Qué son las Coherencias Cuánticas Múltiples en RMN

Elena Rufeil Fiori

Motivaciones

En RMN, las coherencias cuánticas se refieren a un sistema de muchos espines que interactúan, y por lo tanto presentan una correlación, una relación de fase bien definida, y son usualmente llamadas coherencias cuánticas múltiples.

• la creación y evolución de coherencias cuánticas es una técnica **muy sensible** para explorar la dinámica de un sistema de muchos espines correlacionados.

• se puede obtener información sobre correlaciones cuánticas (su generación y su degradación), **tamaños de clusters de espines, geometría, interconectividad, transferencia de estados, tiempos de decaimientos de las diferentes correlaciones, etc.**

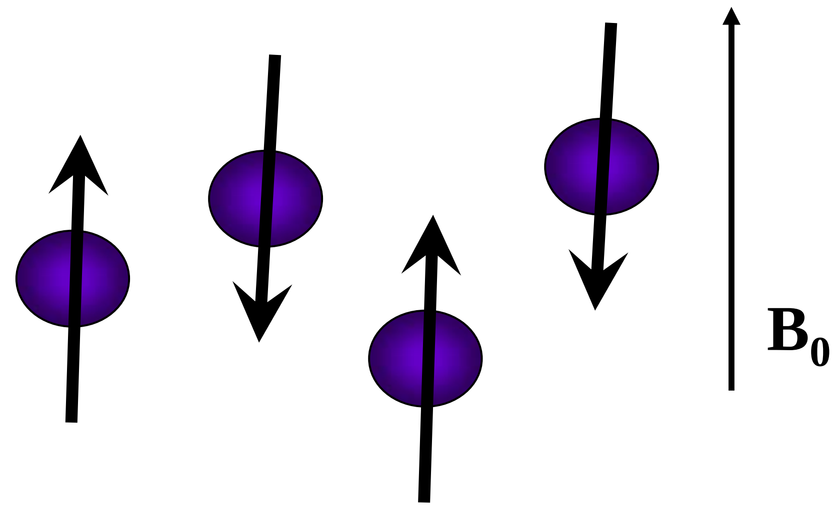
• se puede estudiar su dinámica como nuevas entidades, muy diferentes a la polarización local o magnetización.

Organización de la charla

- qué son las coherencias cuánticas múltiples,
- cómo se calculan, cómo se detectan,
- aplicación: testigo de entrelazamiento,
- conclusiones.

Magnetización

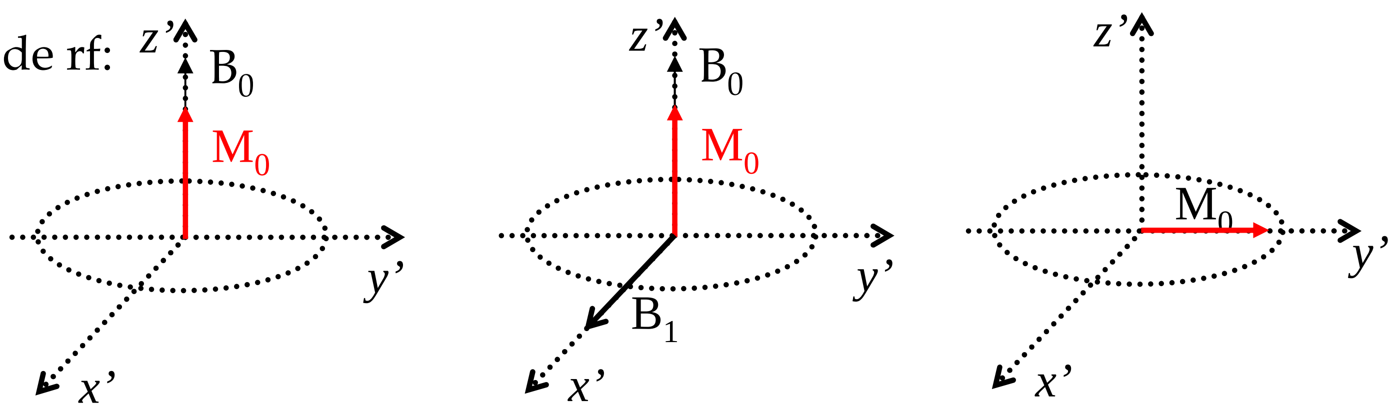
Sistema de N espines ½ en presencia de un campo magnético externo B_0. Cada núcleo adquiere una energía de interacción caracterizada por el Hamiltoniano Zeeman:



$$H_{Zee} = -\hbar \gamma B_0 S^z; \quad S^z = \sum_{i=1}^{N} S_i^z$$

γ razón giromagnética, S_i^z componente del op. de espín definido por la dirección de B_0

Pulsos de rf:



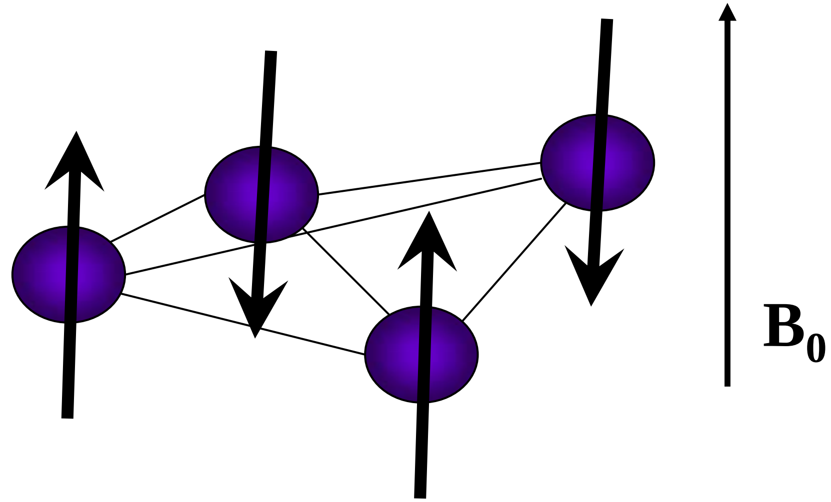
La forma en la que el sistema recupera el estado de equilibrio termod. brinda información del sistema.

M_0: Magnetización observable:

$$\left\langle S^z \right\rangle (t) \propto \mathrm{Tr}\left(\rho(t) S^z \right)$$

Espines nucleares en el estado sólido

Sistema de espines nucleares
en el **estado sólido**
en presencia de un
campo magnético externo B_0



<u>Interacciones principales:</u>

1) interacción con el campo externo, *Zeeman*,

$$\boxed{H_{Zee} = -\sum_i \hbar \gamma B_0 S_i^z}$$

2) interacción dipolar,

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

r_{ij} es el vector posición que une a los núcleos i y j y $\mathbf{S}_i$ es el vector de momento angular.

Espines nucleares en el estado sólido

para espines nucleares de hidrogéno, campo externo de 7 Teslas, y distancia interatómica de 2 A

$$H_{Zee} \leftrightarrow 300MHz \approx \gamma B_0 >> \gamma^2 \hbar / r^3 \approx 4kHz \leftrightarrow H_{dip}$$

$$\downarrow$$

H_{dip} perturbación de H_{Zee}

se puede despreciar los términos del Hamiltoniano dipolar que producen transiciones entre los autoestados de H_{Zee}

$$\downarrow$$

$$\boxed{H_{dip}^{(0)} = \sum_{i,j} \frac{d_{ij}}{2} \left(2S_i^z S_j^z - S_i^x S_j^x - S_i^y S_j^y\right)}$$

$d_{ij} = \frac{\hbar^2 \gamma^2}{2r_{ij}^3}\left(3\cos(\theta_{ij}) - 1\right)$; θ_{ij} ángulo entre el vector internuclear r_{ij} y el campo magnético externo

Qué son las Coherencias Cuánticas Múltiples

en la terna rotante, la dinámica queda descrita por

$$H_{dip}^{(0)} = \sum_{i,j} \frac{d_{ij}}{2} \left(2S_i^{\ z} S_j^{\ z} - S_i^{\ x} S_j^{\ x} - S_i^{\ y} S_j^{\ y} \right)$$

→ autoestados |u> de $H_{dip}^{(0)}$ y del operador de espín total S^z:

$$\underbrace{S^z = \sum_i S_i^z \qquad\qquad S^z \left| u \right\rangle = m_u \left| u \right\rangle}$$

el momento magnético total es un buen número cuántico

$$m_u = \sum_i m_{u,i}$$

Luego, los elementos no diagonales de la matriz densidad, i.e., las coherencias,

$$\boxed{\rho_{uv} = \left\langle u \left| \rho(t) \right| v \right\rangle}$$

pueden ser nominadas utilizando la diferencia de los momentos magnéticos.

Qué son las Coherencias Cuánticas Múltiples

Un elemento $\rho_{uv} = \langle u | \rho(t) | v \rangle$ es llamado

coherencia cuántica de orden M

si los dos estados |u> y |v> involucrados en la transición que conecta son tq

$$\boxed{M = m_u - m_v}$$

Puede verse ρ_{uv} como "superposición coherente“, usando autobase del H_{Zee}

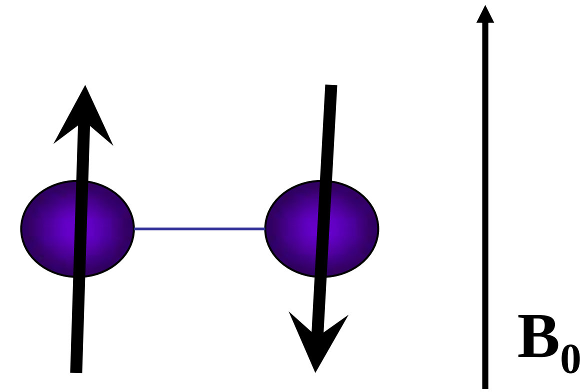
$$|\psi(t)\rangle = \sum_{u=1}^{2^N} c_u(t)|u\rangle \qquad \rho_{uv} = \langle u|\rho(t)|v\rangle = \overline{c_u(t)c_v^*(t)},$$

entre los estados $c_u(t)|u\rangle + c_v(t)|v\rangle$ en el sentido en que la dependencia temporal y la fase de muchos miembros del ensamble están correlacionados con respecto a |u> y |v>. El hecho de que **ésta correlación no se anule luego del promedio sobre ensamble resulta en la coherencia ρ_{uv}.**

Coherencias Cuánticas Múltiples: 2 espines

$$\boxed{M = m_u - m_v}$$

2 espines



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

M = 0 **incluye las poblaciones ρ_{ii}**

M = +/- 1 **magnetización transversal**

M = +/- 2

Intensidad de coherencia de orden 2 (*): $$\boxed{J_{\pm 2} = |\rho_{41}|^2 + |\rho_{14}|^2}$$

Intensidad de Coherencias Cuánticas Múltiples

$$\boxed{J_M\left(t\right)=\sum\nolimits_{u,v}^{'}\left|\rho_{uv}\left(t\right)\right|^2}$$

suma sobre u,v tsq $M = m_u - m_v$

válido para condición inicial $\rho(0) \propto S^z$

para condición inicial genérica, $$\boxed{J_M\left(t\right)=Tr\left(\rho^{(M)}\left(t\right)\tilde{\rho}^{(M)}\left(t\right)\right)}$$

$\rho^{(M)}\left(t\right)$ matriz densidad al tiempo t cuyos únicos elementos distintos de cero son los que contribuyen a la coherencia de orden M,

$\tilde{\rho}^{(M)}\left(t\right)$ matriz densidad con sólo elementos que contribuyen a la coherencia de orden M, pero cuya condición inicial es S^z.

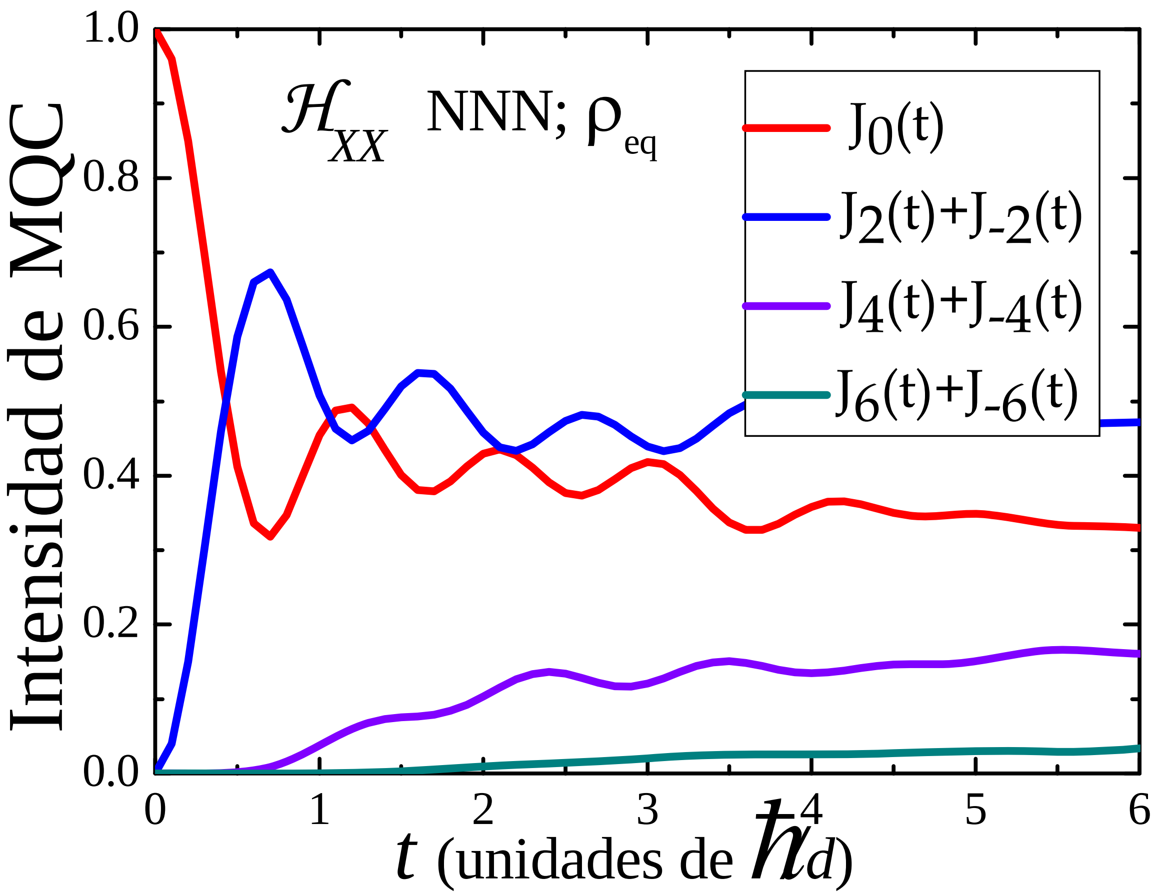
Ejemplo: cadena de 10 espines

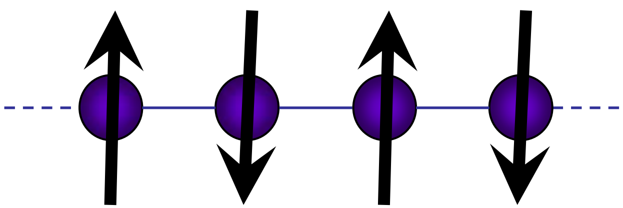
Interacción*:
primer vecino d_{ij}=d
segundo vecino d_{ij}=d/8

$$H_{XX} = \sum_{i,j} \frac{d_{ij}}{2}\left(2S_i^{\,x} S_j^{\,x} - S_i^{\,y} S_j^{\,y} - S_i^{\,z} S_j^{\,z}\right)$$

y condición inicial de equilibrio
térmico en la aprox. de altas temperaturas:

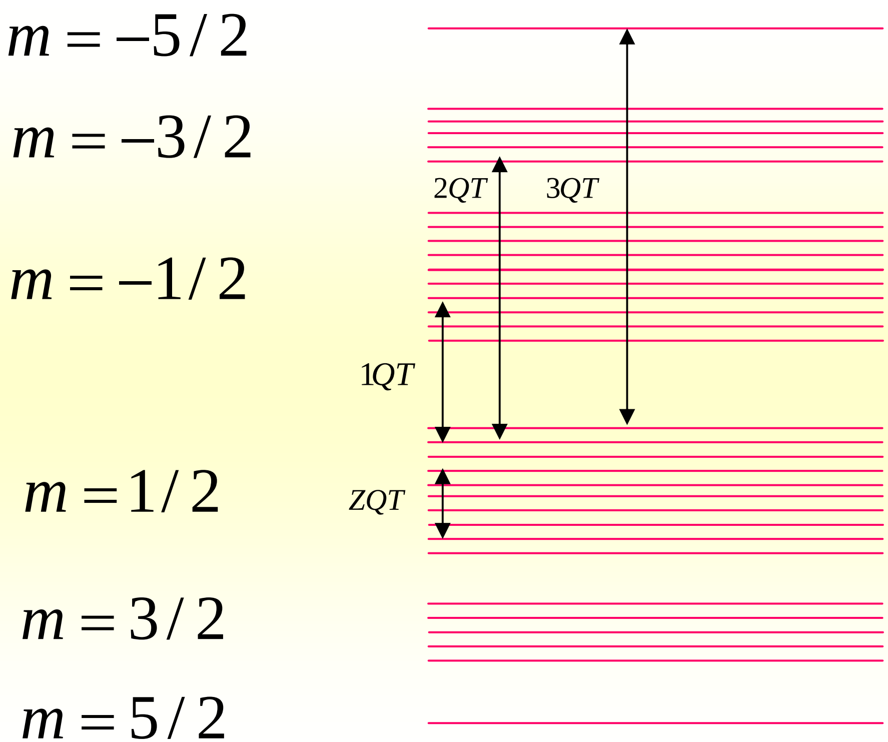
$$\rho(0) = \frac{1}{2^{10}}\left(1 + \frac{\hbar\gamma B_0}{kT} S^z\right)$$



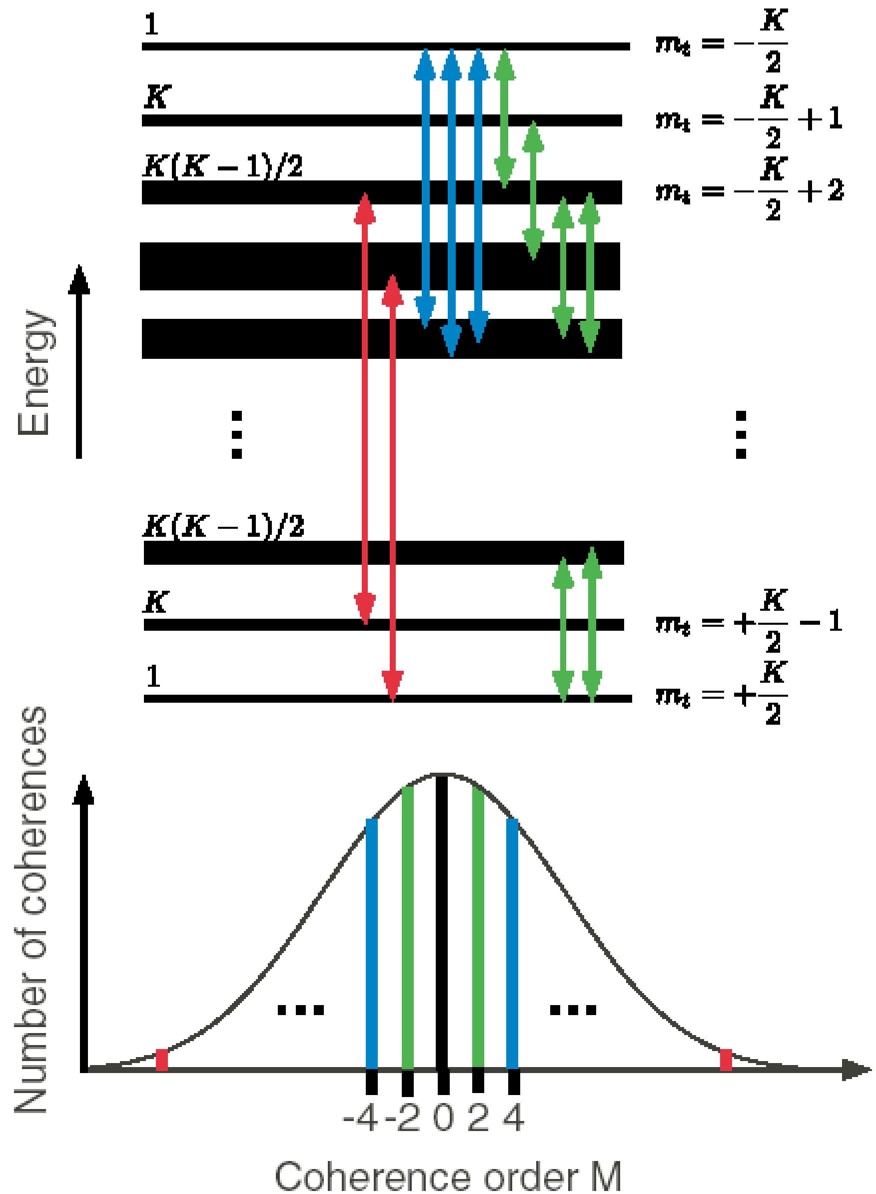


Otra forma de ver las MQC: cantidad de transiciones de orden M

5 espines

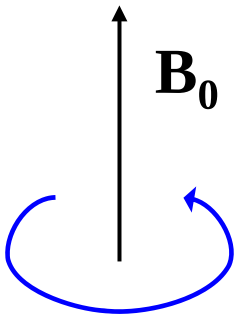


K espines



HANS GEORG KROJANSKI AND DIETER SUTER
PHYSICAL REVIEW A **74**, 062319 (2006)

Cómo se detectan las MQC



Pueden ser caracterizadas basándose en su respuesta a una rotación alrededor del eje de cuantificación z.

Un estado de coherencia de orden *M* luego de una rotación de ángulo ϕ alrededor del eje z adquiere una fase proporcional a M dada por:

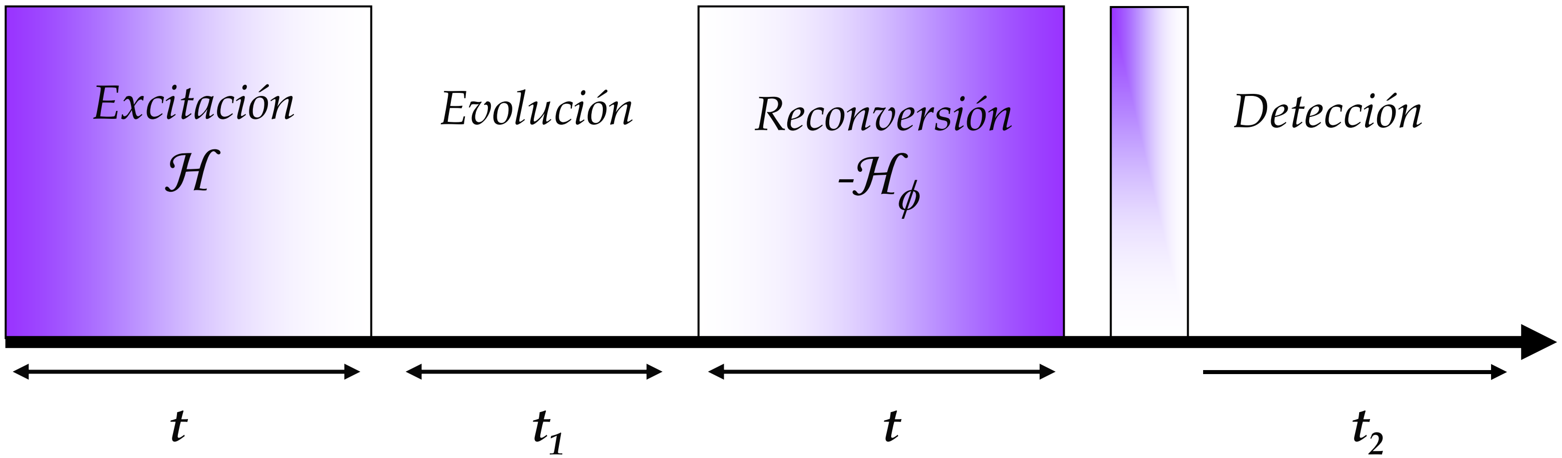
$$\boxed{\langle u|\exp(-\mathrm{i}\,\phi S^z)\,\rho\,\exp(\mathrm{i}\,\phi S^z)|v\rangle = \exp(\mathrm{i}\,\phi M)\langle u|\rho|v\rangle}$$

Esta rotación sobre el estado la vamos a incluir en el Hamiltoniano:

$$\boxed{H_\phi = \exp(-\mathrm{i}\,\phi S^z)\,H\,\exp(\mathrm{i}\,\phi S^z)}$$

Cómo se detectan las MQC

Esquema de secuencias de pulsos formado por 4 partes, detección por marcado de fase:



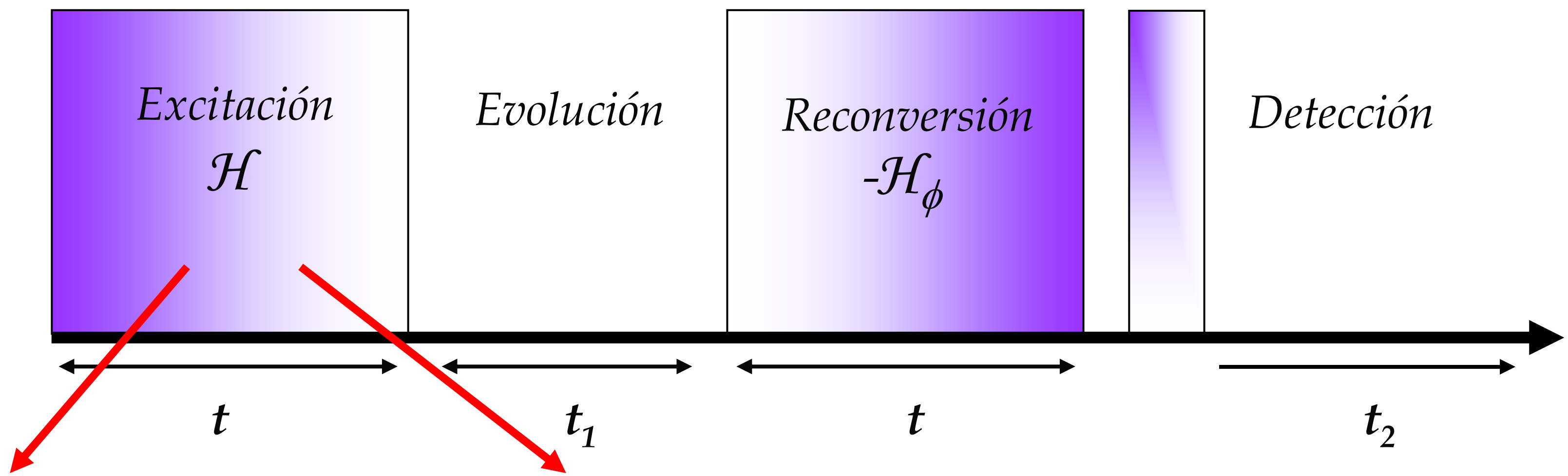
Periodo de excitación: excitación de las MQC generando Hamiltoniano efectivo $\mathcal{H}$.

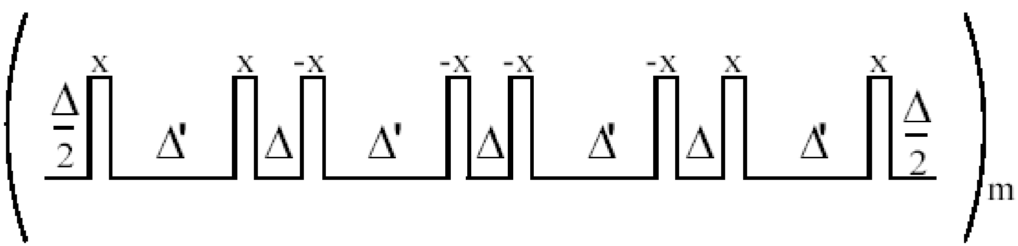
(**Periodo de evolución**: evolución libre de las MQC bajo interacciones naturales)

Periodo de reconversión: se "marcan" las MQC con la fase ϕ, generando un Hamiltoniano efectivo $-\mathcal{H}_\phi$.

Periodo de detección: pulso de lectura, el cual voltea la magnetización al plano xy para ser detectado por la bobina (se convirtieron todas las MQC en ZQC).

Ejemplo de Hamiltoniano para excitar MQC





Hamiltoniano efectivo para t = m tc

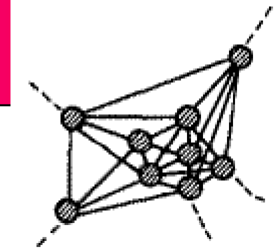
$$\boxed{H = \sum_{i,j} d_{ij}\left(S_i^+ S_j^+ + S_i^- S_j^-\right)}$$

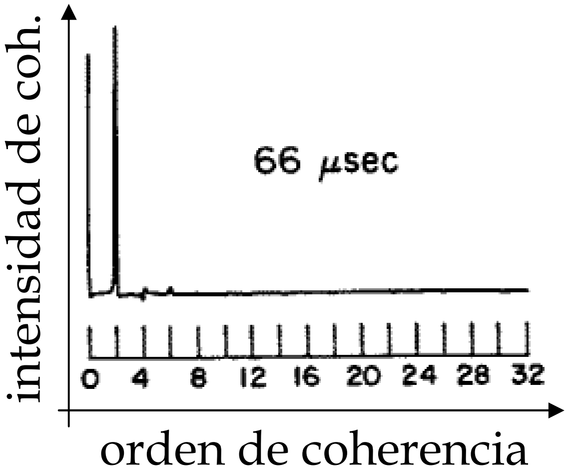
Magnetización total →
transformada de Fourier
con coeficientes J_M

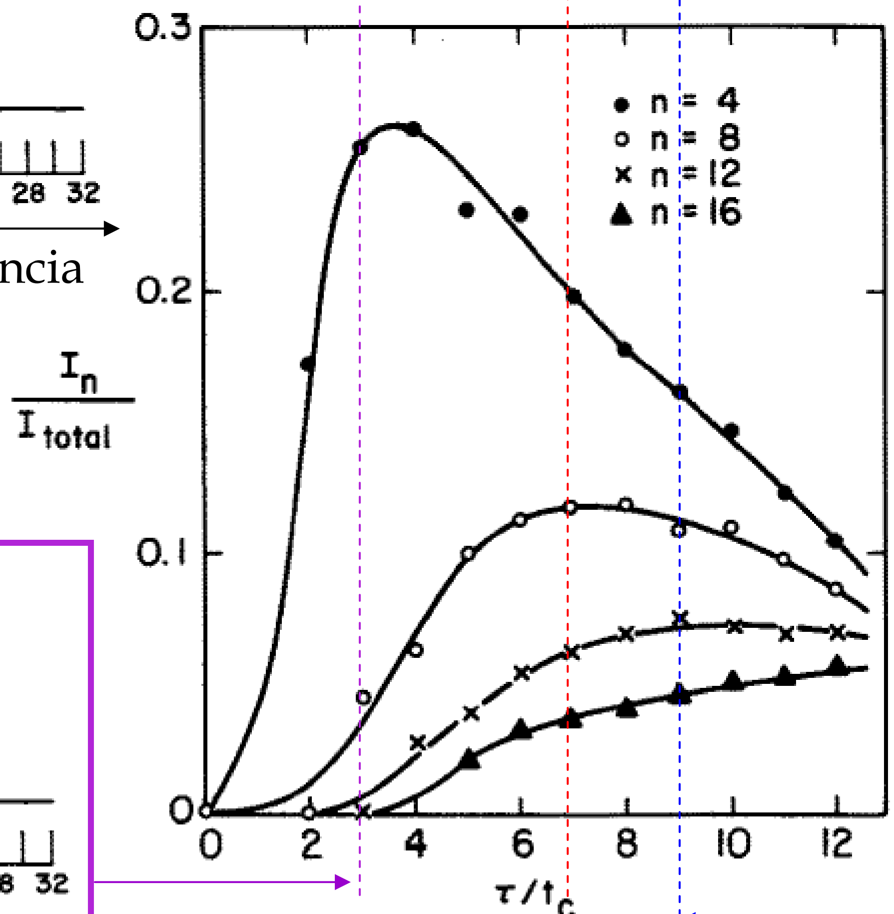
$$\boxed{\left\langle S^z \right\rangle(t) = \sum_M \exp(\mathrm{i}\,\phi M)\, J_M(t)}$$

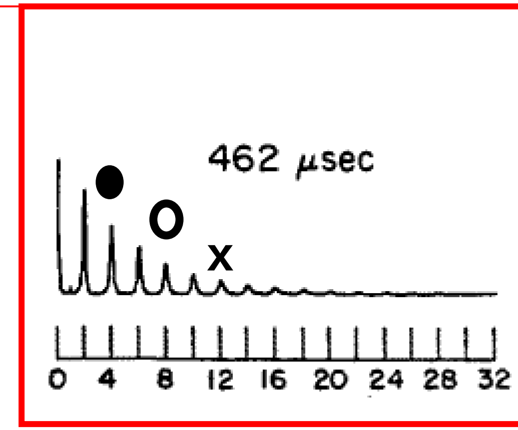
$$\boxed{\phi \longleftrightarrow M}$$

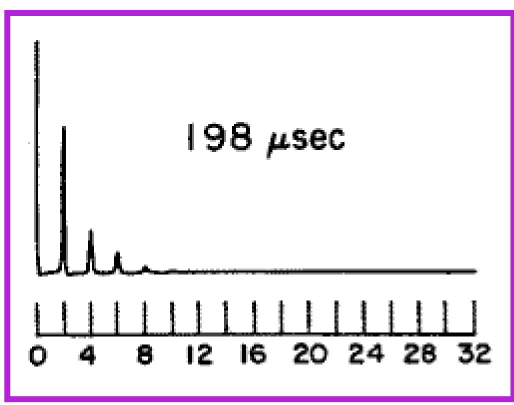
Mediciones

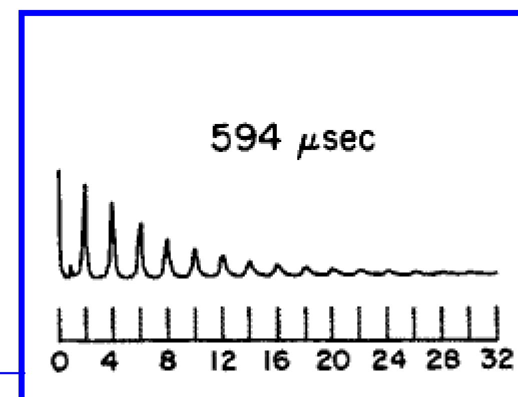












tc=66 μs

Baum *et al.* : Multiple-quantum dynamics in solid state NMR J. Chem. Phys. **83** (5), 1 September 1985

En qué se pueden aplicar las MQC

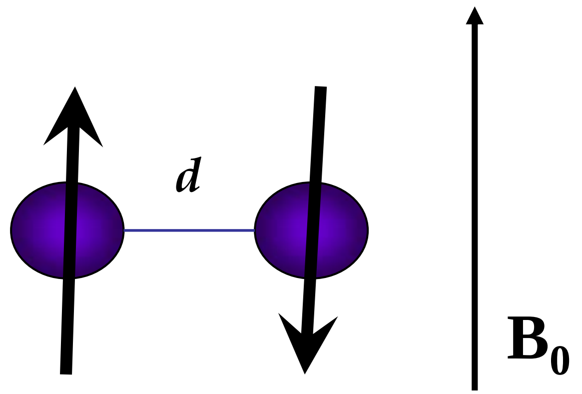
Algunas aplicaciones:

- “Spin counting”: número efectivo de espines conectados en el tiempo t (obtenido del perfil intensidad de coherencia vs. orden de coherencia),
- Relación entre decoherencia y orden de coherencia, transferencia de estados en cadenas homogéneas, testigo de dinámica efectiva de un cuerpo subyacente en una dinámica de muchos cuerpos interactuantes…
- Testigo de entrelazamiento…

MQC como Testigo de entrelazamiento (EW)

E. B. Fel'dman, A. N. Pyrkov, JETP Lett. 88, 398 (2008)

Sistema: 2 espines ½, en presencia de un campo externo con acople dipolar.



Hamiltoniano del sistema:

$$H_{Zee} + H_{dip}$$

+ secuencia de pulsos de rf específica, para generar Hamiltoniano promedio

→ Hamiltoniano de evolución es el H promedio:

$$\boxed{H_{DQ} = d\left(S_1^+ S_2^+ + S_1^- S_2^-\right)} \longrightarrow$$

sólo se excitan coherencias 0 y 2

Condición inicial de equilibrio termodinámico con la interacción de los espines con el campo externo (separable):

$$\boxed{\rho_{eq} = \exp\left(\frac{\hbar\gamma B_0}{kT} S^z\right) / Z}$$

MQC como Testigo de entrelazamiento (EW)

Solución para las coherencias…

$$\rho(t) = \exp(-\mathrm{i}\, H_{DQ} t)\rho_{eq} \exp(\mathrm{i}\, H_{DQ} t) \qquad \tilde{\rho}(t) = \exp(-\mathrm{i}\, H_{DQ} t) S^z \exp(\mathrm{i}\, H_{DQ} t)$$

$$J_M(t) = Tr\left(\rho^{(M)}(t)\tilde{\rho}^{(M)}(t)\right)$$

Intensidad de Coherencia de orden cero y dos:

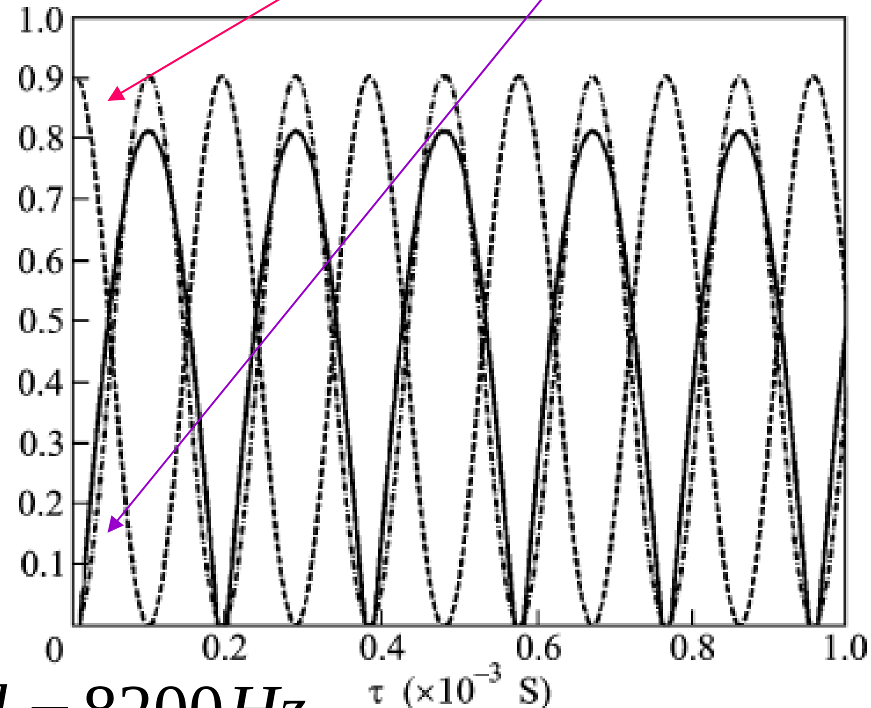
$$\boxed{J_0 = \tanh\left(\frac{\beta}{2}\right)\cos^2(2d\,t)}$$

$$\boxed{\bar{J}_2 = \tanh\left(\frac{\beta}{2}\right)\sin^2(2d\,t)}$$

$$\bar{J}_2 \equiv J_{+2} + J_{-2}$$

$$\beta = \frac{\hbar\gamma B_0}{kT}$$

J_0 $\bar{J}_2$



$$\beta = 3;\ \ d = 8200\,Hz$$

Concurrencia

<u>Concurrencia (criterio de Wootters)</u>

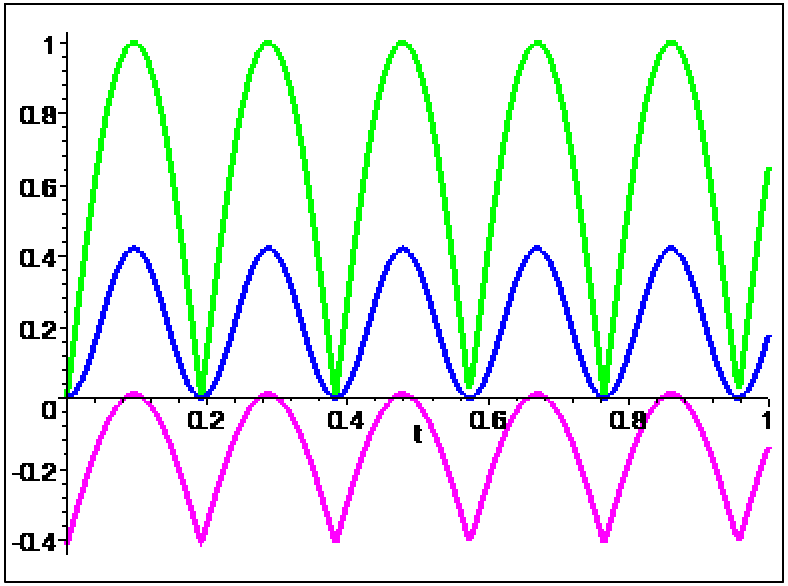
$$C = \max\{0, 2\lambda - \lambda_1 - \lambda_2 - \lambda_3 - \lambda_4\} = \begin{cases} = 0 \; \textit{estado separable} \\ > 0 \; \textit{estado entrelazado} \end{cases}$$

$$\lambda = \max\{\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4\}; \quad \lambda_i^2 \text{ autovalores de } \rho(t)(\sigma^y \otimes \sigma^y)\rho^*(t)(\sigma^y \otimes \sigma^y)$$

$$C = \frac{|\sin(2d\,t)|\sinh\beta - 1}{2\cosh^2(\beta/2)}$$

$$\beta = \frac{\hbar\gamma B_0}{kT}$$

$$\beta = 0.9; \quad d = 8200\,Hz; \quad t[10^{-3}\,s]$$



$|\sin(2d\,t)|$

$\overline{J}_2$

C

→ Puede aparecer un estado entrelazado (C > 0) para sinh β > 1 cuando la J_2(t) tiene un max., i.e., |sin(2dt)| tiene un max.

Concurrencia

Condición para la aparición de estados entrelazados:

$$\sinh\beta > 1 \Rightarrow \boxed{T < \frac{\hbar\gamma B_0}{k\ln(1+\sqrt{2})}}$$

J_0 $\bar{J}_2$

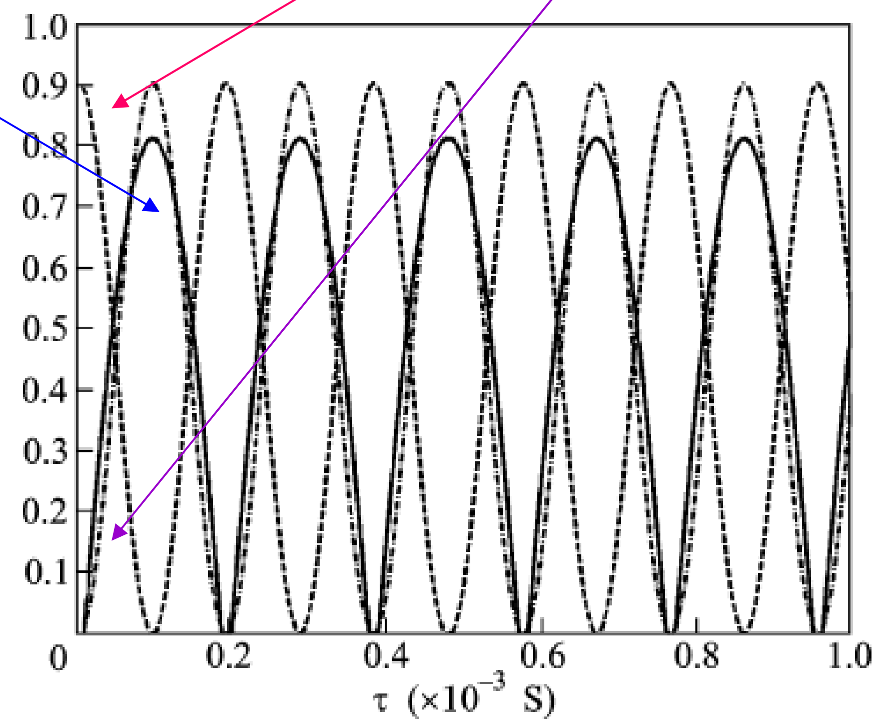
C

$B_0 \approx 10\,\text{Teslas};\ \gamma$ protones;

$\omega_0 \approx 2\pi 500\,\text{MHz}$

$$\boxed{T \approx 27\,\text{mK}}$$

Mayor que la T para la cual emerge el entrelazamiento en una cadena de espines dipolarmente acoplados en estado de eq. termodinámico, la cual es del orden de los microkelvin…



$$\beta = 3\,(8\,\text{mK});\ \ d = 8200\,\text{Hz}$$

2QC como testigo de entrelazamiento (EW)

EW: observable tq $EW = \begin{cases} >0 \ \textit{para estados separables} \\ <0 \ \textit{para algunos estados entrelazados}^{*} \end{cases}$

* en este caso, < 0 para estados entrelazados

Hay una relación entre la concurrencia y la intensidad de la coherencia de orden 2:

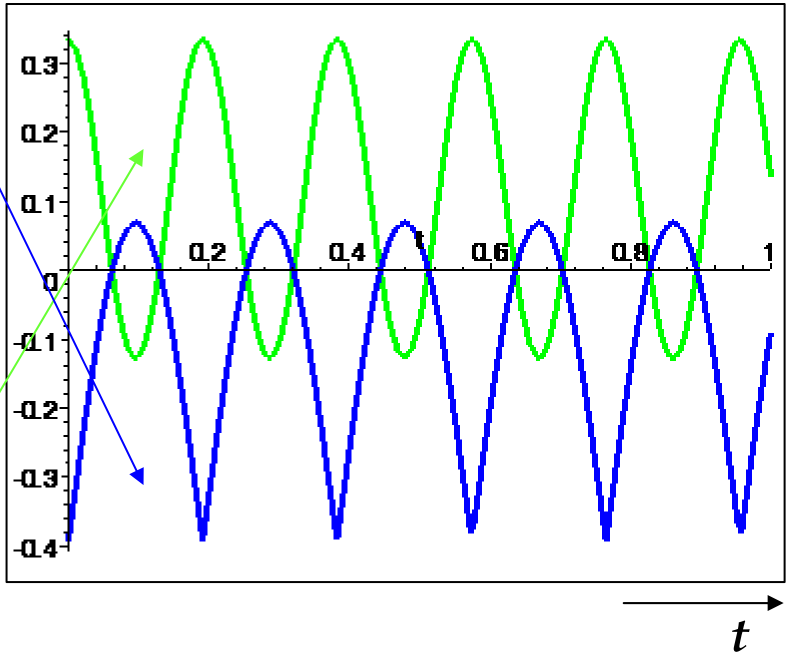
$$\boxed{C = \sqrt{\tanh(\beta/2)\bar{J}_2(t)} - \frac{1}{2\cosh^2(\beta/2)}}$$

Así, el entrelazamiento es posible cuando:

$$\bar{J}_2(t) > \frac{1}{2\sinh(\beta)\cosh^2(\beta/2)}$$

Por lo que, se puede introducir EW como:

$$\boxed{EW = \frac{1}{2\sinh(\beta)\cosh^2(\beta/2)} - \bar{J}_2(t)}$$



Así, midiendo la coherencia de orden 2 se obtiene el estado del estado.

Conclusiones

- Utilización de las MQC como una entidad accesible experimentalmente, de las que puede obtenerse información sobre correlaciones cuánticas (su generación y su degradación, número de espines correlacionados, relación entre la decoherencia y el orden de coherencia, etc.) y también estudiar su dinámica como nuevas entidades (en vez de polarización local, o magnetización).

- Utilización de un experimento de MQ NMR para generar estado entrelazado para T del orden de los milikelvin, y utilización de la 2QC como EW.

… gracias por su atención

Bibliografía

- R. R. Ernst, G. Bodenhausen, and A. Wokaun, Principles of nuclear magnetic resonance in one and two dimensions, Oxford University Press, Oxford, (1987).

- J. Baum, M. Munowitz, A. Garroway, and A. Pines, J. Chem. Phys. **83**, 2015 (1985).

- H. G. Krojanski, D. Suter, Phys. Rev. A **74**, 062319 (2006).

- E. B. Fel'dman, A. N. Pyrkov, JETP Lett. **88**, 398 (2008).