho, Paola Cappellaro, David G Cory, and Chandrasekhar Ramanathan. Decay of highly correlated spin states in a dipolar-coupled solid: Nmr study of ca f 2. *Physical Review B*, 74(22):224434, 2006.
- [18] Hans Georg Krojanski and Dieter Suter. Reduced decoherence in large quantum registers. *Physical review letters*, 97(15):150503, 2006.
- [19] Boris V Fine, Tarek A Elsayed, Chahan M Kropf, and Astrid S de Wijn. Absence of exponential sensitivity to small perturbations in nonintegrable systems of spins 1/2. *Physical Review E*, 89(1):012923, 2014.
- [20] Rahul Nandkishore and David A Huse. Many-body localization and thermalization in quantum statistical mechanics. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, 6(1):15–38, 2015.
- [21] Anatoli Polkovnikov, Krishnendu Sengupta, Alessandro Silva, and Mukund Vengalattore. Colloquium: Nonequilibrium dynamics of closed interacting quantum systems. *Reviews of Modern Physics*, 83(3):863, 2011.
- [22] Steven W Morgan, Vadim Oganesyan, and Gregory S Boutis. Multispin correlations and pseudothermalization of the transient density matrix in solid-state nmr: Free induction decay and magic echo. *Physical Review B*, 86(21):214410, 2012.
- [23] Lisandro Buljubasich, Claudia M Sánchez, Axel D Dente, Patricia R Levstein, Ana K Chattah, and Horacio M Pastawski. Experimental quantification of decoherence via the loschmidt echo in a many spin system with scaled dipolar hamiltonians. *The Journal of chemical physics*, 143(16):164308, 2015.
- [24] T Yu and JH Eberly. Phonon decoherence of quantum entanglement: Robust and fragile states. *Physical Review B*, 66(19):193306, 2002.
- [25] Héctor H Segnorile and Ricardo C Zamar. Quantum decoherence and quasi-equilibrium in open quantum systems with few degrees of freedom: Application to 1h nmr of nematic liquid crystals. *The Journal of chemical physics*, 135(24):244509, 2011.
- [26] Dima Mozyrsky and Vladimir Privman. Adiabatic decoherence. *Journal of statistical Physics*, 91(3):787–799, 1998.
- [27] ACS Costa, MW Beims, and WT Strunz. System-environment correlations for dephasing two-qubit states coupled to thermal baths. *Physical Review A*, 93(5):052316, 2016.
- [28] Pinja Haikka, TH Johnson, and Sabrina Maniscalco. Non-markovianity of local dephasing channels and time-invariant discord. *Physical Review A*, 87(1):010103, 2013.

- [29] Hyungjoon Cho, Thaddeus D Ladd, Jonathan Baugh, David G Cory, and Chandrasekhar Ramanathan. Multispin dynamics of the solid-state nmr free induction decay. *Physical Review B*, 72(5):054427, 2005.
- [30] Hector Hugo Segnorile and Ricardo César Zamar. Quantum irreversible decoherence behaviour in open quantum systems with few degrees of freedom: Application to 1h nmr reversion experiments in nematic liquid crystals. *The Journal of chemical physics*, 139(15):154901, 2013.
- [31] Héctor H. Segnorile. Estudio de la evolución de las coherencias y procesos irreversibles en un sistema observado bajo la influencia de la red, utilizando técnicas de rmn de protones en cristales líquidos nemáticos. *FaMAF-UNC (Tesis de Doctorado)*, 2010.
- [32] Heinz-Peter Breuer and Francesco Petruccione. *The theory of open quantum systems*. Oxford University Press on Demand, 2002.
- [33] John H Reina, Luis Quiroga, and Neil F Johnson. Decoherence of quantum registers. *Physical Review A*, 65(3):032326, 2002.
- [34] Karl Blum. *Density matrix theory and applications*, volume 64. Springer Science & Business Media, 2012.
- [35] JCA Boeyens and VVH Ichharam. Redetermination of the crystal structure of calcium sulphate dihydrate, caso4· 2h2o. *Zeitschrift für Kristallographie-New Crystal Structures*, 217(1):9–10, 2002.
- [36] H Eisendrath, William Stone, and Jean Jeener. Nmr of protons in gypsum. i. experimental proof of the existence of four thermodynamic invariants. *Physical Review B*, 17(1):47, 1978.
- [37] H Eisendrath and Jean Jeener. Nmr of protons in gypsum. ii. independent observation of molecular reorientations and molecular diffusion. *Physical Review B*, 17(1):54, 1978.
- [38] Federico Dominguez. Mecanismos de decoherencia irreversible en sólidos. *Trabajo de Licenciatura, FAMAFA, UNC*, 2013.
- [39] Koichi Momma and Fujio Izumi. Vesta 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of applied crystallography*, 44(6):1272–1276, 2011.
- [40] George E Pake. Nuclear resonance absorption in hydrated crystals: fine structure of the proton line. *The Journal of chemical physics*, 16(4):327–336, 1948.
- [41] DF Holcomb and B Pedersen. Structural interpretation of asymmetrically broadened nmr fine-structure lines. *The Journal of Chemical Physics*, 38(1):54–60, 1963.
- [42] Alexander Keller. Spin-1 behavior of systems of dipolar coupled pairs of spin 1/2 nuclei. *Advances in magnetic resonance*, 12:183–246, 1988.
- [43] Bjo/rn Pedersen. Nmr in hydrate crystals: Structural information from second moments. *The Journal of Chemical Physics*, 39(3):720–726, 1963.

- [44] WK Rhim, A Pines, and JS Waugh. Time-reversal experiments in dipolar-coupled spin systems. *Physical Review B*, 3(3):684, 1971.
- [45] DF Holcomb and B Pedersen. Interpair nuclear magnetic relaxation in hydrated crystals. *The Journal of Chemical Physics*, 36(12):3270–3278, 1962.
- [46] David C Look and Irving J Lowe. Nuclear magnetic dipole—dipole relaxation along the static and rotating magnetic fields: Application to gypsum. *The Journal of Chemical Physics*, 44(8):2995–3000, 1966.
- [47] Werner Kraus and Gert Nolze. Powder cell—a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting x-ray powder patterns. *Journal of Applied Crystallography*, 29(3):301–303, 1996.
- [48] Nicholas J Higham. The scaling and squaring method for the matrix exponential revisited. *SIAM Journal on Matrix Analysis and Applications*, 26(4):1179–1193, 2005.
- [49] Awad H Al-Mohy and Nicholas J Higham. A new scaling and squaring algorithm for the matrix exponential. *SIAM Journal on Matrix Analysis and Applications*, 31(3):970–989, 2009.
- [50] Neil W Ashcroft and N David Mermin. Solid state physics (holt, rinehart and winston, new york, 1976). *Google Scholar*, page 403, 2005.
- [51] G Massimo Palma, Kalle-Antti Suominen, and Artur K Ekert. Quantum computers and dissipation. In *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, volume 452, pages 567–584. The Royal Society, 1996.
- [52] Daniel A Lidar, Zsolt Bihary, and K Birgitta Whaley. From completely positive maps to the quantum markovian semigroup master equation. *Chemical Physics*, 268(1):35–53, 2001.
- [53] William Henry Louisell and William H Louisell. *Quantum statistical properties of radiation*, volume 7. Wiley New York, 1973.
- [54] Janez Dolinšek, PM Cereghetti, and R Kind. Phonon-assisted spin diffusion in solids. *Journal of Magnetic Resonance*, 146(2):335–344, 2000.
- [55] Charles P Slichter. *Principles of magnetic resonance*, volume 1. Springer Science & Business Media, 2013.
- [56] J Baum, M Munowitz, AN Garroway, and A Pines. Multiple-quantum dynamics in solid state nmr. *The Journal of chemical physics*, 83(5):2015–2025, 1985.
- [57] Maurice Goldman. *Spin temperature and nuclear magnetic resonance in solids*. Clarendon Press Oxford, 1970.
- [58] Michael Munowitz, Alexander Pines, and Michael Mehring. Multiple-quantum dynamics in nmr: A directed walk through liouville space. *The Journal of chemical physics*, 86(6):3172–3182, 1987.

- [59] DH Levy and KK Gleason. Multiple quantum nuclear magnetic resonance as a probe for the dimensionality of hydrogen in polycrystalline powders and diamond films. *The Journal of Physical Chemistry*, 96(20):8125–8131, 1992.
- [60] Gonzalo A Alvarez and Dieter Suter. Localization effects induced by decoherence in superpositions of many-spin quantum states. *Physical Review A*, 84(1):012320, 2011.
- [61] Roland Omnès. Decoherence, irreversibility, and selection by decoherence of exclusive quantum states with definite probabilities. *Physical Review A*, 65(5):052119, 2002.