

Formalismo para el diseño y control de interferencias
cuánticas en la dinámica de polarización en sistemas de
espines nucleares

Por
Ernesto Pablo Danieli

Presentado ante la Facultad de Matemática Astronomía y Física como
parte de los requerimientos para acceder al título de Doctor en Física de la
UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA

Junio de 2006
© FaMAF-UNC 2006
Director: Horacio M. Pastawski

Índice general

Abstract	v
Resumen	vii
Agradecimientos	ix
1. Introducción	1
1.1. Introducción	1
1.1.1. Interferencias cuánticas espaciales	1
1.1.2. Los límites de la coherencia cuántica	4
1.1.3. Interferencias cuánticas en el dominio temporal	5
1.1.4. Dinámica de espines	7
1.2. Organización del presente trabajo	11
2. Teoría de no-equilibrio	13
2.1. El formalismo de Keldysh	13
2.1.1. Aspectos generales	13
2.1.2. Funciones de Green definidas sobre un contorno	14
2.1.3. Ecuaciones de movimiento para las funciones de Green	17
2.1.4. Comentarios finales	22
3. Sistemas unidimensionales de espines aislados	23
3.1. Introducción	23
3.2. El formalismo de Keldysh aplicado a sistemas de espines nucleares	24
3.3. Cadenas de Espines	30
3.4. Anillos de espines	31
3.4.1. Proyección de Espín y Velocidad de una Excitación	35
3.5. Conclusiones	39
4. Sistemas de espines aislados de dimensión $d=1^+$	41
4.1. Introducción	41
4.2. Sistemas de espines de dimensión $d=1^+$	41
4.2.1. Anillo con cola	41
4.2.2. Escalera de espines	42
4.3. Cálculo numérico de la dinámica de espines	50
4.4. Conclusiones	53

5. Sistemas de espines interactuantes en presencia de un ambiente de espines:	
Aproximación Markoviana	55
5.1. Introducción	55
5.2. El formalismo de Keldysh aplicado a sistemas abiertos	56
5.2.1. Interacción sistema-ambiente tipo XY	58
5.2.2. Interacción sistema-ambiente tipo Ising	65
5.3. Conclusiones	73
6. Efectos de ambientes no-Markovianos	75
6.1. Introducción	75
6.2. Efectos de memoria del baño de espines	76
6.3. Ecuación de Schrödinger con condición de contorno tipo fuente	80
6.3.1. Reversión temporal vía inyección de función de ondas	81
7. Conclusiones	87
A. Valores de expectación calculados en subespacio con N partículas.	89
B. Integrales que contienen funciones de Bessel.	91
C. Unidades.	93

Abstract

One of the main features of quantum mechanics is the particle description in terms of a wave function. This wavy nature is manifested through amazing quantum interference effects. In this work we will focus on the description of quantum interference effects in the time domain. Particular interest is put in spin systems of finite size (molecular size) where we study local spin excitation dynamics in the high temperature limit.

The theoretical framework is a formalism that was born in the condense matter field of solids: The non-equilibrium Green function formalism within the Keldysh description. The analytical results obtained with this method are based in the spin-fermion mapping.

In the first part of the work we study the quantum interferences in the time domain of closed one dimensional spin systems. The absence of external perturbation provides a high control degree of the quantum dynamics obtaining greater manifestation of the interferences. The application of the non-equilibrium formalism to these systems allows us to identify the objects or functions involved in the spin dynamics description.

High spatial dimensions or complex interaction nets between spins, degrade the temporal interferences associated with the one dimensional dynamics. This leads us to define a temporal scale within which the interferences are lost.

This degradation, that becomes evident in finite size systems, is confirmed analytically in an infinite size system. This is achieved by extending the application of the Keldysh formalism to a two interacting spin system coupled to an infinite set of spins representing the degrees of freedom of the environment. Assuming that the excitation dynamics inside the environment is much faster than that within the system, it is obtained analytical expressions for the local polarization correlation functions of the system. These results improve those obtained within the density matrix formalism under the same approximations. Besides, the fermionic view of spins allows us to identify some effects that were not evidenced with the density matrix description, such as the existence of a dynamical phase transition.

Finally, we study the effects produced in the system observables under slow dynamics inside the environment. We observe the appearance of memory or non-Markovian effects that are manifested in a progressive grow of the oscillation frequency of the system.

Resumen

Una de las principales características de la mecánica cuántica es la descripción de las partículas mediante una función de onda. Esta naturaleza ondulatoria se manifiesta a través de sorprendentes efectos de interferencia cuántica. En este trabajo nos focalizaremos en la descripción de efectos de interferencia en el dominio temporal. De particular interés han sido los sistemas de espines de tamaños finitos (moleculares) en donde se ha estudiado la dinámica de excitaciones locales de espín en el límite de altas temperaturas.

El marco teórico utilizado es un formalismo que proviene del campo de la materia condensada de sólidos: el formalismo de funciones de Green de no-equilibrio dentro de la descripción de Keldysh. Los resultados analíticos obtenidos con este método están basados en el mapeo de espines a fermiones.

En la primera parte de este trabajo comenzamos el estudio de las interferencias cuánticas temporales en sistemas de espines unidimensionales aislados. La ausencia de perturbaciones externas garantiza un mayor control de la dinámica cuántica con lo cual se obtienen las mayores manifestaciones de estas interferencias. La aplicación del formalismo de no-equilibrio a estos sistemas permite identificar los objetos o funciones que entran en juego en la descripción de la dinámica de espines.

A medida que se incrementa la dimensión del espacio, o bien la complejidad topológica de la red de interacciones entre espines, las interferencias temporales asociadas a la dinámica unidimensional se van “borroneando” con lo cual es posible definir una escala temporal en la cual se produce esta degradación.

La degradación descripta, que ya comienza a identificarse en sistemas finitos, es corroborada analíticamente en un sistema en el cual su tamaño se torna infinito. Esto se logra extendiendo la aplicación del formalismo de Keldysh a un sistema de dos espines interactuando entre sí, acoplados a un conjunto infinito de espines que representan los grados de libertad externos al sistema. Tratando al ambiente en la aproximación en que la dinámica de excitaciones dentro del mismo es mucho más rápida que dentro del sistema, se obtienen expresiones analíticas para las funciones de correlación de polarización local del sistema. Estos resultados mejoran aquellos obtenidos mediante la aplicación del formalismo de matriz densidad bajo las mismas aproximaciones. Además, la visión fermiónica de los espines pone de manifiesto otros efectos que con la descripción de matriz densidad permanecen “ocultos”, como ser la aparición de una transición de fase dinámica.

Finalmente, estudiamos los efectos que tiene sobre los observables del sistema considerar dinámicas más lentas dentro del ambiente. Observamos que se inducen efectos de memoria que se manifiestan en un aumento progresivo en la frecuencia con que oscila el sistema.

PACS: 03.65.Yz - Decoherencia, sistemas abiertos; 72.10.Bg - Formulación general del transporte electrónico; 75.40.Gb - Ondas de espín, difusión de espines; 76.60.-k - Resonancia magnética nuclear y relajación.

Agradecimientos

Quisiera expresar mi agradecimiento a aquellas personas que a lo largo de estos últimos 5 años me han brindado su apoyo de alguna manera.

Desde el punto de vista profesional quiero agradecerle a mi director de Tesis, Horacio Pastawski, por el tiempo dedicado y por transmitirme su manera de ver la física y de trabajar.

A los miembros del jurado, Carlos Kozameh, Gustavo Lozano, Gustavo Monti y Pablo Serra, por haber aceptado leer el trabajo y por sus comentarios acerca del mismo.

A Patricia Levstein por su paciencia y disposición.

A mis compañeros de oficina, tanto a los “viejos” : Fer Cucchietti, Fer Bonetto, Marcelo Montemurro, Luis Foa Torres, Ana Majtei, Gonzalo Álvarez, Elena Rufeil Fiori, como también a los más “jóvenes”: Marianela Carubelli, Santiago Pighin, Alejandro Ferron, Santiago Gomez, con quienes hemos intercambiado alguna que otra discusión, charla o mate en la 324, o hemos compartido algun vino o asado.

Quiero agradecerle a mis padres y hermanas por su apoyo incondicional. A la Emi por aguantarme y aconsejarme y por ser el cable a tierra.

A mis viejos amigos y a los que he hecho en estos años, aquí en Córdoba por los buenos momentos y por estar.

A toda la gente del LANAIS, así también como al personal administrativo de la facultad que me han mostrado siempre su buena disposición.

Al CONICET que me otorgó el apoyo económico sin el cual este trabajo no hubiera sido posible.

Capítulo 1

Introducción

1.1. Introducción

La mecánica cuántica es una de las teorías que ha revolucionado la ciencia del último siglo. Es la teoría que posee el mayor respaldo experimental debido a la cantidad de experimentos realizados y al grado de precisión de los mismos. Más aún, hasta la fecha no existe ningún experimento que contradiga alguna de sus predicciones. Su espectacular desarrollo a lo largo del siglo XX ha contribuido también de manera vital en el desarrollo de otras ramas de la ciencia, como ser la medicina, la química, la electrónica, y la ciencia de los materiales sorprendiendo, aún a los expertos, con efectos que posibilitan saltos tecnológicos y conceptuales. Esto nos motiva a continuar avanzando en la exploración de nuevos fenómenos cuánticos.

Quizas la característica más relevante de la mecánica cuántica es la descripción de las partículas a través de una función de onda. Esta naturaleza ondulatoria se manifiesta en interferencias cuánticas. Aunque tradicionalmente el tratamiento cuántico ha estado orientado a objetos de escala atómica, en las últimas décadas se ha necesitado la aplicación de la teoría cuántica al mundo mesoscópico. Precisamente, se llaman sistemas mesoscópicos a aquellos materiales o dispositivos en que, debido a la pequeñez de las escalas espaciales involucradas, se requiere del tratamiento cuántico [Dat95, FG01]. Dependiendo de los materiales con los que se construyan tales sistemas y las condiciones externas a las que estén sujetos, las dimensiones pueden variar de unas decenas de nanómetros hasta unos pocos micrómetros. Bajo estas consideraciones, los dispositivos moleculares [AR98], aún cuando estén formados por un gran número de átomos, son naturalmente tratados mediante las herramientas diseñadas para los sistemas mesoscópicos.

1.1.1. Interferencias cuánticas espaciales

Para fijar ideas de lo importante que resulta la fase cuántica consideremos una onda que se divide en dos partes, 1 y 2, donde cada una de ellas sigue un camino espacial diferente. Utilizando una representación natural para su descripción podemos llamar $\psi_j = A_j e^{i\phi_j}$ a la componente de función de onda ($j = 1, 2$) cuya amplitud y fase son A_j y ϕ_j respectivamente. Consideremos entonces, que estas dos porciones de onda se vuelven a encontrar en una región del espacio, con lo cual interferirán formando una onda resultante $\psi_1 + \psi_2$. La magnitud que se puede medir en un laboratorio tiene que ver con el módulo cuadrado de esta función de onda, con lo cual tendremos

$$|\psi_1 + \psi_2|^2 = |A_1|^2 + |A_2|^2 + 4|A_1^* A_2| \cos(\phi_1 - \phi_2).$$

Podemos ver que el valor final puede variar desde la suma de las amplitudes hasta la diferencia de las mismas dependiendo de como están relacionadas las fases entre ellas. Entre los fenómenos que ejemplifican la importancia de la fase cuántica podemos mencionar la difracción de electrones, efecto de Aharonov-Bohm y el diodo túnel resonante.

Difracción de electrones.— Fue de los primeros efectos observados y descritos mediante la teoría ondulatoria. Consideremos un haz de electrones al que describiremos mediante una función de onda. Como toda onda, existe una longitud característica a la que se denomina la longitud de onda de de Broglie, λ_F , que está en correspondencia con la energía cinética, ε_F , que poseen los electrones. Supongamos que el haz de electrones incide sobre la superficie de un cristal ideal. Estos materiales presentan la propiedad de simetría traslacional, es decir, que los átomos que los conforman están ubicados formando una red periódica (ver Fig. 1.1). Supongamos que la distancia entre los planos atómicos de la red cristalina sea d . Cuando el haz alcanza la superficie del cristal con un ángulo de incidencia θ ¹, una parte del mismo se reflejará en el primer plano atómico, mientras que otra porción lo hará en el segundo plano y así sucesivamente. Los frentes de onda reflejados en el segundo plano se encuentran *defasados* respecto de aquellos frentes de onda que se reflejan en el primer plano, ya que deben recorrer la distancia adicional ABC . Existirá un valor de θ para el cual la diferencia de camino recorrido ABC sea igual a un múltiplo entero de longitudes de onda λ_F , con lo cual los haces reflejados en distintos planos interferirán constructivamente obteniéndose un máximo en la intensidad medida. La condición que debe satisfacer θ para lograr la interferencia constructiva es, $n\frac{1}{2}\lambda_F/\sin(\theta) = d$ ($n = 1, 2, 3, \dots$). Esta condición, que recibe el nombre de ley de reflexión de Bragg, también puede interpretarse como la necesaria para que la interferencia constructiva forme una onda estacionaria entre planos atómicos.

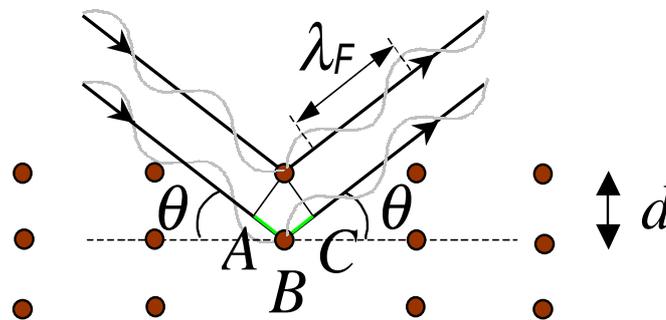


Figura 1.1: Esquema ilustrativo de la reflexión de Bragg para electrones incidiendo sobre la superficie de un cristal. La condición para obtener interferencia constructiva entre los dos haces reflejados es $n\frac{1}{2}\lambda_F/\sin(\theta) = d$ ($n = 1, 2, 3, \dots$), ver texto.

Efecto Aharonov-Bohm.— Este efecto, propuesto en el año 1959 por Y. Aharonov y D. Bohm [AB59], pudo ser observado experimentalmente para la propagación de electrones en sistemas mesoscópicos metálicos y semiconductores cuasiunidimensionales [IW89, WW92]. Básicamente, se construye un circuito de conductores cuasiunidimensionales conformando un anillo conectado, por lados opuestos, a dos electrodos conductores. Además, un campo magnético externo atraviesa

¹El ángulo θ está medido respecto de la superficie del cristal, es decir, es el complementario del ángulo de incidencia θ_i , usualmente utilizado en óptica.

la región interna del anillo determinando un flujo magnético Φ (ver Fig. 1.2). Aplicando una pequeña diferencia de potencial entre los electrodos izquierdo y derecho se induce la circulación de una corriente. La función de onda que describe a un electrón que inciden desde el electrodo izquierdo se desdobra en dos al entrar al anillo. Cada porción recorrerá ramas distintas del anillo hasta recombinarse en el lado opuesto cuando alcanzan el electrodo que se encuentra a la derecha. La transmitancia total de los electrones que viajan de izquierda a derecha a través del anillo dependerá de las fases relativas de las dos porciones de ondas que viajaron por lados opuestos del anillo. El flujo magnético modula esta interferencia en el punto de encuentro (contacto con el electrodo derecho) agregando una diferencia de fase $\Delta\phi = \frac{e}{\hbar}\Phi$, con e la carga del electron y \hbar la constante de Plank dividida 2π . Es decir, la corriente que se mide depende del valor del flujo de campo magnético que atraviere el anillo. Dado que el campo magnético podría estar completamente confinado en la región interna del anillo, el rol relevante está contenido en el potencial vector electromagnético \mathbf{A} que se relaciona con el flujo $\Phi = \oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l}$. Es por esta razón que cuando las dos porciones de ondas vuelven a encontrarse en el punto colector, se puede controlar su interferencia constructiva o destructiva haciendo que el valor de la corriente varíe periódicamente con el campo.

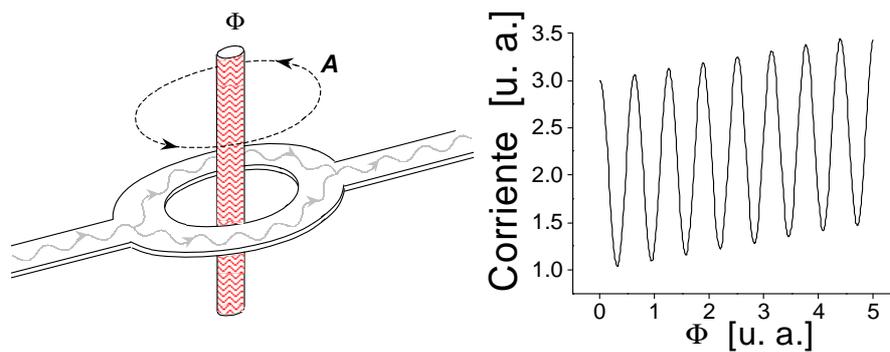


Figura 1.2: a) Esquema del circuito que ilustra la propagación de electrones en sistemas mesoscópicos para observar el efecto Aharonov-Bohm. El mismo consta de un anillo central conectado a dos electrodos por lados opuestos. En la región interior del anillo se encuentra confinado un flujo magnético Φ que genera el potencial vector \mathbf{A} . La porción de onda del electrón que recorre la rama superior del anillo adquiere una diferencia de fase respecto de la porción de onda que recorre la rama inferior debido a la presencia de \mathbf{A} . Una vez que ambas porciones de onda se han recombinado en el punto colector, existirán valores de Φ , para los cuales existe interferencia constructiva o destructiva entre ambas porciones. Esto se observa en la modulación de la corriente con el flujo magnético Φ (b).

Tuneleo resonante en sistemas de doble barrera .- Este efecto dió lugar al desarrollo del diodo túnel [Esak74] y es análogo al obtenido en el interferómetro de Fabry-Perrot. Los dispositivos se componen de una región que confina los electrones, pozo cuántico, lograda mediante dos barreras de potencial que la separan de dos electrodos conductores izquierdo y derecho (ver Fig. 1.3). Si se aplica una diferencia de potencial V entre electrodos izquierdo y derecho se observa que la curva de corriente-voltage ($I - V$) presenta picos para valores determinados de V . Este comportamiento dista notablemente de las características convencionales (proporcionalidad entre I y V) observadas

en muestras macroscópicas. Debido al confinamiento espacial, el espectro energético presenta estados discretos asociados al pozo cuántico. Si se supone que el espaciado entre barreras es lo suficientemente pequeño, estos niveles energéticos estarán bien separados. Cuando la energía de los electrones incidentes coincide con el valor de algún nivel interno, aumenta la probabilidad de efecto túnel hacia la región central en donde las reflexiones múltiples lo hacen permanecer largo tiempo. Desde allí puede tunear nuevamente la segunda barrera y así alcanzar el electrodo colector, efecto que recibe el nombre de *tuneleo resonante*. Esta resonancia es posibilitada porque la longitud de onda “media” dentro del pozo entra un número semientero de veces en el ancho de este. Por el contrario, si la energía de los electrones incidentes no coincide con los valores energéticos de la región central la probabilidad de tuneleo disminuye notablemente interrumpiéndose la circulación de electrones en cuyo caso la corriente medida será muy baja.

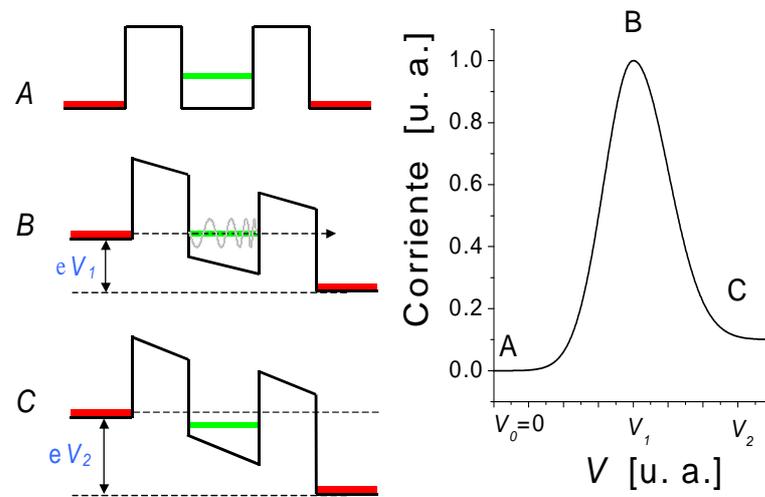


Figura 1.3: Esquema del sistemas de doble barrera para tres valores de V . Cada uno de ellos corresponde a un punto de la curva $I-V$, que se observa a la derecha. Notese que la corriente es máxima cuando la energía de los electrones incidentes coincide con el nivel energético del pozo, teniendo lugar el tuneleo resonante.

Otros fenómenos sorprendentes originados en la interferencia cuántica lo constituyen la localización de Anderson [Ande54] donde las interferencias producidas por las sucesivos colisiones con impurezas en sistemas desordenados producen estados no-propagantes o localizados; la localización débil [Berg84] en donde la continua interferencia entre porciones de onda que siguen caminos revertidos temporalmente entre ellos mismos (reflexión hacia atrás) produce un aumento en un factor dos de la constante de difusión; y las fluctuación universales de la conductancia [LDS85, WW92] donde la fluctuación en la fase de la función de onda como función del campo magnético, produce una fluctuación en la conductancia del orden de e^2/h .

1.1.2. Los límites de la coherencia cuántica

La condición fundamental para obtener los efectos de interferencia cuánticos discutidos anteriormente es que la fase de la función de onda de los portadores de carga esté bien determinada. Esto es, que su valor no fluctúe aleatoriamente en la región espacial en que interfiere con ella misma. Este hecho determina inevitablemente una escala espacial L_ϕ llamada *longitud de coherencia*

[Berg84, Pas91], que en los sistemas mesoscópicos es comparable o incluso mayor a la dimensión del sistema L . Si consideramos que los portadores de carga se propagan libremente con velocidad v_F asociada a su energía cinética, entonces $L_\phi = v_F \tau_\phi$. Por el contrario, si durante la propagación de los portadores, estos sufren colisiones que modifican constantemente la dirección del movimiento, sin perder la coherencia de fase, tendremos un comportamiento difusivo con lo cual $L_\phi^2 = D\tau_\phi$, con D la constante de difusión del medio. En ambos casos, la escala temporal que emerge, τ_ϕ , indica la existencia de grados de libertad externos a los portadores libres cuyo principal efecto es alterar la fase de la función de onda. Estos grados de libertad externos pueden representar excitaciones vibracionales, impurezas magnéticas, interacciones con otros portadores, etc. [Berg84, WW92]. La escala temporal τ_ϕ recibe el nombre de tiempo de coherencia de fase, o tiempo de decoherencia.

1.1.3. Interferencias cuánticas en el dominio temporal

En los fenómenos mencionados en la sección anterior, la interferencia cuántica es un efecto estacionario que se produce en una región particular del espacio físico. Podemos decir entonces que estamos hablando de interferencias en el dominio espacial. Por otro lado, la dinámica cuántica depara nuevas sorpresas al posibilitar interferencias en el dominio temporal. Esto es particularmente cierto porque las limitaciones tecnológicas relativas a la escala de tiempos cuánticos, ha limitado su desarrollo experimental. Uno de los pocos fenómenos en los cuales la interferencia cuántica temporal se ha descrito con cierto detalle [Zima64], son las oscilaciones de Bloch [Blo28].

Oscilaciones de Bloch.— Consideremos una excitación de carga sometida a la acción de un potencial periódico como podría ser la situación de un electrón que ve el potencial de los núcleos atómicos en un cristal. En estas condiciones, la energía del electrón estará determinada por el vector de onda del mismo a través de la relación de dispersión. Más aún, los valores de energía estarán restringidos a cierto rango llamados bandas energéticas. En presencia de un campo eléctrico externo \mathcal{E} de valor constante en el tiempo, las bandas energéticas adquieren una dependencia con la posición, es decir, tienden a inclinarse (ver figura 1.4). En contraste a lo que podría suceder en el espacio libre, donde la energía cinética de la excitación se incrementaría indefinidamente con el cuadrado de una velocidad proporcional al tiempo, Bloch se dio cuenta que el electrón en el cristal sería primero acelerado pero al alcanzar el centro de la banda comenzaría a desacelerarse (lo que se interpreta como un masa efectiva negativa ² que representa la aparición de una interferencia constructiva con la componente reflejada). Así, alcanza el borde superior de la banda con velocidad nula. En este punto la longitud de onda del electrón cumple la condición de reflexión de Bragg. La acción del campo continuá acelerándolo en la dirección reversa hasta alcanzar el borde inferior de la banda para nuevamente reflejarse y repetir el movimiento cíclicamente. En el espacio real el electrón se movería hacia adelante y hacia atrás entre una posición inicial y un punto final, volviéndose localizado en una región finita del cristal cuyas dimensiones serían proporcionales al ancho de banda, pero inversamente proporcionales al campo eléctrico. El movimiento se repetiría periódicamente con una frecuencia $\nu_B = e\mathcal{E}a/h$ (la frecuencia de Bloch) [Zima64], donde a es la periodicidad de la red, e es la carga del electrón y h la constante de Planck.

Ecos Mesoscópicos.— Más recientemente, se ha predicho que las interferencias cuánticas en el dominio temporal deberían manifestarse en un fenómeno más complejo: el *eco mesoscópico* [PAEI94]. Para ilustrar este fenómeno supongamos tener una excitación electrónica restringida

²Se define *masa efectiva* [Zima64] m^* al tensor $\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k} \partial \mathbf{k}}$, donde $E(\mathbf{k})$ representa la relación de dispersión del electrón.

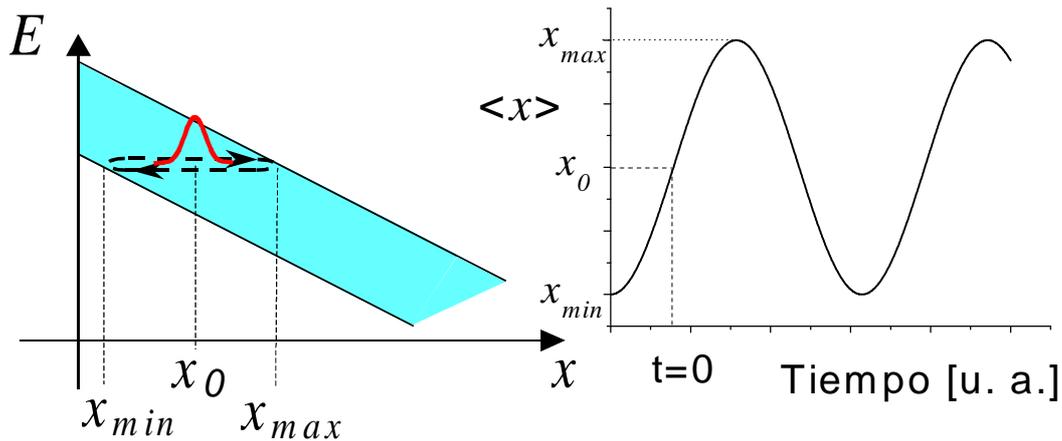


Figura 1.4: Esquema de banda inclinada propio de un sistema compuesto por un potencial espacial periódico en presencia de un campo eléctrico \mathcal{E} . Una excitación inicialmente creada en x_0 oscilará espacialmente entre los valores x_{\min} y x_{\max} como puede verse en b).

a moverse en una región espacial bidimensional confinada usualmente llamada punto cuántico. Consideremos el caso en que el potencial dentro del punto cuántico posee cierto desorden, lo que produce que el camino libre medio³ de los electrones dentro del punto cuántico, l , sea mucho menor que la escala espacial, L , del mismo, ver Fig. 1.5. A su vez, como estamos interesados en observar propiedades dinámicas dentro del sistema queremos que l sea mucho mayor que la longitud de onda de los electrones λ_F , dentro del punto cuántico. Es decir, los estados relevantes dentro del punto cuántico están extendidos. El confinamiento espacial determina un espectro discreto con niveles separados por una distancia típica $\Delta \sim \varepsilon_F/L^2$. En estas condiciones, la excitación descrita por un paquete localizado dentro de este sistema evolucionará de acuerdo a una ley difusiva hasta que la probabilidad este distribuida uniformemente en todo el punto cuántico. La sorprendente predicción es la aparición de una refocalización de la probabilidad en la región inicialmente excitada. En analogía a lo que ocurre en un oscilador armónico, esta notable interferencia constructiva debería aparecer al tiempo $t_{EM} \simeq \hbar/\Delta$. Este fenómeno ha estado hasta el momento fuera del rango experimental debido a que la condición $t_{EM} \gtrsim \tau_\phi$ es muy restrictiva para el caso de electrones.

Los fenómenos descritos anteriormente podrían hacernos pensar que la observación experimental de los efectos de interferencia en el dominio temporal está restringida a sistemas simples o cercanos a su estado fundamental que es donde vimos que se mantiene con mayor facilidad la coherencia de fase. Esto llevaría a considerar sofisticados medios experimentales para lograr tal observación. Sin embargo, en la última década algunos físicos han vuelto su atención a la bien desarrollada técnica de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) para dilucidar la posibilidad de control de los efectos de interferencia temporal a altas temperaturas, principalmente con vistas a su aplicación a la computación cuántica.

³Se define el camino libre medio l como aquella distancia en la cual un electrón pierde su momento inicial debido a interacciones con el medio.

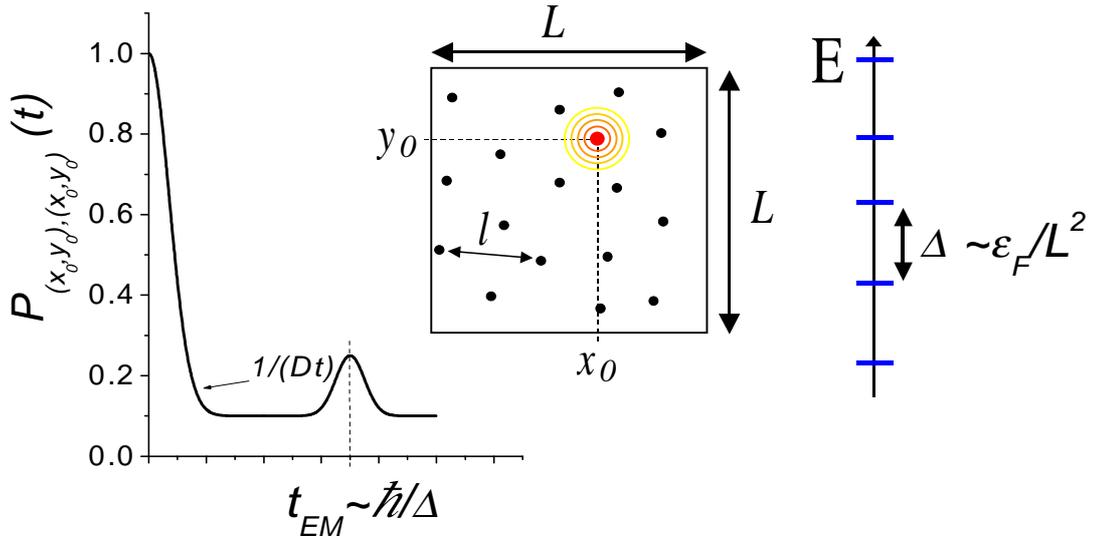


Figura 1.5: Esquema de la evolución temporal de una excitación inicialmente localizada en una región de un sistema con cierto grado de desorden. Debido al confinamiento espacial los niveles energéticos se encuentran separados por una distancia media Δ . Una vez que la excitación inicial se “desparramó” uniformemente en todo el sistema según una ley difusiva con constante de difusión D , para tiempos del orden de $t_{EM} \simeq \hbar/\Delta$ se observa un resurgimiento de la probabilidad en la región inicial.

1.1.4. Dinámica de espines

En RMN se aprovecha la naturaleza magnética que poseen ciertos núcleos atómicos y se estudia su comportamiento cuando se los coloca en un campo magnético externo y bajo la acción de secuencias de pulsos de radiación en el rango de las radio frecuencias [Abr61, EBW87, SRS98, Sli90]. Son de particular interés para el presente trabajo los núcleos con espines $\frac{1}{2}$. Estos pueden encontrarse en uno de los dos estados energéticos (no degenerados) determinados por el efecto Zeeman. Se identifica a cada uno de estos estados con el nombre de espín *up* o *down* ya sea que el espín esté alineado o no en la dirección del campo magnético externo. En el primer caso diremos que el núcleo (o el espín) se encuentra polarizado y en el segundo caso depolarizado. Los espines nucleares que conforman a las moléculas interactúan entre sí principalmente mediante la interacción dipolo-dipolo y la interacción isotrópica. Estas son las responsables de una compleja dinámica de polarización usualmente denominada “difusión” de espines. Recientemente ha sido demostrado experimentalmente que esta dinámica también presenta notables interferencias temporales.

La base de la dinámica de espines puede visualizarse considerando la oscilación de Rabi por la cual dos núcleos equivalentes y vecinos intercambian polarización periódicamente [MKBE74]. Debido a la presencia de la interacción entre espines J , se rompe la degeneración de los estados $A \equiv |\uparrow, \downarrow\rangle$ y $B \equiv |\downarrow, \uparrow\rangle$ correspondientes a estos dos núcleos. Por consiguiente, si originalmente el sistema se encontraba en el estado A , la probabilidad de encontrarlo en B al tiempo t seguirá un comportamiento como el mostrado en la Figura 1.6. La frecuencia de oscilación de dicha curva está relacionada con el espaciamiento entre las autoenergías del sistema $\omega = \frac{2J}{\hbar}$.

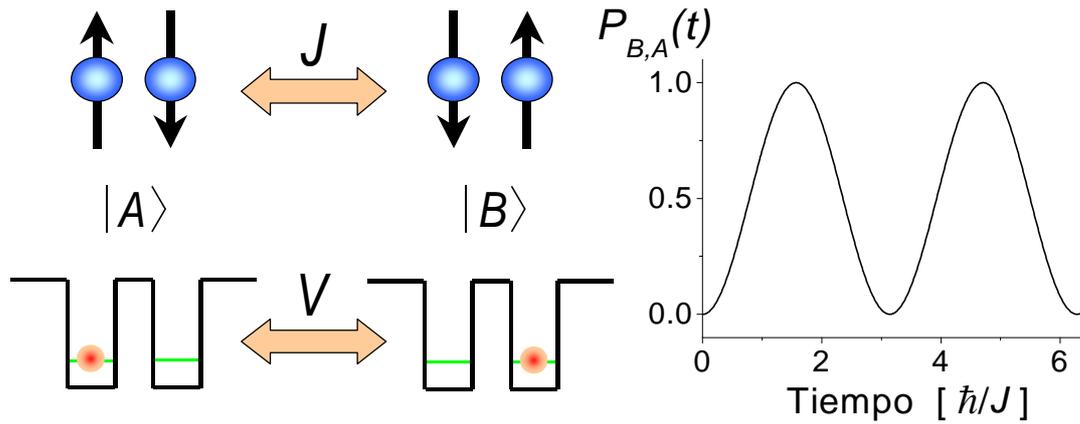


Figura 1.6: Representación esquemática de los estados $A \equiv |\uparrow, \downarrow\rangle$ y $B \equiv |\downarrow, \uparrow\rangle$. Estos pueden representar a dos núcleos atómicos cuyos espines se encuentran orientados en direcciones opuestas, o bien a dos pozos cuánticos separados por una barrera de potencial, en donde uno de ellos se encuentra ocupado. En este caso $A \equiv |\bullet, \circ\rangle$ y $B \equiv |\circ, \bullet\rangle$. El panel de la derecha muestra la probabilidad de que el sistema se encuentre en el estado B al tiempo t siendo que estaba en A al tiempo $t = 0$.

Típicamente, una muestra está formada por un número muy grande de moléculas⁴ cuyos núcleos magnéticos tienen las propiedades descritas arriba. Por lo general estas moléculas magnéticas pueden pensarse como independientes unas de otras, ya sea porque están disueltas en algún medio líquido que permite el rápido movimiento de las mismas con la consecuente promediación a cero de la interacción entre moléculas [Abr61, Sli90]; o bien porque se encuentran presentes a una baja densidad con lo cual la interacción entre las mismas resulta despreciable [Abr61, Sli90] ya que es inversamente proporcional al cubo de la distancia que las separa. La pregunta que surge naturalmente es: ¿por qué sería posible observar interferencias en un sistema tan complejo formado por tantos núcleos y donde las interacciones entre espines son mucho menores que la energía térmica $k_B T$?

La respuesta se basa en dos conceptos clave: estados iniciales localizados y Hamiltonianos efectivos.

En condiciones de altas temperaturas se cuenta con un ensamble de sistemas idénticos (las moléculas) que presentan todos los comportamientos posibles y por lo tanto la mayoría de ellos se cancelan mutuamente. Lo que se observa experimentalmente es consecuencia del comportamiento de un subconjunto de ellos con peso estadístico proporcional al factor de Boltzmann. La clave es generar una excitación localizada en un cierto sitio i que, ante ciertas interacciones, se comporta como el estado pseudopuro $|\dots, \downarrow_{i-2}, \downarrow_{i-1}, \uparrow_i, \downarrow_{i+1}, \downarrow_{i+2}, \dots\rangle$.

Por otra parte, las energías de interacción entre espines son muy pequeñas por lo que involucran dinámicas de tiempos muy largos. Entonces es posible implementar secuencias de pulsos de radio frecuencia (rf) [EBW87] en una escala temporal mucho menor de manera que las interacciones resulten promediadas total o parcialmente, generando un Hamiltoniano efectivo responsable de la evolución cuántica.

Conjugados estos dos ingredientes, permiten preparar un estado inicial determinado y además

⁴Para moléculas disueltas en un solvente este número es del orden de 10^{18} .

diseñar Hamiltonianos convenientes para un dado estudio o aplicación. Estos hechos, explican el potencial de los sistemas de espines para poder estudiar efectos de interferencia temporal.

Podríamos mencionar a Erwin Hahn como el pionero en la manipulación dinámica de los sistemas de espines. Mediante la aplicación “instantánea” de un pulso de radiofrecuencia (rf) a un conjunto de espines nucleares que precesan independientemente alrededor del campo magnético externo fue capaz de revertir la dinámica de precesión. Esto equivale a un cambio de signo en el Hamiltoniano Zeeman y se manifiesta como un resurgimiento de la intensidad de polarización detectada por el espectrómetro denominado eco de espín [BH84] o eco de Hahn.

Fue necesario el transcurso de más de una década para que alguien se diera cuenta que si se invierte el signo del Hamiltoniano de un sistema de espines interactuantes la dinámica de muchos cuerpos también se revierte. Esto permitió generar la reversión temporal de un estado colectivo de espines [RPW70]. La complejidad del procedimiento y lo sorprendente del resultado justifican ampliamente su denominación de *ecos mágicos*. Una variante mucho más simple de esta idea aplicada a la dinámica de una excitación inicialmente localizada permitió su reversión temporal generándose un *eco de polarización* [ZME92, LUP98]. Se consiguió así realizar un experimento que Boltzmann y Loschmidt hubieran considerado imposible: la polarización inicialmente concentrada en un núcleo se deja “difundir” bajo los efectos de la interacción multiespín. Luego esta compleja evolución es revertida permitiendo reconcentrar la polarización ya dispersada en su sitio original.

Aún la simple dinámica “difusiva” tuvo sus sorpresas. En condiciones apropiadas, se consiguió la primera observación experimental [PLU95, KF99, MBSH⁺97] de los ecos mesoscópicos cuya predicción se describió en la sección anterior. La clave es que el espectro energético de un sistema de espines interactuantes también contiene correlaciones que ponen en evidencia el confinamiento geométrico impuesto por la estructura molecular a las excitaciones de espín.

¿Por que estudiar la dinámica de espines?

El estudio de la dinámica de espines en un sistema de dimensión molecular tiene un gran potencial en aplicación.

Las *frecuencias* intervinientes en las interferencias temporales, cuando son contrastadas con modelos teóricos para la red de interacciones, puede proveer información tanto sobre los valores de acoplamiento como de la topología de dicha red [EBW87, SRS98].

También la degradación de las oscilaciones esperada puede producir información útil. Como las moléculas no se encuentran perfectamente aisladas del resto de los componentes del sistema total, la existencia de un acoplamiento hacia los grados de libertad externos, por pequeño que sea, modificará la dinámica de espín dentro de la molécula. Podemos por lo tanto caracterizar este ambiente a través de los efectos que genera [EBW87, LUP98].

Por otro lado, el impulso hacia el desarrollo de la computación cuántica [BDV00] requiere de un banco de pruebas. La RMN se basa en la dinámica de espines para proveer uno de los campos más apropiados para la implementación de los procedimientos básicos de la computación cuántica. Sus principales cualidades son los largos tiempos de decoherencia y la variedad de procedimientos ya implementados que permiten la manipulación y control de las variables de espín mediante pulsos de rf. Estamos en presencia de una técnica que permite satisfacer la mayoría de los criterios necesarios para la implementación de una computadora cuántica [DV00], siendo la escalabilidad la principal limitación. Su versatilidad ya ha permitido la implementación, con ingenio pero sin equipamiento excesivamente sofisticado, de variados algoritmos cuánticos como ser los algoritmos de Deutsch [JM98], de Grover [ChGK98] o de Shor [VSBY+01], entre otros.

Finalmente diremos que aún quedan por explorar conceptos cuánticos básicos asociados a problemas dinámicos. Nos interesan particularmente la evolución de sistemas con condición de contorno tipo fuentes dependientes del tiempo, la determinación del tiempo de tuneo y la implementación de un espejo de reversión temporal (holografía temporal), ninguno de los cuales ha sido suficientemente desarrollados. Su tratamiento teórico focalizado en sistemas de espines, los hace susceptibles de implementación mediante el minucioso control del sistema de espines interactuantes provisto por la RMN.

Las razones que se han mencionado más arriba, confirman que el estudio de la dinámica de espines constituye una opción importante para poder entender y por ende controlar los efectos cuánticos de interferencia temporal.

Conexión entre la carga y el espín

Hemos visto por un lado que el tratamiento mediante paquetes de ondas de los efectos de interferencia cuánticos relacionados con excitaciones de carga en sistemas mesoscópicos, proporciona una descripción intuitiva de los fenómenos involucrados soportada, además, por poderosas herramientas matemáticas para tratarlos. Por otro lado los sistemas de espines representan un campo propicio para el estudio experimental de tales efectos por las características mencionadas anteriormente. Surge entonces la pregunta si podría aplicarse a los espines una descripción en términos de partículas. Esta pregunta cobra más fuerza si notamos que si bien la carga electrónica y los espines constituyen magnitudes físicas independientes, es posible encontrar un paralelismo en la descripción de estas dos cantidades. Este hecho podría aprovecharse además para volcar el desarrollo logrado en el campo electrónico al estudio de los espines y viceversa. La conexión entre ambas magnitudes, la carga y el espín, data de finales de la década del '20. Por ese entonces P. Jordan y E. Wigner, propusieron un mapeo de espines $\frac{1}{2}$ a partículas fermiónicas. Mediante esta herramienta analítica, cada uno de los dos estados de espín $\frac{1}{2}$ en presencia de un campo magnético externo, espín *up* o espín *down*, se corresponden con el estado fermiónico *ocupado* o *vacío* respectivamente. Esta transformación fue utilizada para estudiar diversos fenómenos, como ser transiciones de fase [SML64], aprovechando el desarrollo previo en el campo de la materia condensada del sólido.

El marco teórico estándar para considerar la dinámica de espines es a través de la ecuación de Liouville-von Neuman [Abr61, EBW87] para la matriz densidad. Este formalismo puede verse como una generalización del formalismo de Heisenberg, muy apto para tratar ensambles y sistemas abiertos, pero donde la estructura formal lleva a una pérdida de identificación de las propiedades ondulatorias. Para obtener la solución formal de esta ecuación, se construye una expansión en serie de la función exponencial (propagador) denominada relación de Baker-Hausdorff [SRS98]⁵. Sin embargo, la evaluación exacta de esta expansión solo se consigue para Hamiltonianos particulares, con lo cual el método se ve restringido [SRS98]. La consideración de Hamiltonianos generales involucra el truncamiento del desarrollo de la serie en algún orden de la variable temporal, con la consecuente pérdida de unitariedad.

En este trabajo proponemos un camino alternativo para el tratamiento de la dinámica de espines dentro de un marco formal que rescata la naturaleza ondulatoria. Aprovechamos el mapeo entre espines $\frac{1}{2}$ y partículas fermiónicas. Esta representación es muy apta para emplear el formalismo de la teoría de campos cuyo objeto principal es la función de Green retardada, que generaliza, para el problema de muchos cuerpos, la tradicional función de onda en la posición x al tiempo t

⁵Suponiendo Hamiltonianos independientes del tiempo

cuando se ha colocado una partícula en x_0 al tiempo t_0

$$-i\hbar \psi(x, t)_{(x_0, t_0)} \rightarrow G^R(x, t; x_0, t_0). \quad (1.1)$$

En teoría de campos esta función de Green se define como la amplitud de probabilidad para la creación y posterior destrucción de una excitación sobre el estado colectivo $|\Psi\rangle$ del sistema de muchos cuerpos. Contiene además toda la información espectral del sistema.

Debido a las condiciones particulares de los problemas que vamos a tratar, resulta apropiado emplear el formalismo de no-equilibrio desarrollado para el régimen estacionario del transporte electrónico por Kadanoff y Baym [KB62] e independientemente por Keldysh [Kel64] el que será extendido para tratar problemas dinámicos. En este formalismo, los aspectos estadísticos y del estado de no-equilibrio intervienen en la función correlación a la que llamaremos *densidad de partícula*

$$G_{\alpha_1, \alpha_2}^<(t_1, t_2) = \frac{i}{\hbar} \langle \Psi | \hat{c}_{\alpha_2}^\dagger(t_2) \hat{c}_{\alpha_1}(t_1) | \Psi \rangle,$$

Los operadores fermiónicos \hat{c}_α (\hat{c}_α^\dagger) actúan sobre este estado $|\Psi\rangle$ destruyendo (creando) una excitación en el estado α_1 (α_2) al tiempo t_1 (t_2).

El hecho de que la función densidad de partícula dependa de dos índices temporales muestra que generaliza la tradicional matriz densidad, la que es reobtenida tomando el límite de tiempos coincidentes,

$$\rho_{\alpha_1, \alpha_2}(t_1) = \lim_{t_2 \rightarrow t_1} G_{\alpha_1, \alpha_2}^<(t_1, t_2).$$

Los observables de interés son calculados usando $G_{\alpha_1, \alpha_2}^<(t_1, t_2)$. Notese que el estado inicial de no-equilibrio esta contenido implícitamente en $G_{\alpha_1, \alpha_2}^<(t_1, t_2)$ a través del estado $|\Psi\rangle$. Por ejemplo, para el caso de la oscilación de Rabi, la información de que la partícula está en A al tiempo $t = 0$, resultaría:

$$P_{B,A}(t) = |\psi(B, t)_{(A,0)}|^2 \quad (1.2)$$

$$= G_{B,B}^<(t, t) \quad (1.3)$$

Adicionalmente, el formalismo de funciones de Green de no-equilibrio permite realizar una expansión perturbativa en la interacción a orden infinito para la función densidad consistente con aquel usado en los propagadores mediante la construcción de diagramas de Feynman [FW71, Mah90]. Con esto se logra una construcción unitaria.

1.2. Organización del presente trabajo

En este trabajo se estudian efectos de interferencia temporal en la dinámica de espines. Para ello utilizaremos un mapeo a partículas fermiónicas. Esto nos permitirá adaptar un formalismo bien testado y justificado en el campo del transporte electrónico en la materia condensada, como es el formalismo de funciones de Green de no-equilibrio, extendiéndolo al tratamiento de problemas temporales.

En el capítulo 2 introducimos los conceptos básicos del formalismo para que el trabajo sea auto contenido.

En el capítulo 3 consideramos un sistema de espines aislado y aplicamos el formalismo para describir las funciones de correlación de polarización local. Se comienza con un sistema de espines cuya red de interacciones forma una cadena o bien un anillo de espines. Esto permite identificar

los objetos o funciones del formalismo de no-equilibrio que entran en juego en la descripción de las funciones de correlación. Con esta identificación se expresa la polarización local en términos de funciones de Green de no-equilibrio y se generaliza el resultado para sistemas más complejos. La visión fermiónica de los espines nos permite identificar relaciones entre las velocidades de grupo con estados de ocupación con lo cual se propone un método para filtrar dinámicamente las distintas proyecciones de espín. Esto constituye el resultado central del capítulo 3.

En el capítulo 4 consideramos sistemas de espines con topologías complejas que generan interacciones entre espines de diversa naturaleza. El comportamiento dinámico es evaluado mediante métodos numéricos. Vemos cómo el incremento de la dimensión del espacio, provoca una degradación de las interferencias temporales asociadas a la dinámica unidimensional, las que se van “borroneando” con lo que se define un tiempo de decoherencia.

La degradación descrita, que ya comienza a identificarse en sistemas finitos, es corroborada analíticamente en un sistema en el cual su tamaño se torna infinito. Este es el tópico tratado en el capítulo 5, en donde extendemos la aplicación del formalismo de Keldysh a un sistema de dos espines interactuando entre sí, acoplados a un conjunto infinito de espines que representan los grados de libertad externos al sistema. Se trata este ambiente en la aproximación en que la dinámica de excitaciones dentro del mismo es mucho más rápida que dentro del sistema. Este régimen, denominado de fluctuaciones rápidas o de banda ancha, permite considerar que el ambiente siempre permanece en equilibrio térmico. Utilizando esta aproximación se obtienen expresiones analíticas para las funciones de polarización local del sistema que ponen de manifiesto de qué manera el ambiente modifica los observables del sistema. De particular interés resulta analizar qué sucede cuando se modifica el parámetro de control definido como el cociente entre la tasa de interacción sistema-ambiente y la frecuencia propia del sistema. Notamos que existe un valor crítico de este parámetro en el cual los observables pierden su analiticidad. Esto nos lleva a identificar una transición entre regímenes dinámicos.

Finalmente en el capítulo 6 abordamos el problema de las correlaciones temporales dentro del ambiente. Utilizando los resultados obtenidos en el capítulo anterior, se trata un caso en el cual la aproximación de banda ancha deja de ser válida. De las expresiones obtenidas vemos que una dinámica más lenta en el ambiente induce efectos de memoria que se manifiestan en un aumento progresivo en la frecuencia con que oscila el sistema. La memoria cuántica consiste en la superposición temporal de estímulos inducidos a tiempos pasados. Esto nos lleva a considerar también el estudio de la Ecuación de Schrödinger con condiciones de contorno tipo fuente. Se encuentra la relación que liga esta solución con la solución de un problema de valores iniciales. Esto abre el camino para considerar situaciones experimentales factibles de implementación en RMN.

Por último en el capítulo 7 se presentan los comentarios finales y las conclusiones del trabajo.

Capítulo 2

Teoría de no-equilibrio

En el presente capítulo se presentará una breve introducción al formalismo de campos fuera de equilibrio desarrollado por Kadanoff y Baym [KB62] e independientemente por Keldysh [Kel64]. La técnica debida a este último, en forma levemente modificada, es la que se presentará ya que es particularmente conveniente. Primeramente se introducen los aspectos generales del formalismo así como las herramientas que nos permiten considerar situaciones fuera de equilibrio. Luego se obtienen las ecuaciones de movimiento para las funciones relevantes del formalismo como la densidad de partícula y la función de Green retardada. Finalmente las ecuaciones obtenidas para estas funciones en una representación temporal, son transformadas a una representación-tiempo energía.

2.1. El formalismo de Keldysh

2.1.1. Aspectos generales

La descripción de la dinámica de excitaciones en sistemas de tamaños mesoscópicos, o moleculares interactuantes debería permitir un tratamiento en forma explícita de las interacciones. Un posible candidato para tal fin podría ser un formalismo que involucre funciones de Green, ya que con estos objetos es posible el tratamiento perturbativo de las interacciones mediante la elaboración de diagramas de Feynman. Estos desarrollos son presentados en los textos usuales [Mah90, FW71] para situaciones de equilibrio, en donde uno explota la simetría que existe entre el estado del sistema a un tiempo inicial muy distante del momento en el cual se produce la interacción, $|\Psi(t_0 \rightarrow -\infty)\rangle$, y el estado del sistema a un tiempo muy posterior a dicha interacción $|\Psi(t_0 \rightarrow \infty)\rangle$. La diferencia fundamental en la construcción de los esquemas perturbativos de equilibrio y no-equilibrio, es que en no-equilibrio no se puede asumir que el sistema vuelva a su estado fundamental (creado a $t_0 = -\infty$), o a un estado de equilibrio termodinámico para el caso de temperaturas finitas, al efectuar el límite $t \rightarrow \infty$. Esto se debe a que en la evolución se desarrollan efectos irreversibles que rompen la simetría entre $t = -\infty$ y $t = \infty$. Para poder desarrollar la teoría de no-equilibrio, se debe permitir la evolución del sistema desde el momento inicial dado a t_0 hasta el instante de interés t ($t > t_0$) y luego continuar la evolución “hacia atrás” desde el tiempo t hasta t_0 . La ventaja de este procedimiento es que todos los valores de expectación estarán definidos con respecto a un estado inicial bien definido, es decir, el estado en el cual el sistema fue preparado al tiempo inicial t_0 . El precio que se debe pagar es el tratamiento de ambas evoluciones de forma independiente.

Consideremos un sistema descrito por el siguiente Hamiltoniano independiente del tiempo

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}^i, \quad (2.1)$$

donde \hat{H}_0 es un Hamiltoniano de una partícula, $\hat{H}_0 = \sum \varepsilon_\alpha \hat{c}_\alpha^+ \hat{c}_\alpha$, con \hat{c}_α^+ (\hat{c}_α) los operadores de creación (destrucción) de partículas en el estado α con energía ε_α , y \hat{H}^i describe las interacciones entre ellas. En equilibrio termodinámico el valor de expectación de algún observable se calcula utilizando la matriz densidad

$$\hat{\rho}(\hat{H}) = \frac{\exp(-\hat{H}/k_B T)}{\text{Tr}(\exp(-\hat{H}/k_B T))}, \quad (2.2)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann y T representa la temperatura. Aquí hemos usado el ensamble gran canónico por lo que medimos la energía de las partículas a partir del potencial químico μ .

Para obtener un estado fuera de equilibrio imaginemos que al tiempo t_0 el sistema es desconectado del reservorio y perturbado mediante un Hamiltoniano $\hat{H}(t)$. Bajo estas suposiciones el Hamiltoniano total del sistema será

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{H} + \hat{H}(t), \quad (2.3)$$

donde $\hat{H}(t) = 0$ para $t < t_0$. El objetivo que se persigue es el cálculo de valores de expectación de observables físicos $\langle \Psi | \hat{O}_{\mathcal{H}}(t) | \Psi \rangle$, para tiempos $t \geq t_0$ después de que el sistema es desconectado del reservorio. Aquí $|\Psi\rangle$ representa el estado colectivo del sistema de muchos cuerpos. Este valor de expectación viene dado por

$$\langle \Psi | \hat{O}_{\mathcal{H}}(t) | \Psi \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho}(\hat{H}) \hat{O}_{\mathcal{H}}(t)), \quad (2.4)$$

donde $\hat{O}_{\mathcal{H}}$ es el operador correspondiente a la magnitud física de interés expresado en la representación de Heisenberg.

2.1.2. Funciones de Green definidas sobre un contorno

Para poder calcular $\langle \Psi | \hat{O}_{\mathcal{H}}(t) | \Psi \rangle$, se procede de manera similar al caso de equilibrio [FW71, Mah90]. Se transforma la complicada dependencia temporal de $\hat{O}_{\mathcal{H}}$ a una forma (representación) que se sepa calcular a la que llamaremos \hat{O}_{H_0} . Dado que en este proceso tenemos que eliminar a dos operadores (la perturbación externa que depende del tiempo, $\hat{H}(t)$, y el término que contiene las interacciones \hat{H}^i) es esperable encontrar transformaciones más complicadas que en el caso de equilibrio. Sin embargo, se puede demostrar que los formalismos de equilibrio y de no-equilibrio resultan estructuralmente equivalentes.

Primeramente, notemos que la relación entre un observable $\hat{O}_{\mathcal{H}}$ en la representación de Heisenberg y el correspondiente observable \hat{O}_H en la representación interacción con respecto al Hamiltoniano \hat{H} es

$$\hat{O}_{\mathcal{H}}(t) = \hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{O}_H(t) \hat{U}(t, t_0), \quad (2.5)$$

con

$$\begin{aligned} \hat{U}(t, t_0) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left(\frac{-i}{\hbar}\right)^n}{n!} \hat{\mathcal{T}} \left[\int_{t_0}^t dt_1 \cdots \int_{t_0}^t dt_n \hat{H}'_H(t_1) \cdots \hat{H}'_H(t_n) \right] \\ &= \hat{\mathcal{T}} \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt \hat{H}'_H(t) \right), \end{aligned} \quad (2.6)$$

donde $\widehat{\mathcal{T}}$ representa el operador de ordenamiento temporal cuya función es ordenar los tiempos más tardíos a la izquierda, y $\widehat{H}_H(t)$ es el operador $\widehat{H}(t)$ en la representación interacción con respecto al Hamiltoniano \widehat{H}

$$\widehat{H}_H(t) = \exp(i\widehat{H}(t - t_0)/\hbar)\widehat{H}(t)\exp(-i\widehat{H}(t - t_0)/\hbar). \quad (2.7)$$

Se suele escribir la Ec. (2.5) de una manera más elegante y mucho más práctica, introduciendo el concepto de orden temporal a lo largo de un contorno en lugar de ordenar a lo largo del eje de los tiempos. Consideremos entonces al contorno c_t mostrado en la Fig. 2.1. Nótese que corre paralelo al eje de los tiempos: levemente por encima cuando nos movemos de t_0 a t y por debajo cuando vamos en sentido contrario de t a t_0 . Se define el operador de ordenamiento temporal en el contorno, $\widehat{\mathcal{T}}_{c_t}$, como aquel que cumple la función de mover hacia la izquierda los operadores cuyos argumentos temporales sean más tardíos sobre el contorno. De esta manera podemos escribir la Ec. (2.5) de la siguiente forma

$$\widehat{O}_H(t) = \widehat{\mathcal{T}}_{c_t} \left[\exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_{c_t} d\tau \widehat{H}_H(\tau) \right\} \widehat{O}_H(t) \right], \quad (2.8)$$

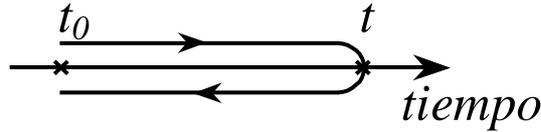


Figura 2.1: Contorno c_t . Contorno alrededor del eje de los tiempos.

El operador de ordenamiento temporal sobre el contorno es una herramienta formal muy importante que nos permitirá desarrollar la teoría de no-equilibrio en forma paralela a la teoría de equilibrio. Con este objetivo definiremos ahora funciones de correlación o funciones de Green sobre el contorno ya que es posible realizar expansiones perturbativas en la interacción, con lo cual se vuelven relevantes para realizar el cálculo de valores de expectación de operadores que uno puede medir experimentalmente. La función de Green ordenada en el contorno c se define

$$G(1, 1') \equiv -\frac{i}{\hbar} \langle \Psi | \widehat{\mathcal{T}}_c \left[\widehat{\Psi}_H(1) \widehat{\Psi}_H^\dagger(1') \right] | \Psi \rangle, \quad (2.9)$$

donde los operadores de campo $\widehat{\Psi}_H(1) \equiv \widehat{c}_{\alpha_1}(t_1)$ se encuentran expresados en la representación de Heisenberg y para abreviar notación se ha utilizado $1 = (\alpha_1, t_1)$ y $1' = (\alpha_{1'}, t_{1'})$ con α_i el estado ocupado al tiempo t_i . El contorno pasa por los valores de t_1 y $t_{1'}$ solo una vez. El valor $t_{\text{máx}}$ en la Fig. 2.2 es mayor que cualquiera de los argumentos temporales de la función de Green. Pasando la Ec. (2.9) a la representación interacción con respecto al Hamiltoniano \widehat{H} tenemos

$$G(1, 1') \equiv -\frac{i}{\hbar} \langle \Psi | \widehat{\mathcal{T}}_c \left[\exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_c d\tau \widehat{H}_H(\tau) \right\} \widehat{\Psi}_H(1) \widehat{\Psi}_H^\dagger(1') \right] | \Psi \rangle. \quad (2.10)$$

Para obtener la expansión perturbativa de $G(1, 1')$ podemos emplear la generalización del teorema de Wick para temperaturas finitas [FW71]. Notemos que la expresión anterior puede ser

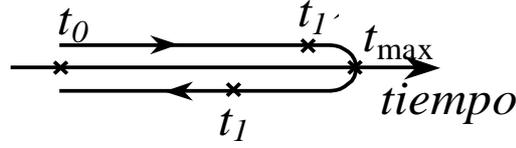


Figura 2.2: Contorno c . Contorno alrededor del eje de los tiempos.

reescrita como una suma infinita de términos de forma similar a la Ec. (2.6). Básicamente, el teorema de Wick permite escribir a cada uno de los términos de esta serie como producto de funciones de Green de una partícula en un sistema no-interactuante. Como paso intermedio entonces, se debe realizar una segunda transformación a la representación interacción con respecto a \hat{H}_0 , Hamiltoniano de partículas independientes, que es cuadrático en los operadores creación y destrucción. Utilizaremos además una relación estándar, bien conocida en la teoría de equilibrio

$$\exp(-\hat{H}/k_B T) = \exp(-\hat{H}_0/k_B T) \hat{v}(t_0 - i\frac{\hbar}{k_B T}, t_0), \quad (2.11)$$

donde

$$\hat{v}(t, t_0) = \hat{T} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt \hat{H}_{H_0}^i(t)\right),$$

con $\hat{H}_{H_0}^i(t)$ el operador \hat{H}^i en la representación interacción con respecto al Hamiltoniano de partículas independientes, \hat{H}_0 . Con todos estos elementos obtenemos entonces

$$G(1, 1) \equiv -\frac{i}{\hbar} \frac{\text{Tr} \left[\exp(-\hat{H}_0/k_B T) \hat{T}_{c^i} \left\{ \hat{S}_{c^i} \hat{S}_{c^t} \hat{\Psi}_{H_0}(1) \hat{\Psi}_{H_0}^\dagger(1) \right\} \right]}{\text{Tr} \left[\exp(-\hat{H}_0/k_B T) \hat{T}_{c^i} \left\{ \hat{S}_{c^i} \hat{S}_{c^t} \right\} \right]}, \quad (2.12)$$

en donde

$$\hat{S}_{c^i} = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{c^i} d\tau \hat{H}_{H_0}^i(\tau)\right), \quad (2.13)$$

$$\hat{S}_{c^t} = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{c^t} d\tau \hat{H}_{H_0}^i(\tau)\right). \quad (2.14)$$

El contorno c^i es el esquematizado en la Fig. 2.3.

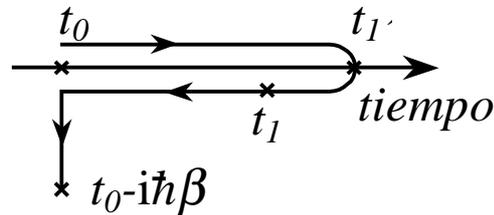


Figura 2.3: Contorno c^i . Contorno en el plano complejo de los tiempos.

Si bien la ecuación (2.12) posee una estructura complicada, es en sí una expresión muy importante. Primeramente es una expresión exacta. Posee la evolución temporal que está signada

por el Hamiltoniano de una partícula \widehat{H}_0 . En particular, la matriz densidad $\widehat{\rho} = \exp(-\widehat{H}_0/k_B T)$ nos permite la utilización del teorema de Wick. La consecuencia de esto es que podemos construir los diagramas de Feynman de la misma manera en que se los construye para el caso de equilibrio. La única diferencia es que para el caso de no-equilibrio debemos integrar a lo largo de un contorno en lugar de hacerlo en el intervalo $[0, \hbar/k_B T]$ para problemas a temperatura finita, o en $[-\infty, \infty]$ como en el caso de temperatura igual a cero. Una vez más, el denominador cancela las contribuciones provenientes de los diagramas “desconectados”.

Las diferentes teorías de no-equilibrio (Kadanoff y Baym [JWM94, KB62], Keldysh [Kel64, RS86, Sch81], etc.) se deben a diferentes elecciones del contorno de integración. Si bien la expresión Ec. (2.12) es exacta, la realización de cálculos con ella resulta impráctico a menos que podamos reemplazar las integrales a lo largo de contornos por integrales comunes en el tiempo.

2.1.3. Ecuaciones de movimiento para las funciones de Green

Representación temporal

La evolución cuántica de un sistema fermiónico aislado y en ausencia de interacciones con Hamiltoniano $\widehat{H}_0 = \sum \varepsilon_\alpha \widehat{c}_\alpha^\dagger \widehat{c}_\alpha$, está determinada por la ecuación:

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t_1} - \varepsilon_{\alpha_1} \right) G^0(1, 1) = \hbar \delta(1 - 1), \quad (2.15)$$

donde la función $G^0(1, 1')$ representa la función de Green del sistema aislado y $\delta(1 - 1) = \delta(t_1 - t_1') \delta_{\alpha_1, \alpha_1'}$. Esta ecuación es equivalente a la ecuación de Schrodinger para la función de onda ψ .

Debido a la imposibilidad de aislar completamente a todo sistema físico, la presencia del ambiente que lo rodea modifica su dinámica, con lo cual la Ec. (2.15) constituye una primera aproximación para tal descripción. El tratamiento de sistemas acoplados a otro conjunto de estados que representen el ambiente, o el problema de considerar interacciones más complejas, para las que no es posible diagonalizar el Hamiltoniano, son tratadas usualmente dentro de una teoría perturbativa. En este caso la función de Green que describe la dinámica del sistema perturbado, $G(1, 1)$, se relaciona con la función Green del sistema aislado, $G^0(1, 1')$, mediante la relación

$$\Sigma(1, 1') = (G^0(1, 1'))^{-1} - (G(1, 1'))^{-1}. \quad (2.16)$$

Esta expresión define la *autoenergía* $\Sigma[G]$ (irreducible) que contiene toda la dinámica perturbada, como ser el resto de las interacciones entre partículas, potenciales externos o extensiones del espacio de Hilbert debido al acople con grados de libertad externos.

Como se mencionó en la sección anterior, las funciones de Green temporalmente ordenadas sobre un contorno poseen la misma expansión perturbativa (idénticos diagramas de Feynman) que las correspondientes funciones de Green temporalmente ordenadas para el caso de equilibrio.

Consecuentemente, dado que podemos definir una funcional autoenergía, las funciones de Green temporalmente ordenadas sobre un contorno tendrán también la misma ecuación de Dyson:

$$G(1, 1) = G^0(1, 1) + \int_{c^i} d2 \int_{c^i} d3 G^0(1, 2) \Sigma(2, 3) G(3, 1), \quad (2.17)$$

$$G(1, 1) = G^0(1, 1) + \int_{c^i} d2 \int_{c^i} d3 G(1, 2) \Sigma(2, 3) G^0(3, 1), \quad (2.18)$$

donde $\int_{c^i} d2$ es una abreviación de $\sum_{\alpha_2} \int_{c^i} \frac{dt_2}{\hbar}$. Por ejemplo, la contribución correspondiente a un potencial externo, $U(2, 3) = U(2)\delta(2 - 3)$, estaría dada por $\int_{c^i} d2G^0(1, 2)U(2)G(2, 1)$,

Generalmente a esta altura del desarrollo, una simplificación normal es tomar el límite $t_0 \rightarrow -\infty$, lo que significa descartar las correlaciones en el estado inicial. Con esto se despreja la contribución del contorno comprendida entre t_0 y $t_0 - i\frac{\hbar}{k_B T}$ con lo cual $c_t \equiv c^i$, posibilitando resolver la ecuación de Dyson. En el presente trabajo, estamos interesados en describir la evolución del sistema inmediatamente después de que este fue sacado del equilibrio, con lo cual al tomar el límite $t_0 \rightarrow -\infty$, estaríamos perdiendo los efectos que queremos describir. Sin embargo, queremos describir la dinámica de excitaciones en el límite de temperatura infinita, ya que este límite se corresponde con las condiciones experimentales como se verá en el siguiente capítulo. Este hecho nos permite desprejar la contribución del contorno imaginario ya que $t_0 - i\frac{\hbar}{k_B T} \rightarrow t_0$, con lo cual $c_t \equiv c^i$ sin necesidad de pensar a en un valor de t_0 lejano.

Vamos a suponer entonces que el estado inicial especificado al tiempo $t = t_0$ posee una matriz densidad que conmuta con el operador número y que admite una descomposición de Wick (es no-correlacionado). La matriz densidad de estos estados generalmente es de la forma $\hat{\rho} = \exp(\hat{\mathcal{A}})$, con $\hat{\mathcal{A}}$ un operador de una partícula¹. Por ejemplo, podemos obtener tales estados iniciales si le aplicamos al estado vacío, algún operador de creación de partícula.

Fijando los argumentos temporales de la función de Green en diferentes ramas del contorno c_t construimos distintas funciones de correlación que nos serán de utilidad. Así definimos las funciones densidad de partículas.

$$G^<(1, 1) \equiv \frac{i}{\hbar} \langle \Psi | \hat{\Psi}_{\mathcal{H}}^\dagger(1) \hat{\Psi}_{\mathcal{H}}(1) | \Psi \rangle, \quad (2.19)$$

y densidad de agujeros

$$G^>(1, 1) \equiv -\frac{i}{\hbar} \langle \Psi | \hat{\Psi}_{\mathcal{H}}(1) \hat{\Psi}_{\mathcal{H}}^\dagger(1) | \Psi \rangle, \quad (2.20)$$

que básicamente describen ocupaciones de estados con sus respectivas correlaciones ya sea temporales o de índices de estado. Como se mencionó en la introducción, en el caso particular en que t_1 coincide con t_1' , ($t_1 = t_1' = t$), $G^<$ representa la matriz densidad al tiempo t . Observamos que con estas definiciones se satisface

$$G(1, 1) = \begin{cases} G^>(1, 1) & t_1 >_{c_t} t_1' \\ G^<(1, 1) & t_1 <_{c_t} t_1' \end{cases}, \quad (2.21)$$

donde $t_1 >_{c_t} t_1'$ significa que t_1 está más lejos a lo largo del contorno que t_1' . Definiremos también las funciones de Green retardada y avanzada de la siguiente manera

$$G^R(1, 1) = \theta(t_1 - t_1') [G^>(1, 1) - G^<(1, 1)], \quad (2.22)$$

y

$$G^A(1, 1) = -\theta(t_1' - t_1) [G^>(1, 1) - G^<(1, 1)]. \quad (2.23)$$

Estas funciones describen la respuesta del sistema al tiempo t_1 en el estado α_1 debido a una excitación ocurrida al tiempo t_1' en el estado α_1' .

¹La representación matricial de ρ en la base de autoestados de $\hat{\mathcal{A}}$ será una matriz diagonal, es decir sin elementos fuera de la diagonal (correlaciones).

Teniendo en cuenta las expresiones (2.17) y (2.18), se fijan los argumentos temporales de G en las distintas ramas del contorno con lo cual la dependencia temporal de G^{\lessgtr} viene dada por el siguiente conjunto de ecuaciones

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t_1} - \varepsilon_{\alpha_1}\right) G^{\lessgtr}(1, 1) = \int_{t_0}^{\infty} d2 \left[\Sigma^R(1, 2)G^{\lessgtr}(2, 1) + \Sigma^{\lessgtr}(1, 2)G^A(2, 1)\right], \quad (2.24)$$

$$\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial t_1} - \varepsilon_{\alpha_1}\right) G^{\lessgtr}(1, 1) = \int_{t_0}^{\infty} d2 \left[G^{\lessgtr}(1, 2)\Sigma^A(2, 1) + G^R(1, 2)\Sigma^{\lessgtr}(2, 1)\right], \quad (2.25)$$

utilizando las Ecs. (2.23) y (2.23) tenemos para la dependencia temporal de $G^{R,A}$

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t_1} - \varepsilon_{\alpha_1}\right) G^{R,A}(1, 1) = \hbar\delta(1 - 1) + \int_{t_0}^{\infty} d2 \Sigma^{R,A}(1, 2)G^{R,A}(2, 1), \quad (2.26)$$

$$\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial t_1} - \varepsilon_{\alpha_1}\right) G^{R,A}(1, 1) = \hbar\delta(1 - 1) + \int_{t_0}^{\infty} d2 G^{R,A}(1, 2)\Sigma^{R,A}(2, 1), \quad (2.27)$$

Con estas dos últimas ecuaciones la solución general para las funciones densidad de partículas o agujeros, Ecs. (2.19) y (2.20), es [Dan84]

$$G_{\alpha_1, \alpha_1}^{\lessgtr}(t_1, t_1) = \sum_{\beta, \gamma} \left\{ \hbar^2 G_{\alpha_1, \beta}^R(t_1, t_0) G_{\beta, \gamma}^{\lessgtr}(t_0, t_0) G_{\gamma, \alpha_1}^A(t_0, t_1) + \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \int_{t_0}^{t_1} dt_3 G_{\alpha_1, \beta}^R(t_1, t_2) \Sigma_{\beta, \gamma}^{\lessgtr}(t_2, t_3) G_{\gamma, \alpha_1}^A(t_3, t_1) \right\}, \quad (2.28)$$

en donde $G_{\beta, \gamma}^{\lessgtr}(t_0, t_0)$ es una matriz que determina el estado inicial del sistema a $t = t_0$. Puesta en esta forma la expresión para G^{\lessgtr} tiene una interpretación intuitiva: Supongamos que queremos observar la densidad de partículas (agujeros) para tiempos t_1 y t_1 coincidentes. Esta es normalmente una condición que se corresponde con la experiencia práctica. En general, el estado inicial no es un autoestado del sistema y por consiguiente la función densidad asociada no será constante en el tiempo. En tal caso, el primer término describe la evolución coherente del estado inicial, donde por coherente se entiende la dinámica de un estado que en todo momento mantiene “memoria” del estado inicial. Dependiendo del sistema considerado, es probable que existan retornos “coherentes” debidos a efectos de memoria en el ambiente que entran en la descripción a través de las partes imaginarias de la función autoenergía presente en los propagadores G^R y G^A . Estos retornos conservan relación de fase definida (memoria) con el estado al tiempo t_0 , posibilitando efectos de interferencias en el dominio temporal. Sin embargo, dependiendo de la dimensión del espacio de Hilbert efectivo involucrado en la dinámica, el estado del ambiente, etc., cabe también la posibilidad de retornos incoherentes que ya no conservan relación de fase definida con el estado inicial. Estos retornos incoherentes son descriptos por el segundo término de la Ec. (2.28) que a través de la función Σ^{\lessgtr} son re-inyectados nuevamente hacia el estado inicial y vueltos a evolucionar con los propagadores G^R y G^A . Es importante notar que tanto el primer término como el segundo no constituyen observables por sí mismos, es la suma de ambos lo que se mide experimentalmente. La descripción del observable como suma de estos dos términos es propia del formalismo aquí considerado.

Representación tiempo-energía

La Ec. (2.28) será usada para determinar la evolución temporal de un estado dado. Como puede verse, es una función con dos índices temporales. Para sacar provecho de la información contenida en las correlaciones temporales, es conveniente usar las nuevas variables tiempo-energía $[t, \varepsilon]$ [Pas92]. Estas están inspiradas en las coordenadas de Wigner que explotan las correlaciones espaciales para definir las variables posición-momento $[x, p_x]$. Utilizando las correlaciones temporales entre t_1 y t_1' , nos permiten definir un tiempo ‘medio’ $t = \frac{t_1+t_1'}{2}$. Además, a través de la diferencia $\delta t = t_1 - t_1'$, que da cuenta de las correlaciones cuánticas de los eventos entre los tiempos t_1 y t_1' , definimos la energía del sistema ε como su variable conjugada.

Definamos la función

$$G_{\alpha_1, \alpha_1'}^{< \text{inj.}}(t_1, t_1') = \sum_{\beta, \gamma} \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \int_{t_0}^{t_1'} dt_3 G_{\alpha_1, \beta}^R(t_1, t_2) \Sigma_{\beta, \gamma}^{\leq}(t_2, t_3) G_{\gamma, \alpha_1'}^A(t_3, t_1'), \quad (2.29)$$

la cual representa el segundo término en la Ec. (2.28). Rescribimos el integrando en la Ec.(2.29) como

$$\begin{aligned} & G_{\alpha_1, \beta}^R(t_1, t_2) \Sigma_{\beta, \gamma}^{\leq}(t_2, t_3) G_{\gamma, \alpha_1'}^A(t_3, t_1') \\ &= G_{\alpha_1, \beta}^R(t_1 - t_2, \frac{t_1+t_2}{2}) \Sigma_{\beta, \gamma}^{\leq}(t_2 - t_3, \frac{t_2+t_3}{2}) G_{\gamma, \alpha_1'}^A(t_3 - t_1', \frac{t_3+t_1'}{2}) \\ &= \int \int \int_{-\infty}^{\infty} G_{\alpha_1, \beta}^R(\varepsilon_R, \frac{t_1+t_2}{2}) \Sigma_{\beta, \gamma}^{\leq}(\varepsilon', \frac{t_2+t_3}{2}) G_{\gamma, \alpha_1'}^A(\varepsilon_A, \frac{t_3+t_1'}{2}) \\ & \exp[-i\varepsilon_R(t_1 - t_2)/\hbar] \exp[-i\varepsilon'(t_2 - t_3)/\hbar] \exp[-i\varepsilon_A(t_3 - t_1')/\hbar] \frac{d\varepsilon_R}{2\pi\hbar} \frac{d\varepsilon'}{2\pi\hbar} \frac{d\varepsilon_A}{2\pi\hbar}. \end{aligned} \quad (2.30)$$

Definamos el tiempo macroscópico como $t = \frac{1}{2}(t_1 + t_1')$ y el tiempo de correlación cuántica $\delta t = t_1 - t_1'$ que tienen escalas temporales relacionadas con los procesos de inyección como $t_i = \frac{1}{2}(t_2 + t_3)$ y $\delta t_i = t_2 - t_3$ respectivamente. Estas escalas temporales están asociadas con $\varepsilon = \frac{1}{2}(\varepsilon_R + \varepsilon_A)$, las energías que caracterizan las correlaciones cuánticas, y $\omega = \frac{1}{\hbar}(\varepsilon_R - \varepsilon_A)$ las frecuencias en los observables. El argumento de la función exponencial se transforma en

$$\begin{aligned} & \varepsilon_R t_1 - \varepsilon_R t_2 + \varepsilon_A t_3 - \varepsilon_A t_1' \\ &= \varepsilon_R t + \varepsilon_R \frac{\delta t}{2} - \varepsilon_R t_i - \varepsilon_R \frac{\delta t_i}{2} + \varepsilon_A t_i - \varepsilon_A \frac{\delta t_i}{2} - \varepsilon_A t + \varepsilon_A \frac{\delta t}{2} \\ &= \hbar\omega(t - t_i) + \varepsilon\delta t - \varepsilon\delta t_i, \end{aligned}$$

y además

$$\varepsilon'(t_2 - t_3) = \varepsilon'\delta t_i.$$

Las funciones de Green toman la forma

$$\begin{aligned} G_{\alpha_1, \beta}^R(\varepsilon_R, \frac{t_1+t_2}{2}) &= G_{\alpha_1, \beta}^R(\varepsilon + \frac{\hbar\omega}{2}, \frac{t+t_i}{2} + \frac{\delta t+\delta t_i}{4}) \\ G_{\gamma, \alpha_1'}^A(\varepsilon_A, \frac{t_3+t_1'}{2}) &= G_{\gamma, \alpha_1'}^A(\varepsilon - \frac{\hbar\omega}{2}, \frac{t+t_i}{2} - \frac{\delta t+\delta t_i}{4}) \\ \Sigma_{\beta, \gamma}^{\leq}(\varepsilon', \frac{t_2+t_3}{2}) &= \Sigma_{\beta, \gamma}^{\leq}(\varepsilon', t_i). \end{aligned}$$

Finalmente debido al hecho de que el Jacobiano de la transformación es igual a uno tenemos que $dt_2 dt_3 = dt_i d\delta t_i$ y $d\varepsilon_R d\varepsilon_A = \hbar d\varepsilon d\omega$. Respecto de los límites de integración basta notar que

$t_i \in [t_0, \frac{1}{2}(t_1 + t_1)] \equiv [t_0, t]$, similarmente $\delta t_i \in [t_0 - t_1, t_1 - t_0] \equiv [t_0 - (t - \frac{\delta t}{2}), t + \frac{\delta t}{2} - t_0]$. Reemplazando todas estas expresiones en la integral de la Ec. (2.29) se obtiene

$$\begin{aligned} & \sum_{\beta, \gamma} \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \int_{t_0}^{t_1} dt_3 G_{\alpha_1, \beta}^R(t_1, t_2) \Sigma_{\beta, \gamma}^{\leq}(t_2, t_3) G_{\gamma, \alpha_1}^A(t_3, t_1) \\ &= \sum_{\beta, \gamma} \int_{t_0}^t \int_{-(t-t_0)}^{(t-t_0)} \int \int \int G_{\alpha_1, \beta}^R(\varepsilon + \frac{\hbar\omega}{2}, \frac{t+t_i}{2} + \frac{\delta t + \delta t_i}{4}) \Sigma_{\beta, \gamma}^{\leq}(\varepsilon', t_i) G_{\gamma, \alpha_1}^A(\varepsilon - \frac{\hbar\omega}{2}, \frac{t+t_i}{2} - \frac{\delta t + \delta t_i}{4}) \\ & \quad \times \exp\{-i[\hbar\omega(t - t_i) + \varepsilon\delta t - \varepsilon\delta t_i + \varepsilon'\delta t_i]/\hbar\} dt_i d\delta t_i \frac{d\varepsilon}{2\pi\hbar} \frac{d\varepsilon'}{2\pi\hbar} \frac{d\omega}{2\pi}. \end{aligned}$$

Luego, podemos expresar Ec. (2.29) como

$$G_{\alpha_1, \alpha_1}^{< \text{inj.}}(t, \delta t) = \int G_{\alpha_1, \alpha_1}^{< \text{inj.}}(\varepsilon, t) \exp[-i\varepsilon\delta t/\hbar] \frac{d\varepsilon}{2\pi\hbar},$$

y utilizando las dos últimas expresiones podemos identificar:

$$\begin{aligned} G_{\alpha_1, \alpha_1}^{< \text{inj.}}(\varepsilon, t) &= \\ & \sum_{\beta, \gamma} \int_{t_0}^t \int_{-(t-t_0)}^{(t-t_0)} \int \int G_{\alpha_1, \beta}^R(\varepsilon + \frac{\hbar\omega}{2}, \frac{t+t_i}{2} + \frac{\delta t + \delta t_i}{4}) \Sigma_{\beta, \gamma}^{\leq}(\varepsilon', t_i) G_{\gamma, \alpha_1}^A(\varepsilon - \frac{\hbar\omega}{2}, \frac{t+t_i}{2} - \frac{\delta t + \delta t_i}{4}) \\ & \quad \times \exp[-i[(\hbar\omega(t - t_i) - \varepsilon\delta t_i + \varepsilon'\delta t_i)/\hbar]] dt_i d\delta t_i \frac{d\omega}{2\pi} \frac{d\varepsilon'}{2\pi\hbar}. \end{aligned} \quad (2.31)$$

Una expresión similar se encuentra para el primer término. Integrando en energías obtenemos $G_{\alpha_1, \alpha_1}^{< \text{inj.}}(t, t)$.

En este trabajo consideraremos que los Hamiltonianos del sistema son independientes del tiempo. Esto simplifica la ecuación anterior ya que las funciones de Green retardada y avanzada dependerán solo de $\varepsilon \pm \frac{\hbar\omega}{2}$. Como veremos en el capítulo 5, la función Σ da cuenta de los efectos del ambiente sobre el sistema, y cuando las escalas temporales dentro del ambiente son mucho más rápidas que la del sistema, los límites de integración en la variable $d\delta t_i$ podrán considerarse como infinitos, con lo cual la integral en esta variable se transforma en $\delta(\varepsilon - \varepsilon')$ y la última expresión puede simplificarse a

$$\begin{aligned} G_{\alpha_1, \alpha_1}^{< \text{inj.}}(t, t) &= \int_{t_0}^t \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{n, m} G_{0, m}^R(\varepsilon + \frac{\hbar\omega}{2}) \Sigma_{m, n}^<(\varepsilon, t_i) G_{n, 0}^A(\varepsilon - \frac{\hbar\omega}{2}) \\ & \quad \exp[-i\omega(t - t_i)] \frac{d\omega}{2\pi} \frac{d\varepsilon}{2\pi\hbar} dt_i. \end{aligned}$$

Definiremos a continuación dos cantidades que serán utilizadas en gran medida a lo largo de este trabajo. Una de ellas es la función espectral

$$\begin{aligned} A_{\alpha_1, \alpha_1}(\varepsilon, t) &= i[G_{\alpha_1, \alpha_1}^R(\varepsilon, t) - G_{\alpha_1, \alpha_1}^A(\varepsilon, t)] \\ &= i[G_{\alpha_1, \alpha_1}^{>}(\varepsilon, t) - G_{\alpha_1, \alpha_1}^{<}(\varepsilon, t)], \end{aligned} \quad (2.32)$$

de la cual puede obtenerse la densidad local de estados

$$N_{\alpha}(\varepsilon, t) = \frac{1}{2\pi} A_{\alpha, \alpha}(\varepsilon, t). \quad (2.33)$$

De la misma manera, partiendo de la parte imaginaria de la autoenergía podemos definir la tasa de interacción

$$\begin{aligned} 2\Gamma_{\alpha_1, \alpha_1'}(\varepsilon, t) &= -2 \operatorname{Im} \Sigma_{\alpha_1, \alpha_1'}^R(\varepsilon, t) \\ &= i[\Sigma_{\alpha_1, \alpha_1'}^>(\varepsilon, t) - \Sigma_{\alpha_1, \alpha_1'}^<(\varepsilon, t)]. \end{aligned} \quad (2.34)$$

La ventaja de esta tasa de interacción Ec. (2.34), así como de la densidad local de estados, Ec. (2.33), es que en ciertos casos dependen débilmente de la variación de la ocupación con el tiempo [Pas92].

2.1.4. Comentarios finales

Es importante destacar que el formalismo de no-equilibrio representa un tratamiento alternativo al extensamente utilizado formalismo de la matriz densidad. El objetivo del presente trabajo es implementar el formalismo de funciones de Green de no-equilibrio en sistemas de espines a través del mapeo existente entre fermiones y espines $\frac{1}{2}$ que se detallará en el capítulo 3. De esta forma mostraremos que en la representación de “partículas” es posible discriminar ciertos efectos de naturaleza ondulatoria que, aunque también están presentes en el formalismo de la matriz densidad, no emergen con la claridad que nos provee la descripción fermiónica.

Aplicaremos este formalismo para estudiar la dinámica de espines en sistemas con diferentes tipos de interacciones. Comenzaremos el estudio de las interferencias cuánticas temporales en sistemas de espines simples aislados ya que la ausencia de perturbaciones externas garantiza un mayor control de la dinámica cuántica con lo cual obtendremos las mayores manifestaciones de estas interferencias. Este es el tópico del siguiente capítulo. Una vez que hayamos identificado el rol que cumple cada componente del formalismo de no-equilibrio en la descripción de la dinámica de espines será posible extrapolar, con cierta facilidad, los resultados a sistemas más complejos.

Capítulo 3

Sistemas unidimensionales de espines aislados

En este capítulo aplicaremos el formalismo de campo introducido en el capítulo precedente para el estudio de sistemas de espines de tamaño pequeño que consideraremos aislados, es decir que no están interactuando con ningún tipo de ambiente. Estamos interesados en estudiar la dinámica de excitaciones locales ya que son de particular interés práctico [MBSH⁺97, PLU95, LUP98]. Para esto usamos el mapeo entre espines y fermiones [LSM61, BO01] que nos permite calcular funciones de correlación de dos espines obteniendo expresiones analíticas para sistemas unidimensionales y de forma de anillo. Estas expresiones facilitan la predicción y el entendimiento de los procesos de interferencia en la dinámica de espines a nivel molecular. En particular esto nos lleva a proponer un procedimiento, cromatografía de proyección de espín, que permite el filtrado dinámico de la componente de la proyección total de espín correspondiente a cierta paridad.

3.1. Introducción

La evolución de una excitación *local* en un sistema de espines interactuantes [Fos90, deG58] sigue siendo un problema de gran interés no solo desde el punto de vista teórico sino también experimental. Por un lado se busca cuantificar el límite hidrodinámico de difusión de espines [PU98, ZC98]; por otra parte el crecimiento de campos de aplicación, como el procesamiento de información cuántica y el editado espectral en RMN, necesitan del control [GC97, BDV00] dinámico de espines individuales en sistemas de tamaño intermedio. Esto empuja la teoría hacia los límites cuánticos. A pesar de que podría pensarse que las interferencias dinámicas cuánticas estarían limitadas a sistemas simples cercanos a su estado fundamental, la mayoría de los avances en esta dirección fueron hechos en el campo de la Resonancia Magnética Nuclear [BH84] en la cual entran en juego interacciones entre espines cuya magnitud es mucho menor que la energía térmica $k_B T$. La *discretitud* del sistema de espines es la responsable de los *batidos cuánticos* los que permiten una eficiente transferencia de polarización entre diferentes especies de espines [MKBE74]. En sistemas de espines pequeños y *confinados*, como ser moléculas, una excitación inicialmente localizada se transfiere a otros sitios. Esta “difusión” inicial de polarización viene seguido por un resurgimiento local de la misma llamado *Eco Mesoscópico* (EM) [PLU95] que también puede interpretarse como una reflexión de la polarización en el extremo de la molécula. Este eco fue observado en el sistema de protones de la molécula de Ferroceno [PUL97], $(C_5H_5)_2Fe$, y Benceno [KF99],

C_6H_6 . De hecho, las complejas interferencias producidas por la interacción dipolar degradan el comportamiento de onda de espín y producen una rápida atenuación de los ecos mesoscópicos. Es por esto que una observación limpia del EM requiere la reducción de los Hamiltonianos Dipolar magnético o Isotrópico (Heisenberg) a un Hamiltoniano XY [MBSH⁺97]. Por más que se controle la dinámica many-body de espín con un alto grado de precisión [UPL98, PLURH00], su inestabilidad caótica intrínseca degradará fácilmente las coherencias cuánticas [JP01]. Esto puede explicar el rápido decaimiento en los Ecos Mágicos [RPW70], los Ecos de Polarización [ZME92, LUP98] y la reversión temporal de la polarización cruzada [EMTP98], hecho que aparece al invertir el signo del Hamiltoniano efectivo de muchos espines. De esto aprendemos que cualquier intento de controlar la dinámica de un sistema de muchos espines debería focalizarse en las interacciones más simples. Los espines ordenados de forma tal de formar un sistema unidimensional, acoplados entre sí con interacción XY tienen un comportamiento claramente no-caótico. Esto permitiría la transferencia de amplitud de polarización de un sitio inicial a cualquier otro núcleo de la cadena. Además, como el crecimiento del campo de computación cuántica con RMN [GC97, CFH97, JM98, MPSK⁺02] está creciendo día a día, uno puede satisfacer la nueva demanda con alternativas para preparar y detectar estados cuánticos específicos.

3.2. El formalismo de Keldysh aplicado a sistemas de espines nucleares

La dinámica de un sistema con M espines bajo la acción de un Hamiltoniano \mathcal{H} es usualmente descrita por la función de correlación temporal de polarización de espines

$$P_{f,i}(t) = \frac{\langle \Psi_{eq} | \hat{S}_f^z(t) \hat{S}_i^z(t_0) | \Psi_{eq} \rangle}{\langle \Psi_{eq} | \hat{S}_i^z(t_0) \hat{S}_i^z(t_0) | \Psi_{eq} \rangle}. \quad (3.1)$$

Esta función nos da la cantidad de componente z de la polarización local al tiempo t en el sitio f provisto que el sistema al tiempo t_0 consistía del estado de no-equilibrio compuesto por todos los estados posibles cuyo espín del sitio i estaba “up”. En esta expresión $\hat{S}_f^z(t) = e^{i\mathcal{H}t} \hat{S}_f^z e^{-i\mathcal{H}t}$ es el operador de espín en la representación de Heisenberg y $|\Psi_{eq}\rangle$ es el estado de equilibrio termodinámico de muchos cuerpos.

Como lo mencionamos en la introducción el mapeo de Jordan y Wigner establece una relación de correspondencia entre operadores de espines $\frac{1}{2}$ y operadores de partículas fermiónicas [JW28, LSM61]. Tenemos entonces que para un dado sitio n se satisface:

$$\hat{S}_n^+ = \hat{c}_n^+ \exp\left\{i\pi \sum_{m=1}^{n-1} \hat{c}_m^+ \hat{c}_m\right\}, \quad (3.2)$$

$$\hat{S}_n^- = \exp\left\{-i\pi \sum_{m=1}^{n-1} \hat{c}_m^+ \hat{c}_m\right\} \hat{c}_n, \quad (3.3)$$

con \hat{c}_m^+ y \hat{c}_m , los operadores fermiónicos de creación y destrucción, y \hat{S}_n^\pm los operadores de ascenso y descenso de espines $\hat{S}_n^\pm = \hat{S}_n^x \pm i\hat{S}_n^y$, donde \hat{S}_n^u ($u = x, y, z$) representa el operador de espín cartesiano. Notemos que como $\hat{c}_m^+ \hat{c}_m$ representa un número de ocupación que puede tomar los valores 0 o 1, entonces

$$\exp\{-i\pi \hat{c}_m^+ \hat{c}_m\} = \exp\{i\pi \hat{c}_m^+ \hat{c}_m\}.$$

Utilizando las relaciones de conmutación para los operadores de espines correspondientes a un dado sitio, es fácil verificar que

$$\widehat{S}_n^z = \widehat{c}_n^+ \widehat{c}_n - \frac{1}{2}. \quad (3.4)$$

Básicamente la relación que establecen estas relaciones entre espines $\frac{1}{2}$ y fermiones es la siguiente: Si el espín del sitio n está apuntando en la misma dirección del campo magnético (espín *up*) será considerado como una partícula fermiónica en ese sitio, mientras que si está apuntando en dirección opuesta al campo (espín *down*) será equivalente a tener el sitio n desocupado. Esta última relación Ec. (3.4), nos permite re escribir el numerador de la Ec. (3.1) como una correlación densidad-densidad de partículas:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{eq} | \widehat{S}_f^z(t) \widehat{S}_i^z(t_0) | \Psi_{eq} \rangle &= \langle \Psi_{eq} | [\widehat{c}_f^+(t) \widehat{c}_f(t) \widehat{c}_i^+(t_0) \widehat{c}_i(t_0) \\ &\quad - \frac{1}{2} \widehat{c}_f^+(t) \widehat{c}_f(t) - \frac{1}{2} \widehat{c}_i^+(t_0) \widehat{c}_i(t_0) + \frac{1}{4}] | \Psi_{eq} \rangle. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Observemos que en el miembro derecho de esta ecuación el segundo y tercer término están compuestos por productos de operadores creación y destrucción evaluados a un mismo tiempo, por lo tanto son equivalentes a factores de ocupación independientes del tiempo como veremos a continuación.

Como primer paso supondremos que $\widehat{\mathcal{H}}$ conmuta con el operador número. Este hecho, que no resulta restrictivo para tratar sistemas más complejos, nos ayudará a simplificar el desarrollo del cálculo. Además, Hamiltonianos con estas características se encuentran en la mayoría de los sistemas de espines nucleares que se quiere describir: Hamiltonianos XY , isotrópico y dipolar truncado [Sli90]. Entonces subespacios con diferente número de partículas N están desacoplados, es decir N resulta ser un buen número cuántico. Bajo esta suposición podemos desdoblar el estado termodinámico de equilibrio, $|\Psi_{eq}\rangle$, en las contribuciones de cada subespacio con diferente número N de espines “up” : $|\Psi_{eq}\rangle = \sum_N a_N |\Psi_{eq}^{(N)}\rangle$. Aquí, los coeficientes a_N representan los correspondientes pesos estadísticos con fases aleatorias. El valor medio del observable que vamos a calcular a través de la Ec. (3.5), representa un promedio en un ensamble canónico¹. Con estas consideraciones podemos calcular, por ejemplo, el tercer término de la Ec. (3.5)

$$\langle \Psi_{eq} | \widehat{c}_i^+(t_0) \widehat{c}_i(t_0) | \Psi_{eq} \rangle = \sum_{N=0}^M a_N^2 \text{Tr}^{(N)} \{ Z_N^{-1} e^{-\beta \widehat{\mathcal{H}}} \widehat{c}_i^+(t_0) \widehat{c}_i(t_0) \} \quad (3.6)$$

$$= \sum_{N=0}^M a_N^2 \sum_{\mu=1}^{\binom{M}{N}} Z_N^{-1} \langle \Psi_{\mu}^{(N)} | e^{-\beta \widehat{\mathcal{H}}} \widehat{c}_i^+(t_0) \widehat{c}_i(t_0) | \Psi_{\mu}^{(N)} \rangle. \quad (3.7)$$

Aquí, $|\Psi_{\mu}^{(N)}\rangle$ representa un autoestado del Hamiltoniano $\widehat{\mathcal{H}}$ en el subespacio con N partículas. Por el momento supondremos que el Hamiltoniano es cuadrático en los operadores fermiónicos con lo cual los propagadores de una partícula serán unitarios (conservan la probabilidad). Los estados $|\Psi_{\mu}^{(N)}\rangle$ están representados por determinantes de Slater. La función de partición del subespacio con N partículas es Z_N . Proyectando los operadores $\widehat{c}_i(t_0)$ en la base donde $\widehat{\mathcal{H}}$ es diagonal, obtenemos

$$\widehat{c}_i(t_0) = \sum_{\alpha=1}^M \Lambda_{i,\alpha}^* \widehat{\beta}_{\alpha} e^{-i\varepsilon_{\alpha} t_0 / \hbar}, \quad (3.8)$$

¹En el límite de altas temperaturas, todos los estados serán igualmente probables dentro de cada subespacio.

donde ε_α $\{\alpha = 1..M\}$ son las autoenergías de $\widehat{\mathcal{H}}$ en el subespacio de una partícula y $\Lambda_{i,\alpha}$ es el peso del α -ésimo autoestado sobre el estado del sitio i , es decir $\langle \varphi_\alpha | i \rangle$. Tenemos entonces

$$\langle \Psi_{eq} | \widehat{c}_i^+(t_0) \widehat{c}_i(t_0) | \Psi_{eq} \rangle = \sum_{N=0}^M a_N^2 \sum_{\mu=1}^{\binom{M}{N}} \sum_{\alpha,\gamma} Z_N^{-1} \Lambda_{i,\alpha} e^{i\varepsilon_\alpha t_0/\hbar} \Lambda_{i,\gamma}^* e^{-i\varepsilon_\gamma t_0/\hbar} \langle \Psi_\mu^{(N)} | e^{-\beta \widehat{\mathcal{H}}} \widehat{\beta}_\alpha^+ \widehat{\beta}_\gamma | \Psi_\mu^{(N)} \rangle. \quad (3.9)$$

Para simplificar la expresión precedente, es útil tener en cuenta la siguiente expresión que derivamos en el apéndice A:

$$\sum_{\mu=1}^{\binom{M}{N}} \langle \Psi_\mu^{(N)} | e^{-\beta \widehat{\mathcal{H}}} \widehat{\beta}_\alpha^+ \widehat{\beta}_\gamma | \Psi_\mu^{(N)} \rangle = \sum_{\mu=1}^{\binom{M}{N}} n_\gamma^{(N)} \delta_{\gamma\alpha} \langle \Psi_\mu^{(N)} | e^{-\beta \widehat{\mathcal{H}}} | \Psi_\mu^{(N)} \rangle \quad (3.10)$$

donde $n_\gamma^{(N)}$ representa el factor de ocupación del estado γ calculado en el subespacio de N partículas.

Luego, reemplazando la Ec. (3.10) en Ec. (3.9) y teniendo en cuenta que $\sum_{\mu=1}^{\binom{M}{N}} \langle \Psi_\mu^{(N)} | e^{-\beta \widehat{\mathcal{H}}} | \Psi_\mu^{(N)} \rangle \equiv Z_N$, tenemos

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{eq} | \widehat{c}_i^+(t_0) \widehat{c}_i(t_0) | \Psi_{eq} \rangle &= \sum_{N=1}^M a_N^2 \sum_{\mu=1}^{\binom{M}{N}} \sum_{\alpha,\gamma} Z_N^{-1} \Lambda_{i,\alpha} e^{i\varepsilon_\alpha t_0/\hbar} \Lambda_{i,\gamma}^* e^{-i\varepsilon_\gamma t_0/\hbar} \langle \Psi_\mu^{(N)} | e^{-\beta \widehat{\mathcal{H}}} \widehat{\beta}_\alpha^+ \widehat{\beta}_\gamma | \Psi_\mu^{(N)} \rangle \\ &= \sum_{N=1}^M a_N^2 \sum_{\alpha,\gamma} Z_N^{-1} \Lambda_{i,\alpha} e^{i\varepsilon_\alpha t_0/\hbar} \Lambda_{i,\gamma}^* e^{-i\varepsilon_\gamma t_0/\hbar} \sum_{\mu=1}^{\binom{M}{N}} n_\gamma^{(N)} \langle \Psi_\mu^{(N)} | e^{-\beta \widehat{\mathcal{H}}} | \Psi_\mu^{(N)} \rangle \delta_{\gamma\alpha} \\ &= \sum_{N=1}^M a_N^2 \sum_{\gamma} \Lambda_{i,\gamma} \Lambda_{i,\gamma}^* n_\gamma^{(N)} \\ &= \sum_{N=1}^M a_N^2 n_i^{(N)} \end{aligned}$$

donde hemos usado la relación $\sum_\alpha \Lambda_{i,\alpha} \Lambda_{i,\alpha}^* n_\alpha = n_i$. En el límite de altas temperaturas el factor de ocupación del sitio i calculado en el subespacio de N partículas, $n_i^{(N)}$, solo dependerá del número de partículas en el subespacio N , es decir, $n_i^{(N)} = \frac{N}{M}$, y los pesos estadísticos serán $|a_N|^2 = \frac{1}{2^M} \binom{M}{N}$, luego

$$\langle \Psi_{eq} | \widehat{c}_i^+(t_0) \widehat{c}_i(t_0) | \Psi_{eq} \rangle = \sum_{N=1}^M \frac{1}{2^M} \binom{M}{N} \frac{N}{M} \quad (3.11)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2^M} \sum_{N=1}^M \binom{M-1}{N-1} \\ &= \frac{2^{M-1}}{2^M} = \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (3.12)$$

Con este resultado, concluimos que los últimos dos términos en la expresión Ec. (3.5) se cancelan.

Vemos entonces que la dinámica del sistema viene dada solo por el primer término

$$\begin{aligned}
& \langle \Psi_{eq} | \widehat{c}_f^+(t) \widehat{c}_f(t) \widehat{c}_i^+(t_0) \widehat{c}_i(t_0) | \Psi_{eq} \rangle \\
&= \sum_{N=0}^M |a_N|^2 \sum_{\mu=1}^{\binom{M}{N}} \langle \Psi_{\mu}^{(N)} | \frac{e^{-\beta \widehat{\mathcal{H}}}}{Z_N} \widehat{c}_f^+(t) \widehat{c}_f(t) \widehat{c}_i^+(t_0) \widehat{c}_i(t_0) | \Psi_{\mu}^{(N)} \rangle.
\end{aligned} \tag{3.13}$$

Después de proyectar cada uno de los operadores de sitio en la base de autoestados de $\widehat{\mathcal{H}}$, la expresión toma la siguiente forma

$$\langle \Psi_{eq} | \widehat{c}_f^+(t) \widehat{c}_f(t) \widehat{c}_i^+(t_0) \widehat{c}_i(t_0) | \Psi_{eq} \rangle = \sum_{N=1}^M a_N^2 \sum_{\mu=1}^{\binom{M}{N}} \sum_{\alpha, \gamma, \kappa, \lambda} \Lambda_{f, \alpha} e^{i\varepsilon_{\alpha} t / \hbar} \Lambda_{f, \gamma}^* e^{-i\varepsilon_{\gamma} t / \hbar} \Lambda_{i, \kappa} e^{i\varepsilon_{\kappa} t_0 / \hbar} \Lambda_{i, \lambda}^* e^{-i\varepsilon_{\lambda} t_0 / \hbar} \times \tag{3.14}$$

$$Z_N^{-1} \langle \Psi_{\mu}^{(N)} | e^{-\beta \widehat{\mathcal{H}}} \widehat{\beta}_{\alpha}^+ \widehat{\beta}_{\gamma} \widehat{\beta}_{\kappa}^+ \widehat{\beta}_{\lambda} | \Psi_{\mu}^{(N)} \rangle. \tag{3.15}$$

Siguiendo un procedimiento similar al realizado para obtener la Ec. (3.10), podemos expresar el valor de expectación del producto de cuatro operadores como

$$\begin{aligned}
\sum_{\mu=1}^{\binom{M}{N}} \langle \Psi_{\mu}^{(N)} | e^{-\beta \widehat{\mathcal{H}}} \widehat{\beta}_{\alpha}^+ \widehat{\beta}_{\gamma} \widehat{\beta}_{\kappa}^+ \widehat{\beta}_{\lambda} | \Psi_{\mu}^{(N)} \rangle &= \sum_{\mu=1}^{\binom{M}{N}} n_{\lambda}^{(N)} \langle \Psi_{\mu}^{(N)} | e^{-\beta \widehat{\mathcal{H}}} \widehat{\beta}_{\gamma} \widehat{\beta}_{\kappa}^+ | \Psi_{\mu}^{(N)} \rangle \delta_{\lambda \alpha} + \\
&\sum_{\mu=1}^{\binom{M}{N}} n_{\lambda}^{(N)} \langle \Psi_{\mu}^{(N)} | e^{-\beta \widehat{\mathcal{H}}} \widehat{\beta}_{\alpha}^+ \widehat{\beta}_{\gamma} | \Psi_{\mu}^{(N)} \rangle \delta_{\lambda \kappa}
\end{aligned}$$

reemplazando aquí las Ecs. (A.1) y (A.2) tenemos

$$\begin{aligned}
\sum_{\mu=1}^{\binom{M}{N}} \langle \Psi_{\mu}^{(N)} | e^{-\beta \widehat{\mathcal{H}}} \widehat{\beta}_{\alpha}^+ \widehat{\beta}_{\gamma} \widehat{\beta}_{\kappa}^+ \widehat{\beta}_{\lambda} | \Psi_{\mu}^{(N)} \rangle &= \sum_{\mu=1}^{\binom{M}{N}} (n_{\lambda} (1 - n_{\kappa}))^{(N)} \langle \Psi_{\mu}^{(N)} | e^{-\beta \widehat{\mathcal{H}}} | \Psi_{\mu}^{(N)} \rangle \delta_{\gamma \kappa} \delta_{\lambda \alpha} \\
&+ \sum_{\mu=1}^{\binom{M}{N}} (n_{\lambda} n_{\gamma})^{(N)} \langle \Psi_{\mu}^{(N)} | e^{-\beta \widehat{\mathcal{H}}} | \Psi_{\mu}^{(N)} \rangle \delta_{\gamma \alpha} \delta_{\lambda \kappa},
\end{aligned}$$

luego

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_{eq} | \widehat{c}_f^+(t) \widehat{c}_f(t) \widehat{c}_i^+(t_0) \widehat{c}_i(t_0) | \Psi_{eq} \rangle &= \sum_{N=1}^M a_N^2 \sum_{\alpha, \kappa} \Lambda_{f, \alpha} e^{i\varepsilon_{\alpha} t / \hbar} \Lambda_{f, \alpha}^* e^{-i\varepsilon_{\alpha} t / \hbar} \Lambda_{i, \kappa} e^{i\varepsilon_{\kappa} t_0 / \hbar} \Lambda_{i, \kappa}^* e^{-i\varepsilon_{\kappa} t_0 / \hbar} (n_{\lambda} (1 - n_{\kappa}))^{(N)} \\
&+ \sum_{N=1}^M a_N^2 \sum_{\alpha, \kappa} \Lambda_{f, \alpha} \Lambda_{f, \alpha}^* \Lambda_{i, \kappa} \Lambda_{i, \kappa}^* (n_{\lambda} n_{\gamma})^{(N)}.
\end{aligned}$$

Notemos ahora que tenemos productos de dos factores de ocupación que deben ser evaluados dentro del subespacio con N partículas. En el régimen de altas temperaturas solo dependerán del

subespacio N en el cual se los calcule, así por ejemplo tenemos para el producto $(n_\lambda n_\gamma)^{(N)} = \frac{N}{M} \frac{N-1}{M-1}$ y $(n_\lambda (1 - n_\kappa))^{(N)} = \frac{N}{M} (1 - \frac{N-1}{M-1})$ luego

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{eq} | \widehat{c}_f^+(t) \widehat{c}_f(t) \widehat{c}_i^+(t_0) \widehat{c}_i(t_0) | \Psi_{eq} \rangle &= \sum_{N=1}^M a_N^2 \sum_{\alpha, \kappa}^M \Lambda_{f, \alpha} e^{i\varepsilon_\alpha t / \hbar} \Lambda_{f, \kappa}^* e^{-i\varepsilon_\kappa t / \hbar} \Lambda_{i, \kappa} e^{i\varepsilon_\kappa t_0 / \hbar} \Lambda_{i, \alpha}^* e^{-i\varepsilon_\alpha t_0 / \hbar} \frac{N}{M} \frac{M-N}{M-1} \\ &+ \sum_{N=1}^M a_N^2 \sum_{\alpha, \kappa}^M \Lambda_{f, \alpha} \Lambda_{f, \alpha}^* \Lambda_{i, \kappa} \Lambda_{i, \kappa}^* \frac{N}{M} \frac{N-1}{M-1}. \end{aligned} \quad (3.16)$$

Conviene aquí traer a colación alguna de las cantidades definidas en el capítulo anterior. Para el problema de fermiones no-interactuantes que estamos considerando, la función de Green retardada toma la forma

$$G_{f,i}^R(t, t_0) = -\frac{i}{\hbar} \theta(t - t_0) \sum_{\alpha=1}^M \Lambda_{f, \alpha} \Lambda_{i, \alpha}^* e^{i\varepsilon_\alpha (t-t_0) / \hbar} = (G_{i,f}^A(t_0, t))^*, \quad (3.17)$$

es decir, se escribe en términos de las autofunciones de una partícula. Equivalentemente

$$G_{i,f}^A(t_0, t) = \frac{i}{\hbar} \theta(t - t_0) \sum_{\kappa=1}^M \Lambda_{f, \kappa}^* \Lambda_{i, \kappa} e^{-i\varepsilon_\kappa (t-t_0) / \hbar}.$$

Reemplazando estas expresiones, más la relación de completitud

$$I_{n,n} = \sum_k G_{n,k}^R(t_2, t_1) G_{k,n}^A(t_1, t_2), \quad (3.18)$$

en la Ec. (3.16) tenemos

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{eq} | \widehat{c}_f^+(t) \widehat{c}_f(t) \widehat{c}_i^+(t_0) \widehat{c}_i(t_0) | \Psi_{eq} \rangle &= \\ \sum_{N=1}^M a_N^2 \frac{N}{M} \hbar^2 \left[\sum_{n,m} G_{f,n}^{R(N)}(t - t_0) (\delta_{n,i} \delta_{i,m} \left(\frac{M-N}{M-1} \right) + \delta_{m,n} \left(\frac{N-1}{M-1} \right)) G_{m,f}^{A(N)}(t - t_0) \right], \end{aligned} \quad (3.19)$$

donde el supra índice N en las funciones de Green retardada y avanzada indica que puede existir una dependencia con el subespacio en donde se las esté calculando como se verá más adelante. Recordando la ecuación cinética para la correlación de partículas de Danielewicz Ec. (2.28), y teniendo en cuenta que los propagadores G^R y G^A son unitarios, podemos identificar, dentro del subespacio de N partículas, la Ec. (3.19) con el primer término de la Ec. de Danielewicz

$$G_{f,f}^{<(N)}(t, t) = \hbar^2 \sum_{n,m} G_{f,n}^{R(N)}(t, t_0) G_{n,m}^{<(N)}(t_0, t_0) G_{m,f}^{A(N)}(t_0, t), \quad (3.20)$$

con la condición inicial $G_{n,m}^{<(N)}(t_0, t_0)$ dada por

$$G_{n,m}^{<(N)}(t_0, t_0) = \frac{i}{\hbar} \left(\delta_{n,m} \left(\frac{N-1}{M-1} \right) + \delta_{n,i} \delta_{i,m} \left(\frac{M-N}{M-1} \right) \right). \quad (3.21)$$

Esta expresión representa el elemento (n, m) de una matriz $\mathbf{G}^{<(N)}(t_0, t_0)$ de dimensión $M \times M$. Como puede verse esta matriz solo tiene elementos en la diagonal, indicando que no posee correlaciones espaciales al tiempo t_0 debido al límite de altas temperaturas. El primer término es la

densidad de equilibrio cuya contribución es igual para todos los sitios. El segundo término representa la contribución de no-equilibrio en donde solo el aporte del sitio i es diferente de cero, es decir, este término me da un peso extra sobre el sitio en el cual se encuentra la excitación inicial. La suma sobre N de $G_{n,m}^{<(N)}(t_0, t_0)$ me da una densidad inicial normalizada a 1 en el sitio donde coloco la excitación, en este caso en el sitio i , más la contribución sobre el resto de los sitios que es igual a $\frac{1}{2}$ y que representa la ocupación de equilibrio a altas temperaturas, ver Fig. 3.1. Nótese que $G_{n,m}^{<(N)}(t_0, t_0)$ depende implícitamente de la posición i en donde fue colocada la excitación inicial.

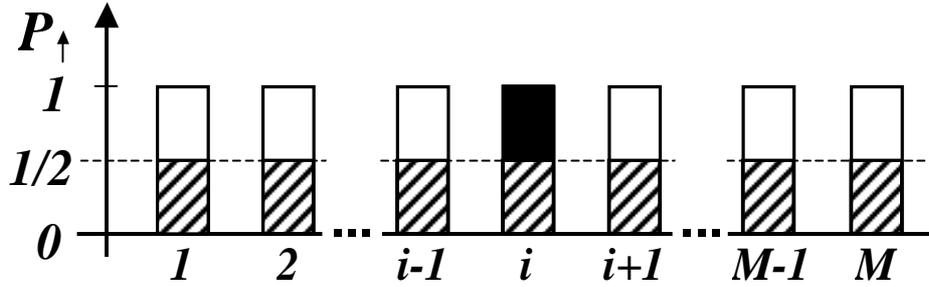


Figura 3.1: Representación esquemática del sistema al tiempo $t = 0$. La región rayada simboliza el estado de equilibrio termodinámico en el límite de temperatura infinita y establece un nivel de probabilidad de base. La zona negra, representa el exceso de probabilidad sobre el nivel de equilibrio, que es responsable de la dinámica observada.

En general, para otro tipo de interacciones los propagadores retardados y avanzados G^R y G^A contendrán procesos (decoherentes) que producirán pérdidas de la evolución coherente. Estas pérdidas deben ser compensadas por reinyecciones incoherentes. Luego, para un caso general el estado inicial, Ec. (3.21), evoluciona según la ecuación de Schrödinger escrita en la forma de Danielewicz [Dan84, Pas92],

$$G_{f,f}^{<(N)}(t, t) = \hbar^2 \sum_{l,k} G_{f,k}^{R(N)}(t, t_0) G_{k,l}^{<(N)}(t_0, t_0) G_{l,f}^{A(N)}(t_0, t) + \sum_{l,k} \int_{t_0}^t \int_{t_0}^t G_{f,k}^{R(N)}(t, t_k) \Sigma_{k,l}^{<(N)}(t_k, t_l) G_{l,f}^{A(N)}(t_l, t) dt_k dt_l. \quad (3.22)$$

El primer término de la derecha puede ser visto como una forma integral de la matriz densidad reducida ($\rho(t) = e^{-i\mathcal{H}t/\hbar} \rho(0) e^{i\mathcal{H}t/\hbar}$) proyectada sobre la base de excitaciones de una partícula en su espacio real como fuera utilizada previamente [SRS98, FBE98, FR99]. Sin embargo, el segundo término representa el colector de reinyecciones incoherentes dadas por $\Sigma^{<}$. Estas reinyecciones compensarán eventuales pérdidas de la evolución coherente. También pueden tener en cuenta interacciones que no conserven la proyección de espín. Una particularidad a notar en la Ec. (2.28) es que uno tiene la libertad de operar con dos índices temporales t_k y t_l que contienen información sobre las correlaciones temporales [Pas92, Pas91, PFTM02]. Luego, uno podría ir mas allá de la solución de la ecuación de Schrödinger con valores iniciales e incluir una inyección de amplitud de probabilidad coherente continua como es necesario para describir la dependencia temporal del transporte en sistemas mesoscópicos y moleculares [PFTM02, JWM94].

En resumen, tenemos que el término que nos proporciona la dinámica de la función correlación de polarización, en el límite de altas temperaturas, cumple la siguiente relación:

$$\langle \Psi_{eq} | \widehat{c}_f^+(t) \widehat{c}_f(t) \widehat{c}_i^+(t_0) \widehat{c}_i(t_0) | \Psi_{eq} \rangle = \langle \Psi_{ne} | \widehat{c}_f^+(t) \widehat{c}_f(t) | \Psi_{ne} \rangle. \quad (3.23)$$

El estado $|\Psi_{ne}\rangle \equiv \widehat{c}_i^+(t_0) |\Psi_{eq}\rangle$ es un *estado de no-equilibrio de muchos cuerpos* generado al tiempo t_0 creando una excitación en el sitio i . El operador $\widehat{c}_f^+(t) \widehat{c}_f(t)$ es evaluado sobre este estado de no-equilibrio formando un caso particular ($t_1 = t_2 = t$ y $k = l = f$) de la función densidad de partícula Ec. (2.19) en el formalismo de Keldysh:

$$G_{k,l}^<(t_2, t_1) = \frac{i}{\hbar} \langle \Psi_{ne} | \widehat{c}_k^+(t_1) \widehat{c}_l(t_2) | \Psi_{ne} \rangle. \quad (3.24)$$

Con estas observaciones y teniendo en cuenta que el denominador de la Ec. (3.1) es $\langle \Psi_{eq} | \widehat{S}_i^z(t_0) \widehat{S}_i^z(t_0) | \Psi_{eq} \rangle = \frac{1}{4}$, la función correlación de polarización toma la forma

$$P_{f,i}(t) = \sum_{N=1}^M \frac{M-1}{2^{M-1}} \left(\frac{2\hbar}{i} G_{f,f}^<(N)(t, t) - 1 \right). \quad (3.25)$$

Esta ecuación nos permite definir la función correlación de polarización para el subespacio con N partículas, $P_{f,i}^{(N)}(t)$, a través de la relación

$$P_{f,i}^{(N)}(t) = \frac{2\hbar}{i} G_{f,f}^<(N)(t, t) - 1. \quad (3.26)$$

Puede verse que la dinámica $P_{f,i}^{(N)}(t)$ de cada subespacio N , está pesada con la fracción de estados que participan en la evolución. Notemos además, que en esta definición, el índice i donde es colocada la excitación inicial queda implícito en el miembro derecho de la ecuación.

En la siguiente sección vamos a focalizarnos en sistemas en los cuales la Ec. (2.28) toma la forma más sencilla. Consideraremos el caso de Hamiltonianos cuadráticos en los operadores fermiónicos como es el caso del Hamiltoniano XY en ciertas condiciones, donde se puede reducir a partículas no-interactuantes con $\Sigma_{k,l}^<(N) \equiv 0$. Tales ejemplos poseen una evolución totalmente coherente lo cual posibilita la mayor manifestación de efectos de interferencia cuántica. Además, estas soluciones de una partícula son necesarias para construir una aproximación decoherente perturbativa de la dinámica de muchos cuerpos.

3.3. Cadenas de Espines

Consideremos una cadena lineal de M espines $-\frac{1}{2}$ en un campo magnético externo donde cada espín interactúa con sus primeros vecinos a través del siguiente Hamiltoniano

$$\widehat{\mathcal{H}}^{\text{cadena}} = \sum_{n=1}^M \hbar \Omega_n \left(\widehat{S}_n^+ \widehat{S}_n^- - \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{2} + \sum_{n=1}^{M-1} \alpha J_{n+1,n} \widehat{S}_{n+1}^z \widehat{S}_n^z + \beta J_{n+1,n} (\widehat{S}_{n+1}^x \widehat{S}_n^x + \widehat{S}_{n+1}^y \widehat{S}_n^y) \quad (3.27)$$

el cual posee una parte Zeeman $\widehat{\mathcal{H}}_Z$, proporcional a $\widehat{S}_n^z \equiv \left(\widehat{S}_n^+ \widehat{S}_n^- - \frac{1}{2} \right)$ con Ω_n la frecuencia de precesión corrida químicamente; un término de flip-flop $\widehat{\mathcal{H}}_{XY}$, pesado por el factor β y un término Ising $\widehat{\mathcal{H}}_{ZZ}$, pesado por un factor α , donde $J_{n,n+1}$ es el acoplamiento entre los sitios n y $n+1$. Este Hamiltoniano permite describir situaciones usuales en experimentos de RMN. Por ejemplo,

para $\alpha/\beta = 0, 1, -2$ tenemos Hamiltonianos XY [MBSH⁺97, DMF00], Isotrópico [BE83] o dipolar truncado [LUP98, EMTP98], respectivamente. Para el presente capítulo tomaremos $\alpha = 0$ y $\beta = 1$, es decir trabajaremos con interacciones entre espines del tipo XY .

Debido a la interacción de corto alcance, es decir interacción solo a primeros vecinos, después de aplicar la JWT Eqs. (3.2) y (3.3), los únicos términos de acoplamiento distintos de cero son proporcionales a $\hat{c}_{n+1}^+ \hat{c}_n = \hat{S}_{n+1}^+ \hat{S}_n^-$. Así tenemos

$$\hat{\mathcal{H}}_{XY}^{\text{cadena}} = \sum_{n=1}^M \hbar \Omega_n \left[\hat{c}_n^+ \hat{c}_n - \frac{1}{2} \right] + \sum_{n=1}^{M-1} \frac{J_{n+1,n}}{2} (\hat{c}_{n+1}^+ \hat{c}_n + \hat{c}_n^+ \hat{c}_{n+1}). \quad (3.28)$$

Cada subespacio con $\binom{M}{N}$ estados de proyección de espín $\left\langle \sum_{n=1}^M \hat{S}_n^z \right\rangle = N - M/2$ es ahora un subespacio con N fermiones no-interactuantes. Sus autofunciones $\left| \Psi_\gamma^{(N)} \right\rangle$ están expresadas como un determinante de Slater construido con las funciones de onda de una partícula φ_α de energía ε_α . Bajo esta condición, $G_{f,i}^{R(N)}(t) \equiv G_{f,i}^R(t)$ para cada N por lo que la Ec. (3.25) se reduce a

$$P_{f,i}^{\text{cadena}}(t) = \hbar^2 \left| G_{f,i}^R(t) \right|^2. \quad (3.29)$$

Es interesante notar que toda la dinámica observada se debe exclusivamente al exceso de densidad encontrado en el sitio i . La dinámica correspondiente al nivel de equilibrio presente en el estado inicial, Ec. (3.21), no contribuye ya que se cancela con la suma sobre N del término -1 en la Ec. (3.25). Este resultado puede interpretarse como la dinámica del estado pseudopuro $|\dots, 0_{i-2}, 0_{i-1}, 1_i, 0_{i+1}, 0_{i+2}, \dots\rangle$ o bien, en representación de espines, la dinámica del estado del subespacio con $N = 1$: $|\dots, \downarrow_{i-2}, \downarrow_{i-1}, \uparrow_i, \downarrow_{i+1}, \downarrow_{i+2}, \dots\rangle$.

Aún para sistemas no-homogéneos esta expresión puede resolverse analíticamente o computacionalmente a muy bajo costo. A partir de este resultado muchos comportamientos dinámicos de interés experimental pueden ser descritos variando apropiadamente los parámetros del Hamiltoniano. Considerando cadenas homogéneas uno puede corroborar la existencia de los ecos mesoscópicos debidos a la discretitud del espectro [PAEI94, PLU95, PUL97]. Existe un tiempo característico propio de cada sistema, que denominaremos t_{EM} , que está asociado con la mínima diferencia entre autoenergías del sistema. En la figura 3.2, puede observar claramente como depende el tiempo de aparición del eco mesoscópico, t_{EM} , con la dimensión del sistema M . Además, estos sistemas homogéneos permiten obtener expresiones analíticas mostrando comportamientos super-difusivos $P_{n,n}(t) \sim (\hbar/Jt)$ para las correlaciones locales en el interior de la cadena y $P_{s,s}(t) \sim (\hbar/Jt)^3$ para sitios s en la proximidad de la superficie (principio o fin de la cadena) Fig. 3.3.

Otro comportamiento dinámico de interés que puede ser descrito mediante la Ec. (3.29) es el de un espín superficial acoplado débilmente al resto de la cadena. En este caso su polarización decae como, $P_{s,s}(t) \sim \exp[-t/\tau]$ [RFP05], en acuerdo con la Regla de Oro de Fermi (ROF). Aquí, $1/\tau = (2\pi/\hbar) |J_s/2|^2 N_0$, donde J_s representa el acoplamiento del espín superficial al resto de la cadena y $N_0 = 2/[\pi J]$ es la densidad superficial de estados de la cadena, Ec. (2.33), con J el acoplamiento característico dentro de la misma.

3.4. Anillos de espines

Los anillos de espines representan el siguiente nivel de complejidad. Estos pueden ser pensados como sistemas unidimensionales con condiciones de contorno periódicas. El cierre del anillo requiere

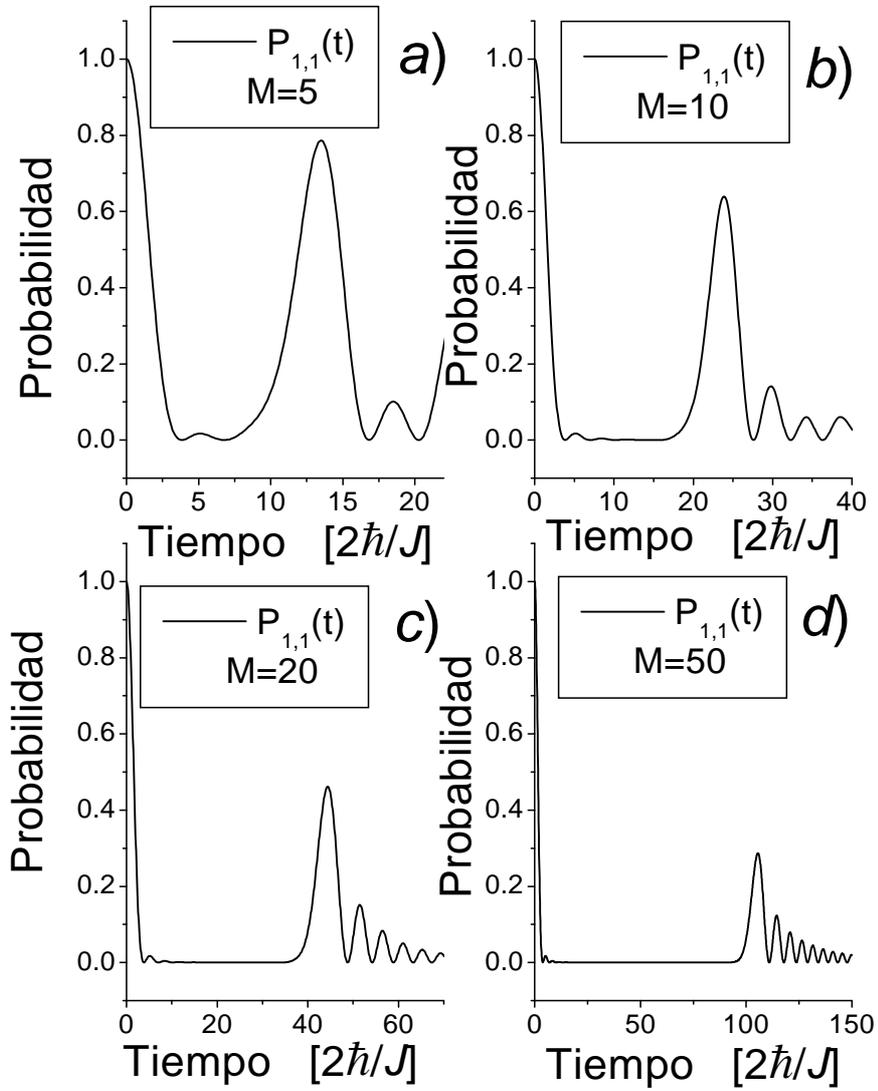


Figura 3.2: Función de correlación temporal de Polarización de espín evaluada en el sitio superficial de cadenas de espines con distinto número de espines M . Puede verse que el tiempo del eco mesoscópico es proporcional al tamaño del sistema.

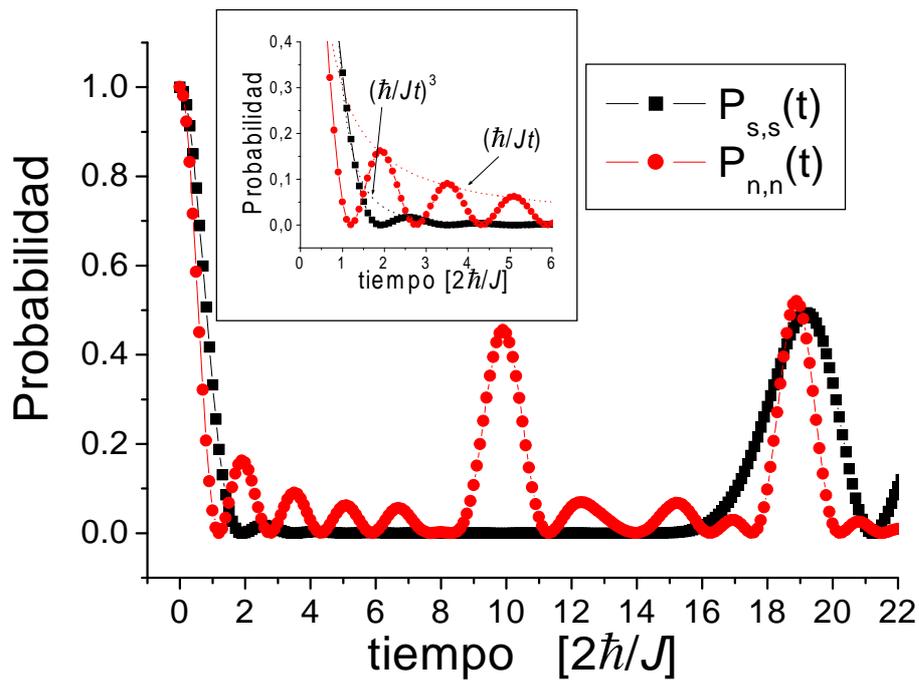


Figura 3.3: Función de correlación temporal de Polarización de espín evaluada en el sitio superficial de una cadena (cuadrados) y en un sitio cualquiera de un anillo de espines (círculos). En el recuadro interno puede verse claramente que la polarización en la superficie sigue una ley tipo $P_{s,s}(t) \sim (\hbar/Jt)^3$ mientras que el comportamiento de la excitación en el interior de la cadena es $P_{n,n}(t) \sim (\hbar/Jt)$.

de un término extra en el Hamiltoniano de la Ec. (3.28), y por lo tanto la expresión para la dinámica del sistema es diferente a la Ec. (3.29). Luego de realizar la JWT este término de cierre toma la forma

$$\frac{1}{2}J_{1,M}\widehat{S}_1^+\widehat{S}_M^- = -\frac{1}{2}J_{1,M}\widehat{c}_1^+\widehat{c}_M \exp\left[i\pi \sum_{m=1}^M \widehat{c}_m^+\widehat{c}_m\right]. \quad (3.30)$$

Vemos aquí que la simple interacción de flip-flop, $J_{M,1}\widehat{S}_1^+\widehat{S}_M^-$, en el sistema de espines se transforma en una interacción de muchos cuerpos en el sistema fermiónico. La función exponencial toma los valores ± 1 dependiendo de la paridad de $N = \langle \Psi_\gamma^{(N)} | \widehat{N} | \Psi_\gamma^{(N)} \rangle$, número de partículas. Por lo tanto para esta topología existen dos Hamiltonianos de una partícula que determinan las funciones de onda $\varphi_\alpha(n)$ utilizadas para construir los determinantes de Slater $\Psi_\gamma^{(N)}$. Todos los subespacios que cuenten con la misma paridad del número de ocupación serán descritos por el mismo Hamiltoniano de una partícula. Los diferentes signos pueden ser vistos como una paridad dependiente de las condiciones de contorno (i.e. periódicas o antiperiódicas) o mejor aún como el efecto de un potencial vector efectivo \mathbf{A} , que modifica el término de acople de acuerdo a la substitución de Peierls [FLS89]:

$$J_{\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j} \rightarrow J_{\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j} e^{i\frac{e}{\hbar} \int_{\mathbf{r}_j}^{\mathbf{r}_i} \mathbf{A} d\mathbf{l}}. \quad (3.31)$$

Teniendo en cuenta esta expresión podemos utilizar un gauge singular para \mathbf{A} en el cual la fase total acumulada proveniente de cada término de acoplamiento según la Ec. (3.31) es asociada a un solo término de acople: Para el caso que estamos considerando este término será el acople entre el espín 1 y el M , es decir

$$i\frac{e}{\hbar} \int_{\mathbf{r}_M}^{\mathbf{r}_1} \mathbf{A} d\mathbf{l} = i\frac{e}{\hbar} \oint \mathbf{A} d\mathbf{l}. \quad (3.32)$$

Por lo tanto, podemos reemplazar la fase de la exponencial en la Ec. (3.30) como

$$i\pi \left[\sum_{m=1}^M \widehat{c}_m^+ \widehat{c}_m \right]_{\text{mod } 2} = i\frac{e}{\hbar} \int_{\mathbf{r}_M}^{\mathbf{r}_1} \mathbf{A} d\mathbf{l} = i\frac{e}{\hbar} \oint \mathbf{A} d\mathbf{l} = i2\pi \frac{\Phi}{\Phi_0}. \quad (3.33)$$

Esto se transforma en una fase de Aharonov-Bohm $2\pi \frac{\Phi}{\Phi_0}$, donde Φ es el flujo magnético ‘ficticio’ que atraviesa el anillo y toma valores $\Phi = 0$ o $\Phi = \frac{1}{2}\Phi_0 = \frac{1}{2}h/e$ dependiendo de la paridad del número de partículas (proyección de espín). Por lo tanto una ocupación *impar* ($N = 2n + 1$ con n entero) conduce a $\Phi = 0$, mientras que la ocupación *par* ($N = 2n$ con n entero) corresponde a $\Phi = \Phi_0/2$. El Hamiltoniano resultante, expresado en el gauge singular y satisfaciendo $\widehat{c}_n = \widehat{c}_{n+M}$, se puede leer:

$$\widehat{\mathcal{H}}_{XY}^{\text{anillo}}(\Phi) = \widehat{\mathcal{H}}_{XY}^{\text{cadena}} + \frac{1}{2}(J_{1,M}e^{i2\pi\Phi/\Phi_0}\widehat{c}_1^+\widehat{c}_M + \text{c.c.}). \quad (3.34)$$

Los propagadores que resultan

$$G_{f,i}^{R(2n+1)}(t) \equiv G_{f,i}^R(t; \Phi = 0) \quad \text{y} \quad (3.35)$$

$$G_{f,i}^{R(2n)}(t) \equiv G_{f,i}^R(t; \frac{1}{2}\Phi_0), \quad (3.36)$$

se introducen en la Ec. (2.28) para obtener la polarización de la Ec. (3.25):

$$P_{f,i}^{\text{anillo}}(t) = \frac{\hbar^2}{2} \left[|G_{f,i}^R(t; \Phi = 0)|^2 + |G_{f,i}^R(t; \Phi = \frac{1}{2}\Phi_0)|^2 \right]. \quad (3.37)$$

Nuevamente, la dinámica se obtiene completamente evaluando la función de Green de una sola partícula.

3.4.1. Proyección de Espín y Velocidad de una Excitación

Consideremos la dinámica de espines de anillos regulares ($J_{n+1,n} \equiv J$ y $\Omega_n \equiv 0$). Todas sus propiedades pueden ser expresadas en términos de las funciones de onda de una partícula las cuales calculándolas en el gauge de Coulomb, $\mathbf{A} = \frac{1}{2}\mathbf{B} \times \mathbf{r}$, obtenemos $\varphi_k(n) = \langle 0 | \hat{c}_n \hat{c}_k^\dagger | 0 \rangle = \exp[i\tilde{k}n]/\sqrt{M}$; aquí $|0\rangle$ es el estado vacío de partículas y \hat{c}_k^\dagger crea una onda plana con momento cinético $\hbar\tilde{k} = \hbar k + \frac{\Phi}{\Phi_0} \frac{2\pi\hbar}{M}$ obtenido del vector de onda discreto usual $k = s2\pi/M$ con $s = 1, \dots, M$; la constante de red es $a = 1$. Recordemos que el flujo magnético Φ no es real, sino que se lo relaciona con la paridad del número de espines up en el problema original. Luego, para obtener la dinámica de una excitación a altas temperaturas se requerirán las soluciones de los problemas de una partícula con los dos valores del flujo $\Phi = 0$ y $\Phi = \frac{1}{2}\Phi_0$.

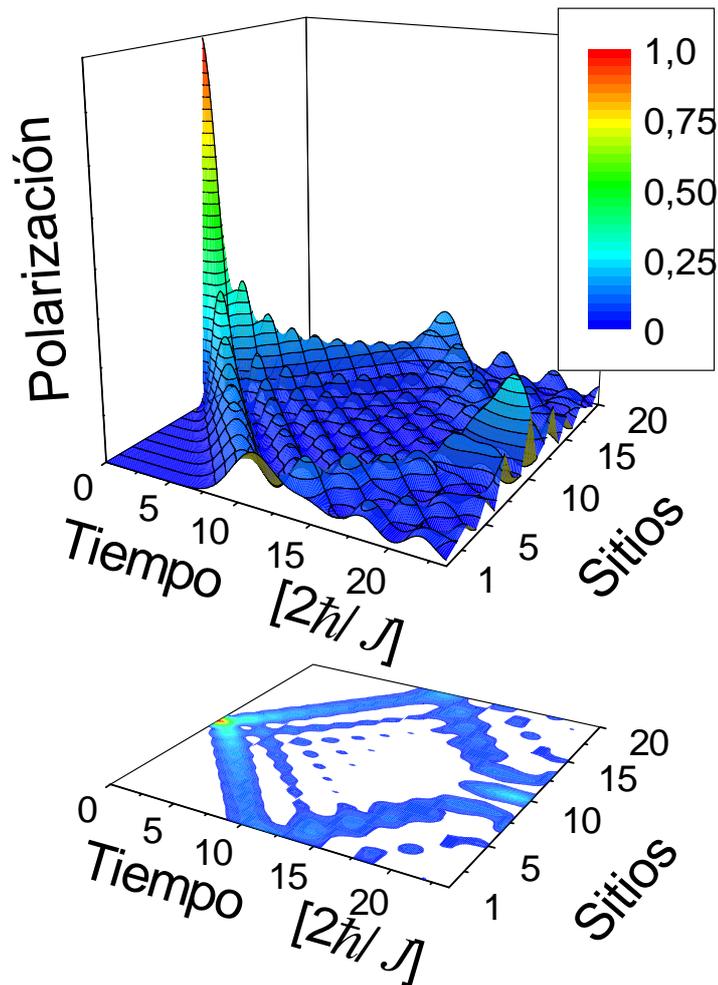


Figura 3.4: El panel superior muestra la evolución de la polarización en cada uno de los sitios de un anillo de espines de tamaño $M = 20$ luego de que una excitación inicial fuera colocada en el sitio $n = 10$. En el panel inferior puede verse el grafico de contorno de la polarización.

La figura (3.4) muestra la evolución de una excitación local a través de todos los sitios de un anillo con $M = 20$ sitios a altas temperaturas. La excitación que inicialmente se encontraba en el sitio 10, $G_{n,m}^<(t_0, t_0) \sim \frac{i}{\hbar} \delta_{n,10} \delta_{10,m}$, se desdobra en dos paquetes de onda con velocidades

de propagación opuestas (i.e. + o -). Formalmente $G_{n,m}^<(t,t) = G_{n,m}^<(-)(t,t) + G_{n,m}^<(+)(t,t)$ donde la densidad de partícula *parcial* se propaga de acuerdo al signo definido del momento cinético vector $\hbar\tilde{k}$. Denotemos por $j_{n+1,n}(t) = j_n^{(+)}(t) - j_{n+1}^{(-)}(t)$ a la densidad de corriente entre los sitios n y $n+1$. Esta densidad de corriente puede escribirse en términos de las funciones correlación de densidad $G_{n,m}^<(t,t)$ [Pas92] con lo cual tenemos para las corrientes parciales:

$$j_n^{(\pm)}(t) = \frac{1}{2}J_{n,n+1}G_{n\pm 1,n}^<(\pm)(t,t) - \frac{1}{2}J_{n+1,n}G_{n,n\pm 1}^<(\pm)(t,t), \quad (3.38)$$

definiendo la propagación en cada dirección. Las componentes con máxima velocidad se convierten en dominantes para la determinación del frente del paquete de ondas. Las autoenergías $\varepsilon_{\tilde{k}} = J \cos[\tilde{k}]$ permiten la evaluación de la velocidad de grupo $v_{\tilde{k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \tilde{k}}$. La corriente parcial junto con la correspondiente densidad local parcial se utilizan para determinar la velocidad media como $\bar{v} = j/\rho$, i.e.:

$$\bar{v}(\Phi, t) = \frac{\sum_n j_n^{(+)}(t)}{\sum_n \frac{\hbar}{i} G_{n,n}^<(+) (t,t)} = \sum_{0 \leq \tilde{k}_2 < \pi/a} \frac{2}{M} v_{\tilde{k}_2}, \quad (3.39)$$

estableciendo una cota *inferior* para la velocidad del pico del paquete. El tiempo de resurgimiento T_{ME} para el eco mesoscópico es proporcional al tamaño del anillo M e inversamente proporcional a la velocidad media \bar{v} y puede ser estimado como $M/v_{m\acute{a}x} \leq T_{ME} < M/\bar{v}$. En la figura (3.4b) la velocidad de grupo dominante se manifiesta en la dependencia lineal con el tiempo del máximo del paquete de ondas.

Paridad del tamaño del sistema M

Existe una gran diferencia entre los anillos con número de sitios M par o impar. Para tamaños *impares* los autoestados determinan el *mismo conjunto de velocidades* sin importar el tipo de condición de contorno determinado por el flujo de Aharonov-Bohm (el cual es medio múltiplo de $\Phi = \Phi_0/2$ or $\Phi = 0$). i.e. ni las energías disponibles ni las velocidades dependen de la paridad del número de partículas, ver tope de figura (3.5). Sin embargo, el panel inferior de esta figura muestra que para tamaños *pares* la simetría comentada está siempre ausente y por lo tanto *el conjunto de velocidades* depende de Φ , es decir, de la paridad del número de partículas.

Velocidades distintas para las autoenergías conducen también a diferentes velocidades medias para las excitaciones locales. De hecho, la evaluación de la Ec. (3.39) para valores pares de M da

$$\bar{v}(\Phi) = \bar{v}(0) \cos\left(\frac{\Phi}{\Phi_0} \frac{2\pi}{M}\right) - \frac{J}{\hbar} \frac{2}{M} \sin\left(\frac{\Phi}{\Phi_0} \frac{2\pi}{M}\right), \quad (3.40)$$

mientras que para valores impares de M arroja una velocidad media que no depende de Φ (i.e. del número de partículas)

$$\bar{v}(\Phi) = \bar{v}(0), \quad \text{with } \bar{v}(0) = -\frac{J}{\hbar} \frac{2}{M} / \tan\left(\frac{\pi}{M}\right). \quad (3.41)$$

Es evidente que la velocidad media para los anillos de tamaño pares satisface $|\bar{v}(\Phi)| > |\bar{v}(0)|$ indicando una *propagación más rápida de las excitaciones para un número de partículas pares* (i.e. en los subespacios con proyección de espín par). Para $M = 8$, $\bar{v}(\frac{1}{2}\Phi_0)/\bar{v}(0) = 1,08$, mientras que para $M = 7$ este cociente es 1. Este resultado está ilustrado en la figura (3.6) para un sistema

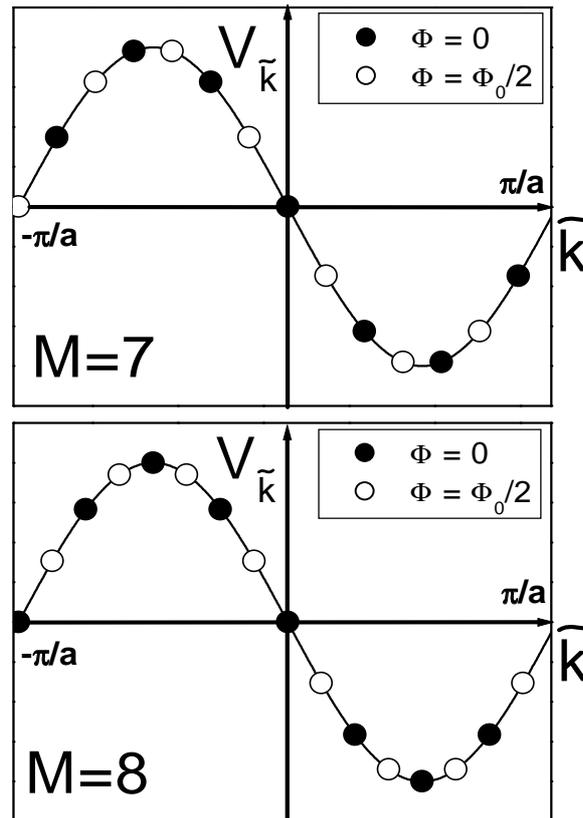


Figura 3.5: Velocidad correspondiente a cada auto estado como función del flujo magnético Φ para anillos de espines de tamaños **impar** ($M = 7$) y **par** ($M = 8$). Los puntos llenos y vacíos son auto estados para los casos $\Phi = 0$ y $\Phi = \Phi_0/2$ que corresponden a proyecciones total de espín **impar** y **par** respectivamente. En anillos con número de espines impar las velocidades no dependen de la paridad de la proyección de espín.

con $M = 8$ espines. El panel *a*) muestra las componentes pares ($\widehat{S}_i^{z(\text{par})} = \sum_n \langle \Psi^{(2n)} | \widehat{S}_i^z | \Psi^{(2n)} \rangle$) e impares de la proyección de espín local para el anillo de ocho sitios. El panel *b*) muestra la polarización total obtenida por la suma de ambas contribuciones. Resumiendo, *en anillos con número de espines pares una excitación en un subespacio con proyección de espín par se mueve más rápido que una excitación en un subespacio con proyección de espín impar*. El novedoso concepto que se extrae del ejemplo anterior es la posibilidad de manipular estados colectivos como aquellos constituidos por la proyección total de espín permitida en un sistema de muchos espines.

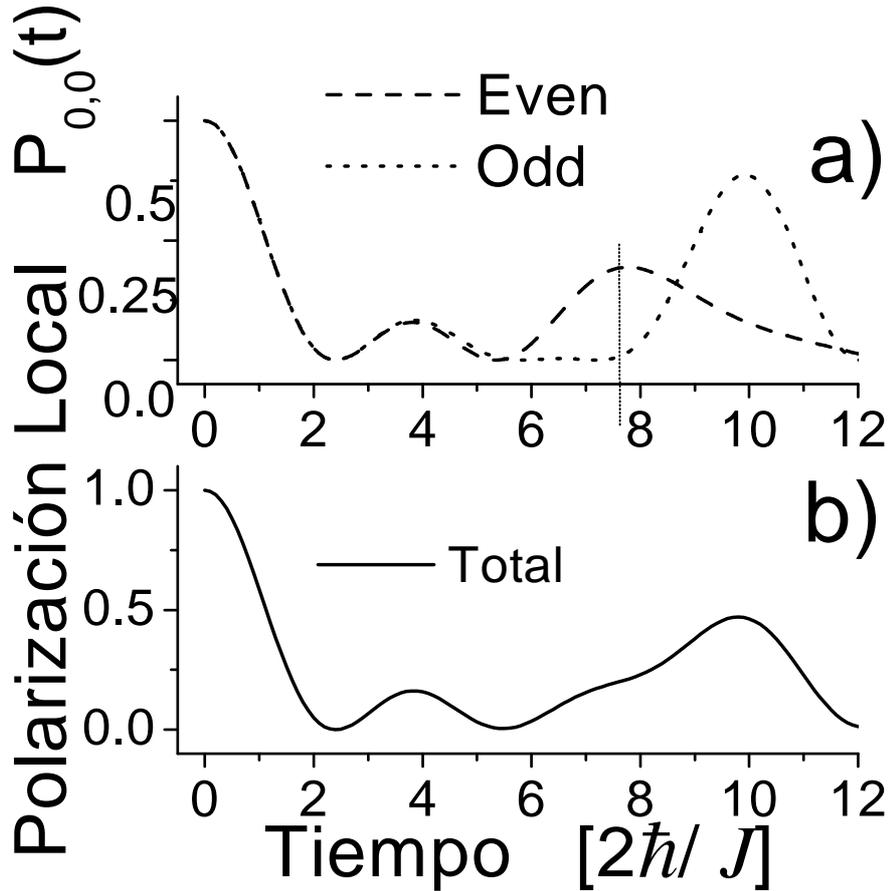


Figura 3.6: Cromatografía en la proyección de espín en un anillo con $M = 8$ espines. El panel *a*) muestra la contribución a la polarización local de las proyecciones pares e impares. La suma de estas contribuciones se encuentra en el panel *b*).

La realización experimental de un Hamiltoniano XY puede ser lograda truncando el Hamiltoniano isotrópico (Heisenberg o de acoplamiento J) mediante la secuencia de pulsos desarrollada en Ref. [MBSH⁺97] existen también propuestas alternativas para el caso de sólidos [DMF00]. Su aplicación a moléculas cíclicas relativamente pequeñas de paridad par (por ej. un derivado del octatetraeno) permitiría la observación de la dinámica aquí descrita. La evidente diferencia en los tiempos de los EM de cada proyección de espín permite la manipulación independiente de cada una de ellas. Uno podría concebir el filtrado de componentes, con paridad definida, de la proyección total de espín. Consideremos una magnetización local (alineada en la dirección z) en un sitio distinguido por su corrimiento químico en el anillo con $M = 8$. Esto se puede lograr mediante

una irradiación selectiva de un espín o mediante otros métodos de transferencia de polarización. Este estado inicial de no-equilibrio comienza una evolución descrita por la Ec. (3.37). Después de un tiempo T_{EM} , la excitación retornará al sitio inicial pero las proyecciones que se mueven en subespacios con proyección de espín par arribarán primero. Es posible entonces aplicar un pulso de $\pi/2$ (pulso de purificación) a $t = 7,5(2\hbar/J)$, cuando la proyección de espín par tiene su máxima amplitud sobre el sitio y la amplitud correspondiente a las proyecciones impares es todavía cercana a cero, ver Fig. (3.6). Luego, la proyección de espín total par ha sido rotada hacia el plano xy mediante el pulso de purificación dejando inalterada a la proyección impar, i.e. tenemos sobre el eje z una proyección de espín total impar pura. En suma, la naturaleza colectiva de la excitación puede ser usada para lograr un filtrado dinámico de la paridad de espín total permitiendo la purificación de la componente deseada. Esto justifica el nombre de *Cromatografía de la Proyección de Espín*.

3.5. Conclusiones

En este capítulo implementamos el formalismo de no-equilibrio de Keldysh para estudiar la dinámica en sistemas de espines nucleares de dimensiones moleculares. En particular, su aplicación a cadenas y anillos de espines- $\frac{1}{2}$ inhomogeneos conduce a expresiones analíticas cerradas para la función de correlación de espín de dos sitios que facilita la predicción y el entendimiento de los procesos de interferencia en la dinámica de espines a nivel molecular. Dada una excitación de espín colectiva, se propuso como filtrar la componente de la proyección total de espín correspondiente a cierta paridad. Debemos enfatizar que la transparencia que brinda el formalismo, Ecs. (3.21,3.25), ha sido instrumentado en otras ocasiones para revelar conceptos ocultos en varios problemas relacionados con dinámica de espines como ser la naturaleza de los ecos mesoscópicos [PLU95, PUL97] y el Eco de Loschmidt [JP01].

Elementos originales en este capítulo

- Desarrollo de un formalismo alternativo para tratar la dinámica de espines nucleares basado en el formalismo de no-equilibrio de Keldysh [DPL04].
- La aplicación del formalismo a sistemas unidimensionales permitió identificar bajo que condiciones es posible identificar una diferencia sustancial en las velocidades de propagación de las excitaciones con distinta paridad en la proyección total de espín. Haciendo uso de este efecto se propuso un método experimental para efectuar una cromatografía de proyección de espín, es decir, lograr el filtrado de estados con una paridad determinada en su espín total [DPL04].

Capítulo 4

Sistemas de espines aislados de dimensión $d=1^+$

En este capítulo evaluamos la dinámica de espines en sistemas de dimensión mayor que uno. Dado que el tratamiento analítico se vuelve más complejo aplicamos métodos numéricos para el cálculo de las funciones de correlación local de espín. Se observa que la complejidad en la red de interacciones implica acoplamientos de largo alcance entre fermiones. Estos degradan las interferencias asociadas a los sistemas estrictamente unidimensionales. Presentamos además un método numérico para obtener la dinámica de polarización a altas temperaturas que aprovecha la complejidad de ciertos estados de muchos cuerpos (maximalmente entrelazados) con lo que se obtiene una notable disminución de los tiempos de cálculo.

4.1. Introducción

La compleja dinámica de espines interactuantes a altas temperaturas ha sido tradicionalmente interpretada como un proceso difusivo. Por lo tanto la predicción de fuertes correlaciones cuánticas como las que se manifiestan en forma de Ecos Mesoscópicos (EM) [PLU95, PUL97], o los efectos de interferencia debido a estados colectivos descriptos en el capítulo anterior resultan una gran sorpresa. Vimos que estos efectos aparecen en forma clara en sistemas de espines unidimensionales interactuando con interacción XY . Si bien en experimentos de RMN interacciones más complejas, como ser la dipolar magnética o isotrópica (Heisenberg), pueden simplificarse mediante secuencias de pulsos de radiofrecuencia para llevarlas a la forma XY [MBSH⁺97], esto no siempre es factible. Existe entonces la necesidad de cuantificar en qué medida la presencia de estas interacciones más complejas, que contienen efectos de muchos cuerpos, o el aumento en la dimensionalidad del sistema como ser el caso de las redes de interacción con topología de escaleras, modifican la dinámica de espines.

4.2. Sistemas de espines de dimensión $d=1^+$

4.2.1. Anillo con cola

Consideremos un sistema de M espines interactuando con el Hamiltoniano de la Ec. (3.28) modificado levemente. La modificación consta en acoplar el M -ésimo espín con algún otro espín

que conforma la cadena. El caso de agregar el acople entre los espines M y 1 de forma tal de obtener un anillo de espines ya fue descrito en el capítulo anterior. Supongamos entonces que agregamos un término de acople entre un espín marcado con el índice $k > 1$ y el espín M , de la forma

$$\frac{1}{2}J_{k,M}\widehat{S}_k^+\widehat{S}_M^- = -\frac{1}{2}J_{k,M}\widehat{c}_k^+\widehat{c}_M \exp[i\pi \sum_{m=k}^M \widehat{c}_m^+\widehat{c}_m].$$

En este caso a diferencia de lo que ocurriría en el anillo, el cambio de signo de la interacción $J_{k,M}$ no depende de la paridad de $N = \langle \Psi_\gamma^{(N)} | \widehat{N} | \Psi_\gamma^{(N)} \rangle$, número de partículas. Sino que para un mismo subespacio con N partículas, el signo de $J_{k,M}$ fluctuará de acuerdo a la cantidad de partículas que haya entre los espines k y M . Bajo estas condiciones se tiene que $G_{f,i}^{R(N)}(t) \neq G_{f,i}^R(t)$ para todo N , lo que trae como consecuencia que no se pueda evitar resolver el problema completo con $\binom{M}{N}$ estados con los pesos estadísticos para $T \rightarrow \infty$. Mediante la implementación de algoritmos numéricos [DR96] se calcula la dinámica de altas temperaturas de este sistema. Para fijar ideas consideremos un sistema con $M = 7$, como el esquematizado en la parte superior de la Fig. 4.1 *a*), es decir, una cadena lineal que se cierra sobre si misma dejando un final colgante. La presencia de interacciones de largo alcance puede ser vista como un aumento en la dimensionalidad efectiva ($d = 1^+$). La complejidad de la dinámica de espines puede visualizarse en la Fig. 4.1 *b*). Cuando se realiza la transformación de Jordan-Wigner, el signo del término que cierra parte de la cadena, en este caso la interacción entre los espines marcados 3 y 7, dependerá de la cantidad de ‘partículas’ que haya a la derecha del punto de cierre. Esto puede pensarse como si se tuviese una cadena lineal con *una* interacción de largo alcance. En la Fig. 4.1 *b*) puede verse la solución del problema de muchos cuerpos (línea continua) superpuesta con la solución del problema de fermiones no-interactuantes (línea a trozos). La complejidad introducida por el crecimiento de la dimensión efectiva del espacio de Hilbert conduce a efectos de muchos cuerpos (many-body) que pueden pensarse como la decoherencia producida por un “ambiente” en una dinámica cuántica simple. Esto confirma la predicción [Pas91] que en muchos casos se puede aproximar la dinámica de muchos cuerpos como un problema de una partícula más procesos decoherentes.

4.2.2. Escalera de espines

Como segundo ejemplo en el que se ve claramente como la complejidad introducida por el crecimiento de la dimensión efectiva del espacio de Hilbert conduce a la degradación de los efectos de interferencia, consideremos la dinámica de la polarización de espines en un sistema donde las interacciones determinan una topología de escalera. Este sistema puede pensarse como dos cadenas de M espines paralelas, conectadas entre sí por acoples “transversales” de magnitud J_y . El Hamiltoniano de este sistema vendrá dado por

$$\widehat{\mathcal{H}}^{\text{escalera}} = \widehat{\mathcal{H}}_Z + \widehat{\mathcal{H}}_L + \widehat{\mathcal{H}}_T, \quad (4.1)$$

donde

$$\widehat{\mathcal{H}}_Z = \sum_{n=1}^{2M} \hbar\Omega_n \left[\widehat{S}_n^+ \widehat{S}_n^- - \frac{1}{2} \right],$$

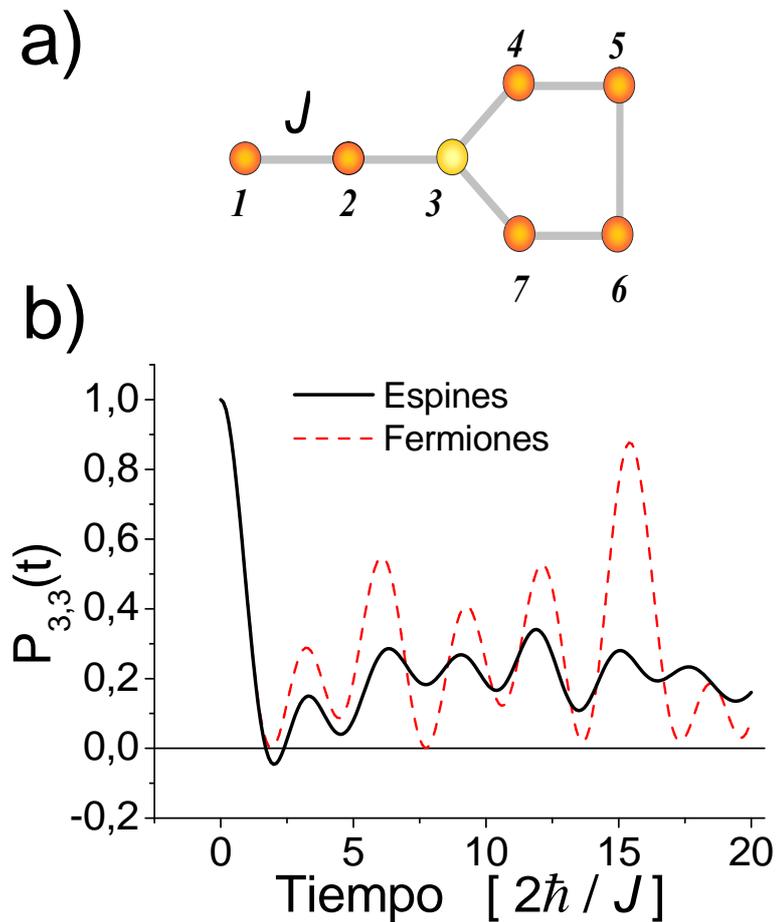


Figura 4.1: Dinámica de espines vs. fermiones en el límite de $T \rightarrow \infty$, correspondiente al sitio 3 del sistema de dimensión $d = 1^+$ mostrado en el recuadro interno. Para el caso de fermiones no interactuantes (línea a trozos), pueden observarse importantes efectos de interferencia en el dominio temporal. En contraste, para el caso de espines (mapeado a fermiones interactuantes para este sistema) la solución numérica muestra que los picos de las interferencias se ven atenuados y levemente defasados (línea continua).

representa la interacción Zeeman de los espines con el campo magnético. El segundo término es el Hamiltoniano longitudinal

$$\hat{\mathcal{H}}_L = \sum_{n=1}^{M-1} J_{n+1,n} (\hat{S}_{n+1}^x \hat{S}_n^x + \hat{S}_{n+1}^y \hat{S}_n^y) + \sum_{n=M+1}^{2M-1} J_{n+1,n} (\hat{S}_{n+1}^x \hat{S}_n^x + \hat{S}_{n+1}^y \hat{S}_n^y), \quad (4.2)$$

que tiene en cuenta interacciones XY a lo largo de cada una de las cadenas. Finalmente el Hamiltoniano transversal

$$\hat{\mathcal{H}}_T = \sum_{n=1}^M \alpha J_{n+M,n} \hat{S}_{n+M}^z \hat{S}_n^z + \beta J_{n+M,n} (\hat{S}_{n+M}^x \hat{S}_n^x + \hat{S}_{n+M}^y \hat{S}_n^y), \quad (4.3)$$

representa la interacción lateral entre cadenas, en donde tenemos la libertad de elegir el valor del cociente α/β con el cual se determina la naturaleza de la interacción. Consideraremos evoluciones tomando separadamente acoples XY , Heisenberg y dipolar truncado en $\hat{\mathcal{H}}_T$. En la Fig. 4.2 a) puede verse una representación esquemática de este sistema para 10 espines. A través de la función correlación de polarización, Ec. (3.1), estudiaremos la dinámica en el caso de sistemas regulares. Consideraremos que los acoples “longitudinales” dentro de cada cadena son todos iguales $J_{n+1,n} = J_x$ ($n \neq M$). Similarmente para los acoples transversales entre cadenas tomamos $J_{n+M,n} = J_y$ ($n \neq M$). En este caso se ve con mayor claridad la degradación de los efectos de interferencia.

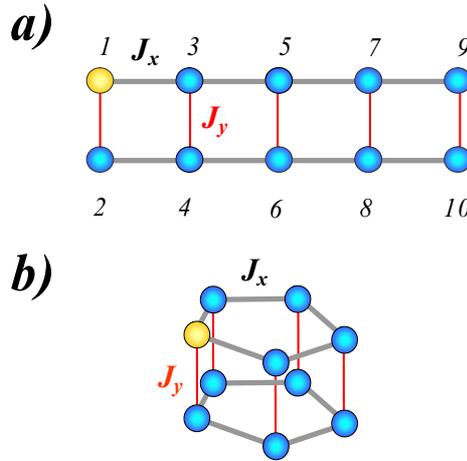


Figura 4.2: a) Representación esquemática del sistema con topología de escalera correspondiente al Hamiltoniano Ec. (4.1). b) Misma situación que en a) con condiciones de contorno periódicas.

Supongamos que el valor del acople transversal J_y es cero. Luego, la dinámica de la polarización local del espín 1, $P_{1,1}^{\text{escalera}}(t)$, será equivalente a aquella correspondiente a una cadena de espines (ver Figura 3.2 a)). Se observa la presencia de recurrencias a tiempos proporcionales al tamaño de la cadena, M , cuya intensidad se aproxima al valor uno, que se las denomina ecos mesoscópicos [PLU95, PAEI94]. A medida que comenzamos a aumentar el valor de J_y , entrarán en juego los grados de libertad de la cadena inferior, con lo cual esperamos que la dinámica antes observada comience a degradarse conforme va aumentando el valor de J_y . Efectivamente, como se ve en las Figs. 4.3 y 4.4, tendremos un traspaso de polarización de la cadena superior hacia la inferior

acompañada de efectos de interferencia debido a los posteriores retornos, lo cual está reflejado en la disminución de la intensidad de los ecos mesoscópicos así como el aumento de intensidad en las regiones de los valles. Los gráficos fueron obtenidos calculando numéricamente la dinámica de altas temperaturas de los distintos componentes del ensamble.

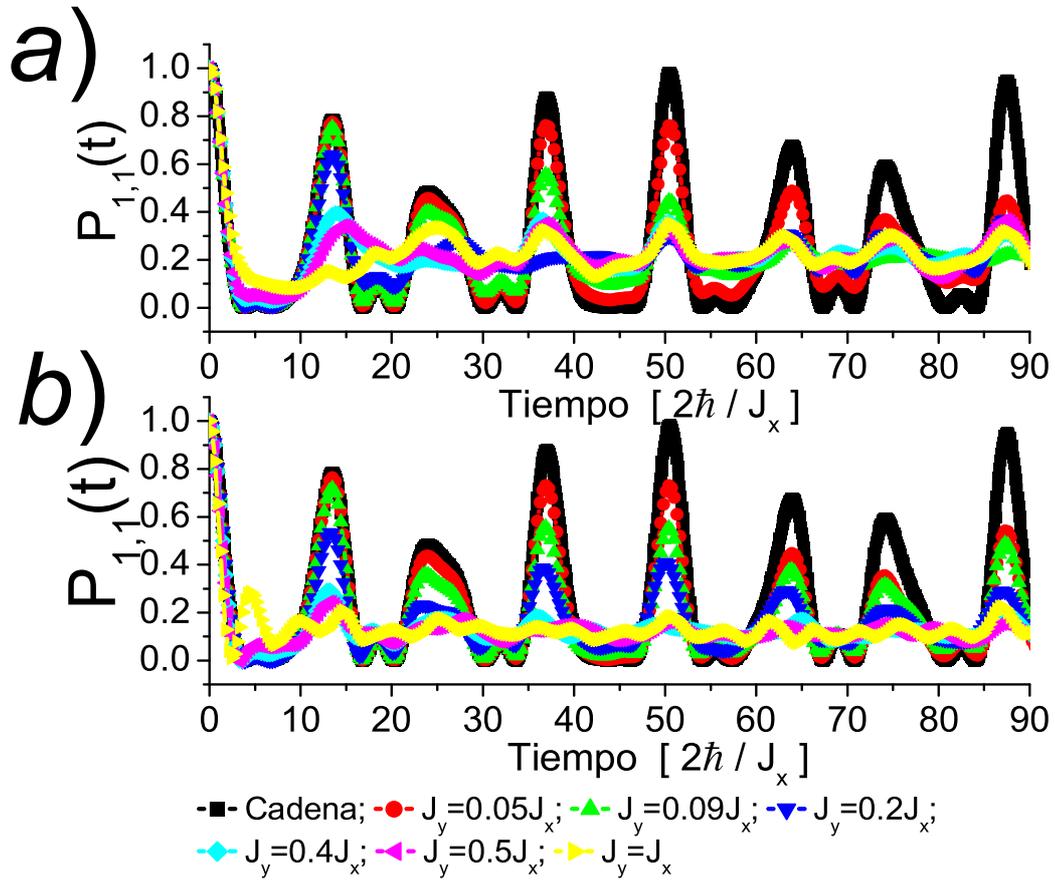


Figura 4.3: Función de correlación temporal de Polarización de espín evaluada en el sitio 1 del sistema con topología de escalera como el esquematizado en la Fig. 4.2 a). En el panel superior se ve el comportamiento para el caso en que la interacción entre cadenas, $\hat{\mathcal{H}}_T$, es del tipo XY. Las diferentes curvas corresponden a distintos valores de la interacción transversal J_y . Puede verse que a medida que aumenta J_y los efectos de interferencia comienzan a borronearse tornándose la dinámica más difusiva. En el panel b) tenemos la misma situación que en a) pero para una interacción entre cadenas, $\hat{\mathcal{H}}_T$, del tipo Ising.

Notemos que el mismo efecto hasta aquí descrito se obtiene también en el sistema que tiene la topología de una “pulsera” como el mostrado en la Fig. 4.2 b). Simplemente se tienen que agregar las condiciones de contorno periódicas al Hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}_L$ para cerrar la escalera. Esta elección nos posibilita tener, para un dado tiempo final de evolución, mayor cantidad de recurrencias que en el caso de una cadena. Este hecho será utilizado más adelante para cuantificar el efecto que produce la presencia de la cadena inferior sobre la dinámica de la cadena superior. En la Fig.

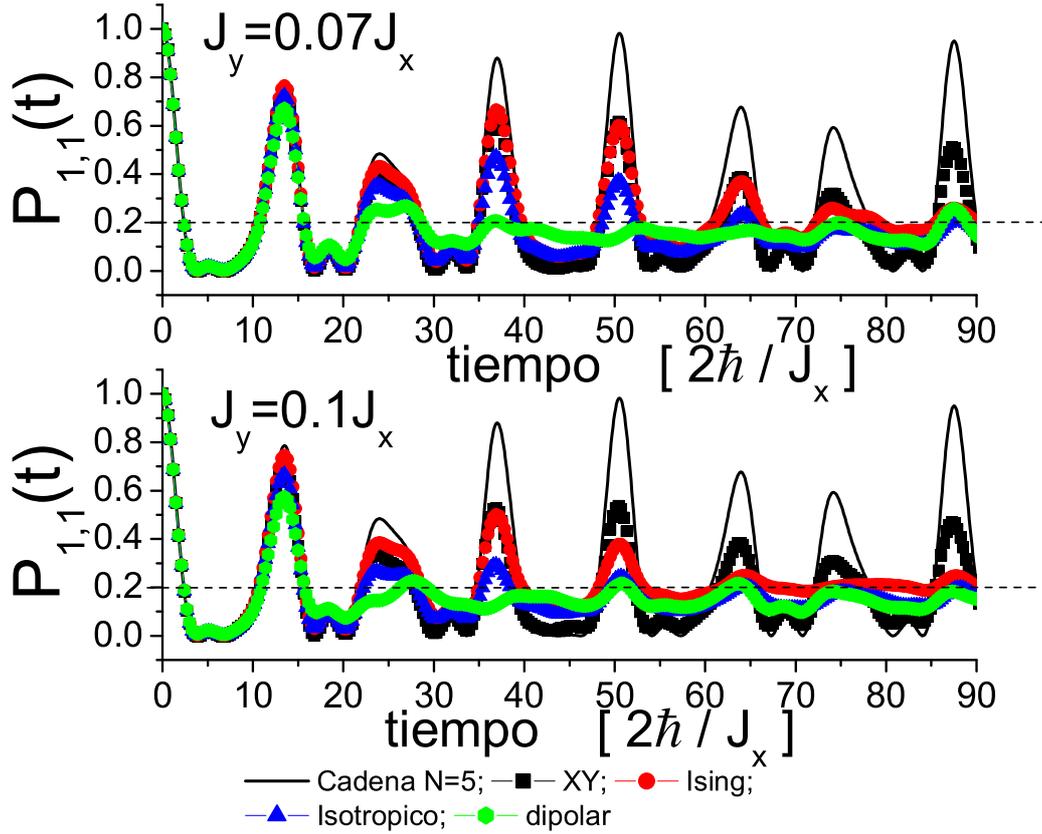


Figura 4.4: Función de correlación temporal de Polarización de espín evaluada en el sitio 1 del sistema con topología de escalera como el esquematizado en la Fig. 4.2 a). Comparación de los comportamientos correspondientes a interacciones entre cadenas, $\hat{\mathcal{H}}_T$, de diferente naturaleza (XY, Ising, Isotrópico y dipolar) para un mismo valor de la interacción J_y . Compárese las diferentes curvas con la curva correspondiente a una cadena de 5 espines aislada (línea continua negra).

4.5 pueden verse evoluciones típicas de los sistemas “pulseras” en donde las diferentes curvas corresponden a valores distintos del acople J_y para interacción de naturaleza dipolar truncado ($\alpha/\beta = -2$) entre los anillos. Nótese que al igual que en el caso de las cadenas, a medida que vamos aumentando el valor de la interacción transversal, J_y , las curvas comienzan a tener un comportamiento más difusivo alejándose del comportamiento correspondiente al anillo de espines aislado (curva negra). Además, para un dado valor de tiempo, el número de recurrencias o ecos mesoscópicos es aproximadamente el doble que para el caso de una cadena lineal.

Queremos cuantificar como la dinámica de una excitación inicialmente creada en la cadena superior es modificada por la presencia de la cadena inferior. Vamos a realizar una primera aproximación, que pondrá de relevancia los ingredientes que entran en juego. Para cierto rango de valores de los acoples transversales J_y , proponemos que la relación entre la polarización de la cadena ($J_y = 0$) y de la escalera esta dada por la expresión:

$$P_{1,1}^{\text{escalera}}(t) \simeq P_{1,1}^{\text{cadena}}(t)e^{-t/\tau_\phi}, \quad (4.4)$$

en donde τ_ϕ es un tiempo característico que da cuenta de como la cadena inferior, actuando como ambiente de la cadena superior, degrada la dinámica de esta última. En el siguiente capítulo,

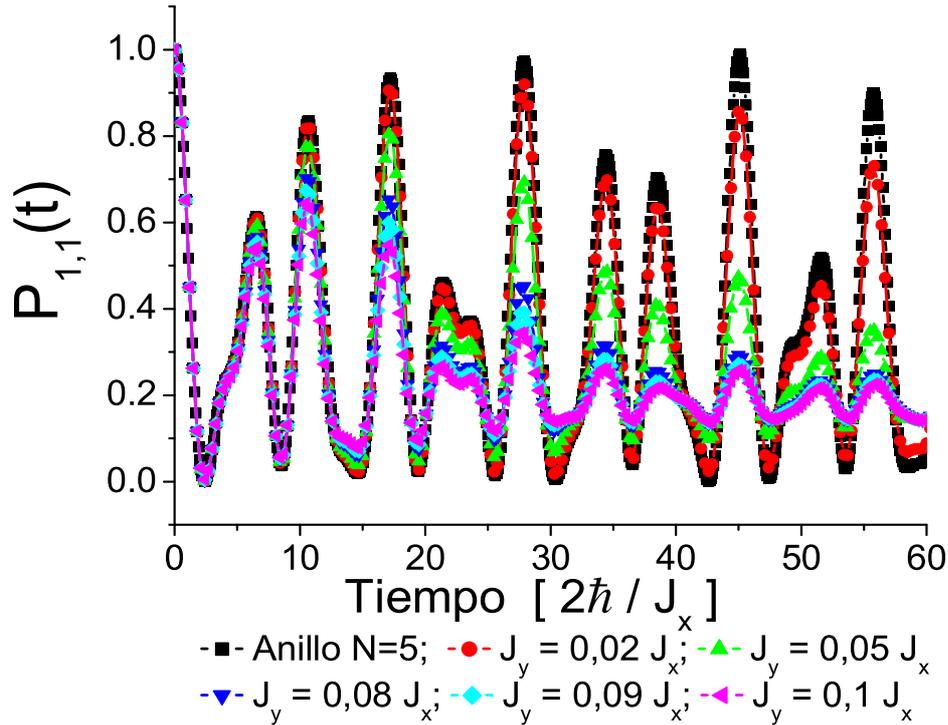


Figura 4.5: Función de correlación temporal de Polarización de espín evaluada en un sitio arbitrario de un sistema como el esquematizado en la Fig. 4.2 b). Las diferentes curvas corresponden a diferentes valores de la interacción transversal, J_y . Obsérvese que para un dado valor de tiempo se obtienen aproximadamente el doble de ecos mesoscópicos que para la evolución en una escalera (Fig. 4.2 a)).

veremos de forma más detallada cómo tratar la inclusión del ambiente a un sistema considerado.

Como la cadena inferior no representa un reservorio, ya que no posee infinitos grados de libertad, esperamos que haya recurrencias de forma tal que el cociente entre $P_{1,1}^{\text{escalera}}(t)$ y $P_{1,1}^{\text{cadena}}(t)$ no siga exactamente un comportamiento exponencial. Como puede verse en la Fig. 4.6 este cociente se aleja bastante de tal ley. Sin embargo, podemos identificar algunas características típicas del comportamiento exponencial en la envolvente de los picos que aparecen en el gráfico, donde podemos guiarnos por la línea a trazos que aparece en la figura. Tomando entonces los puntos máximos de estas curvas en función del tiempo podemos estimar el valor de τ_ϕ . Realizando esta operación obtenemos gráficas que se ajustan satisfactoriamente bien por funciones exponenciales. En la Fig. 4.7 se observan curvas típicas en donde se realiza esta operación. Los diferentes paneles corresponden a diferentes valores de la interacción transversal J_y cuya naturaleza es del tipo XY.

Los distintos valores de τ_ϕ obtenidos de estos ajustes son graficados en función de $\frac{|J_y|^2}{\hbar J_x}$ en la Fig. 4.8. Aquí, las tres curvas corresponden a los tres tipos de interacciones transversales considerados: XY, Isotrópico y dipolar truncado. La pendiente de la recta ajustada da el valor final de τ_ϕ asociado con cada interacción. Los valores obtenidos pueden observarse en la Tabla 1

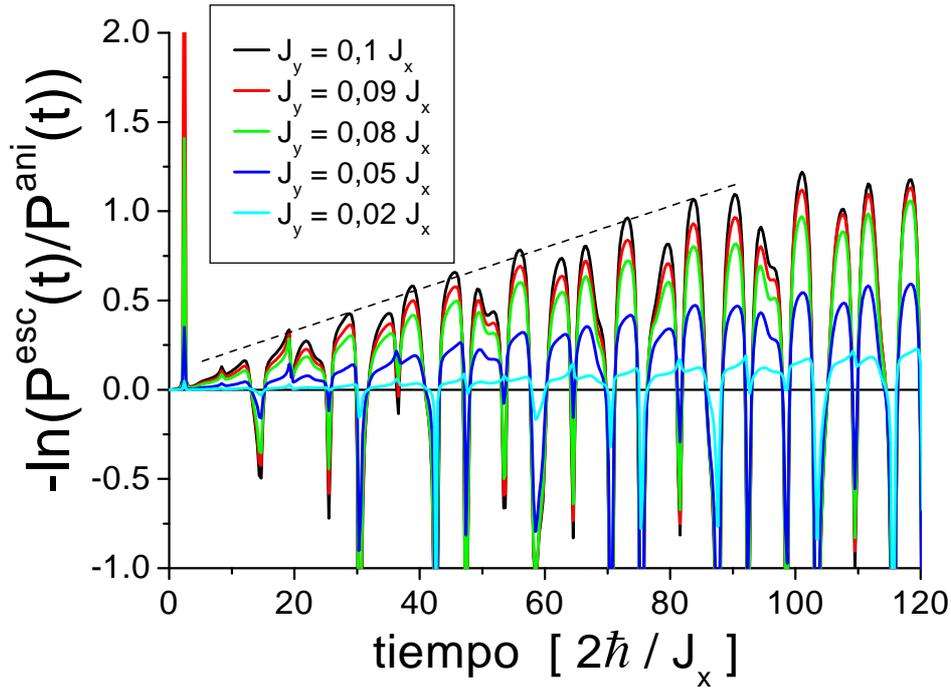


Figura 4.6: Logaritmo del cociente entre $P_{1,1}^{\text{escalera}}(t)$ y $P_{1,1}^{\text{cadena}}(t)$ en función del tiempo para distintos valores de la interacción transversal J_y correspondientes a un Hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}_T$ del tipo XY . La pendiente de la envolvente de los máximos de cada curva, línea a trazos, da el valor estimativo de τ_ϕ correspondiente al valor de J_y asociado a esa curva.

Interacción	$\frac{1}{\tau_\phi}$
XY	$(0,96 \pm 0,04) \frac{ J_y ^2}{\hbar J_x}$
Isotrópica	$(1,66 \pm 0,08) \frac{ J_y ^2}{\hbar J_x}$
dipolar	$(2,7 \pm 0,1) \frac{ J_y ^2}{\hbar J_x}$

A medida que reducimos el valor de J_y el anillo superior resulta aislado progresivamente con lo cual $\tau_\phi \rightarrow \infty$. Esto podría hacernos pensar que la ordenada al origen de las rectas observadas, debería pasar por el punto $(0,0)$ origen de coordenadas. Sin embargo, para perturbaciones muy pequeñas la dinámica cuántica se aparta del comportamiento exponencial [Per84] descrito por las rectas de la Fig. 4.8, lo cual explica la desviación. Es por esta razón que se ve el comportamiento exponencial a partir de cierto valor del parámetro J_y .

El comportamiento lineal observado en la Fig. 4.8, nos dice que el tiempo característico τ_ϕ está en acuerdo con el dictado por la Regla de Oro de Fermi (ROF). Es decir es natural pensar que

$$\frac{1}{\tau_\phi} \simeq \frac{2\pi}{\hbar} \left[\left| J_y \frac{\beta}{2} \right|^2 + |J_y \alpha|^2 \right] N_0, \quad (4.5)$$

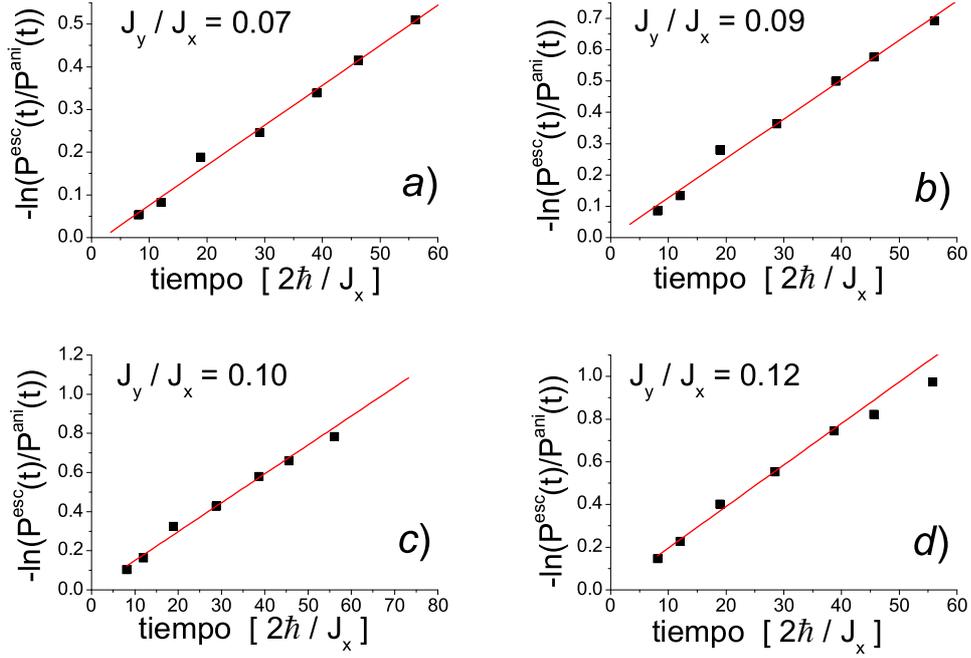


Figura 4.7: Ajuste lineal de los valores correspondientes a los máximos de la función $-\ln(P_{1,1}^{\text{escalera}}(t)/P_{1,1}^{\text{cadena}}(t))$ extraídos de las curvas de la Fig. 4.6 para distintos valores de J_y . La naturaleza de la interacción entre cadenas es del tipo XY .

donde $(|J_y \frac{\beta}{2}|^2 + |J_y \alpha|^2)$ es el cuadrado del elemento de interacción característico entre cadenas que consta de dos procesos: La interacción de flip-flop o XY , y el término Ising, pesadas por los factores β y α respectivamente. Notemos que los estados finales involucrados en la interacción XY e Ising son distintos con lo cual no se puede tener decaimientos que involucren a ambos procesos. Esto implica que los términos cruzados proporcionales a $\alpha\beta$ se cancelan. N_0 representa la densidad de estados finales asociados a la perturbación. La Ec. (4.5) involucra la hipótesis que N_0 es similar para interacciones de naturaleza XY e Ising, es decir, $N_0^{XY} = N_0^I = N_0$. Esta densidad puede ser aproximada como la inversa del segundo momento de $\hat{\mathcal{H}}$, con lo cual $N_0 \sim 1/\sqrt{2J_x^2 + \alpha^2 J_y^2 + \beta^2 J_y^2}$. Dado que los valores para J_y satisfacen $J_y^2 \ll J_x^2$, tenemos que $N_0 \sim 1/J_x$, con lo cual ambos procesos actúan independientemente. Entonces, es natural pensar que

$$\frac{1}{\tau_\phi} = \frac{1}{\tau_\phi^{XY}} + \frac{1}{\tau_\phi^I}, \quad (4.6)$$

donde

$$\frac{1}{\tau_\phi^{XY}} = \beta^2 A \frac{|J_y|^2}{\hbar J_x} \quad \text{y} \quad \frac{1}{\tau_\phi^I} = \alpha^2 B \frac{|J_y|^2}{\hbar J_x},$$

con A y B factores de proporcionalidad asociados con cada interacción que determinaremos de los resultados numéricos. Siguiendo los valores obtenidos en la Tabla 1, y observando el valor para el caso XY ($\beta = 1, \alpha = 0$) tenemos que $A \simeq 1$. Por otro lado, del valor de $\frac{1}{\tau_\phi}$ presentado en la Tabla 1 para la interacción Isotrópica ($\beta = 1, \alpha = 1$), junto con el valor de A determinado del caso XY , podemos estimar que $B \simeq 0,5$ con lo cual la relación Ec. (4.6) se cumple también para el caso

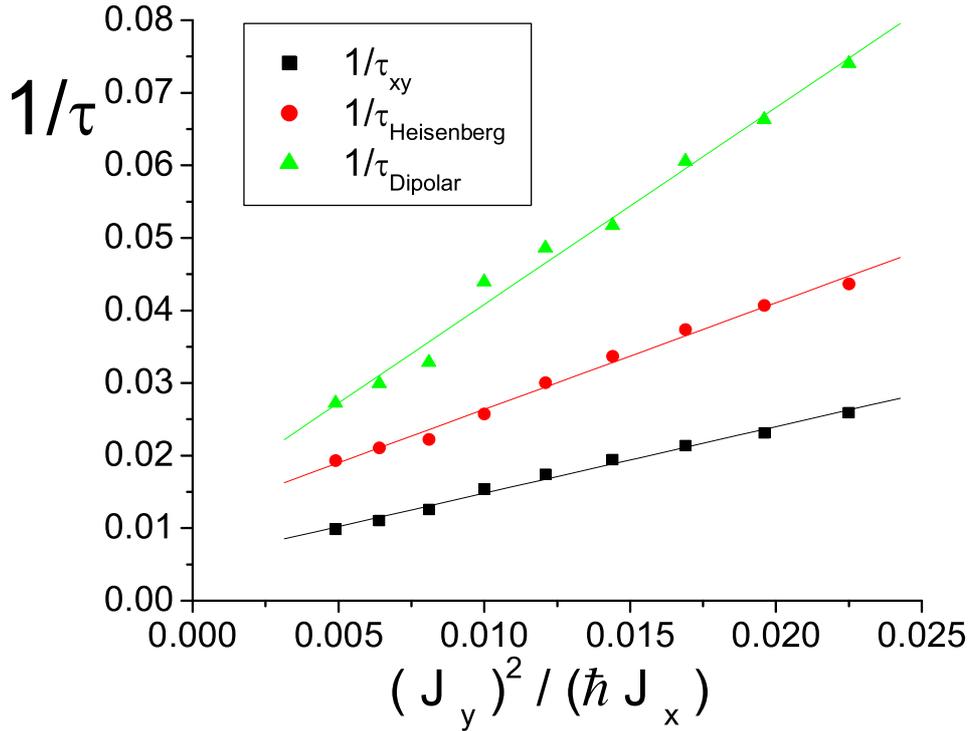


Figura 4.8: Valores de $\frac{1}{\tau_\phi}$ en función de $\frac{|J_y|^2}{\hbar J_x}$, para hamiltonianos de naturaleza XY, isotrópica y dipolar truncada. La dependencia lineal con $\frac{|J_y|^2}{\hbar J_x}$ indica el buen acuerdo con el comportamiento dictado por la ROF. Puede verse que el tiempo de decaimiento consta de dos componentes: una debida a la parte XY de $\hat{\mathcal{H}}_T$ y la otra asociada a la componente Ising.

dipolar. Estos resultados concuerdan con resultados previos obtenidos en el grupo considerando un modelo para el $^{13}\text{C-H}_2$ [LCPR⁺04].

Es importante destacar el papel que juega la naturaleza de la interacción en el tiempo de decoherencia del sistema, que en este sencillo ejemplo emerge en los distintos factores A y B obtenidos. Esto nos motiva para indagar más en profundidad el origen de esta diferencia. Para esto será necesario un tratamiento analítico, problema que abordaremos en el próximo capítulo.

4.3. Cálculo numérico de la dinámica de espines

El estudio de la dinámica de espines a altas temperaturas involucra la promediación sobre todas las posibles dinámicas individuales de cada componente del ensamble, como lo muestra la Ec. (3.1). Una forma alternativa de escribir tal relación es [PLU95]

$$P_{n,n}^{\text{ens}}(t) = 2 \left[\sum_{i=1}^{2^{M-1}} \sum_{f=1}^{2^{M-1}} w_i \left| \langle \Psi_f | e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} | \Psi_i \rangle \right|^2 - \frac{1}{2} \right], \quad (4.7)$$

donde por $|\Psi_i\rangle$ o $|\Psi_f\rangle$ entiéndase aquellos estados del sistema de M espines, representados en la base producto, que tienen el espín del sitio n en el estado up (espín polarizado). Cada uno de estos

estados tendrá asociado un peso estadístico dado por w_i . Con estas definiciones tenemos entonces que la cantidad $|\langle \Psi_f | e^{-i\hat{H}t} | \Psi_i \rangle|^2$ representa la probabilidad de encontrar el espín del sitio n up en el estado $|\Psi_f\rangle$ al tiempo t , dado que el mismo sitio estaba polarizado en el estado $|\Psi_i\rangle$ al tiempo $t = 0$. La suma sobre todos los posibles estados iniciales y finales, $|\Psi_i\rangle$ y $|\Psi_f\rangle$, determina la probabilidad total de encontrar el sitio n polarizado al tiempo t . El factor 2 y el término $\frac{1}{2}$ simplemente están para normalizar la función correlación de polarización de espín para que tome los valores correctos que van desde -1 a 1 .

En este cálculo se debe realizar un número de evoluciones proporcional a la dimensión del espacio de Hilbert (2^{M-1}), con lo cual el proceso emplea un elevado tiempo de cálculo. Quisiéramos sacar la misma información del ensamble a través de *un único* estado inicial de manera que se evite la costosa suma de la Ec. (4.7). Para esto utilizaremos la ventaja que poseen los estados cuánticos de existir simultáneamente en una superposición de varios de ellos, posibilitando que la suma esté ya contenida en el estado inicial. Esto llevaría a una drástica disminución en el tiempo de cálculo empleado.

Proponemos como estado inicial $|\Phi_{\{\alpha\}}\rangle$ aquel compuesto por la superposición de los elementos puros que conforman la mezcla (estados $|\Psi_i\rangle$) donde los coeficientes de la combinación lineal son números complejos que tienen como modulo al peso estadístico y fases arbitrarias. Mediante la elección adecuada de los coeficientes de la combinación lineal, se puede pasar de estados puros producto a estados puros entrelazados. Así tenemos

$$P_{n,n}^{\{\alpha\}}(t) = 2 \left[\sum_{f=1}^{2^{M-1}} \left| \langle \Psi_f | e^{-i\hat{H}t} | \Phi_{\{\alpha\}} \rangle \right|^2 - \frac{1}{2} \right] \quad (4.8)$$

$$= 2 \left[\sum_{f=1}^{2^{M-1}} \left| \langle \Psi_f | e^{-i\hat{H}t} \sum_{i=1}^{2^{M-1}} \alpha_i |\Psi_i\rangle \right|^2 - \frac{1}{2} \right], \quad (4.9)$$

donde se denota por $\{\alpha\}$ el conjunto de todos los $\alpha_i = \sqrt{w_i} e^{i\varphi_i}$, con φ_i un valor de fase arbitrario, que caracterizan al estado puro inicial. Notemos que en la Ec. (4.8) una de las sumas se encuentra dentro del módulo cuadrado mientras que en el cálculo del ensamble, Ec. (4.7), esta suma está fuera del mismo. Realizando un poco de álgebra sobre la Ec. (4.8), esta se puede re-escribir de la siguiente forma

$$\begin{aligned} P_{n,n}^{\{\alpha\}}(t) &= 2 \left[\sum_{f,i=1}^{2^{M-1}} w_i \left| \langle \Psi_f | e^{-i\hat{H}t} | \Psi_i \rangle \right|^2 - \frac{1}{2} \right] + \\ & 2 \sum_{\substack{f,i,j=1 \\ i \neq j}}^{2^{M-1}} \alpha_i \alpha_j^* \langle \Psi_f | e^{-i\hat{H}t} | \Psi_i \rangle \langle \Psi_j | e^{i\hat{H}t} | \Psi_f \rangle \\ &= P_{n,n}^{\text{ens}}(t) + 2 \sum_{\substack{f,i,j=1 \\ i \neq j}}^{2^{M-1}} \alpha_i \alpha_j^* \langle \Psi_f | e^{-i\hat{H}t} | \Psi_i \rangle \langle \Psi_j | e^{i\hat{H}t} | \Psi_f \rangle, \end{aligned} \quad (4.10)$$

donde se puede ver de esta expresión que la elección de las fases iniciales φ_i tiene un rol fundamental. Así, por ejemplo si elegimos a estas fases de forma aleatoria, el estado inicial formado tiene alta probabilidad de ser un estado entrelazado. Bajo estas condiciones en el límite de $M \rightarrow \infty$,

el segundo término de la Ec. (4.10) se auto promedia a cero. En otras palabras, el hecho de que la evolución de la mezcla y la del estado puro entrelazado coincidan radica en que se puede despreciar la contribución a la dinámica de las coherencias del estado puro ya que se auto cancelan debido a las fases aleatorias. Para los casos que estamos interesados en tratar, M es un número grande pero no infinito, por lo que deberemos “ayudar externamente” para que se produzca la auto cancelación. Esto lo hacemos tomando un promedio adicional sobre realizaciones de posibles estados iniciales, es decir, distintas realizaciones de $\{\alpha\}$

$$\bar{P}_{n,n}(t) = \frac{1}{N_p} \sum_{\{\alpha\}}^{N_p} P_{n,n}^{\{\alpha\}}(t). \quad (4.11)$$

Notemos que para obtener esta expresión uno debe realizar N_p evoluciones. Este número comparado con 2^{M-1} sigue siendo pequeño, por lo que la reducción en el tiempo de cálculo resulta evidente.

El segundo aspecto de importancia para lograr la reducción en el tiempo de cálculo es la elección del método numérico. Mediante la diagonalización del Hamiltoniano completo se obtienen las autofunciones y autoenergías del mismo con lo cual se puede calcular, partiendo de un valor inicial dado, el valor de la función de onda en toda posición y a todo instante. Este procedimiento resulta sumamente costoso para el cálculo de la Ec. (4.7), por el tiempo empleado en la diagonalización de una matriz de dimensión $2^M \times 2^M$. Un tratamiento alternativo lo provee la utilización del algoritmo de Trotter-Suzuki [DR96]. En este caso se evita realizar la diagonalización del Hamiltoniano total, descomponiendo al mismo en sumandos, $\mathcal{H} = \sum \mathcal{H}_i$, que son diagonalizables individualmente mediante técnicas analíticas. Si cada uno de los sumandos conmutara con los demás ($[\mathcal{H}_i, \mathcal{H}_j] = 0, \forall i, j$) sería posible expresar al propagador del sistema como producto de simples propagadores, $\exp(-i\mathcal{H}t/\hbar) = \prod \exp(-i\mathcal{H}_i t/\hbar)$, con lo cual el cálculo de la evolución sería equivalente a un producto entre matrices. Sin embargo, en el caso general, la no-conmutatividad entre los \mathcal{H}_i impide que se pueda expresar al mismo como un producto de simples propagadores. Este inconveniente puede ser resultado si se divide el tiempo de evolución total t en m intervalos de duración τ ($t = m\tau$). En este caso puede demostrarse [DR96] que evolucionando un tiempo τ se cumple $\left| \exp(-i\mathcal{H}\tau/\hbar) - \prod \exp(-i\mathcal{H}_i\tau/\hbar) \right| \leq \frac{\tau^2}{2} \sum \|\mathcal{H}_i, \mathcal{H}_j\|$, es decir, la diferencia entre usar el propagador exacto y un producto de simples propagadores depende esencialmente del valor de τ . Eligiendo entonces τ de forma tal que se cumpla esta relación podemos obtener la función de onda del sistema al tiempo t luego de repetir m evoluciones de tiempo τ logradas con un producto de simples propagadores.

Implementando ambas ideas: Estados iniciales entrelazados y evolución mediante el método de Trotter-Suzuki, se obtiene para un sistema de 14 espines con topología de escalera como los descritos en la sección anterior las dinámicas correspondientes a las Ecs. (4.7) y (4.8). Estos resultados se muestran en la figura 4.9. La interacción entre cadenas, $\hat{\mathcal{H}}_T$, es del tipo XY . Se observa la concordancia entre la dinámica del ensamble correspondiente a la curva continua y aquella obtenida mediante la utilización de un *único* estado entrelazado representada por la curva con puntos circulares.

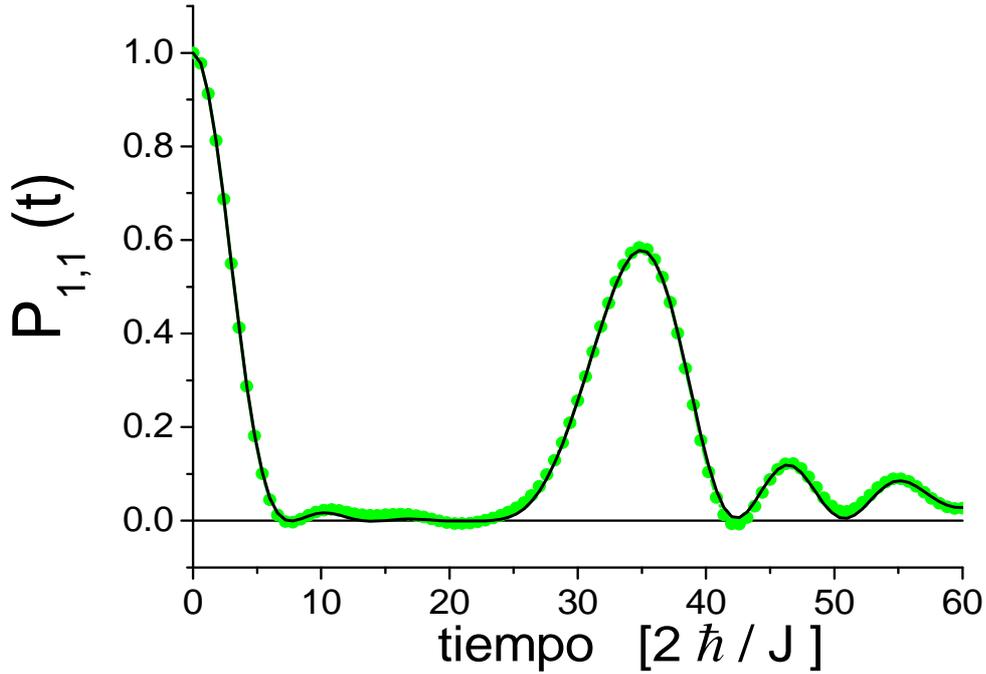


Figura 4.9: Función de correlación temporal de Polarización de espín evaluada en el sitio 1 del sistema con topología de escalera similar al esquematizado en la Fig. 4.2 a), pero formado por 14 espines. Se observa la excelente concordancia de los resultados obtenidos para la dinámica del ensamble (curva continua) y aquella obtenida mediante la utilización de un *único* estado entrelazado (cuva de puntos). El Hamiltoniano entre cadenas, $\hat{\mathcal{H}}_T$, es del tipo XY con $J_Y/J_X = 0,1$.

4.4. Conclusiones

En este capítulo vimos que para el caso de sistemas cuya dimensión sea mayor que uno (anillo con un extremo colgante y escalera de espines), al realizar el mapeo del problema de espines a fermiones, se observa un aumento en la dimensionalidad efectiva del espacio de Hilbert debido a la existencia de interacciones de largo alcance. Este aumento en la dimensión efectiva trae consigo la aparición de efectos de muchos cuerpos que pueden ser vistos como decoherencia sobre la dinámica de una sola partícula.

Mediante métodos numéricos evaluamos tiempos característicos de “decoherencia”, y determinamos como están relacionados con la naturaleza de la interacción.

Se propuso un método para realizar el cálculo de la dinámica de polarización a altas temperaturas, dinámica de ensamble, basado en la utilización de estados puros entrelazados. Los resultados obtenidos muestran una reducción importante en los tiempos de cálculo empleados.

Elementos originales en este capítulo

- Mediante el estudio numérico de sistemas de dimensión mayor que uno se caracterizó el efecto “decoherente” que produce sobre las interferencias temporales del sistema unidimensional el aumento de la dimensión del espacio de Hilbert que contribuye a la dinámica [DPL02].
- Además, se determinó el rol que juega la naturaleza de la interacción sistema-ambiente en el tiempo característico de atenuación de los efectos de interferencia [DAPL06].

- Desarrollamos un nuevo método de cálculo: Este combina algoritmos de Trotter-Suzuki con estados iniciales entrelazados. Los resultados obtenidos para la dinámica de polarización a altas temperaturas presentan una significativa reducción en el tiempo de cálculo empleado respecto de los algoritmos existentes [DALP06].

Capítulo 5

Sistemas de espines interactuantes en presencia de un ambiente de espines: Aproximación Markoviana

En el presente capítulo consideraremos el estudio de sistemas de espines interactuando con el ambiente a través del formalismo de Keldysh. Consideraremos como sistema el conjunto de dos espines interactuantes y como ambiente un conjunto infinito de espines acoplados. Tomamos interacciones sistema-ambiente de tipo XY e Ising. Considerando que las escalas temporales del baño son mucho más rápidas que las del sistema, (aproximación de fluctuaciones rápidas, de banda ancha o de ruido blanco), encontramos expresiones analíticas para la función correlación temporal de polarización de espín para ambos tipos de interacciones sistema-ambiente. Mediante el análisis de estas expresiones vemos que existe un valor crítico del cociente entre la interacción interna del sistema y la interacción característica con el baño. Si este supera el umbral crítico la oscilación entre los dos espines dentro del sistema cesa. Este cambio brusco en el comportamiento del observable nos permite definir una transición en el régimen de la dinámica cuántica.

5.1. Introducción

Como se vio en el capítulo 3, la caracterización y control de la dinámica de espines en sistemas cerrados de tamaño intermedio es un problema de gran interés y posibilita explotar las interferencias cuánticas para lograr efectos más allá de los dados por las teorías clásicas. Sin embargo, esta interferencia cuántica se ve atenuada a medida que aumenta la dimensión del espacio de Hilbert efectiva involucrada en la dinámica. Este inconveniente, quedó en evidencia en el capítulo anterior cuando analizamos la dinámica de un sistema aislado al cual dividimos en dos partes: una parte actuaba como sistema de interés y la otra como ambiente. En situaciones reales este efecto emerge naturalmente ya que es imposible aislar completamente a un sistema del ambiente infinito. Se suele identificar a este fenómeno como “decoherencia”. De hecho, la inclusión de los grados de libertad del ambiente devienen fácilmente en un problema no-soluble y requieren de aproximaciones que no están bien controladas. Esto motiva el interés por revivir estudios previos en varios campos como ser la RMN [MKBE74], transporte cuántico [DP90] y el problema de la correspondencia cuántico-clásica [PZ99, Zur03] con vistas a sus aplicaciones en los campos emergentes como la computación cuántica [TSSK⁺00, DR96, WL02] y electrónica molecular [MKR94, PGIN03, LY01, Zim03].

El marco más usual adoptado para la descripción de interacciones sistema-ambiente es el uso de la Ecuación Maestra, derivada de la ecuación de Liouville-von Neumann [Abr61, EBW87] en un régimen de fluctuaciones rápidas. Las interacciones con el ambiente ocurren a tasas dadas por la Regla de Oro de Fermi (ROF) proveyendo un mecanismo disipativo que induce una dinámica no-unitaria en el sistema. La condición de balance general (conservación) se obtiene imponiendo la convergencia hacia el estado de equilibrio termodinámico.

En este capítulo nos focalizaremos en las funciones de correlación de dos espines Ec. (3.1) en pequeños sistemas *abiertos* interactuando con el ambiente bajo condiciones donde los efectos de feedback dinámicos, que van más allá de la ROF, se vuelven relevantes. Mostramos aquí cómo aplicar el formalismo de no-equilibrio de Keldysh para estos sistemas. Veremos que a través del tratamiento con el presente formalismo obtenemos mejoras sustanciales respecto de los resultados estándares [MKBE74].

5.2. El formalismo de Keldysh aplicado a sistemas abiertos

Comencemos considerando un sistema de M espines $\frac{1}{2}$ ubicados en una cadena interactuando entre sí con un Hamiltoniano XY , es decir, hacemos $\alpha = 0$ en la Ec. (3.27). Hemos visto que para este tipo de Hamiltoniano, la JWT aplicada a cadenas lineales o anillos con interacciones a primeros vecinos puede reducir la dimensión del espacio de Hilbert de 2^M a M permitiendo el cálculo de diferentes aspectos de la dinámica de espines [PLU95, PUL97, DPL02, DFL02]. Cada subespacio con $\binom{M}{N}$ estados de proyección de espín $\langle \sum_{n=1}^M \hat{S}_n^z \rangle = N - M/2$ es ahora un subespacio con N fermiones no-interactuantes. Las autofunciones $|\Psi_\gamma^{(N)}\rangle$ de estos subespacios son expresadas como un *único* determinante de Slater construido con las autofunciones de una partícula φ_α de energía ε_α . La dinámica que queremos estudiar vendrá dada por la función de correlación de espín, Ec. (3.1). Considerando que estamos en el límite de altas temperaturas, i.e. $k_B T$ es mucho mayor que cualquier escala energética del sistema, podemos describir la Ec. (3.1) como [DPL04]

$$P_{f,i}(t) = \frac{2\hbar}{i} G_{f,f}^<(t, t) - 1, \text{ con} \quad (5.1)$$

$$G_{f,f}^<(t, t) = \sum_{N=1}^M \frac{\binom{M-1}{N-1}}{2^{M-1}} G_{f,f}^{<(N)}(t, t). \quad (5.2)$$

En término de fermiones, el estado inicial polarizado está descrito por el estado de no-equilibrio $|\Psi_{n.e.}\rangle = \hat{c}_i^\dagger |\Psi_{eq.}\rangle$ construido mediante la creación de una excitación en el sitio i al tiempo $t = 0$. Su evolución posterior está contenida en la función densidad de partículas Ec. (2.19) $G_{f,f}^<(t_2, t_1)$ la cual puede ser desdoblada en contribuciones $G_{f,f}^{<(N)}(t_2, t_1)$ de cada subespacio con N partículas (o N espines up equivalentemente). Téngase en cuenta que la densidad de no-equilibrio $G_{f,f}^<(t, t)$ depende implícitamente del índice i que indica el sitio en donde la excitación inicial ($t = 0$) fue creada Ec. (3.21).

En general, esta densidad inicial evoluciona bajo la Ecuación de Schrödinger expresada en la forma de Danielewicz (3.22). El primer término del miembro derecho de la Ec. (3.22) puede ser visto como una generalización de la forma integral de la matriz densidad (reducida, $\rho(t) = e^{-i\mathcal{H}t/\hbar} \rho(0) e^{i\mathcal{H}t/\hbar}$) proyectada sobre la base de excitaciones de una partícula en la representación espacial. Este término es todo lo que se necesita para resolver sistemas como cadenas unidimensionales finitas o infinitas con interacciones XY a primeros vecinos [DPL04], tal como se vió en

el capítulo anterior. En contraste, los sistemas con defectos topológicos [DPL02], interacciones de largo alcance o con términos Ising en su Hamiltoniano de espín presentan complejos efectos de muchos cuerpos en la descripción de partículas. Estos conducen a vidas medias $\hbar/\text{Im}\Sigma^R$, de los estados de una partícula, produciendo la no-conservación de la probabilidad en los propagadores retardado y avanzado, G^R y G^A . En este caso, el segundo término colectaría reinyecciones incoherentes, dadas por $\Sigma^<$, que compensan cualquier ‘fuga’ eventual de la evolución coherente. También podría tener en cuenta procesos en los cuales no se conserve la proyección de espín. Una idea clave en este trabajo es que un efecto similar a la no-conservación de densidad aparece cuando uno trata de reducir todo el sistema XY a un ‘sistema’ de 2 espines y un ‘ambiente’ con $M - 2$ espines. Bajo esta consideración, el nuevo ‘sistema’ estará compuesto por dos espines con lo cual la suma en la ecuación Ec. (5.2) correrá solo sobre los subespacios permitidos dentro del ‘sistema’, es decir $N = 1, 2$. Por otro lado, el efecto del ‘ambiente’ será incluido como un término de autoenergía, $\Sigma_{k,l}^<(t_k, t_l)$ y $\Sigma_{k,l}^R(t_k, t_l)$ modificando el ‘sistema’ reducido. Para un sistema de dos espines tenemos entonces

$$\begin{aligned} G_{f,f}^<(t, t) &= \sum_{N=1}^2 \frac{\binom{2-1}{N-1}}{2^{2-1}} G_{f,f}^<^{(N)}(t, t) \\ &= \frac{1}{2} G_{f,f}^<^{(1)}(t, t) + \frac{1}{2} G_{f,f}^<^{(2)}(t, t). \end{aligned} \quad (5.3)$$

La condición inicial $G_{k,l}^<^{(N)}(0, 0)$ se verá modificada respecto a la obtenida para sistemas cerrados como los del capítulo anterior Ec. (3.21), de la siguiente manera

$$G_{k,l}^<^{(N)}(0, 0) = \frac{i}{\hbar} \left(\frac{N-1}{2-1} \delta_{k,l} + (2\Delta P) \frac{2-N}{2-1} \delta_{k,i} \delta_{i,l} \right),$$

donde el factor ΔP da cuentas del exceso de excitación sobre el sitio i . Puede variar desde un valor mínimo igual a 0, es decir ausencia de excitación, hasta un valor máximo igual a $\frac{1}{2}$, como en el caso de sistemas cerrados del capítulo anterior. Para el presente problema este factor estará relacionado con la ocupación del ambiente como veremos más adelante. En términos reales este factor está próximo a cero ya que es proporcional al factor Boltzmann. A temperatura ambiente y para valores de campo magnético razonables el porcentaje de polarización es $\Delta P \sim 10^{-5}$.

En términos generales las Eqs. (3.22) y (5.3) involucran funciones con dos índices temporales. Para sacar provecho de la información escondida en las correlaciones temporales, es conveniente usar las nuevas variables tiempo-energía $[t, \varepsilon]$ [Pas92]. Estas están inspiradas en las coordenadas de Wigner que explotan las correlaciones espaciales para definir las variables posición-momento $[x, p_x]$. En el Capítulo 2 se muestra como se realiza este procedimiento. Aplicando esta operación en la Ec. (5.3) obtenemos

$$\begin{aligned}
 G_{f,f}^<(t, t) &= \frac{\hbar^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{k,l=-1}^0 G_{f,k}^{R(1)} \left(\varepsilon + \frac{\hbar\omega}{2} \right) \left(\frac{i}{\hbar} (2\Delta P) \delta_{k,i} \delta_{i,l} \right) G_{l,f}^{A(1)} \left(\varepsilon - \frac{\hbar\omega}{2} \right) \exp(-i\omega t) \frac{d\omega}{2\pi} \frac{d\varepsilon}{2\pi\hbar} \\
 &+ \frac{\hbar^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{k,l=-1}^0 G_{f,k}^{R(2)} \left(\varepsilon + \frac{\hbar\omega}{2} \right) \left(\frac{i}{\hbar} \delta_{k,l} \right) G_{l,f}^{A(2)} \left(\varepsilon - \frac{\hbar\omega}{2} \right) \exp(-i\omega t) \frac{d\omega}{2\pi} \frac{d\varepsilon}{2\pi\hbar} \\
 &+ \int_0^t \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{k,l=-1}^0 G_{f,k}^R \left(\varepsilon + \frac{\hbar\omega}{2} \right) \left(\frac{1}{2} \Sigma_{k,l}^{<(1)}(\varepsilon, t_i) + \frac{1}{2} \Sigma_{k,l}^{<(2)}(\varepsilon, t_i) \right) G_{l,f}^A \left(\varepsilon - \frac{\hbar\omega}{2} \right) \times \\
 &\exp\{-i\omega(t - t_i)\} \frac{d\omega}{2\pi} \frac{d\varepsilon}{2\pi\hbar} dt_i, \quad (5.4)
 \end{aligned}$$

en donde el efecto del ambiente sobre el sistema entrará a través del factor de autoenergía $\Sigma_{k,l}^<(\varepsilon, t_i) \equiv \left(\frac{1}{2} \Sigma_{k,l}^{<(1)}(\varepsilon, t_i) + \frac{1}{2} \Sigma_{k,l}^{<(2)}(\varepsilon, t_i) \right)$. La suma de los términos correspondientes a la primera y segunda línea de esta ecuación será llamado la contribución *coherente* ya que está relacionada a la condición inicial dentro del ‘sistema’. La evolución de esta ‘densidad’ inicial decaerá con el tiempo t como consecuencia de su escape hacia la región llamada ‘ambiente’. Los términos de la tercer línea darán cuenta de la naturaleza termodinámica del ‘ambiente’ cuando $M \rightarrow \infty$. Esto puede ser visto como una condición de contorno que modifica la densidad del ‘sistema’. Si la ocupación media del ‘ambiente’ es menor que la del ‘sistema’, habrá un flujo de probabilidad del ‘sistema’ hacia el ‘ambiente’ que entra en el formalismo a través de los propagadores retardado y avanzado. Por otro lado, si la ocupación media del ‘ambiente’ fuera mayor que la del ‘sistema’, se establecería un flujo de probabilidad del ‘ambiente’ hacia el ‘sistema’ lo cual puede ser visto como que el ‘ambiente’ estuviera inyectando probabilidad en el ‘sistema’. La evolución de la probabilidad inyectada es descrita por los términos de la tercer línea en la Ec. (5.4), que serán llamados la contribución *incoherente*, ya que no guarda relación de fase con el estado inicial. Luego, la probabilidad dentro del ‘sistema’ será alimentada por el ‘ambiente’.

5.2.1. Interacción sistema-ambiente tipo XY

Luego de aplicar la JWT al Hamiltoniano XY de interacción entre espines ($\alpha = 0; \beta = 1$), podemos desdoblar el Hamiltoniano Ec. (3.28) en tres partes: $\widehat{\mathcal{H}}^{\text{cadena}} = \widehat{\mathcal{H}}_S + \widehat{\mathcal{H}}_{SE} + \widehat{\mathcal{H}}_E$. Donde,

$$\widehat{\mathcal{H}}_S = E_{-1} \hat{c}_{-1}^+ \hat{c}_{-1} + E_0 \hat{c}_0^+ \hat{c}_0 + V_{-1,0} (\hat{c}_{-1}^+ \hat{c}_0 + \hat{c}_0^+ \hat{c}_{-1}), \quad (5.5)$$

representará de ahora en adelante el Hamiltoniano del ‘sistema’. Aquí, \hat{c}_i^+ (\hat{c}_i) son los operadores de creación (destrucción) de fermiones y $E_n \equiv \hbar\Omega_n$ representa la energía potencial del sitio n . $V_{-1,0} = \frac{J}{2}$ es la amplitud del acople entre los estados -1 y 0 del ‘sistema’ que determina la frecuencia natural, $\omega_0 = 2V_{-1,0}/\hbar$, de la transición entre los mismos. El ‘ambiente’ está representado por

$$\widehat{\mathcal{H}}_E = \sum_{r=1}^{M-2} E_c \hat{c}_r^+ \hat{c}_r + \sum_{r=1}^{M-2} V_c (\hat{c}_r^+ \hat{c}_{r+1} + \hat{c}_{r+1}^+ \hat{c}_r), \quad (5.6)$$

donde \hat{c}_r^+ (\hat{c}_r) son los operadores fermionicos de creación (destrucción); E_c es la energía potencial de los sitios del ambiente y V_c son los acoplamientos entre sitios dentro de la cadena. Finalmente,

la interacción entre el sistema y el ambiente es

$$\widehat{\mathcal{H}}_{\text{SE}}^{\text{XY}} = V_{0,1}^{\text{XY}} (\hat{c}_1^+ \hat{c}_0 + \hat{c}_0^+ \hat{c}_1), \quad (5.7)$$

con $V_{0,1}^{\text{XY}} = \frac{J_{0,1}}{2}$ la amplitud del acoplamiento entre el sitio 0 del sistema y el sitio 1 del ambiente. Aquí hemos colocado el supra-índice XY para recalcar la naturaleza de la interacción entre el sistema y el ambiente, ya que más adelante analizaremos cual es la consecuencia de tomar otro tipo de interacción.

Este modelo simplificado puede ser usado como primera aproximación al sistema real $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ en un experimento de polarización cruzada (CP) en RMN [PGW72, MKBE74]. Modelaremos los núcleos de ^{13}C y ^1H , cerca de la condición de Hartman-Hahn [Sli90], como los dos primeros sitios de la cadena lineal ($n = -1, 0$) y el resto de la misma representará el baño de espines (^1H) o ‘ambiente’. Queremos encontrar una expresión analítica para la polarización local en cada sitio del ‘sistema’ que, de acuerdo con la Ec. (5.1), es proporcional a la función de Green densidad de partícula $G_{n,n}^<(t)$ (con $n = -1, 0$).

En ausencia de interacciones entre el sistema y el ambiente, la función de Green se evalúa fácilmente en su representación energía como una transformada de Fourier (FT) $\mathbf{G}^{\text{OR}}(\varepsilon) = \int \mathbf{G}^{\text{OR}}(t) \exp[i\varepsilon t/\hbar] dt = [\varepsilon \mathbf{I} - \mathbf{H}_S]^{-1}$. De manera inversa, la función de Green de un sistema interactuante define un Hamiltoniano efectivo, $\mathbf{H}_{\text{eff}}(\varepsilon)$, junto con la autoenergía $\Sigma^{\text{R}}(\varepsilon)$ [LPD90], $\mathbf{H}_{\text{eff}}(\varepsilon) \equiv \varepsilon \mathbf{I} - [\mathbf{G}^{\text{R}}(\varepsilon)]^{-1} = \mathbf{H}_S + \Sigma^{\text{R}}(\varepsilon)$, donde toda la dinámica perturbada está contenida en la dependencia no-lineal de la autoenergía Σ^{R} con ε . Para reservorios infinitos $\text{Re} \Sigma^{\text{R}}(\varepsilon_\nu^o)$ representa el corrimiento de las autoenergías del sistema aislado ε_ν^o y $\text{Im} \Sigma^{\text{R}}(\varepsilon_\nu^o)/\hbar = 1/\tau_{\text{SE}}$ da cuentas de su ‘tasa de decaimiento.’^a los autoestados colectivos del sistema-ambiente en concordancia con una auto consistente Regla de Oro de Fermi [RFP05], i.e. la evolución con \mathbf{H}_{eff} es no-unitaria. Para el presente problema el Hamiltoniano efectivo (reducido) es:

$$\mathbf{H}_{\text{eff}} = \begin{pmatrix} E_{-1} & V_{-1,0} \\ V_{0,-1} & E_0 + \Sigma_0^{\text{R}} \end{pmatrix}, \quad (5.8)$$

Por simplicidad tomaremos $E_{-1} = E_0$. Como se dijo, la autoenergía Σ_0^{R} renormaliza la energía del sitio 0 debido a la acción del resto de la cadena [LPD90]. Este procedimiento posibilita un trazado de todos los grados de libertad del ambiente sin pérdida de información. La autoenergía satisface

$$\Sigma_0^{\text{R}}(\varepsilon) = \left(\frac{V_{0,1}^{\text{XY}}}{V_c} \right)^2 \Sigma_1^{\text{R}}(\varepsilon), \quad (5.9)$$

En una cadena finita de M sitios, $\Sigma_1^{\text{R}}(\varepsilon)$ puede calcularse usando la relación de recurrencia

$$\Sigma_i^{\text{R}}(\varepsilon) = \frac{V_c^2}{\varepsilon - E_c - \Sigma_{i+1}^{\text{R}}(\varepsilon)}, \quad (5.10)$$

con $\Sigma_M^{\text{R}}(\varepsilon) = 0$. Para el presente caso, $\Sigma_0^{\text{R}}(\varepsilon)$ es el cociente entre polinomios de grado $M - 3$ y $M - 2$ en la variable ε . Las raíces del denominador son los $M - 2$ autoestados del ambiente. Esta dependencia funcional con ε da cuentas exactamente de los efectos de memoria en el ‘ambiente’ y describe una variedad de efectos de interferencia como son los batidos cuánticos y los ecos mesoscópicos. Para incluir los efectos irreversibles de pérdida de información y simplificar los cálculos, tomamos el límite termodinámico, es decir, hacemos tender el número de espines de la

cadena lineal a infinito, $M \rightarrow \infty$. En estas condiciones, $\Sigma_i^R(\varepsilon) = \Sigma_{i+1}^R(\varepsilon) = \Sigma^R$ y la Ec. (5.10) se convierte en una ecuación de Dyson [DP90]. Cuando la energía ε está dentro de la banda de excitaciones que se propagan, $|\varepsilon - E_c| \leq 2|V_c|$, la solución es [PM01]

$$\begin{aligned} \Sigma^R(\varepsilon) &= \Delta_c(\varepsilon) - i\Gamma_c(\varepsilon) \\ &= \frac{\varepsilon - E_c}{2} - i\sqrt{V_c^2 - \left(\frac{\varepsilon - E_c}{2}\right)^2}. \end{aligned} \quad (5.11)$$

Para el presente problema trabajaremos bajo la suposición que $|E_0 - E_{-1}|, V_{-1,0}, V_{0,1}^{\text{XY}} \ll V_c$. Esto significa que las fluctuaciones temporales del ambiente son más rápidas que cualquier tiempo característico del modelo. Esta aproximación nos permite considerar

$$\text{Im} \Sigma_0^R(\varepsilon) \simeq \left(\frac{V_{0,1}^{\text{XY}}}{V_c}\right)^2 \Gamma_c(E_0) = \Gamma^{\text{XY}},$$

es decir,

$$\Gamma^{\text{XY}} = \frac{|V_{0,1}^{\text{XY}}|^2}{V_c} \quad (5.12)$$

con lo cual el nivel E_0 se ensancha de acuerdo a la ROF. Dado que típicamente, $E_0 \simeq E_c$, el correspondiente corrimiento a la energía de sitio $\text{Re} \Sigma_0^R(\varepsilon) \simeq \left(\frac{V_{0,1}^{\text{XY}}}{V_c}\right)^2 \Delta_c(E_0)$ es una corrección pequeña que puede ser despreciada. La Ec. (5.12) fija una escala temporal característica para el sistema. Es por esto que la aproximación de banda ancha o de fluctuaciones rápidas en el ambiente, no solo significa $|E_0 - E_{-1}|, V_{-1,0}, V_{0,1}^{\text{XY}} \ll V_c$, sino que también se debe satisfacer que $\left(\frac{V_{0,1}^{\text{XY}}}{V_c}\right)^2 \Gamma_c(E_0) = \Gamma^{\text{XY}} = \text{cte.}$ cuando tomo el límite $V_c \rightarrow \pm\infty$. Para lograr esto, se debe incrementar también el valor de la interacción sistema-ambiente, $V_{0,1}^{\text{XY}}$, de forma tal que el cociente $\frac{(V_{0,1}^{\text{XY}})^2}{V_c}$ permanezca constante.

Para poder obtener la contribución a la dinámica del término *coherente* en la Ec. (5.4), contribución correspondiente a las dos primeras líneas de dicha ecuación, necesitamos calcular la Transformada de Fourier (TF) del producto de dos propagadores $G_{m,k}^R(\varepsilon + \frac{1}{2}\hbar\omega)G_{l,m}^A(\varepsilon - \frac{1}{2}\hbar\omega)$. Estos propagadores pueden calcularse como los elementos de la matriz resolvente $\mathbf{G}^R(\varepsilon) = |\varepsilon\mathbf{I} - \mathbf{H}_{\text{eff}}|^{-1}$

$$\mathbf{G}^R(\varepsilon) = \begin{pmatrix} \frac{\varepsilon - E_0 + i\Gamma^{\text{XY}}}{(\varepsilon - E_0 + i\Gamma^{\text{XY}})(\varepsilon - E_0) - (V_{-10})^2} & \frac{V_{-10}}{(\varepsilon - E_0 + i\Gamma^{\text{XY}})(\varepsilon - E_0) - (V_{-10})^2} \\ \frac{V_{-10}}{(\varepsilon - E_0 + i\Gamma^{\text{XY}})(\varepsilon - E_0) - (V_{-10})^2} & \frac{\varepsilon - E_0}{(\varepsilon - E_0 + i\Gamma^{\text{XY}})(\varepsilon - E_0) - (V_{-10})^2} \end{pmatrix}. \quad (5.13)$$

Una vez hecha esta operación se procede a integrar en la variable ε , obteniendo para el término coherente

$$\begin{aligned} G_{-1,-1}^{\leq \text{coh.}}(t, t) &= \frac{i}{\hbar} \Delta P \frac{e^{-\Gamma^{\text{XY}}t/\hbar}}{2 \cos^2(\phi_{\text{XY}})} (1 - \cos(\alpha_{\text{XY}}t)) + \\ &\frac{i}{\hbar} \frac{1}{2} \frac{e^{-\Gamma^{\text{XY}}t/\hbar}}{\cos^2(\phi_{\text{XY}})} (1 + \cos(\alpha_{\text{XY}}t - 2\phi_{\text{XY}})) + \frac{i}{\hbar} \frac{1}{2} \frac{e^{-\Gamma^{\text{XY}}t/\hbar}}{2 \cos^2(\phi_{\text{XY}})} (1 - \cos(\alpha_{\text{XY}}t)), \end{aligned} \quad (5.14)$$

y

$$\begin{aligned} G_{0,0}^{\leq \text{coh.}}(t, t) &= \frac{i}{\hbar} \Delta P \frac{e^{-\Gamma^{\text{XY}}t/\hbar}}{2 \cos^2(\phi_{\text{XY}})} (1 + \cos(\alpha_{\text{XY}}t + 2\phi_{\text{XY}})) + \\ &\frac{i}{\hbar} \frac{1}{2} \frac{e^{-\Gamma^{\text{XY}}t/\hbar}}{2 \cos^2(\phi_{\text{XY}})} (1 - \cos(\alpha_{\text{XY}}t)) + \frac{i}{\hbar} \frac{1}{2} \frac{e^{-\Gamma^{\text{XY}}t/\hbar}}{2 \cos^2(\phi_{\text{XY}})} (1 + \cos(\alpha_{\text{XY}}t + 2\phi_{\text{XY}})), \end{aligned} \quad (5.15)$$

en donde hemos definido $\alpha_{XY} = \frac{2V_{-1,0}}{\hbar} \sqrt{\left(1 - \left(\frac{\Gamma^{XY}}{2V_{-1,0}}\right)^2\right)}$ y $\phi_{XY} = \arctan \left\{ \left(\left(\frac{2V_{-1,0}}{\Gamma^{XY}} \right)^2 - 1 \right)^{-\frac{1}{2}} \right\}$.

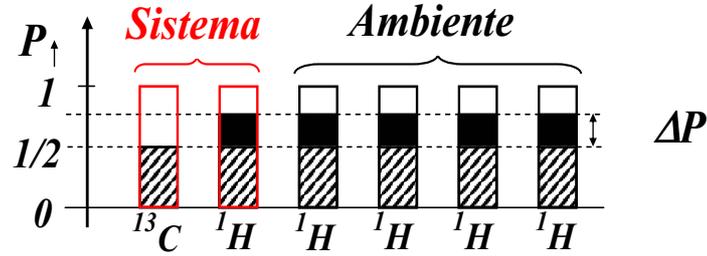


Figura 5.1: a) Representación esquemática del sistema de espines al tiempo $t = 0$. La región rayada da cuentas del estado termodinámico de equilibrio a altas temperaturas y establece un nivel de probabilidad de base. El color negro representa el exceso de probabilidad por sobre el nivel de equilibrio. Este exceso es responsable de la dinámica observada.

El paso fundamental para resolver la Ec. (5.4) es construir una expresión para la función autoenergía de Keldysh $\Sigma^<(\varepsilon, t_i)$. Para esto utilizaremos un análisis perturbativo en la interacción entre el ‘sistema’ y el ‘ambiente’ $\widehat{\mathcal{H}}_{SE}^{XY}$. Siguiendo los diagramas de Feynman estándares [Mah90, Sch81] representados en la Fig. 5.2 b), obtenemos que la autoenergía de Keldysh satisface

$$\Sigma_0^{XY\lessgtr}(t_k, t_l) = |V_{0,1}^{XY}|^2 G_{1,1}^{\lessgtr}(t_k, t_l). \quad (5.16)$$

Aquí $G_{1,1}^{\lessgtr}(t_k, t_l)$ es la función densidad de partícula o agujero del sitio superficial del ambiente. Esta función se obtiene a través de la densidad de estados local (LDoS) Ec. (2.33) y del factor de ocupación del sitio superficial del ambiente. Expresando esta función en término de las variables tiempo-energía de Wigner, obtenemos que

$$G_{1,1}^<(\varepsilon, t_i) = i2\pi N_1(\varepsilon) f_1(\varepsilon, t_i), \quad (5.17)$$

$$G_{1,1}^>(\varepsilon, t_i) = -i2\pi N_1(\varepsilon) (1 - f_1(\varepsilon, t_i)), \quad (5.18)$$

donde $N_1(\varepsilon)$ es la LDoS del sitio del ambiente conectado al sistema y $f_1(\varepsilon, t_i)$ es el correspondiente factor de ocupación. En el límite de altas temperaturas (temperatura infinita) todos los estados del ambiente son igualmente probables obteniendo $f_1(\varepsilon, t_i) = (\frac{1}{2} + \Delta P)$ en donde ΔP corresponde al exceso de polarización en el sistema de 1H . La densidad de estados local del sitio superficial de la cadena viene dada por la Ec. (2.33), $N_1(\varepsilon) = 1/(\pi V_c) \sqrt{1 - \left(\frac{\varepsilon}{2V_c}\right)^2}$. Como se explicó anteriormente, en la aproximación de fluctuaciones rápidas en el ambiente, $|E_0 - E_{-1}|, V_{-1,0}, V_{0,1}^{XY} \ll V_c$. En estas condiciones se obtiene que $N_1(\varepsilon) \rightarrow 1/(\pi V_c)$, con lo cual

$$\begin{aligned} \Sigma_{k,l}^{XY\lessgtr}(\varepsilon, t_i) &= \pm i2 \frac{|V_{0,1}^{XY}|^2}{V_c} \left(\frac{1}{2} \pm \Delta P \right) \theta(t_i) \delta_{k,0} \delta_{0,l} \\ &= \pm i2 \Gamma^{XY} \left(\frac{1}{2} \pm \Delta P \right) \theta(t_i) \delta_{k,0} \delta_{0,l}. \end{aligned} \quad (5.19)$$

Aquí, $\theta(t_i)$ está indicando que la interacción entre el sistema y el ambiente es “encendida” al tiempo $t_i = 0$. Inicialmente, todos los protones, núcleos de ^1H , se encuentran igualmente polarizados debido a la presencia de un campo externo, con un exceso de polarización ΔP sobre el nivel de equilibrio en ausencia de campo magnético equivalente a $1/2$; esto representa la condición inicial a $t = 0$ para el ambiente. Una representación esquemática de esta situación puede verse en la Fig. 5.1. Es interesante destacar que la dinámica del término de equilibrio del ambiente (región rayada sobre los protones en la Fig. 5.1) sumada a la dinámica del término de equilibrio del sistema (región rayada sobre el ^{13}C en la Fig. 5.1), es igual a uno. Esto puede corroborarse reemplazando los términos correspondientes en la Ec. (5.4),

$$\begin{aligned} \frac{i}{2\hbar} \equiv & \frac{\hbar^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{k,l=-1}^0 G_{m,k}^R(\varepsilon + \frac{\hbar\omega}{2}) \left(\frac{i}{\hbar}\delta_{k,l}\right) G_{l,m}^A(\varepsilon - \frac{\hbar\omega}{2}) \exp(-i\omega t) \frac{d\omega}{2\pi} \frac{d\varepsilon}{2\pi\hbar} \\ & + \int_0^t \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{k,l=-1}^0 G_{m,k}^R(\varepsilon + \frac{\hbar\omega}{2}) (i2\Gamma^{\text{XY}}(\frac{1}{2})\theta(t_i)\delta_{k,0}\delta_{0,l}) G_{l,m}^A(\varepsilon - \frac{\hbar\omega}{2}) \times \\ & \exp\{-i\omega(t-t_i)\} \frac{d\omega}{2\pi} \frac{d\varepsilon}{2\pi\hbar} dt_i. \end{aligned} \quad (5.20)$$

Esta identidad nos dice que la dinámica que se observa deriva del exceso de probabilidad ΔP en los núcleos de ^1H , es decir, que la probabilidad del fondo o base (región rayada en la Fig. 6.1) no contribuye a la dinámica del sistema, ya sea en $P_{0,0}(t)$ o en $P_{-1,0}(t)$.

Al “prender” la interacción entre el ambiente y el sistema comienza la inyección de probabilidad hacia el sistema a través del sitio 0. Teniendo en cuenta el resultado de la Ec. (5.20) la autoenergía efectiva nos queda

$$\Sigma_{k,l}^<(\varepsilon, t_i) = i\theta(t_i)2\Gamma^{\text{XY}}\Delta P\delta_{k,0}\delta_{0,l}. \quad (5.21)$$

Para evaluar la Ec. (5.1) necesitamos $G_{0,0}^<(t, t)$ de la Ec. (5.4) la cual queda determinada por la Ec. (5.21), obtenemos entonces

$$P_{0,0}(t) = \left(1 - \frac{\exp\{-\frac{t\Gamma^{\text{XY}}}{\hbar}\}}{2\cos^2(\phi_{\text{XY}})} + \frac{\exp\{-\frac{t\Gamma^{\text{XY}}}{\hbar}\}}{2\cos^2(\phi_{\text{XY}})} \cos(\alpha^{\text{XY}}t)\right) 2\Delta P, \quad (5.22)$$

en donde α^{XY} y ϕ_{XY} son las cantidades definidas más arriba. Realizando los mismos cálculos para $G_{-1,-1}^<(t, t)$ nos llevan a

$$P_{-1,0}(t) = \left(1 - \frac{\exp\{-\frac{t\Gamma^{\text{XY}}}{\hbar}\}}{2\cos^2(\phi_{\text{XY}})} - \frac{\exp\{-\frac{t\Gamma^{\text{XY}}}{\hbar}\}}{2\cos^2(\phi_{\text{XY}})} \cos(\alpha^{\text{XY}}t - 2\phi_{\text{XY}})\right) 2\Delta P. \quad (5.23)$$

Tanto para $P_{0,0}(t)$ como para $P_{-1,0}(t)$, el término -1 en la Ec. (5.1) se cancela con la suma de la dinámica del segundo término en la Ec. (5.4) más la dinámica del término $\frac{1}{2}$ de la Ec. (5.19), es decir la Ec. (5.20).

Notemos que para $\Gamma^{\text{XY}} \rightarrow 0$ las expresiones de arriba tienden hacia la dinámica de un sistema de dos sitios aislados

$$P_{0,0}^0(t) = \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos(2V_{-1,0}t/\hbar)\right), \quad (5.24)$$

$$P_{-1,0}^0(t) = \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cos(2V_{-1,0}t/\hbar)\right) = 1 - |\cos(V_{-1,0}t/\hbar)|^2. \quad (5.25)$$

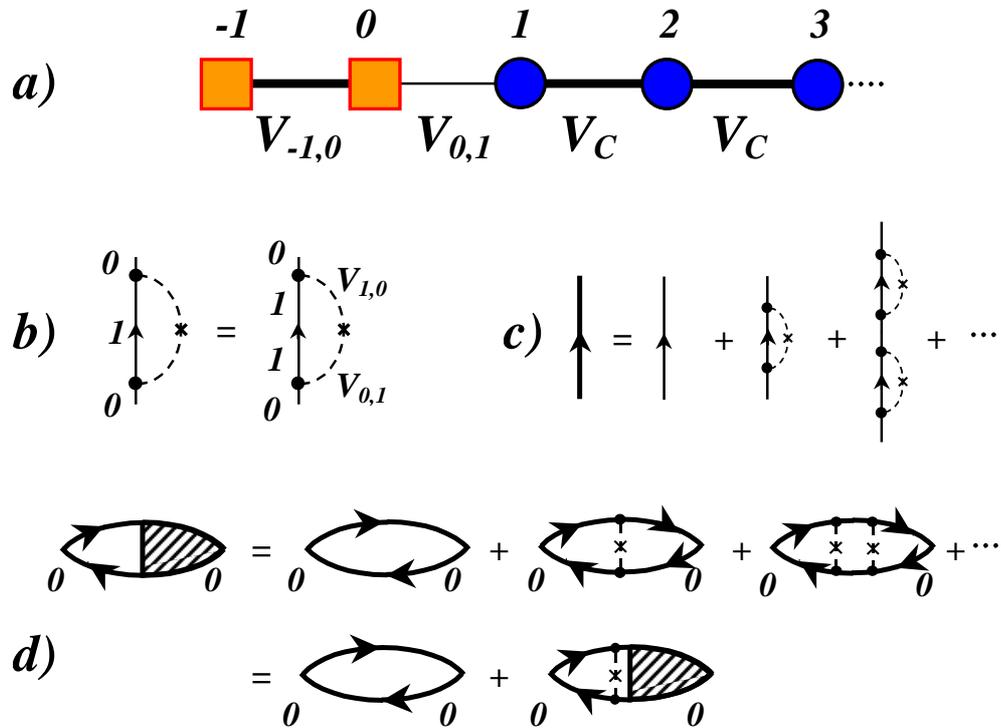


Figura 5.2: a) Esquema del sistema de dos espines y su ambiente. Los espines del sistema están simbolizados por cuadrados, mientras que los círculos representan a los espines del baño. Las líneas sólidas son los elementos de acople XY entre espines. La interacción sistema-ambiente del tipo XY está representada mediante una línea sólida fina. b) Diagrama para la auto-energía en la base local para el caso de interacción XY . Las líneas representan funciones de Green del sistema y el ambiente en ausencia de interacción XY , estas últimas representadas por líneas a trazos, entre ellos. c) Diagrama correspondiente a la función de Green retardada del sitio cero. Contiene la interacción sistema-ambiente XY a través de la corrección de la autoenergía dada en b) a orden infinito. d) Función densidad de partícula correspondiente al sitio cero $G_{0,0}^<(t)$. Las líneas punteadas representan interacciones locales en espacio y tiempo dadas por la autoenergía obtenida en b). Este tipo de interacción sistema-ambiente no conserva la probabilidad dentro del sistema, cuyo nivel de ocupación queda fijado por el del ambiente. Nótese que una expansión análoga se obtiene para $G_{-1,-1}^<(t)$, $G_{-1,0}^<(t)$ y $G_{0,-1}^<(t)$.

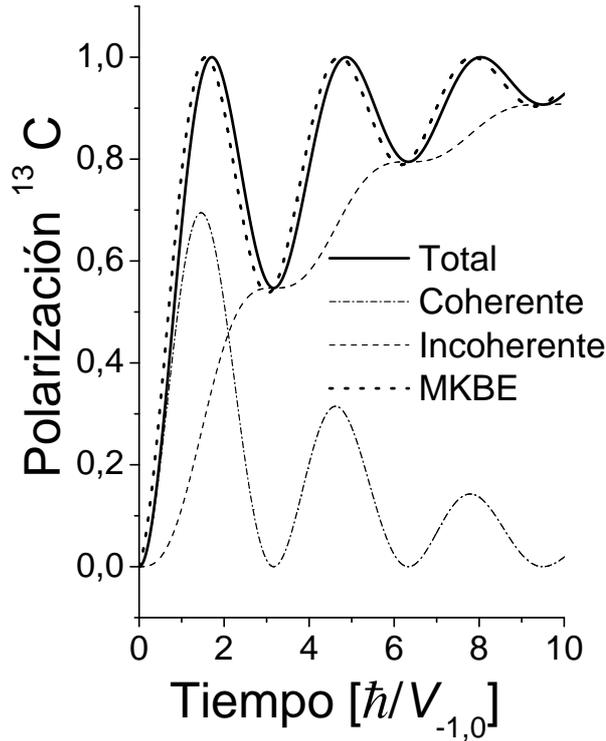


Figura 5.3: Polarización del núcleo de ^{13}C (línea sólida) para el caso de interacción sistema-ambiente del tipo XY . Está compuesta por la suma de una parte coherente (línea a trazos y puntos) y una contribución incoherente (línea a trozos). En línea de puntos puede verse la evolución obtenida mediante la aproximación secular Ref. [MKBE74] denotada como MKBE. Parámetros $\Gamma/V = 0,25$

en donde no hemos incluido el factor $2\Delta P$ ya que estamos pensando en polarizaciones normalizadas.

Es también interesante destacar que el tiempo característico para el decaimiento de la probabilidad

$$\tau_{\phi}^{XY} = \frac{\hbar}{\Gamma^{XY}}, \quad (5.26)$$

es exactamente el doble que aquel para un solo sitio con el mismo ambiente. La interpretación de esto es que debido a la simetría adoptada ($E_0 = E_{-1}$) la partícula se encuentra mitad del tiempo en cada sitio siendo solo afectada por la interacción con el baño de espines cuando está en uno de ellos.

En la Figura 5.3 se muestra el comportamiento de la polarización del núcleo de ^{13}C . Puede verse que la misma adquiere el valor 1 periódicamente (recordar que estamos hablando de valores normalizados de la polarización), convergiendo al valor de equilibrio con un comportamiento exponencial cuyo tiempo característico es τ_{ϕ}^{XY} . El primer máximo ocurre a un tiempo relativamente pequeño comparado con τ_{ϕ}^{XY} . Esta característica es utilizada en la operación de swapping de espines mediante la detención de la irradiación con rf (y por lo tanto la interacción) cuando se da la máxima transferencia. Los máximos en nuestras curvas de $P_{-1,0}(t)$ son siempre iguales a uno debido a la simetría adoptada ($E_0 = E_{-1}$) y a la naturaleza de la interacción. Sin embargo,

solo el primer máximo cuya componente coherente decae como $\exp[-t/\tau_\phi^{XY}]$, i.e. cerca de 0.7 para nuestra elección de parámetros, sería útil para el procesamiento de la información cuántica. La componente incoherente de la polarización, al no tener relación de fase definida con el estado inicial, no aporta información de la evolución cuántica. Esto puede ser observado en interferometría de RMN como se hizo en las Refs. [PUL97, LUP98]. En este caso la polarización observada en el ^{13}C presenta oscilaciones de alta frecuencia consecuencia de la interferencia entre la amplitud de polarización sobreviviente en el ^{13}C y la componente que regresa después de explorar el sistema de ^1H . Esta interferencia se vería disminuida si uno, en la última CP, utiliza el segundo máximo.

Otra característica interesante de las Eqs. (5.22) y (5.23) es que poseen pendiente cero para $t = 0$ como se ve en la Fig. 5.4. Esto expresa que la naturaleza cuántica del problema no ha desaparecido dentro de la presente aproximación, en contraste con lo que ocurre si uno utiliza la usual aproximación secular $\Gamma^{XY} \ll V_{-1,0}$, estándar en cálculos de RMN [MKBE74]. Realizando las mismas aproximaciones que en la Ref. [MKBE74], pero considerando acople XY entre el sistema y el ambiente, se obtiene para la polarización normalizada del núcleo de ^{13}C

$$P_{-1,0}^{\text{sec}}(t) = 1 - \frac{\exp\{-\frac{t\Gamma^{XY}}{\hbar}\}}{2} - \frac{\exp\{-\frac{t\Gamma^{XY}}{\hbar}\}}{2} \cos(2V_{-1,0}t/\hbar). \quad (5.27)$$

Ambas ecuaciones Eqs. (5.23) y (5.27) se obtienen considerando la aproximación de fluctuaciones rápidas en el ambiente que conducen a $\Gamma_c^{XY}(\varepsilon) = \text{cte}$. Sin embargo, comparando las Eqs. (5.23) y (5.27) se puede ver que la principal diferencia entre ellas es la *disminución de la frecuencia de oscilación* y la aparición de una *fase extra* que resulta de aplicar el formalismo de Keldysh. La disminución en la frecuencia de oscilación es un efecto natural que puede encontrarse analizando la dinámica de un oscilador armónico amortiguado y sobre el que volveremos más adelante. La fase extra provee el correcto comportamiento cuadrático para tiempos cortos. Ambos efectos introducirían correcciones del 10% si se estimara la frecuencia de oscilación dipolar (aquí $2V_{-1,0}/\hbar$) del primer máximo experimental. Sin embargo, si la frecuencia es evaluada mediante una TF de la señal ella difiere de la dipolar en un factor $(1 - (\frac{\Gamma^{XY}}{2V_{-1,0}})^2)^{1/2}$. Esto puede tener consecuencias importantes cuando se intenta realizar una cuantificación de la distancia promedio del sistema $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ [BRRG⁺99].

5.2.2. Interacción sistema-ambiente tipo Ising

Consideremos como siguiente paso que la interacción entre el sistema de dos espines y el ambiente es de otra naturaleza, digamos que es de tipo Ising $\alpha = 1$ y $\beta = 0$ en la Ec. (3.27). Si logramos obtener una expresión analítica para la función correlación de polarización con este tipo de interacción, luego podremos estudiar lo que sucede para interacciones sistema-ambiente generales descritas por un Hamiltoniano como el de la Ec. (3.27), solamente bastará tomar diferente relación entre α y β . Luego de aplicar la JWT al término Ising obtenemos el siguiente Hamiltoniano para la interacción entre el sistema y el ambiente

$$\widehat{\mathcal{H}}_{\text{SE}}^{\text{I}} = V_{0,1}^{\text{I}} \hat{c}_1^+ \hat{c}_1 \hat{c}_0^+ \hat{c}_0, \quad (5.28)$$

con $V_{0,1}^{\text{I}} = J_{0,1}$ la amplitud del acoplamiento entre el sitio 0 del sistema y el sitio 1 del ambiente. Aquí, hemos omitido los últimos tres términos, $-\frac{1}{2}\hat{c}_1^+ \hat{c}_1 - \frac{1}{2}\hat{c}_0^+ \hat{c}_0 + \frac{1}{4}$, correspondientes al cálculo exacto de la JWT aplicada a la interacción Ising, ya que pasarán a ser parte de las energías potenciales de los sitios 0 y 1. Solamente basta considerar el término Ec. (5.28) para determinar los

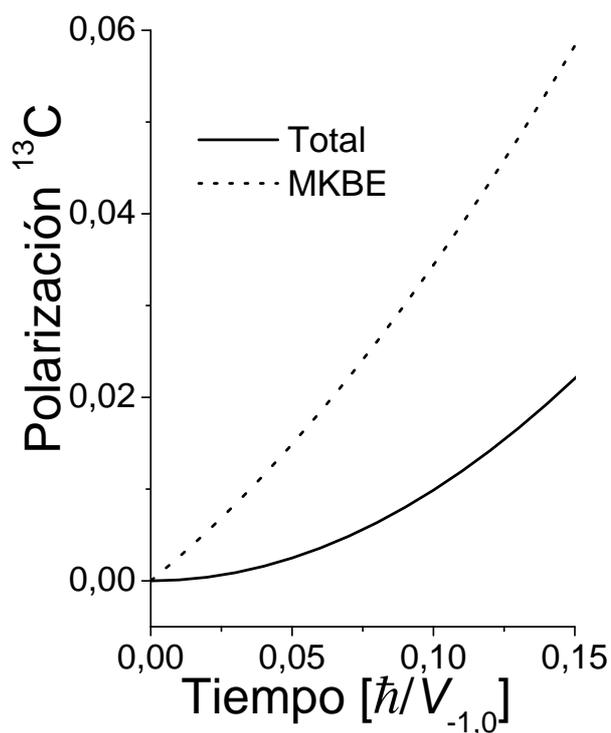


Figura 5.4: Régimen de tiempos cortos para la Polarización del núcleo de ^{13}C obtenida con el formalismo de Keldysh (línea sólida) para el caso de interacción sistema-ambiente del tipo XY . Se muestra además la evolución obtenida mediante la aproximación secular (MKBE) de la Ref. [MKBE74] (línea de puntos). Parámetros: $\Gamma/V = 0,25$

efectos del ambiente sobre el sistema. Notemos que en el problema fermiónico la interacción Ising correspondiente a los espines esta relacionada con la interacción Coulombiana, mas precisamente con el término directo de dicha interacción. Para resolver la dinámica necesitamos obtener expresiones para Σ^R y $\Sigma^<$. Con este propósito utilizamos la expansión perturbativa en la interacción de Ising, o mejor dicho en el término directo de la interacción Coulombiana, $\widehat{\mathcal{H}}_{SE}^I$, tal como se hizo para el caso XY. En este caso la contribución de primer orden proviene solo del término Hartree que proporciona una corrección real a los valores de E_0 que no contribuyen a $\Sigma^<$ [Dan84]. El término de segundo orden provee la solución para el problema aquí considerado. A través de los diagramas de Feynman esquematizados en la Fig. 5.5 b) podemos obtener una expresión para la autoenergía de Keldysh [Dan84]

$$\Sigma_{0,0}^{I\lessgtr}(t_k, t_l) = |V_{0,1}^I|^2 \hbar^2 G_{1,1}^{\lessgtr}(t_k, t_l) G_{1,1}^{\gtrless}(t_l, t_k) G_{0,0}^{\lessgtr}(t_k, t_l), \quad (5.29)$$

donde $G_{1,1}^{\lessgtr}(t_k, t_l) \equiv G_{1,1}^{\lessgtr}(\delta t_i, t_i)$ representa la función densidad de partícula ($<$) o densidad de agujeros ($>$) correspondiente al sitio superficial del ambiente que está en contacto con el sitio 0 del sistema. Como vemos, esta expresión no solo contiene funciones densidad correspondiente al ambiente, sino que también entra la función densidad del sitio 0 correspondiente al sistema. En este caso nos convendrá realizar el cálculo siguiendo con las variables temporales en lugar de pasar a las variables $[t, \varepsilon]$. Debemos resolver entonces

$$G_{f,f}^<(t, t) = \frac{\hbar^2}{2} G_{f,k}^R(t-0) \left(\frac{i}{\hbar}(2\Delta P)\delta_{k,i}\delta_{i,l}\right) G_{l,f}^A(0-t) + \frac{\hbar^2}{2} \sum_{k,l=-1}^0 G_{f,k}^R(t-0) \left(\frac{i}{\hbar}\delta_{k,l}\right) G_{l,f}^A(0-t) + \quad (5.30)$$

$$\sum_{l,k=-1}^0 \int_{-t}^t \int_0^t G_{f,k}^R(t - (t_i + \delta t_i/2)) \Sigma_{k,l}^<(\delta t_i, t_i) G_{l,f}^A(t_i - \delta t_i/2 - t) d\delta t_i dt_i$$

en donde simplemente hemos hecho un cambio de variables en el integrando tomado $t_i = \frac{t_k+t_l}{2}$, que representa un tiempo físico, y $\delta t_i = t_k - t_l$, que caracteriza correlaciones cuánticas. Además, las funciones de Green G^R y G^A dependen de las diferencias de los tiempos ya que estamos estudiando Hamiltonianos independientes del tiempo.

Como dijimos más arriba, las funciones $G_{1,1}^{\lessgtr}(t_k, t_l) \equiv G_{1,1}^{\lessgtr}(\delta t_i, t_i)$, se obtienen de la densidad de estados local y el factor de ocupación a través de las relaciones especificadas en las Ecs. (5.17) y (5.18). Puestas en función de las variables $(\delta t_i, t_i)$, tenemos

$$G_{1,1}^{\lessgtr}(\delta t_i, t_i) = \pm i 2\pi \frac{J_1\left(\frac{2V_c}{\hbar}\delta t_i\right)}{2\pi V_c \delta t_i} \left(\frac{1}{2} \pm \Delta P\right),$$

donde hemos realizado la transformada de Fourier en la variable ε . Aquí, J_1 es la función de Bessel de primer orden. Reemplazando esta expresión en la Ec. (5.29) tenemos

$$\Sigma_{0,0}^{I\lessgtr}(\delta t_i, t_i) = |V_{0,1}^I|^2 \hbar^2 \left[\frac{J_1\left(\frac{2V_c}{\hbar}\delta t_i\right)}{V_c \delta t_i} \right]^2 \left(\frac{1}{4} - \Delta P^2\right) \theta(t_i) G_{0,0}^{\lessgtr}(\delta t_i, t_i). \quad (5.31)$$

En esta expresión, $\theta(t_i)$ está indicando que la interacción entre el sistema y el ambiente "es encendida" al tiempo $t_i = 0$. Antes de reemplazar esta expresión en la Ec. (5.30), notemos que

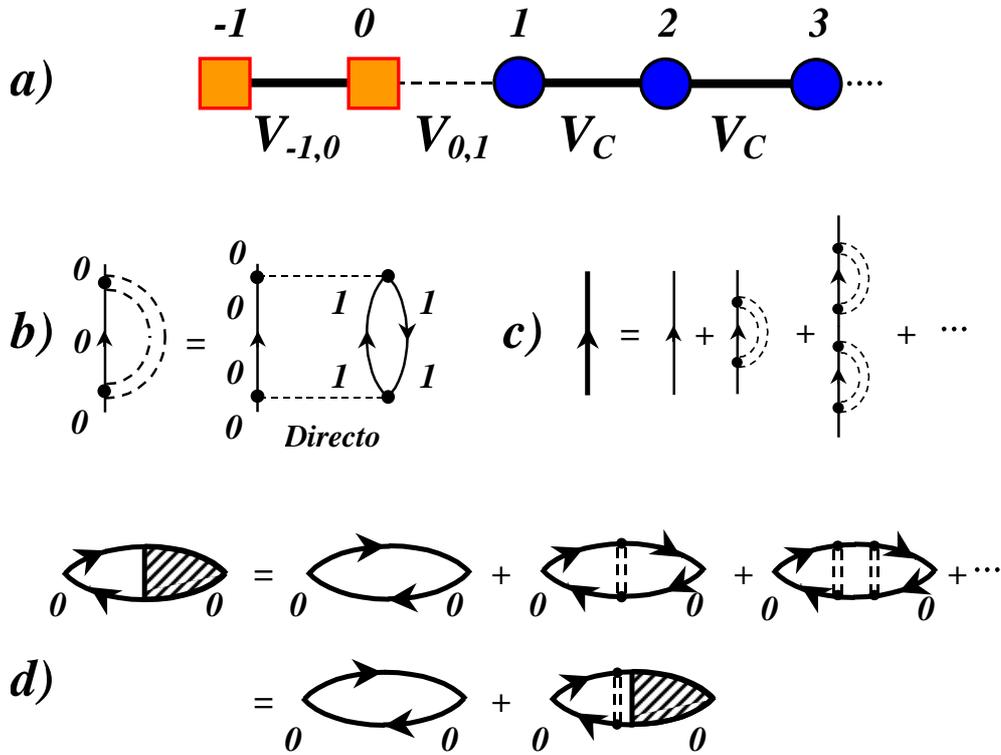


Figura 5.5: *a)* Esquema del sistema de dos espines y su ambiente. Los espines del sistema están simbolizados por cuadrados, mientras que los círculos representan a los espines del baño. Las líneas sólidas son los elementos de acople XY entre espines y la línea punteada representa la interacción Ising, entre el sistema y el ambiente. *b)* Diagramas más relevantes para la auto-energía en la base local para el caso de interacción Ising. Las líneas representan funciones de Green del sistema y el ambiente en ausencia de interacción Ising, representadas por líneas a trazos, entre ellos. *c)* Diagrama correspondiente a la función de Green retardada del sitio cero. Contiene la interacción sistema-ambiente Ising a través de la corrección de la auto energía dada en *b)* a orden infinito. *d)* Función densidad de partícula correspondiente al sitio cero $G_{0,0}^<(t)$. Las líneas punteadas representan interacciones locales en espacio y tiempo dadas por la auto energía obtenida en *b)*. La naturaleza local en tiempo es producto de la aproximación de banda ancha realizada (ver texto). Para este tipo de interacción sistema-ambiente la ocupación del sistema se conserva. Una expansión análoga se obtiene para las funciones $G_{-1,-1}^<(t)$, $G_{-1,0}^<(t)$ y $G_{0,-1}^<(t)$.

el factor $|J_1 [2V_c \delta t_i / \hbar] / (V_c \delta t_i)|^2$ decae como $(2V_c \delta t_i / \hbar)^{-3}$ lo cual, en la aproximación de banda ancha ($V_c \gg V_{-1,0}$), representa un tiempo mucho más chico que las escalas temporales dentro del sistema que son del orden de $\hbar/V_{-1,0}$. Este hecho justifica que la mayor contribución a la integral en la variable δt_i de la Ec. (5.30) sea para $G_{0,0}^{\leq}(\delta t_i, t_i) \simeq G_{0,0}^{\leq}(0, t_i)$. Además, como la evolución del observable entre los puntos inicial y final de la figura Fig. 5.5 d) ocurre en una escala temporal $t - t_i \gtrsim \hbar/V_{-1,0} \gg |\delta t_i|$, también justifica que tomemos $G^R(t, t_i + \delta t_i/2) \simeq G^R(t, t_i)$ y $G^A(t_i - \delta t_i/2, t) \simeq G^A(t_i, t)$ para las funciones de Green correspondientes al sistema que se encuentran en el integrando de la Ec. (5.30). Con estas aproximaciones la dependencia en δt_i solo entra a través de $\Sigma_{ij}^{\leq}(\delta t_i, t_i)$ permitiéndonos la integración

$$\Sigma_{0,0}^{I,\leq}(t_i) = \int \Sigma_{0,0}^{\leq}(\delta t_i, t_i) d\delta t_i = \frac{|V_{0,1}^I|^2}{V_c} \frac{8}{3\pi} 2\left(\frac{1}{4} - \Delta P^2\right) \hbar G_{0,0}^{\leq}(t_i) \theta(t_i). \quad (5.32)$$

Luego, en el límite de banda ancha esta expresión se vuelve local en espacio y tiempo, con lo cual las contribuciones correspondientes a los términos de mayor orden no son admitidas. Esto puede ser visto como un colapso de los pares de puntos negros sucesivos en la Fig. 5.5 b) en un solo punto, justificando la expansión de la Fig. 5.5 c) y tener solamente líneas de interacción verticales en la Fig. 5.5 d). Asumiendo entonces $E_{-1} = E_0 = E_c = 0$ obtenemos para la tasa de decaimiento

$$\frac{1}{\tau_I} \equiv \frac{2}{\hbar} \Gamma^I \equiv \frac{-2}{\hbar} \text{Im} \Sigma_{0,0}^{R,I} \equiv \frac{i}{\hbar} (\Sigma_{0,0}^{A,I} - \Sigma_{0,0}^{R,I}) \equiv \frac{i}{\hbar} (\Sigma_{0,0}^{>,I} - \Sigma_{0,0}^{<,I}) = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{|V_{0,1}^I|^2}{V_c} \frac{8}{3\pi^2} \left(\frac{1}{4} - \Delta P^2\right), \quad (5.33)$$

es decir,

$$\Gamma^I = \frac{|V_{0,1}^I|^2}{V_c} \frac{8}{3\pi} \left(\frac{1}{4} - \Delta P^2\right) \quad (5.34)$$

donde hemos utilizado la Ec. (2.34), y la identidad $i(\hbar G_{0,0}^{>}(t_i) - \hbar G_{0,0}^{<}(t_i)) \equiv 1$. Es interesante notar que el valor obtenido para Γ^I es aproximadamente igual a aquel obtenido para Γ^{XY} , es decir podemos considerar $\Gamma^I \simeq \Gamma^{\text{XY}}$. Este hecho resulta fácil verificarlo si reemplazamos los valores de $V_{0,1}^I = J_{0,1}$ y $V_{0,1}^{\text{XY}} = \frac{J_{0,1}}{2}$ en las correspondientes expresiones para los rates de escape, y consideramos que en el límite de altas temperaturas $\Delta P \sim 0$, obtenemos entonces $\Gamma^I/\Gamma^{\text{XY}} = 0,85$.

La Ec. (5.33), fue obtenida en el límite de banda ancha y está de acuerdo con la ROF. Este límite puede ser relajado ya que la ROF se satisface para tiempos t en el rango [RFP05] $t_S < t < t_R \simeq \gamma \hbar / \Gamma_{SE} \ln(\eta V_c / \Gamma^I)$, donde γ y η dependen de las singularidades de van Hove de la función espectral

$$\mathcal{J}_s(\varepsilon) = \left(\frac{1}{4} - \Delta P^2\right) \int N_s(\varepsilon - \varepsilon') N_s(\varepsilon') d\varepsilon'.$$

Aquí, $t_S = \hbar \mathcal{J}_s(0) \simeq \hbar / V_c$ representa el tiempo de supervivencia de una excitación electrón-hueco en el sitio superficial del ambiente y t_R caracteriza el tiempo de la transición a un decaimiento con ley de potencia debido a los efectos de memoria del ambiente. Por lo tanto, mientras se cumpla la condición $\Gamma^I, V_{-1,0} \ll V_c$, la ROF es válida para tiempos mucho más largos que \hbar/Γ^I . Luego, bajo estas condiciones, la Ec. (5.33) proporciona un \mathbf{H}_{eff} que no depende de ε y obtenemos para los propagadores expresiones similares a la Ec. (5.13), con lo cual la dependencia temporal del producto de $G^R G^A$ es similar a la obtenida para el caso XY, Ec. (5.14), solo basta reemplazar Γ^{XY} por Γ^I . Estamos en condiciones de resolver la dinámica del sistema con interacción sistema-

ambiente del tipo Ising. Reemplazando todos estos elementos en la Ec. (5.30), obtenemos

$$G_{f,f}^<(t) = \frac{\hbar^2}{2} G_{f,k}^R(t) \left(\frac{i}{\hbar} (2\Delta P) \delta_{k,i} \delta_{i,l} \right) G_{l,f}^A(-t) + \frac{\hbar^2}{2} \sum_{k,l=-1}^0 G_{f,k}^R(t) \left(\frac{i}{\hbar} \delta_{k,l} \right) G_{l,f}^A(-t) \quad (5.35)$$

$$+ \int_0^t G_{f,0}^R(t-t_i) 2\Gamma^I \hbar G_{0,0}^{\leq}(t_i) G_{0,f}^A(t_i-t) dt_i. \quad (5.36)$$

$$= \frac{\hbar^2}{2} G_{f,k}^R(t) \left(\frac{i}{\hbar} (2\Delta P) \delta_{k,i} \delta_{i,l} \right) G_{l,f}^A(-t) + \int_0^t G_{f,0}^R(t-t_i) 2\Gamma^I \hbar [G_{0,0}^{\leq}(t_i) - \frac{i}{2\hbar}] G_{0,f}^A(t_i-t) dt_i, \quad (5.37)$$

en donde para llegar a la última línea hemos utilizado la Ec. (5.20). Aplicando la transformada de Laplace a esta expresión uno obtiene expresiones para $G_{0,0}^<(t)$ y $G_{-1,-1}^<(t)$ con lo cual las funciones de correlación para los espines del sistema son

$$P_{0,0}(t) = \left(\frac{1}{2} + \frac{e^{-\frac{t\Gamma^I}{2\hbar}} \cos(\alpha_I t - \phi_I)}{2 \cos(\phi_I)} \right) 2\Delta P, \quad (5.38)$$

y

$$P_{-1,0}(t) = \left(\frac{1}{2} - \frac{e^{-\frac{t\Gamma^I}{2\hbar}} \cos(\alpha_I t - \phi_I)}{2 \cos(\phi_I)} \right) 2\Delta P, \quad (5.39)$$

donde $\alpha_I = \frac{2V_{-1,0}}{\hbar} \sqrt{\left(1 - \frac{1}{4} \left(\frac{\Gamma^I}{2V_{-1,0}}\right)^2\right)}$ y $\phi_I = \arctan \left\{ \left(4 \left(\frac{2V_{-1,0}}{\Gamma^I}\right)^2 - 1\right)^{-\frac{1}{2}} \right\}$.

En la Fig. (5.6) puede verse el comportamiento característico de la dinámica del núcleo de ^{13}C ($P_{-1,0}(t)$) para un valor particular de la tasa de escape $\Gamma^I = 0,25V_{-1,0}$. Los valores mostrados están normalizados respecto del exceso de polarización $2\Delta P$. Una característica relevante de la naturaleza de la interacción Ising es la conservación de la probabilidad total dentro del sistema. Puede verse que si sumamos ambas expresiones obtenemos $P_{-1,0}(t) + P_{0,0}(t) = 2\Delta P$ independiente del tiempo, por lo tanto se conserva la probabilidad total de partículas dentro del sistema, es decir, no hay flujo de probabilidad de partículas desde el ambiente hacia el sistema o viceversa como en el caso XY . Esto puede verse en la Fig. (5.6) observando el límite de tiempos largos en donde el núcleo de ^{13}C tiene como asíntota el valor de equilibrio interno correspondiente al sistema de dos espines, es decir, un medio de la excitación inicial. Antes de llegar a esta situación, el sistema evoluciona, traspasando polarización de un núcleo a otro como puede observarse en la Fig. (5.7). Notemos que la suma de ambas curvas es igual a 1 para todo tiempo (recordemos que las curvas están normalizadas al valor inicial $2\Delta P$). El recuadro interno de la Fig. (5.6) muestra el comportamiento del núcleo de ^{13}C a tiempos cortos. Como vemos, el correcto comportamiento cuántico es debido a la inclusión de la fase ϕ_I en la expresión Ec. (5.39), que deriva del formalismo adoptado como ya dijimos para el caso de interacción sistema-ambiente del tipo XY . Otra característica interesante, propia de la naturaleza de la interacción Ising, es que la frecuencia de oscilación ω , es mayor en este caso que para el caso de interacción XY , considerando que $\Gamma^I \simeq \Gamma^{XY}$ condición que se satisface para valores pequeños de ΔP .

Además, bajo la misma suposición ($\Gamma^I \simeq \Gamma^{XY}$), el tiempo característico

$$\tau_{\phi}^I = \frac{2\hbar}{\Gamma^I} \quad (5.40)$$

es el doble que el que encontramos para el caso de interacción sistema-ambiente tipo XY , como puede verse en la Fig. (5.8). Estos resultados están en muy buen acuerdo con los valores obtenidos de las simulaciones numéricas presentados en la sección 4.2.2, en donde $\left(\frac{1}{\tau_\phi}\right)_{\text{iso}}$ se encontró que era aproximadamente un 50% más chico que $\left(\frac{1}{\tau_\phi}\right)_{XY}$.

Notese que cuando $\Gamma^I \rightarrow 0$, ambas expresiones Ecs. (5.38) y (5.39), recuperan el resultado correspondiente a un sistema aislado al igual que para el caso XY , Ecs. (5.24) y (5.25) respectivamente.

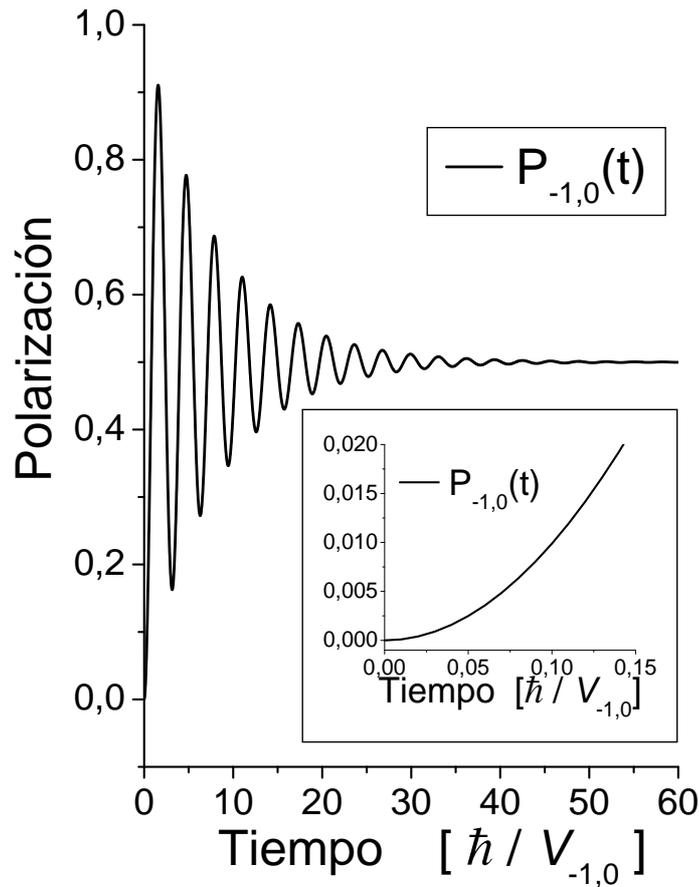


Figura 5.6: Polarización del núcleo de ^{13}C obtenida con el formalismo de Keldysh para el caso de interacción sistema-ambiente del tipo Ising. Puede verse la oscilación amortiguada característica de un sistema de dos niveles acoplado a un ambiente en ausencia de difusión. El límite de tiempos largos corresponde al estado de equilibrio interno. En el recuadro se observa el comportamiento cuadrático para tiempos cortos característico de toda evolución cuántica. Parámetros: $\Gamma/V = 0,25$

Prestemos atención por un momento a las expresiones obtenidas para las frecuencias de oscilación ω , tanto en el caso de interacción sistema-ambiente tipo XY como en el caso Ising. Definiendo un parámetro de control g como el cociente entre la interacción sistema-ambiente y la

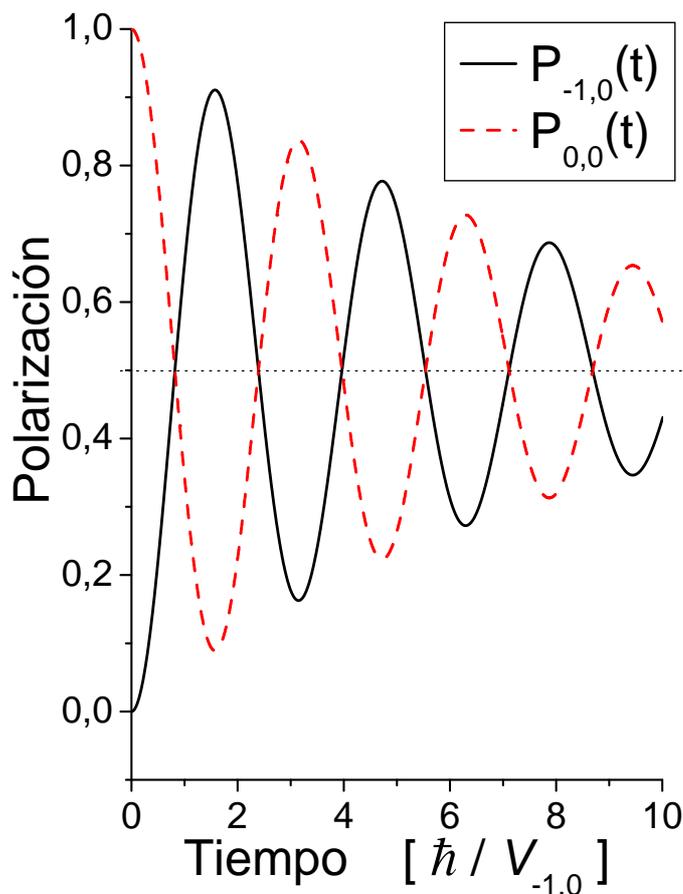


Figura 5.7: Polarización de los núcleos de ^{13}C y ^1H , obtenida con el formalismo de Keldysh para el caso de interacción sistema-ambiente del tipo Ising. Puede corroborarse gráficamente la conservación de probabilidad dentro del sistema para todo tiempo. Parámetros: $\Gamma/V = 0,25$

interacción interna del sistema, $g \equiv \frac{\Gamma}{V}$, puede verse que pasando un valor crítico de este parámetro g_c , la frecuencia de oscilación ω se anula completamente, es decir $\omega = 0$ para $g > g_c$. Observando las expresiones analíticas para ω vemos que en el punto donde se produce esta transición el observable frecuencia es no-analítico. Esta pérdida de analiticidad de ω con el parámetro de control g , indica que estamos en presencia de una transición de fase [Sac01]. Dado que el punto crítico mencionado determina regímenes dinámicos distintos llamaremos a esta transición una *transición de fase-dinámica cuántica*. A las dos fases dinámicas involucradas se las llamó: Fase intercambio (Swap), debido a que en ésta fase existe oscilación en la polarización local; y Fase Zenon ya que se logra congelar la transferencia de polarización entre los espines del sistema [ADLP06].

Para considerar interacciones de carácter más general, α y β arbitrarios en la Ec. (3.27), solo basta reemplazar en la Ec. (2.28) el valor correcto de la función $\Sigma^<$ que estará formada por una contribución de naturaleza XY pesado por el factor β^2 , más un término Ising con peso α^2 . La solución analítica de este caso general será más complicada [ADLP06] que los resultados presentados en este capítulo para los casos particulares $\alpha = 0$, $\beta = 1$ y $\alpha = 1$, $\beta = 0$, analizados con el fin de aplicar el formalismo de Keldysh a sistemas abiertos.

Finalmente diremos que el tratamiento aquí presentado para espines nucleares puede ser apli-

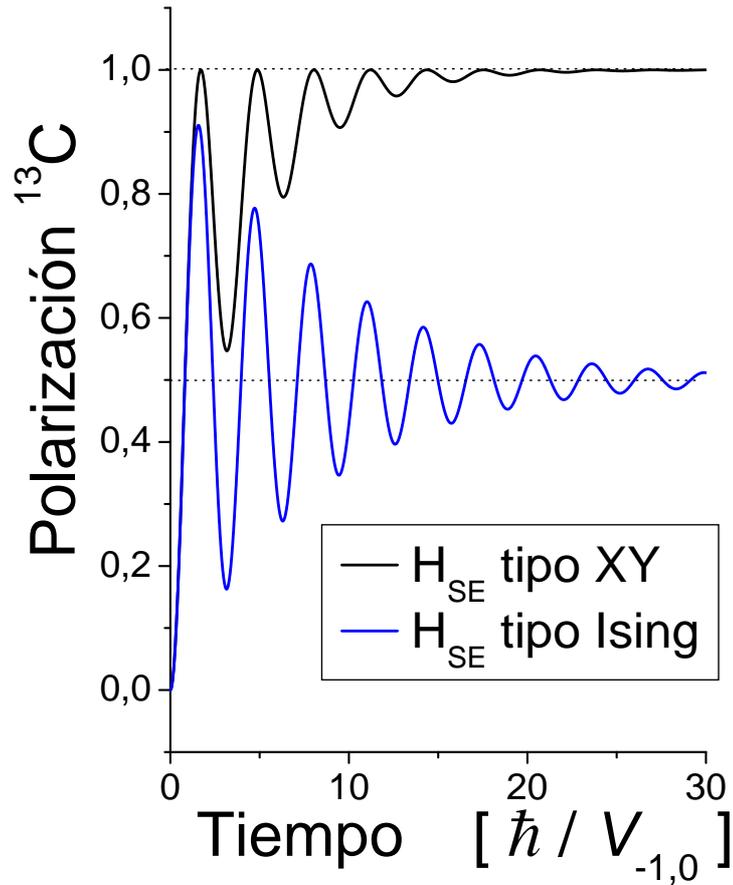


Figura 5.8: Polarización del núcleo de ^{13}C obtenida con el formalismo de Keldysh para el caso de interacciones sistema-ambiente del tipo Ising (curva azul) y XY (curva negra). Los cálculos están realizados bajo la suposición $\Gamma^{\text{I}} \simeq \Gamma^{\text{XY}} \equiv \Gamma = 0,25V_{-1,0}$. Puede observarse una leve disminución en la frecuencia para el caso XY respecto del Ising. Además el tiempo característico para el caso XY, τ_2^{XY} , es menor que el correspondiente para el caso de interacción tipo Ising, τ_2^{I} , lo cual queda reflejado en la muerte de las oscilaciones a tiempos más tempranos para el caso XY comparado con el Ising.

cado al caso de fermiones en Quantum Dots interactuando con cables metálicos a través de la interacción de Coulomb [DALP05]. En este caso, el cálculo perturbativo de la interacción Coulombiana hasta segundo orden involucra la contribución de dos términos: un término directo similar al considerado en esta sección, más el término de intercambio [Dan84, RS86]. El efecto que produce este término en la dinámica es una disminución en el valor efectivo para la tasa de escape Γ en total correspondencia con la obtenida para el caso de espines.

5.3. Conclusiones

Resumiendo, hemos resuelto la ecuación de Schrödinger dentro del formalismo de Keldysh con condición de contorno tipo fuente que resulta en una inyección incoherente de ondas cuánticas sin relación de fase definida con la condición inicial. El modelo propuesto nos permitió considerar

los efectos del ambiente sobre el sistema *via* el decaimiento de un estado inicial seguido de una inyección incoherente. En el límite de fluctuaciones rápidas en el ambiente se obtuvieron expresiones analíticas para la polarización de cada componente del sistema $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ acoplado a un baño de espines, mejorando los resultados obtenidos mediante la aplicación de la aproximación secular [MKBE74] en cálculos usuales con matriz densidad.

Para el caso de acoples sistema-ambiente tipo Ising, vemos que la tasa de escape Γ^I depende del nivel de polarización en el ambiente ΔP . Este hecho si bien resulta de poco interés práctico para el caso de espines nucleares donde se trabaja con un valor de ΔP cercano a cero, podría resultar determinante en la dinámica de excitaciones de carga como por ejemplo en el caso de Quantum dots [JPTY⁺05].

Los valores obtenidos del tiempo de decaimiento τ_ϕ están en muy buen acuerdo con los resultados mostrados en la sección 4.2.2 del capítulo anterior.

Mediante el análisis de las expresiones obtenidas podemos determinar la existencia de un transición entre dos fases dinámicas. El nombre adoptado para cada una de estas fases fue: fase swap, ya que la polarización es intercambiada recurrentemente entre los dos núcleos que forman el sistema; y fase Zenon, donde la dinámica interna del sistema se detiene debido a una interacción muy fuerte con el ambiente lo que puede pensarse como que el ambiente “mide” continuamente al sistema.

Elementos originales en este capítulo

- Aplicación del formalismo desarrollado en el capítulo anterior a sistemas abiertos. Considerando interacciones sistema-ambiente del tipo XY se obtuvo una disminución en la frecuencia de oscilación dependiente de la velocidad de “escape” Γ^{XY} entre el sistema y el ambiente. Además se obtuvo un desfase constante, ϕ , responsable del comportamiento cuadrático para tiempos cortos [DPA05].
- Si el acople sistema-ambiente es del tipo Ising, vemos nuevamente una reducción en la frecuencia de oscilación dependiente de la velocidad de escape Γ^I así como también un desfase constante, responsable del comportamiento cuadrático a tiempos cortos [ADLP06]. En este caso obtenemos que el rate de escape Γ^I depende de la polarización del baño ΔP , lo cual puede tener consecuencias importantes.
- Las expresiones analíticas obtenidas en el presente capítulo para los tiempos de decoherencia para interacciones sistema-ambiente de distinta naturaleza, concuerdan satisfactoriamente bien con aquellos valores obtenidos mediante métodos numéricos en el capítulo 4.
- Hemos visto el papel importante que juega el aumento de los grados de libertad que entran en la descripción de la dinámica. En particular en el límite $M \rightarrow \infty$ observamos la inclusión de términos imaginarios en los Hamiltonianos efectivos. Esto trae aparejado consecuencias importantes. Notemos que variando el valor del cociente entre la velocidad de escape, Γ , y el acople interno, $V_{-1,0}$, podemos pasar de un comportamiento oscilatorio a un comportamiento no-oscilatorio en donde la no-analiticidad con la que se produce la transición sugiere que lo llamamos a este efecto transición de fase dinámica cuántica [ADLP06, DALP05].

Capítulo 6

Efectos de ambientes no-Markovianos

En este capítulo introducimos en el estudio de la dinámica de polarización las correlaciones temporales del ambiente, existentes cuando consideramos un problema en el cual la aproximación de banda ancha deja de ser válida. Encontramos que la inclusión de efectos de memoria (efectos no-markovianos) en el ambiente se traduce en una modificación progresiva de la frecuencia de oscilación con el tiempo. Obtenemos expresiones analíticas para el caso de interacción sistema-ambiente tipo XY . Finalmente, la inclusión del ambiente a través del formalismo de Keldysh nos conduce a estudiar la Ecuación Schrödinger (ES) con condición de contorno tipo fuente temporal. Mediante el análisis de un caso sencillo se encuentra la relación entre la condición de contorno de tipo fuente y la condición de contorno de valores iniciales. Esto permite programar una inyección temporal de función de onda en forma correcta, para obtener una salida determinada (función objetivo). Es decir, el problema de tiempo inverso nos provee de una nueva técnica para estudiar la reversión temporal.

6.1. Introducción

En el capítulo anterior vimos cómo la inclusión de los *infinitos* grados de libertad del ambiente conducen a términos imaginarios en los Hamiltonianos efectivos. Estos resultados fueron obtenidos luego de asumir que las escalas temporales asociadas a la dinámica dentro del ambiente, son mucho más pequeñas que aquellos tiempos característicos del sistema y de la interacción sistema-ambiente, es decir, $\frac{\hbar}{V_c} \ll \frac{\hbar}{V_{-1,0}}, \frac{\hbar}{V_{0,1}}$. Esta aproximación, denominada de banda ancha o fluctuaciones rápidas, nos lleva a despreciar la estructura energética del baño. Así, los cálculos se simplifican de manera evidente, y podemos obtener expresiones analíticas cerradas. Sin embargo, la experiencia nos indica que como toda aproximación, ésta tiene su rango de validez. Son muchos los experimentos en donde se observa la influencia de la estructura energética del ambiente sobre la dinámica del sistema. Un ejemplo característico es el comportamiento a tiempos cortos de la probabilidad de supervivencia de un estado “inestable” [WBFM⁺97]. En este caso, para la aproximación de banda ancha, uno espera un comportamiento exponencial para la probabilidad de supervivencia. Sin embargo se observa a tiempos cortos alejamientos de este comportamiento que dependen cuadráticamente con el tiempo. Otro ejemplo característico, es que la frecuencia de oscilación entre dos estados determinados se va modificando a medida que transcurre el tiempo [LCPR⁺04, LUP98]. Este efecto no está contenido en las expresiones obtenidas en el capítulo anterior, en donde se obtiene un valor constante para la frecuencia de oscilación. Existe por lo tanto un gran interés en tratar

de entender los efectos que produce la consideración detallada del espectro energético del baño o ambiente. El tratamiento analítico de este problema resulta extremadamente difícil por lo que en general se termina cayendo en las aproximaciones antes mencionadas. En los últimos años se han logrado ciertos progresos en esta dirección [DVL05, RFP05, ChL84] pero sigue siendo un problema abierto de gran interés. Veremos en la próxima sección que la inclusión de la estructura energética del baño para un sistema que podemos resolver analíticamente, nos conduce a una dependencia temporal de la frecuencia de oscilación.

6.2. Efectos de memoria del baño de espines

La inclusión de los efectos de memoria a través del formalismo de Keldysh, involucra considerar la Ec. (2.28) o bien su par en la representación tiempo-energía Ec. (2.31), descrita en el capítulo 2. Esta operación resulta muy costosa de realizar, ya que involucra integrales que podrían no tener solución analítica. Utilizando un método alternativo, veremos que para cierto tipo de interacción sistema-ambiente, es posible obtener una expresión para la función de correlación temporal de espín que incluye los efectos del ambiente.

Vimos en el capítulo anterior que para el caso en el cual la interacción entre el sistema y el ambiente es del tipo XY , la polarización del ^{13}C , $P_{-1,0}(t)$, en el formalismo de Keldysh se construye de la suma de la evolución coherente de la densidad de partícula inicial, para la cual el ambiente actúa como ‘sumidero’, más una contribución incoherente en donde el baño actúa como ‘fuente’ de partículas. Vamos a comparar este comportamiento dinámico con el obtenido utilizando un marco complementario. En lugar de trabajar con un problema de “partículas” vamos a considerarlo como un problema de “huecos” (Fig. 6.1 (b) y (c) respectivamente). Sobre estas bases, a $t = 0$, todos los sitios se encuentran ocupados excepto por la excitación de “hueco” en el sitio -1 . Observar la Fig. 6.1 (c) en donde ahora el color negro representa la excitación de hueco. Para tiempos posteriores esta excitación evoluciona dentro del sistema propagándose también dentro del reservorio. El ‘ambiente’ no tiene huecos extra para inyectarle al ‘sistema’, cuenta solamente con aquellos que evolucionaron coherentemente de la excitación inicial (i.e. $\Sigma^< \equiv 0$). Aquí el ambiente es un ‘sumidero’ perfecto. Por lo tanto, toda la dinámica será coherente, en el sentido previamente explicado. La suma de la expresión para la dinámica obtenida de esta manera con la expresión de la Ec. (5.23) nos da que el resultado es igual a *uno* para todo tiempo consecuencia de la simetría electrón-hueco. Este es un test particularmente apropiado de consistencia del formalismo ya que en cada resultado el ‘ambiente’ está considerado de manera diferente.

Este marco en el cual se obtiene la dinámica a través de los ‘huecos’ nos sirve como nuevo punto de vista en casos en los cuales la memoria del ambiente se vuelve relevante. Desde un punto de vista experimental las situaciones que estamos por considerar son aplicables a los experimentos recientes reportados en Ref. [MBSH⁺97]. Comencemos entonces por relajar la condición de banda ancha con la cual obtuvimos las expresiones analíticas del capítulo anterior. Mediante la solución numérica de la dinámica del ^{13}C se obtuvieron las curvas mostradas en la figura 6.2.

La curva a trazos corresponde al caso en que $V_{-1,0} = V_c = (V_{0,1}/0,6)$ y $E_0 = E_{-1} = E_c$, mientras que la curva sólida es para el caso en que $V_{-1,0} = V_{0,1} = V_c$ y $E_0 = E_{-1} = E_c$ (sistema regular). Claramente existe un aumento de la frecuencia de oscilación en el caso de acoplamientos regulares (línea continua) respecto a la curva a trazos. Además, si bien no puede apreciarse a simple vista, la frecuencia de oscilación está cambiando a medida que pasa el tiempo en ambos casos. Esto puede verse más claramente en las tablas 1 y 2. En la primera de ellas se presentan los valores de tiempo

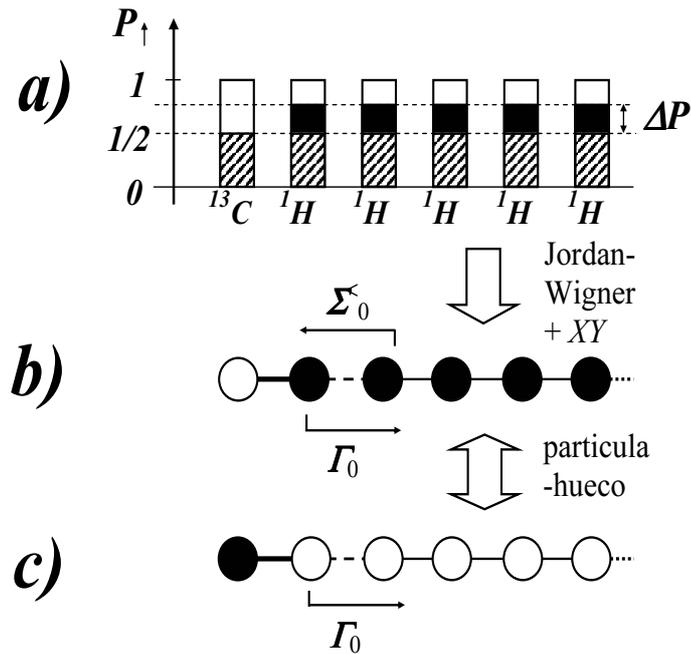


Figura 6.1: *a)* Representación esquemática del sistema de espines al tiempo $t = 0$. La región rayada da cuentas del estado termodinámico de equilibrio a altas temperaturas y establece un nivel de probabilidad de base. El color negro representa el exceso de probabilidad por sobre el nivel de equilibrio el cual es responsable de la dinámica observada. En *b)* tenemos el mismo sistema que en *a)* luego de realizar la JWT, es decir, bajo el punto de vista de las partículas. Nótese que en esta situación la contribución del nivel de base ha sido removida y la dinámica es descrita solo por el exceso de probabilidad ΔP . En *c)* representamos el problema complementario al caso *b)*. El llenado negro corresponde ahora a los huecos que representan la excitación. En esta representación es más fácil calcular los efectos de memoria en el ambiente (ver texto).

a los cuales se producen los máximos sucesivos de la polarización del ^{13}C , $P_{-1,0}(t)$, para distintos valores de $V_{1,0}$. En la Tabla 2 se muestra la diferencia entre valores sucesivos de los tiempos de los máximos obtenidos de la Tabla 1, obteniéndose así los períodos correspondientes. Nótese que tanto para el caso aislado ($V_{1,0} = 0$), el período es equivalente a 2π independiente del tiempo al cual se lo calcule y por lo tanto la frecuencia se mantienen constante. Sin embargo, en el caso en que $V_c = (V_{0,1}/0,6)$, los valores obtenidos para los períodos cambian constantemente sin mostrar una tendencia definida (aumentan y disminuyen), mientras que para el caso regular u ordenado, $V_c = V_{0,1}$, obtenemos que los períodos van disminuyendo progresivamente, lo cual se traduce en una frecuencia que está aumentando continuamente.

Tabla 1: Valores de los tiempos a los cuales se producen los máximos de $P_{-1,0}(t)$ para diferentes acoples $V_{1,0}$.

Nº Max.	$V_{1,0} = 0$	$V_{1,0} = 0,6V_c$	$V_{1,0} = V_c$
1	3,1416	3,3053	3,8317
2	9,4248	8,9752	7,0156
3	15,7080	14,6965	10,1735
4	21,9911	20,3826	13,3237
5	28,2743	26,0859	16,4706
6	34,5575	31,8003	19,6159

Tabla 2: Valores de los períodos sucesivos de $P_{-1,0}(t)$ para diferentes acoples $V_{1,0}$.

Período	$V_{1,0} = 0$	$V_{1,0} = 0,6V_c$	$V_{1,0} = V_c$
1 ↔ 2	6,283	5,670	3,184
2 ↔ 3	6,283	5,721	3,158
3 ↔ 4	6,283	5,686	3,150
4 ↔ 5	6,283	5,703	3,147
5 ↔ 6	6,283	5,714	3,145

En el caso del sistema regular u ordenado se puede corroborar estos resultados numéricos con expresiones analíticas ya que si hacemos tender el número de espines en el ambiente a infinito podemos encontrar una solución exacta para la dinámica. Basta utilizar la Ec. (5.11) para evaluar el propagador en el primer término de la Ec. (2.28), con lo cual la integración da la función de Bessel de primer orden, luego

$$P_{-1,0}(t) = 1 - \left| \frac{\hbar}{tV_{-1,0}} J_1(2tV_{-1,0}/\hbar) \right|^2. \quad (6.1)$$

Una primera observación, como ya dijimos, es que la frecuencia está incrementada en un factor dos en comparación con aquella en la Ec. (5.25). Como los máximos de $P_{-1,0}(t)$ son los ceros de la función de Bessel ¹ es claro que la frecuencia se va incrementando progresivamente con el tiempo. Esto es *consecuencia de los efectos de memoria del ambiente* que dependen del juego entre la densidad espectral del baño y la del sistema.

Hacemos notar que los efectos de memoria pueden también aparecer en otras condiciones para el baño. Por ejemplo, consideremos el caso en que el núcleo del protón, tenga polarización aleatoria y la densidad de excitación esté en el sitio -1 , i.e. en la Fig. 6.1 (a) $f_n(\varepsilon) = (\frac{1}{2})$ para $n = 0, 1, \dots$ representando los núcleos de ^1H llenos hasta la región rayada; y para el núcleo de ^{13}C una ocupación igual a $\frac{1}{2} + \Delta P$. En este caso la excitación se propagará sobre el nivel del fondo o base (región rayada) que no contribuye a la dinámica. La visión esquemática de esta condición inicial es equivalente a aquella que aparece en la Fig. 6.1 (c) en donde ahora tenemos que pensar al llenado negro como una excitación de partícula. La solución de la polarización del ^{13}C es la función de Bessel de primer orden, con lo cual obtenemos $P_{-1,-1}(t) = \left| \frac{\hbar}{tV_{-1,0}} J_1(2tV_{-1,0}/\hbar) \right|^2$. Aparte de los ecos mesoscópicos, efecto característico del tamaño finito del sistema, esta es la situación que se observa en la Ref. [MBSH⁺97], aunque sin demasiada resolución para una comparación

¹Los valores tabulados de los ceros de la función de Bessel $J_1(x)$, coinciden con los mostrados en la cuarta columna de la Tabla 1.

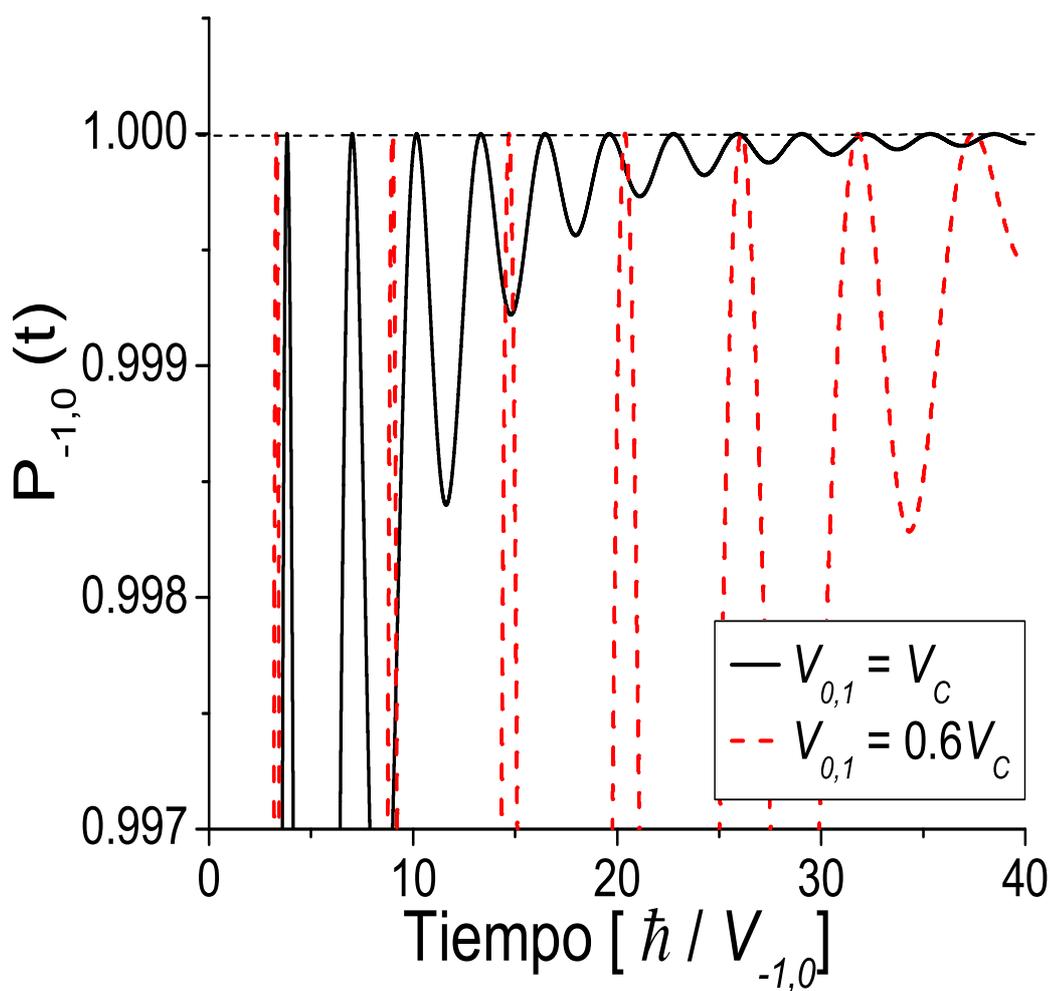


Figura 6.2: Polarización del núcleo de ^{13}C para el caso de interacción sistema-ambiente del tipo XY . La curva sólida corresponde a un sistema ordenado, $V_{-1,0} = V_{0,1} = V_c$ y $E_0 = E_{-1} = E_c$, mientras que la curva a trazos representa el caso $V_{-1,0} = V_c = (V_{0,1}/0,6)$ y $E_0 = E_{-1} = E_c$.

cuantitativa. El efecto de tener una frecuencia de swapping que se va modificando con el tiempo es un hecho comúnmente observado en muchas situaciones experimentales como ser la transferencia de polarización entre dos núcleos no-equivalentes. Dependiendo del sistema particular, la frecuencia de swapping puede acelerarse o desacelerarse. Ejemplos reportados son Fig. 5 de la Ref. [LUP98] y Fig. 4 en la Ref. [LCPR⁺04]. Este ejemplo sencillo resuelto hace mucho tiempo muestra que las correlaciones ambientales tienen una importancia fundamental en la dinámica y merecen mayor atención.

6.3. Ecuación de Schrödinger con condición de contorno tipo fuente

La inclusión de los efectos de memoria del ambiente, para situaciones más generales involucra de alguna manera obtener expresiones exactas para las autoenergías $\Sigma^<(t_k, t_l)$. Estas funciones, como se explicó en los capítulos anteriores, representan fuentes de inyección de función de onda hacia el sistema. Esto posibilitaría considerar interferencias en el dominio temporal producidas por la interacción coherente entre el sistema y el baño, las cuales están cobrando gran interés [TIL03]. El hecho de tratar con fuentes de inyección involucra un tópico de alguna manera “perdido” por la literatura: *La solución de la Ecuación Schrödinger (ES) con fuentes dependientes del tiempo*. Este fenómeno aparece en muchas áreas de la física cuántica, entre ellas: la inyección gradual de polarización coherente en un sistema de núcleos abundantes a través de la transferencia de polarización cruzada en RMN [MKBE74]; La creación de un estado excitado coherente [Zew00] a través de secuencias de pulsos de láser a baja tasa de bombeo; y experimentos de conductividad de c.a. donde los electrodos son fuentes de ondas fluctuantes [Pas92]. A pesar del creciente interés en el control de la dinámica cuántica [WR03], no hay todavía respuesta general [Allc69, BEM01] al “problema de tiempo inverso”: *¿Que función de onda debería inyectarse para obtener una salida deseada (función objeto)?*

Para responder a esta pregunta comencemos considerando un sistema unidimensional como podría ser una cadena de espines interactuantes con acoplamiento XY . Como vimos en el capítulo 3, este Hamiltoniano se corresponde con un Hamiltoniano de partículas independientes

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_j E_j \hat{c}_j^+ \hat{c}_j + \sum_j (V_{x_{j+1}, x_j} \hat{c}_{j+1}^+ \hat{c}_j + h.c.), \quad (6.2)$$

donde \hat{c}_j^+ y \hat{c}_j son los operadores de creación y destrucción de partículas en el sitio j que corresponde a la coordenada $x_j = ja$, a es la constante de red. En la notación estándar [PM01] la energía cinética nos conduce al término de acople $V_{x_i, x_j} = -V \delta_{i \pm 1, j}$ con $V = \hbar^2 / (2ma^2)$, mientras que la energía potencial $U(x)$ fija la energía de sitio $E_j = U(x_j) + 2V$.

Supongamos que en lugar de crear una excitación local inicial somos capaces de crear un paquete de ondas $\psi(x, t)$ localizado alrededor de una posición inicial x_0 al tiempo $t = 0$ y moviéndose hacia la derecha. La primer pregunta a responder es la siguiente: Si grabamos la función de ondas como función del tiempo solo en un sitio $x = x_s > x_0$, es posible utilizar esta información para obtener la misma función de ondas al tiempo t . Respuestas parciales a esta pregunta se dieron en la Ref. [BEM01] para sistemas continuos con ciertos potenciales particulares. Nuestro modelo discreto nos permite resolver este problema de una manera más general y en forma más directa.

Queremos expresar $\psi(x = ja, t) = \langle 0 | \hat{c}_j | \psi(t) \rangle$ en términos de la función de onda en el sitio x_s del detector/fuente. Para esto comenzamos con la expresión usual

$$\psi(x, t) = \sum_n i\hbar G_{x, x_n}^R(t - t_0) \psi(x_n, t_0), \quad (6.3)$$

en donde la función de Green retardada $G_{x, x_n}^R(t)$ satisface $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} G_{x, x_n}^R(t) - \sum_i H_{x, x_i} G_{x_i, x_n}^R(t) = \delta_{x, x_n} \delta[t]$. En la representación de energía:

$$\psi(x, t) = i\hbar \sum_n \left[\int \frac{d\varepsilon}{2\pi\hbar} \exp\left[\frac{-i\varepsilon(t-t_0)}{\hbar}\right] G_{x, x_n}^R(\varepsilon) \right] \psi(x_n, t_0). \quad (6.4)$$

En este punto, es conveniente separar el espacio en dos porciones: una parte será lo que llamaremos el espacio de trabajo o *cavidad*, es donde uno intenta estudiar ciertos observables. La otra parte corresponderá a la región exterior o *ambiente*, que es la región infinita complementaria que contiene a los estados de dispersión (escátering). Notemos que en nuestra descripción discreta la conexión entre ambas regiones está dada por el término de acople V_{x_{s+1},x_s} , que conecta los sitios x_s y x_{s+1} que se encuentran a ambos lados de la frontera. Utilizamos la ecuación de Dyson,

$$G_{x,x_n}^R = \bar{G}_{x,x_n}^R + \bar{G}_{x,x_{s+1}}^R V_{x_{s+1},x_s} G_{x_s,x_n}^R,$$

que relaciona la función de Green \bar{G}_{x_j,x_i}^R , correspondiente al sistema definido por la condición $V_{x_{s+1},x_s} = 0$, con la función de Green del sistema completo G_{x,x_n}^R . Luego, para $x > x_s$ tenemos

$$\psi(x, t) = i\hbar \sum_n \int \frac{d\varepsilon}{2\pi\hbar} \exp\left[\frac{-i\varepsilon(t-t_0)}{\hbar}\right] \{\bar{G}_{x,x_{s+1}}^R(\varepsilon) V_{x_{s+1},x_s}\} [G_{x_s,x_n}^R(\varepsilon) \psi(x_n, t_0)]. \quad (6.5)$$

La suma sobre el índice n dentro del corchete podemos identificarla como la función de onda en representación energía (i.e. $\psi(x_s, \varepsilon) = \sum_n [G_{x_s,x_n}^R(\varepsilon) \psi(x_n, t_0)]$). Además, dado que para $x > x_s$ $\bar{G}_{x,x_s}^R(\varepsilon) \equiv 0$ entonces la ecuación de Dyson se transforma en $G_{x,x_s}^R(\varepsilon) = \{\bar{G}_{x,x_{s+1}}^R(\varepsilon) V_{x_{s+1},x_s}\} G_{x_s,x_s}^R(\varepsilon)$. De esta expresión, despejamos el término entre llaves para reemplazarlo en la Ec. (6.5) obteniendo, para $x > x_s$:

$$\psi(x, t) = i\hbar \int \frac{d\varepsilon}{2\pi\hbar} \exp\left[\frac{-i\varepsilon(t-t_0)}{\hbar}\right] G_{x,x_s}^R(\varepsilon) \frac{1}{G_{x_s,x_s}^R(\varepsilon)} \psi(x_s, \varepsilon). \quad (6.6)$$

Por otro lado, la ES con fuente dependiente del tiempo, $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) - \sum_{x_n} \mathcal{H}_{x,x_n} \psi(x_n, t) = \chi_{\text{inj.}}(x, t)$, tiene la solución general:

$$\psi(x, t) = i\hbar \int \frac{d\varepsilon}{2\pi\hbar} \exp\left[\frac{-i\varepsilon t}{\hbar}\right] \sum_{x_s} G_{x,x_s}^R(\varepsilon) \chi_{\text{inj.}}(x_s, \varepsilon). \quad (6.7)$$

Esto nos lleva fácilmente a identificar

$$\chi_{\text{inj.}}(x_s, \varepsilon) = \frac{1}{G_{x_s,x_s}^R(\varepsilon)} \psi(x_s, \varepsilon), \quad (6.8)$$

como la Transformada de Fourier de la función que debe ser inyectada a cada instante para obtener una función determinada. Este último resultado es válido para potenciales $U(\mathbf{r})$ arbitrarios y para dimensiones arbitrarias. Para estos casos, la restricción $x > x_s$ se convierte en una restricción sobre la cavidad, es decir $\mathbf{r} \in \mathcal{C}$, y debemos interpretar a $\psi(x_s, \varepsilon)$ como un vector cuyas componentes son la amplitud de onda evaluada en los N sitios $\{\mathbf{r}_s\}$ que definen la frontera \mathcal{B} correspondiente a la cavidad. Similarmente, uno reconoce a $G_{x_s,x_s}^R(\varepsilon)$ como una matriz $N \times N$ que nos da las correlaciones entre los sitios \mathbf{r}_s .

6.3.1. Reversión temporal vía inyección de función de ondas

La solución aquí encontrada, Ec. (6.8), puede ser utilizada para implementar un protocolo para una reversión temporal cuántica perfecta lo cual puede servir para el estudio en forma alternativa del Eco de Loschmidt [JP01] (EL). El EL se define como la probabilidad de retornar al mismo estado inicial, luego de un tiempo $2t_R$, habiendo sufrido la evolución cuántica una reversión temporal

al tiempo t_R . En la práctica, esta inversión puede lograrse en sistemas de espines interactuantes mediante la aplicación *instantanea* de pulsos de radio frecuencia al tiempo t_R con lo cual se logra un cambio de signo en el Hamiltoniano del sistema [ZME92, LUP98] y así la consecuente reversión. Si bien este experimento no constituye un real EL ya que uno no está revirtiendo un estado cuántico puro, es interesante contar con un sistema real donde se puedan testear y estudiar sus propiedades debido a que se puede obtener información relevante acerca de la dinámica de espines [LUP98].

Por otro lado, durante la última década, se han realizado una serie de experimentos en los cuales la propagación de ondas acústicas a través de ciertos medios se revierte temporalmente [Fink01] usando una técnica llamada espejo de reversión temporal [CF92]. Un pulso inicial localizado en un punto fuente \mathbf{r}_0 es detectado a medida que llega a un arreglo de transductores ubicados en ciertas posiciones \mathbf{r}_i , típicamente rodeando la zona de trabajo. El registro sobre cada uno de estos transductores $\psi(\mathbf{r}_i, t)$ es grabado durante un tiempo t_R en el cual la amplitud de la onda $\psi(\mathbf{r}_i, t)$ se vuelve despreciable. Dichos transductores pueden actuar alternativamente como micrófonos o como parlantes. Después de un tiempo, cada uno re-emite la secuencia temporal grabada en sentido revertido, es decir, produciendo una señal extra $\chi_{\text{inj.}}(\mathbf{r}_i, t_R + \delta t) = c\psi(\mathbf{r}_i, t_R - \delta t)$ donde c es controlado por la “perilla de volumen” de cada parlante. Los experimentos muestran que estas ondas tienden a refocalizarse en el punto fuente al tiempo $t = 2t_R$, es decir, se forma un eco de Loschmidt! Es claro que estos experimentos introducen un procedimiento diferente para realizar la inversión temporal: Una acción *persistente* en la perifería que llamaremos *geniecillo persistente*. Es aquí donde entraría en juego la solución al problema propuesto en esta sección tal como se hizo en la Ref. [PDFT04]. A continuación detallamos los pasos de un experimento pensado para lograr la reversión temporal perfecta de la dinámica cuántica de un paquete de onda arbitrario. Asumiremos la posibilidad de inyectar y medir la función de onda persistentemente en forma no-invasiva en un único punto del espacio. Consideremos un sistema semi-infinito con una barrera de potencial como el mostrado en la Fig. 6.3. En el punto x_s , ubicado a la izquierda de la barrera, deberíamos ser capaces de alternar el uso de un inyector y detector de función de onda (amplitud y fase). Luego procederíamos como sigue:

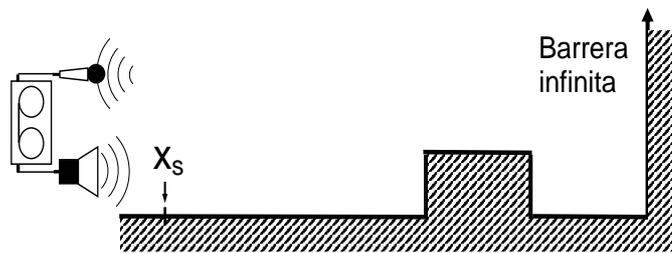


Figura 6.3: Representación esquemática del perfil del potencial. La altura de la barrera es igual a $0,5V$ y está ubicada entre los sitios $x_s + 550a$ y $x_s + 600a$.

1) Como paso previo, calculamos la respuesta del sistema a una excitación local instantanea en x_s , es decir $G_{x_s, x_s}^R(t)$. Computamos luego su TF $G_{x_s, x_s}^R(\varepsilon)$.

2) Comenzamos con un paquete de ondas Gaussiano centrado en $x_0 < x_s$ que viaja hacia la derecha del sistema. La densidad de probabilidad al tiempo cero se encuentra mostrada en el panel superior izquierdo de la Fig. 6.4. Esta figura muestra una secuencia de imágenes correspondientes a

la densidad de probabilidad para valores de tiempo seleccionados comprendidos en el rango $[0, 2t_R]$. En los paneles de la izquierda la línea de tiempo avanza desde arriba hacia abajo, mientras que en el lado derecho el tiempo corre desde abajo hacia arriba. El punto de inyección/detección está indicado con una línea vertical punteada en cada panel.

3) Durante el período $T_{rec} = t_R - t_1$ el paquete de ondas realiza una evolución libre: colisiona con la barrera y luego rebota en la pared infinita ubicada en el extremo derecho del sistema. Finalmente, escapa hacia la izquierda. La secuencia completa puede verse en los paneles izquierdos de la Fig. 6.4. Suponiendo que no hay estados localizados en la cavidad y que el paquete que escapó hacia la región exterior no regresa, la condición $\psi(x_s, t > t_R) \simeq 0$ puede ser lograda. Luego la elección de T_{rec} depende de los detalles de la dinámica. Durante el período completo T_{rec} , la amplitud de la función de onda y su fase son registrados en el sitio x_s . La condición de reversión requerida es $\psi(x_s, t_R + \delta t) = \psi^*(x_s, t_R - \delta t)$ con $0 \leq \delta t \leq T_{rec}$. Luego, la TF de esta amplitud revertida temporalmente es evaluada

$$\psi_{rev}(x_s, \varepsilon) \simeq \int_0^{T_{rec}} \psi^*(x_s, t_R - \delta t) \exp\left[\frac{i\varepsilon(t_R + \delta t)}{\hbar}\right] d\delta t. \quad (6.9)$$

La ecuación (6.9) se vuelve una igualdad si el soporte completo de $\psi(x_s, t > t_R)$ pertenece al intervalo (t_1, t_R) .

4) Ahora nuestra función objetivo $\psi_{rev}(x, t)$ es el paquete de ondas con la evolución revertida. Utilizando la información obtenida en el paso anterior, normalizamos la función de onda de acuerdo con la Ec. (6.8). Realizando la transformada inversa para volver a la representación temporal obtenemos la dependencia temporal de la inyección que actuará por un tiempo T_{rec} . La inyección produce también un paquete de ondas que viaja hacia la izquierda, es decir, escapando hacia la región exterior ubicada a la izquierda, ver Fig. 6.4. Luego, la reversión temporal perfecta está restringida solo a la cavidad, i.e. $x > x_s$.

5) Entre $t_R + T_{rec}$, y $2t_R$, el paquete de onda revertido evoluciona sin fuentes en x_s . Nótese que el paquete de ondas *original* se recupera al tiempo $2t_R$ pero con momento invertido: Esto constituye el Eco de Loschmidt. También se muestra en la Fig. 6.4, en línea punteada, el eco resultante de la inyección de la onda revertida temporalmente en el sitio x_s sin la normalización dada por la Ec. (6.8). Si bien con este procedimiento también se logra revertir temporalmente la dinámica [Fink01], la obtención de una reversión temporal *exacta* solo se logra inyectando de acuerdo a la Ec. (6.8).

El protocolo aquí descrito es aplicable para la reversión de cualquier onda escalar siempre que esta satisfaga una ecuación lineal.

Otra potencial aplicación del resultado obtenido en la Ec. (6.8) es la construcción de expresiones para las autoenergías de inyección de partícula, $\Sigma_{x_s, x_s}^<(t_k, t_l) \sim \chi_{inj.}(x_s, t_k) \chi_{inj.}^*(x_s, t_l)$. El estudio de este tipo de problemas involucra una consideración más detallada en los límites de integración de la Ec. (5.4) con lo cual el procedimiento completo se vuelve más costoso. Deberíamos partir de la Ec. (2.31) para poder incluir los efectos despreciados al tomar el límite de fluctuaciones rápidas.

Conclusiones

Conseguimos la inclusión de correlaciones temporales dentro del baño de espines en un modelo que tiene solución exacta. Por un lado, esto nos permitió mostrar un resultado novedoso: los efectos de memoria producen cambios progresivos en la frecuencia de swapping. Por otro lado, este

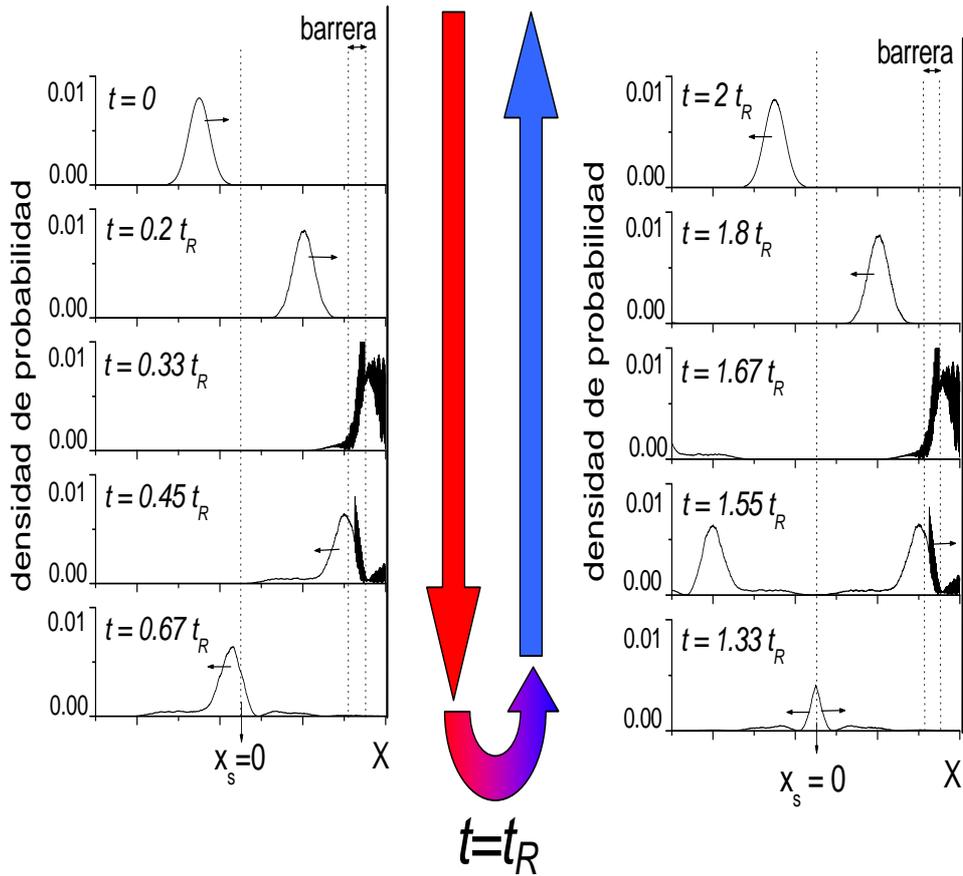


Figura 6.4: Distribución de la densidad de probabilidad (en la cavidad y en la región exterior) para diferentes tiempos. El panel a) muestra la evolución hacia adelante entre 0 y t_R . La evolución hacia atrás se muestra en el panel b). La línea sólida es el resultado de una inyección apropiada, Ec. (6.8), mientras que la línea a puntos se obtiene inyectando solo la función de ondas revertida temporalmente grabada en el sitio fuente, x_s , durante la evolución hacia adelante. El paquete de ondas inicial Gaussiano que se encuentra centrado en $x_s - 200a$, tiene $\sigma = 50a$ y $k_0a = 1$.

resultado servirá para testear métodos aproximados desarrollados para trabajar con correlaciones más complejas.

Estudiamos la ES con condiciones de contorno tipo fuente lo cual nos permitió encontrar el nexo entre la condición inicial tipo fuente y la condición estándar de valores iniciales. Obtuvimos así la solución al problema de tiempo inverso considerando un modelo discreto. Mediante esta solución es posible estudiar efectos de decoherencia en el sistema mediante una descripción alternativa del EL. Hasta ahora hemos hecho importantes progresos en la manipulación teórica y numérica de las condiciones de inyección para la cual no existía aún una teoría establecida.

Elementos originales en este capítulo

- Consideración de los efectos de memoria en el ambiente sobre la dinámica interna del sistema $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ para el caso de interacción sistema-ambiente de tipo XY [DPA05].
- Se obtuvo la relación entre condiciones de contorno de tipo fuente con las usualmente utilizadas condiciones de contorno de valores iniciales. Esto permitió proponer un protocolo alternativo para el estudio de la estabilidad ante reversiones temporales, es decir el Eco de Loschmidt [PDFT04].

Capítulo 7

Conclusiones

A lo largo de esta tesis hemos estudiado sistemas que presentan notables efectos de interferencias cuánticas en el dominio temporal. De particular interés han sido los sistemas de espines de tamaños finitos (moleculares) en donde nos hemos interesado principalmente en la descripción de la dinámica de excitaciones *locales* de espín en el límite de altas temperaturas.

El marco teórico a través del cual obtuvimos estos resultados fue mediante la utilización de un formalismo que proviene del campo de la materia condensada de sólidos: el formalismo de funciones de Green de no-equilibrio dentro de la descripción de Keldysh. Los resultados analíticos obtenidos con este método están basados en el mapeo de espines a fermiones. La descripción fermiónica de los espines provee un ángulo complementario para describir la dinámica de polarización, con lo cual logramos un profundo entendimiento de la misma. A través de esta descripción, ciertos efectos de interferencia temporal son identificados con claridad, mientras que dentro de la descripción convencional de matriz densidad permanecen “ocultos”. Tal es el caso de la dinámica descrita en el capítulo 3, donde partiendo de sistemas simples aislados unidimensionales y con interacciones entre espines del tipo XY , vimos que obtenemos las mayores manifestaciones de estos efectos. Además de corroborar la existencia de los ya conocidos ecos mesoscópicos, se encontró que es posible discriminar estados colectivos particulares ya que sus velocidades de propagación dentro de la molécula dependen de la polarización del estado considerado. Utilizando este hecho propusimos una experiencia para lograr el filtrado de estados con polarización determinada.

La observación de efectos de interferencia no siempre es posible, ya que su supervivencia depende en gran medida del sistema considerado. En el capítulo 4, estudiando la dinámica de sistemas de espines interactuando con acoples del tipo XY de dimensiones mayores que uno, vemos que al aumentar la dimensionalidad comienzan a “borronearse” las interferencias observadas en sistemas unidimensionales. La causa de esta pérdida de coherencia se debe al aumento de estados del espacio de Hilbert involucrados en la descripción de la dinámica. El mismo resultado se obtiene si consideramos interacciones entre espines que tengan en cuenta efectos de muchos cuerpos como la interacción Ising, Isotrópica o dipolar truncada. Mediante técnicas numéricas fue posible cuantificar el tiempo de decoherencia, τ_ϕ , característico de este aumento de la dimensión efectiva del espacio de Hilbert involucrado en la dinámica, para un sistema con topología de escalera. Se identificó con que proporsión intervienen en τ_ϕ cada uno de los términos, XY e Ising, que componen el Hamiltoniano de interacción sistema-ambiente.

En el capítulo 5 nos focalizamos en el efecto que tiene sobre la dinámica de polarización, el considerar que el sistema bajo estudio está acoplado con infinitos grados de libertad. El formalismo de Keldysh proporciona la posibilidad de obtener expansiones perturbativas en la interacción

sistema-ambiente a orden infinito, a la vez que describe correctamente las fluctuaciones de la densidad. Se calculó entonces, para un sistema formado por dos espines interactuantes, la tasa de escape, Γ , característica de la interacción sistema-ambiente. Bajo la suposición de que las escalas temporales en el ambiente son mucho más rápidas que las del sistema, aproximación de banda ancha, se obtuvieron expresiones analíticas que presentan ciertas mejoras respecto a las obtenidas en las aproximaciones estándares usadas para la matriz densidad: obtuvimos una frecuencia de oscilación, ω , menor que la del sistema aislado, así como un comportamiento temporal cuadrático para tiempos cortos.

La inclusión de los infinitos grados de libertad del ambiente conducen a términos imaginarios en los Hamiltonianos efectivos. Este hecho trae aparejado la pérdida de analiticidad de ciertos observables, como la frecuencia de oscilación y el tiempo de decoherencia. Variando el valor de un parámetro de control definido como el cociente entre las interacciones sistema-ambiente e interacción interna del sistema, $\Gamma/(2V_{-1,0})$, fue posible identificar un valor crítico en donde se produce una transición de fase dinámica.

Finalmente en el capítulo 6, utilizando los resultados del capítulo anterior, consideramos situaciones en las cuales las escalas temporales dentro del ambiente son comparables a aquellas propias del sistema bajo estudio. En estas condiciones, y para el caso de interacción sistema-ambiente XY , vimos que los efectos de memoria en el ambiente producen variaciones temporales en la frecuencia de oscilación. Considerando el caso de un sistema regular se obtuvo una expresión analítica con la cual se verificó el aumento progresivo de ω . La correlación temporal entre los estados del sistema y del ambiente son producto de la inyección coherente de función de onda desde el ambiente hacia el sistema a diferentes tiempos. Esto nos llevó a estudiar la ecuación de Schrödinger con condiciones de contorno tipo fuente. Para el caso de interacciones XY , obtuvimos la relación entre las soluciones con condición de contorno de valores iniciales y condiciones tipo fuente. Propusimos entonces un procedimiento para la implementación de una forma alternativa para obtener la reversión temporal (eco de Loschmidt) en un sistema abierto.

La aplicación del formalismo de Keldysh a sistemas de espines brinda una perspectiva que permite describir los fenómenos de interferencia temporal donde el carácter ondulatorio juega un rol relevante: propagación de excitaciones, ecos mesoscópicos, efectos de memoria, etc. Cabe mencionar, que las situaciones particulares que hemos resuelto constituyen el punto de partida para el estudio de problemas más complejos. En particular, aprovechar la posibilidad de diseñar Hamiltonianos dependientes del tiempo para controlar, mediante interferencias dinámicas, los estados de espín. Otra posible extensión sería el estudio de condiciones iniciales colectivas, lo que posibilitaría la descripción de dinámicas cuánticas múltiples.

Por otro lado, la cercana correspondencia entre el transporte de carga y la propagación de excitaciones de espín, hace muy promisoría la aplicación de los novedosos efectos temporales analizados en este trabajo a nano-dispositivos electrónicos.

Apéndice A

Valores de expectación calculados en subespacio con N partículas.

En el presente apéndice derivaremos la relación que nos conduce a la Ec. (3.10).

Consideremos que el Hamiltoniano del sistema $\hat{\mathcal{H}}$ tiene por autoestados ε_α $\{\alpha = 1..M\}$. Asociados a cada uno de estos autoestados tendremos operadores de creación y destrucción dados por $\hat{\beta}_\alpha^\dagger$ y $\hat{\beta}_\alpha$ respectivamente. Sea $|\Psi_\mu^{(N)}\rangle$ uno de los $\binom{M}{N}$ estados posibles en el subespacio con N excitaciones. Partiendo de la traza $\sum_{\mu=1}^{\binom{M}{N}} \langle \Psi_\mu^{(N)} | e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}} \hat{\beta}_\alpha^\dagger \hat{\beta}_\gamma | \Psi_\mu^{(N)} \rangle$, podemos hacer lo siguiente debido a la invarianza de la misma:

$$\begin{aligned}
 \sum_{\mu=1}^{\binom{M}{N}} \langle \Psi_\mu^{(N)} | e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}} \hat{\beta}_\alpha^\dagger \hat{\beta}_\gamma | \Psi_\mu^{(N)} \rangle &= \sum_{\mu=1}^{\binom{M}{N}} \langle \Psi_\mu^{(N)} | \hat{\beta}_\gamma e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}} \hat{\beta}_\alpha^\dagger | \Psi_\mu^{(N)} \rangle \\
 &= \sum_{\mu=1}^{\binom{M}{N}} e^{-\beta\varepsilon_\gamma} \langle \Psi_\mu^{(N)} | e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}} \hat{\beta}_\gamma \hat{\beta}_\alpha^\dagger | \Psi_\mu^{(N)} \rangle \\
 &= \sum_{\mu=1}^{\binom{M}{N}} e^{-\beta\varepsilon_\gamma} \langle \Psi_\mu^{(N)} | e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}} | \Psi_\mu^{(N)} \rangle \delta_{\gamma\alpha} - \sum_{\mu=1}^{\binom{M}{N}} e^{-\beta\varepsilon_\gamma} \langle \Psi_\mu^{(N)} | e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}} \hat{\beta}_\alpha^\dagger \hat{\beta}_\gamma | \Psi_\mu^{(N)} \rangle \\
 &= \sum_{\mu=1}^{\binom{M}{N}} \frac{e^{-\beta\varepsilon_\gamma}}{1 + e^{-\beta\varepsilon_\gamma}} \langle \Psi_\mu^{(N)} | e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}} | \Psi_\mu^{(N)} \rangle \delta_{\gamma\alpha} \\
 &= \sum_{\mu=1}^{\binom{M}{N}} n_\gamma^{(N)} \langle \Psi_\mu^{(N)} | e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}} | \Psi_\mu^{(N)} \rangle \delta_{\gamma\alpha}. \tag{A.1}
 \end{aligned}$$

donde $n_\gamma^{(N)}$ representa el factor de ocupación del estado γ calculado en el subespacio de N partículas. Este resultado es justamente la expresión Ec. (3.10).

Otra cantidad que será de utilidad y es complementaria con la relación anterior es:

$$\begin{aligned}
\sum_{\mu=1}^{\binom{M}{N}} \langle \Psi_{\mu}^{(N)} | e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}} \hat{\beta}_{\gamma} \hat{\beta}_{\kappa}^{+} | \Psi_{\mu}^{(N)} \rangle &= \sum_{\mu=1}^{\binom{M}{N}} \langle \Psi_{\mu}^{(N)} | \hat{\beta}_{\kappa}^{+} e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}} \hat{\beta}_{\gamma} | \Psi_{\mu}^{(N)} \rangle \\
&= \sum_{\mu=1}^{\binom{M}{N}} e^{\beta \varepsilon_{\kappa}} \langle \Psi_{\mu}^{(N)} | e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}} \hat{\beta}_{\kappa}^{+} \hat{\beta}_{\gamma} | \Psi_{\mu}^{(N)} \rangle \\
&= \sum_{\mu=1}^{\binom{M}{N}} e^{\beta \varepsilon_{\kappa}} \langle \Psi_{\mu}^{(N)} | e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}} | \Psi_{\mu}^{(N)} \rangle \delta_{\gamma \kappa} - \sum_{\mu=1}^{\binom{M}{N}} e^{\beta \varepsilon_{\kappa}} \langle \Psi_{\mu}^{(N)} | e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}} \hat{\beta}_{\gamma} \hat{\beta}_{\kappa}^{+} | \Psi_{\mu}^{(N)} \rangle \\
&= \sum_{\mu=1}^{\binom{M}{N}} \frac{e^{\beta \varepsilon_{\kappa}}}{1 + e^{\beta \varepsilon_{\kappa}}} \langle \Psi_{\mu}^{(N)} | e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}} | \Psi_{\mu}^{(N)} \rangle \delta_{\gamma \kappa} \\
&= \sum_{\mu=1}^{\binom{M}{N}} \left(1 - \frac{e^{-\beta \varepsilon_{\kappa}}}{1 + e^{-\beta \varepsilon_{\kappa}}} \right) \langle \Psi_{\mu}^{(N)} | e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}} | \Psi_{\mu}^{(N)} \rangle \delta_{\gamma \kappa} \\
&= \sum_{\mu=1}^{\binom{M}{N}} (1 - n_{\kappa}^{(N)}) \langle \Psi_{\mu}^{(N)} | e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}} | \Psi_{\mu}^{(N)} \rangle \delta_{\gamma \kappa}, \tag{A.2}
\end{aligned}$$

Las Ecs. (A.1) y (A.2) se utilizan para la derivación de la Ec. (3.16).

Apéndice B

Integrales que contienen funciones de Bessel.

Varias ecuaciones del capítulo 4 fueron derivadas utilizando integrales que contienen funciones de Bessel. En este apéndice calcularemos explícitamente alguna de las más utilizadas.

Calculemos como primer paso la Transformada de Fourier de la densidad local de estados correspondiente al sitio superficial de una cadena de espines $N_1(\varepsilon)$, interactuando con Hamiltoniano XY . Tenemos entonces

$$N_1(\varepsilon) = \frac{1}{\pi V_c} \sqrt{1 - \left(\frac{\varepsilon}{2V_c}\right)^2},$$

con lo cual

$$\begin{aligned} N_1(\delta t) &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\pi V_c} \sqrt{1 - \left(\frac{\varepsilon}{2V_c}\right)^2} \exp[-i\varepsilon\delta t/\hbar] \frac{d\varepsilon}{2\pi\hbar} \\ &= \frac{1}{\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} 2\sqrt{1-x^2} \exp[-i\frac{2V_c\delta t}{\hbar}x] \frac{dx}{2\pi}, \end{aligned}$$

con lo cual, utilizando valores tabulados para la integral [AS], obtenemos

$$N_1(\delta t) = \frac{1}{2\pi} \frac{J_1\left(\frac{2V_c\delta t}{\hbar}\right)}{V_c\delta t}. \quad (\text{B.1})$$

Como segundo cálculo obtendremos el valor de la integral que nos conduce a la expresión para la función autoenergía de Keldysh luego de realizar la aproximación de banda ancha, es decir la Eq. (5.32). Tenemos que calcular

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Sigma_{0,0}^{\leq}(\delta t_i, t_i) d\delta t_i = \int_{-\infty}^{\infty} |V_{0,1}|^2 \hbar^2 \left[\frac{J_1\left(\frac{2V_c\delta t_i}{\hbar}\right)}{V_c\delta t_i} \right]^2 \left(\frac{1}{4} - \Delta P^2\right) \theta(t_i) G_{0,0}^{\leq}(\delta t_i, t_i) d\delta t_i,$$

que como fue explicado en el capítulo 4, en la aproximación de banda ancha tenemos que la mayor contribución de esta integral es para $|\delta t_i| \leq \frac{\hbar}{V_c} \sim 0$. Esto nos lleva a reemplazar $G_{0,0}^{\leq}(\delta t_i, t_i)$ por $G_{0,0}^{\leq}(0, t_i)$, ya que la escala temporal relevante para esta función es del orden $\frac{\hbar}{V_{-1,0}}$, y por lo tanto

su valor no varía apreciablemente cuando varío δt_i . Utilizando valores tabulados para la integral resultante [AS], tenemos

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{\infty} \Sigma_{0,0}^{\leq}(\delta t_i, t_i) d\delta t_i &= \frac{|V_{0,1}|^2}{|V_c|^2} \hbar^2 \left(\frac{1}{4} - \Delta P^2\right) \theta(t_i) G_{0,0}^{\leq}(0, t_i) \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{J_1\left(\frac{2V_c}{\hbar} \delta t_i\right)}{\delta t_i} \right]^2 d\delta t_i \\
&= \frac{|V_{0,1}|^2}{|V_c|^2} \hbar^2 \left(\frac{1}{4} - \Delta P^2\right) \theta(t_i) G_{0,0}^{\leq}(0, t_i) \frac{2^{\frac{2V_c}{\hbar}} \tilde{\Gamma}\left(\frac{1}{2}\right)}{2^2 \tilde{\Gamma}(2) \tilde{\Gamma}\left(\frac{3}{2}\right)} {}_2F_1\left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 2; 1\right) \\
&= \frac{|V_{0,1}|^2}{|V_c|^2} \hbar^2 \left(\frac{1}{4} - \Delta P^2\right) \theta(t_i) G_{0,0}^{\leq}(0, t_i) \frac{2V_c}{\hbar} \frac{8}{3\pi} \\
&= \frac{|V_{0,1}|^2}{|V_c|} \frac{8}{3\pi} 2 \left(\frac{1}{4} - \Delta P^2\right) \theta(t_i) \hbar G_{0,0}^{\leq}(0, t_i),
\end{aligned}$$

que coincide con la Ec. (5.32). En esta expresión $\tilde{\Gamma}(x)$ y ${}_2F_1(a, b, c; z)$ representan las funciones Gamma, y respectivamente.

Apéndice C

Unidades.

En el capítulo 2 introdujimos las funciones de Green ($G^{R,A,\lessgtr}$), las autoenergías ($\Sigma^{R,A,\lessgtr}$), etc., como funciones dependientes de dos índices temporales, t_1 y t_2 . Además derivamos en el mismo capítulo expresiones en las cuales expresamos a estas funciones en términos de las variables energía ε y tiempo t . Posteriormente, a lo largo de todo el trabajo nos encontramos con operaciones en las cuales integramos en energías o tiempos, con lo cual surge la pregunta sobre cuales son las unidades de estas funciones luego de una dada operación. Derivaremos a continuación un resumen de las funciones que aparecen en el trabajo con sus respectivas unidades para aquel lector que no tenga intenciones de realizar todos los cálculos que me conducen al resultado buscado.

Partiremos de la definición de la función de Green para la densidad de partículas Ec. (2.19):

$$G^<(1, 1) \equiv \frac{i}{\hbar} \langle \Psi_{\mathcal{H}}^\dagger(1) \Psi_{\mathcal{H}}(1) \rangle,$$

donde claramente observamos que tiene unidades de $\frac{1}{\hbar}$, es decir

$$[G_{\alpha_1, \alpha_1}^<(t_1, t_1)] = \frac{1}{\hbar}. \quad (\text{C.1})$$

La relación con la representación energía-tiempo de la misma función viene dada por la expresión

$$G_{\alpha_1, \alpha_1}^<(t, \delta t) = \int G_{\alpha_1, \alpha_1}^<(\varepsilon, t) \exp[-i\varepsilon\delta t/\hbar] \frac{d\varepsilon}{2\pi\hbar}$$

donde hemos utilizado definiciones similares a las del Capítulo 2 para δt y t . Vemos entonces que

$$[G_{\alpha_1, \alpha_1}^<(\varepsilon, t)] = \frac{1}{\varepsilon}. \quad (\text{C.2})$$

Estos resultados son válidos también para la función densidad de agujeros, Ec. (2.20), y para las funciones de Green retardadas y avanzadas Ecs. (2.22) y (2.23) respectivamente.

Partiendo de la Ec. (2.28), teniendo en cuenta la Ec. (C.1), se puede inferir que

$$[\Sigma^<(t_1, t_1)] = \frac{\varepsilon}{\text{sec.}}. \quad (\text{C.3})$$

Considerando que

$$\Sigma^<(t, \delta t) = \int \Sigma^<(\varepsilon, t) \exp[-i\varepsilon\delta t/\hbar] \frac{d\varepsilon}{2\pi\hbar},$$

tenemos que la autoenergía en la representación energía-tiempo satisface

$$[\Sigma^<(\varepsilon, t)] = \varepsilon.$$

Bibliografía

- [AB59] Y. Aharonov and D. Bohm, *Significance of electromagnetic potentials in quantum theory*, Phys. Rev. **115**, 485 (1959).
- [Abr61] A. Abragam, *The principles of nuclear magnetism*, Clarendon Press., Oxford 1961.
- [ADLP06] G. A. Álvarez, E. P. Danieli, P. R. Levstein and H. M. Pastawski, *Environmentally induced Quantum Dynamical Phase Transition in the spin swapping operation*, J. Chem. Phys **124**, 194507 (2006).
- [Allc69] G. R. Allcock, *The time of arrival in quantum mechanics I. Formal considerations*, Ann. of Phys. **53**, 253 (1969).
- [Ande54] P. W. Anderson, *Local moments and localized states*, Rev. Mod. Phys. **50**, 191 (1978).
- [AR98] A. Aviram and M. Ratner (eds.), *Molecular electronics: Science and technology*, Annals of the New York Academy of Sciences, Volume 852, New York, 1998.
- [AS] M. Abramowitz and I. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, Dover Publications, Inc., New York (1970).
- [BDV00] C. H. Bennett and D. P. DiVincenzo, *Quantum information and computation*, Nature **404**, 247, (2000).
- [BE83] L. Braunschweiler and R. R. Ernst, *Coherence transfer by isotropic mixing: Application to proton correlation spectroscopy*, J. Magn. Res. **53**, 521 (1983).
- [BEM01] A. D. Baute, I. L. Egusquiza and J. G. Muga, *Sources of quantum waves*, J. Phys. A **34**, 4289 (2001).
- [Berg84] G. Bergmann, *Weak localization in thin films: a time-of-flight experiment with conduction electrons*, Phys. Rep. **107**, 1 (1984).
- [BH84] R. G. Brewer and E. Hahn, *Atomic Memory*, Sci. Am. **251**(6), 50 (1984).
- [Blo28] F. Bloch, *Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern*, Z. Phys. **52**, 555 (1928).
- [BO01] C. D. Batista and G. Ortiz, *Generalized Jordan-Wigner Transformations*, Phys. Rev. Lett. **86**, 1082 (2001).

- [BRRG⁺99] P. Bertani, J. Raya, P. Reinheimer, R. Gougeon, L. Delmotte, and J. Hirschinger, *¹⁹F/²⁹Si distance determination in fluoride-containing octadecasil by Hartmann–Hahn cross-polarization under fast magic-angle spinning*, Solid State Nucl. Magn. Reson. **13**, 219 (1999).
- [CALC⁺03] A. K. Chattah, G. A. Álvarez, P. R. Levstein, F. M. Cucchiatti, H. M. Pastawski, J. Raya, and J. Hirschinger, *Many-spin quantum dynamics during cross polarization in 8CB*, J. Chem. Phys. **119**, 7943 (2003).
- [ChGK98] I. L. Chuang, N. Gershenfeld, and M. Kubinec, *Experimental Implementation of Fast Quantum Searching*, Phys. Rev. Lett. **80**, 3408 (1998).
- [ChL84] S. Chakravarty and A. J. Leggett, *Dynamics of the Two-State System with Ohmic Dissipation*, Phys. Rev. Lett. **52**, 5 (1984).
- [CF92] D. Cassereau and M. Fink, *Time Reversal of Ultrasonic Fields-Part III: Theory of the Closed Time-Reversal Cavity*, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelec. and Freq. Contr. **39**, 579 (1992).
- [CFH97] D. G. Cory, A. F. Fahmy and T. F. Havel, *Ensemble quantum computing by NMR spectroscopy*, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **94**, 1634 (1997).
- [DALP05] E. P. Danieli, G. A. Álvarez, P. R. Levstein and H. M. Pastawski, *Quantum Dynamical Phase Transition in the Presence of Many-Body Interactions*, submitido para su publicación, disponible en <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0511639>.
- [DALP06] E. P. Danieli, G. A. Álvarez, P. R. Levstein and H. M. Pastawski, *Ensamble dynamics as a pure entangled state evolution*, trabajo en preparación (2006).
- [DAPL06] E. P. Danieli, G. A. Álvarez, H. M. Pastawski and P. R. Levstein, *Decoherence as a mesoscopic echo attenuation*, trabajo en preparación (2006).
- [Dan84] P. Danielewicz, *Quantum Theory of Nonequilibrium Processes, I*, Ann. Phys. **152**, 239 (1984).
- [Dat95] S. Datta, *Electronic transport in mesoscopic systems*, Cambridge U. P., Cambridge, 1995.
- [deG58] P. G. de Gennes, *Inelastic magnetic scattering of neutrons at high temperatures*, J. Phys. Chem. Solids **4**, 223 (1958).
- [DFL02] S. I. Doronin, E. B. Fel'dman and S. Lacelle, *Multiple-quantum nuclear magnetic resonance spin dynamics in disordered rigid chains and rings*, J. Chem. Phys., **117**, 9646 (2002).
- [DMF00] S. I. Doronin, I. I. Maksimov and E. B. Fel'dman, *Multiple-Quantum Dynamics of One-Dimensional Nuclear Spin Systems in Solids*, J. Exp. Theo. Phys. **91**, 597 (2000).
- [DP90] J. L. D'Amato, and H. M. Pastawski, *Conductance of a disordered linear chain including inelastic scattering events*, Phys. Rev. B **41**, 7411 (1990).

- [DPA05] E. P. Danieli, H. M. Pastawski, and G. A. Álvarez, *Quantum dynamics under coherent and incoherent effects of a spin bath in the Keldysh formalism: application to a spin swapping operation*, Chem. Phys. Lett. **402**, 88 (2005).
- [DPL02] E. P. Danieli, H. M. Pastawski, and P. R. Levstein, *Exact spin dynamics of inhomogeneous 1-d systems at high temperature*, Physica B **320**, 351 (2002).
- [DPL04] E. P. Danieli, H. M. Pastawski, and P. R. Levstein, *Spin projection chromatography*, Chem. Phys. Lett. **384**, 306 (2004).
- [DR96] H. De Raedt, *Computer Simulation of Quantum Phenomena in Nano-Scale Devices*, Ann. Rev. Comp. Phys. **IV**, 107 (1996).
- [DV00] D. P. DiVincenzo, *The Physical Implementation of Quantum Computation*, Fortschr. Physik **48**, 771 (2000).
- [DVL05] D. P. DiVincenzo and D. Loss, *Rigorous Born approximation and beyond for the spin-boson model*, Phys. Rev. B, **71**, 035318 (2005).
- [EBW87] R. R. Ernst, G. Bodenhausen, and A. Wokaun, *Principles of nuclear magnetic resonance in one and two dimensions*, Oxford University Press., Oxford 1987.
- [EMTP98] M. Ernst, B. H. Meier, M. Tomaselli and A. Pines, *Time reversal of cross-polarization in solid-state NMR*, Mol. Phys **95**, 849 (1998).
- [Esak74] L. Esaki, *Long journey into tunnelling*, Rev. Mod. Phys. **46**, 237 (1974).
- [FBE98] E. B. Fel'dman, R. Brüschweiler and R. R. Ernst, *From regular to erratic quantum dynamics in long spin 1/2 chains with an XY Hamiltonian*, Chem. Phys. Lett. **294**, 297 (1998).
- [FG01] D. K. Ferry and S. M. Goodnick, *Transport in nanostructures*, Cambridge U. P., Cambridge, 2001.
- [Fink01] M. Fink, *Chaos and time-reversed acoustics*, Phys. Scripta, **T90**, 268 (2001).
- [FLS89] R. P. Feynman, R. B Leighton and M. L. Sands, *The Feynman Lectures on Physics*, Vol III, Addison-Wesley, 1989, Ch. 21.
- [Fos90] D. Foster, *Hydrodynamic Fluctuations, Broken Symmetry and Correlation Functions*, Addison Wesley, Reading, MA 1990.
- [FR99] E. B. Fel'dman and M. Rudavets, *Regular and erratic quantum dynamics in spin 1/2 rings with an XY Hamiltonian*, Chem. Phys. Lett. **311**, 453 (1999).
- [FW71] A. L. Fetter and J. D. Waleka, *Quantum theory of many-particles systems*, McGraw-Hill, New York, 1971.
- [GC97] N. A. Gershenfeld and I. L. Chuang, *Bulk spin-resonance quantum computation*, Science **275**, 350 (1997).

- [IW89] Y. Imry, and R. Webb, *Quantum Interference and the Aharonov-Bohm effect*, Scientific American, April, (1989).
- [JM98] J. A. Jones and M. Mosca, *Implementation of a quantum algorithm on a nuclear magnetic resonance quantum computer*, J. Chem. Phys. **109**, 1648 (1998).
- [JP01] R. A. Jalabert and H. M. Pastawski, *Environment-independent decoherence rate in classically chaotic systems*, Phys. Rev. Lett. **86**, 2490 (2001).
- [JPTY+05] A. C. Johnson, J. R. Petta, J. M. Taylor, A. Yacoby, M. D. Lukin, C. M. Marcus, M. P. Hanson and A. C. Gossard, *Triplet-singlet spin relaxation via nuclei in a double quantum dot*, Nature **435**, 925 (2005).
- [JW28] P. Jordan and E. Wigner, *Über das Paulische Äquivalenzverbot*, Z. Phys. **47**, 631 (1928).
- [JWM94] H. Haug and A. P. Jauho, *Quantum Kinetics in Transport and Optics of Semiconductors*, Springer-Verlag, Heidelberg, Germany, 1998.
- [KB62] L. P. Kadanoff and G. Baym, *Quantum Statistical Mechanics*, Benjamin, New York, 1962.
- [Kel64] L. V. Keldysh, *Diagram technique for nonequilibrium processes*, Sov. Phys. JETP **20** (1965) 1018 [Zh. Eksp. Theor. Fiz. **47** (1964) 1515].
- [KF99] A. K. Khitrin and B. M. Fung, *Proton polarization transfer in a ring system*, J. Chem. Phys. **111**, 7480 (1999).
- [LCPR+04] P. R. Levstein, A. K. Chattah, H. M. Pastawski, J. Raya, J. Hirschinger, *NMR polarization echoes in a nematic liquid crystal*, J. Chem. Phys. **121**, 7313 (2004).
- [LDS85] P. A. Lee and A. Douglas Stone, *Universal Conductance Fluctuations in Metals*, Phys. Rev. Lett. **55**, 1622 (1985).
- [LPD90] P. R. Levstein, H. M. Pastawski, and J. L. D'Amato, *Tuning the through-bond interaction in a two-centre problem*, J. Phys. Condens. Matter **2**, 1781 (1990).
- [LSM61] E. H. Lieb, T. D. Schultz, and D. C. Mattis, *Two soluble models of an antiferromagnetic chain*, Ann Phys. **16** 407 (1961).
- [LUP98] P. R. Levstein, G. Usaj and H. M. Pastawski, *Attenuation of polarization echoes in nuclear magnetic resonance: A study of the emergence of dynamical irreversibility in many-body quantum systems*, J. Chem. Phys. **108**, 2718 (1998).
- [LY01] X. Q. Li and Y. J. Yan, *Electrical transport through individual DNA molecules*, Appl. Phys. Lett. **79**, 2190 (2001).
- [Mah90] G. D. Mahan, *Many-Particle Physics*, second edition Plenum Press, New York, 1990.

- [MBSH⁺97] Z. L. Mádi, B. Brutscher, T. Schulte-Herbrüggen, R. Brüschweiler and R. R. Ernst, *Time-resolved observation of spin waves in a linear chain of nuclear spins*, Chem. Phys. Lett. **268**, 300 (1997).
- [MKBE74] L. Müller, A. Kumar, T. Baumann, and R. R. Ernst, *Transient Oscillations in NMR Cross-Polarization Experiments in Solids*, Phys. Rev. Lett. **32**, 1402 (1974).
- [MKR94] V. Mujica, M. Kemp, and M. A. Ratner, *Electron conduction in molecular wires. II. Application to scanning tunneling microscopy*, J. Chem. Phys. **101**, 6856 (1994).
- [MPSK⁺02] C. Miquel, J. P. Paz, M. Saraceno, E. Knill, R. Laflamme, and C. Negrevergne, *Interpretation of tomography and spectroscopy as dual forms of quantum computation*, Nature **418**, 62 (2002).
- [PAEI94] V. N. Prigodin, B. L. Altshuler, K. B. Efetov and S. Iida, *Mesoscopic Dynamical Echo in Quantum Dots*, Phys. Rev. Lett. **72**, 546 (1994).
- [Pas91] H. M. Pastawski, *Classical and quantum transport from generalized Landauer-Büttiker equations I*, Phys. Rev. B **44**, 6329 (1991).
- [Pas92] H. M. Pastawski, *Classical and quantum transport from generalized Landauer-Büttiker equations II. Time dependent resonant tunneling*, Phys. Rev. B **46**, 4053 (1992).
- [Per84] A. Peres, *Stability of quantum motion in chaotic and regular systems*, Phys. Rev. A **30**, 1610 (1984).
- [PDFT04] H. M. Pastawski, E. P. Danieli, L. E. F. Foa Torres, *Towards a time-reversal mirror for quantum systems*, submitido para su publicación, disponible en <http://arxiv.org/abs/quant-ph/0403130>.
- [PFTM02] H. M. Pastawski, L. E. F. Foa Torres, and E. Medina, *Electron-phonon interaction and electronic decoherence in molecular conductors*, Chem. Phys. **281**, 257 (2002).
- [PGIN03] S. Pleutin, H. Grabert, G. L. Ingold, and A. Nitzan, *The electrostatic potential profile along a biased molecular wire: A model quantum-mechanical calculation*, J. Chem. Phys. **118**, 3756 (2003).
- [PGW72] A. Pines, M. G. Gibby, J. S. Waugh, *Proton-Enhanced Nuclear Induction Spectroscopy. A Method for High Resolution NMR of Dilute Spins in Solids*, J. Chem. Phys. **56**, 1776 (1972).
- [PLU95] H. M. Pastawski, P. R. Levstein and G. Usaj, *Quantum Dynamical Echoes in the Spin Diffusion in Mesoscopic Systems*, Phys. Rev. Lett. **75**, 4310 (1995).
- [PLURH00] H. M. Pastawski, P. R. Levstein, G. Usaj, J. Raya and J. Hirschinger, *A nuclear magnetic resonance answer to the Boltzmann-Loschmidt controversy?*, Physica A **283**, 166 (2000).

- [PM01] H. M. Pastawski and E. Medina, *'Tight Binding' methods in quantum transport through molecules and small devices: ¿From the coherent to the decoherent description*, Rev. Mex. Fís. **47**, 1 (2001).
- [PU98] H. M. Pastawski and G. Usaj, *Dimensional crossover in spin diffusion: A manifestation of the quantum zeno effect*, Phys. Rev. B **57**, 5017 (1998).
- [PUL97] H. M. Pastawski, G. Usaj, and P. R. Levstein, *Quantum interference phenomena in the local polarization dynamics of mesoscopic systems: an NMR observation*, Chem. Phys. Lett. **261**, 329 (1997).
- [PZ99] J. P. Paz, and W. H. Zurek, *Coherent Matter Waves*, Les Houches Session LXXII, pages 533-614, EDP Sciences, Springer Verlag, Berlin, 2001.
- [RC88] M. V. Ramakrishna and R. Coalson, *Dynamic aspects of electronic excitation*, Chem. Phys. **120**, 327(1988).
- [RFP05] E. Rufeil Fiori and H. M. Pastawski, *Non-Markovian decay beyond the Fermi Golden Rule: Survival collapse of the polarization in spin chains*, Chem. Phys. Lett. **420**, 35 (2006).
- [RPW70] W. K. Rhim, A. Pines, and J. S. Waugh, *Violation of the Spin-Temperature Hypothesis*, Phys. Rev. Lett. **25**, 218 (1970).
- [RS86] J. Rammer and H. Smith, *Quantum field-theoretical methods in transport theory of metals*, Rev. Mod. Phys. **58**, 323 (1986).
- [Sac01] S. Sachdev, *Quantum Phase Transitions*, (Cambridge U. P., 2001).
- [Sch81] A. Schmid, *Nonequilibrium Superconductivity, Phonons and Kapitza Boundaries*, NATO Advanced Study Institute Series B, Vol. 65, edited by K. E. Gray, Plenum, New York/London, 1981.
- [Sli90] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Springer-Verlag, New York, Berlin, Heidelberg, 1990.
- [SML64] T. D. Schultz, D. C. Mattis and E. H. Lieb, *Two-Dimensional Ising Model as a Soluble Problem of Many Fermions*, Rev. Mod. Phys. **36** 856 (1964).
- [SRS98] K. Schmidt-Rohr and H. W. Spiess, *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*, Academic Press 1996 Ch.3.
- [TIL03] J. M. Taylor, A. Imamoglu, and M. D. Lukin, *Controlling a Mesoscopic Spin Environment by Quantum Bit Manipulation*, Phys. Rev. Lett. **91**, 246802 (2003).
- [TSSK⁺00] C. H. Tseng, S. Somaroo, Y. Sharf, E. Knill, R. Laflamme, T. F. Havel, and D. G. Cory, *Quantum simulation with natural decoherence*, Phys. Rev. A **62**, 032309 (2000).
- [UPL98] G. Usaj, H. M. Pastawski and P. R. Levstein, *Gaussian to exponential crossover in the attenuation of polarization echoes in NMR*, Mol. Phys. **95**, 1229 (1998).

- [VSBY+01] L. Vandersypen, M. Steffen, G. Breyta, C. Yannoni, R. Cleve, and I. L. Chuang, , *Nature* **414**, 883 (2001).
- [WBFM+97] S. R. Wilkinson, C. F. Bharucha, M. C. Fischer, K. W. Madison, P. R. Morrow, Q. Niu, B. Sundaram and M. G. Raizen, *Experimental evidence for non-exponential decay in quantum tunneling*, *Nature* **387**, 575 (1997).
- [WL02] L. A. Wu, and D. A. Lidar, *Creating Decoherence-Free Subspaces Using Strong and Fast Pulses*, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 207902 (2002).
- [WLE93] H. van Willigen, P.R. Levstein and M. Ebersole, *Application of Fourier transform electron paramagnetic resonance in the study of photochemical reactions*, *Chem. Rev.* **93**, 173 (1993).
- [WR03] I. Walmsley and H. Rabitz, *Quantum Physics Under Control, I*, *Phys. Today* **56**, 43 (2003).
- [WW92] S. Washburn and R. Webb, *Quantum transport in small disordered samples from the diffusive to the ballistic regime*, *Rep. Prog. Phys.* **55**, 1311 (1992).
- [ZC98] W. Zhang, and D. G. Cory, *First Direct Measurement of the Spin Diffusion Rate in a Homogenous Solid*, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1324 (1998).
- [Zew00] A. H. Zewail, *Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond*, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 5660 (2000).
- [Zima64] J. M. Ziman, *Principles of the Theory of Solids*, Cambridge U. P., Cambridge 1964.
- [Zimb03] N. Zimbovskaya, *Low temperature electronic transport and electron transfer through organic macromolecules*, *J. Chem. Phys.* **118**, 4 (2003).
- [ZME92] S. Zhang, B. H. Meier, and R. R. Ernst, *Polarization echoes in NMR*, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2149 (1992).
- [Zur03] W. H. Zurek, *Decoherence, einselection, and the quantum origin of the classical*, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 715 (2003).