

UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA Y ELECTRÓNICA



DINÁMICA CUÁNTICA DE SISTEMAS SUPRAMOLECULARES DERIVADOS DE TRIARILAMINA EN EL RÉGIMEN NO-MARKOVIANO

Alonso de Jesús Vertel Nieto

Trabajo de grado para optar por el título de Físico

Director: Dr. Sc. Cristian Edwin Susa Quintero

Profesor Titular, Departamento de Física y Electrónica, Universidad de Córdoba

Codirector: Dr. Sc. Duvalier Madrid Úsuga

Departamento de Física, Universidad de Sucre

Montería, Junio, 2023

COLOMBIA

Dedicatoria

A mis padres y hermanos

“Qui genus humanum ingenio superavit.”
Sir Isaac Newton.

Agradecimientos

Inicio agradeciendo a Dios, por darme la vida y permitirme cumplir este anhelado sueño. También, agradezco a mi madre Vera Lucia Nieto Causil y a mi padre Alonso Ruben Vertel Molina, por siempre creer en mi y por todo el apoyo brindado. De igual manera, quiero agradecer a Sandy Paola Vertel Nieto, Javier Mariano Vertel Nieto y Yulissa Sánchez Lora, por todo el apoyo y comprensión que recibí de cada uno de ellos.

Por otra parte, agradezco a mi director, el profesor Cristian E. Susa Quintero, por aceptarme como su estudiante de investigación, por los consejos que recibí de su parte, los cuales me ayudaron a crecer tanto en lo personal como en lo profesional, y por enseñarme las herramientas físico-matemáticas para poder llevar a cabo esta investigación. Del mismo modo, agradezco a mi co-director, el profesor Duvalier Madrid Úsuga, por enseñarme el uso de la técnica y por todos los conocimientos brindados.

Agradezco a mi grupo de estudio Isaac Arrieta, Stiven Nuñez, Luis Seña y Camilo Rentería, por la amistad que tenemos y por los buenos momentos vividos.

Finalmente, agradezco a todos los profesores del departamento de física de la Universidad de Córdoba, por la excelente formación que recibí de cada uno de ellos, especialmente, al Dr. Hector Maya, quién me inspiró a trabajar en la Mecánica Cuántica.

Índice general

Índice de figuras	3
Resumen	4
1. Introducción	6
2. Dinámica de Sistemas Cuánticos Abiertos	8
2.1. Dinámica Cuántica Markoviana	8
2.1.1. Derivación de la ecuación de Lindblad	10
2.2. Dinámica cuántica no-Markoviana	14
2.2.1. Ecuaciones Jerárquicas de Movimiento (HEOM)	15
2.2.2. Derivación de la Densidad Espectral de Drude-Lorentz	16
2.2.3. Funciones de Correlación	17
2.2.4. Modelo de Spin-Boson	19
3. Sistema Supramolecular	23
3.1. Triarilamina con Puente de Carbonilo	23
3.1.1. Estructura Supramolecular	26
3.1.2. Propiedades Ópticas y Electrónicas del Sistema Supramole- cular	28
4. Correlaciones Cuánticas	31
4.1. Entropía de Shannon	31
4.2. Entropía Condicional	32
4.3. Entropía de Von Neumann	33
4.4. Información Mutua	33
4.5. Discordia Cuántica	35
4.6. Concurrencia y Entrelazamiento de Formación	35
5. Resultados	37
5.1. Dinámica Cuántica del Sistema Supramolecular	37
5.1.1. Dinámica de Poblaciones y Coherencias	39

5.1.2. Dinámica de Correlaciones Cuánticas	43
5.1.3. Dinámica Abierta Bajo Excitación del Láser Coherente . . .	45
6. Conclusiones	51
6.1. Participación en Eventos Científicos	52
A. Decaimiento Espontáneo de un Sistema de Dos Niveles	53
B. Derivación de la Expansión de las Funciones de Correlación	57
C. Derivación del Hamiltoniano Efectivo	60
Referencias Bibliográficas	63

Índice de figuras

2.1.	Esquema de un sistema cuántico abierto, S es el sistema de interés y E es el entorno. Aquí las líneas representan la interacción entre los dos sistemas, H_i representa el Hamiltoniano del sistema $i = S, E, T$, donde el subíndice T hace referencia al sistema total.	9
2.2.	(a) Dinámica de poblaciones para un sistema de dos niveles acoplado a un entorno bosónico descrito por una densidad espectral Drude-Lorentz. (b) Dinámica de la coherencia. (c) Función de densidad espectral, que describe la fuerza con la que los osciladores con frecuencia ω se acoplan al sistema de interés. Los valores de los parámetros físicos utilizados aquí son: $\epsilon = 0.5 \Delta$, $\lambda = 0.1 \Delta$, $\gamma = 0.5 \Delta$ y $T = 0.5 \Delta$	21
3.1.	En la parte izquierda se muestra la estructura 3D de la supramolécula, constituida por un núcleo de Triarilamina con puentes de Carbono, tres moléculas de amida que permiten conectar el centro con las tres cadenas quirales de afuera. En la parte derecha se muestran dos supramoléculas conectadas mediante el puente molecular hecho de Carbonilo, separadas una distancia r_{12} entre los núcleos de CBT, con un acoplamiento electrónico V	24
3.2.	Estructura supramolecular compuesta por moléculas de Triarilamina y excitada co-focalmente mediante dos pulsos de láser.	26
3.3.	Representación de los niveles de energía para el sistema físico de interés, donde ϵ_i es la energía de transición de la supramolécula $i = \{1, 2\}$	28
3.4.	Estructura molecular 3D del Anisol	29
5.1.	Función de densidad espectral para diferentes interacciones sistema-entorno. Aquí $T = 0.65\Delta$, $\gamma = 0.16\Delta$	38

5.2.	(a) Dinámica de poblaciones para $\eta = 0.03$ y $\eta = 0.33$. (b) Efectos de la temperatura en la dinámica del estado inicial. (c) Dinámica de la coherencia para un acople débil y fuerte y (d) Efectos de la temperatura en la dinámica de la coherencia. Los parámetros físicos usados son $T = 0.65\Delta$, $\gamma = 0.16\Delta$, $V_{12} = \Delta$, $\epsilon_1 = 0.5\Delta$ y $\epsilon_2 = \Delta$. La matriz densidad inicial es dada por el estado $ \psi_0\rangle = e, g\rangle$	39
5.3.	Inversión de población. Aquí la condición inicial es $\langle \sigma_z(0) \rangle = 1$ o equivalente a $\rho_{eg, eg} = 1$. (a) Inversión de la población para un acoplamiento débil $\eta = 0.03$ y un acoplamiento fuerte $\eta = 0.33$. (b) Efectos de la temperatura en la inversión de la población. Los parámetros físicos usados aquí son los mismos que los usados en la fig. 5.2.	40
5.4.	(a) Dinámica de poblaciones para $\eta = 0.10$ y $\eta = 0.33$. (b) Efectos de la temperatura en la dinámica del estado excitado. (c) Dinámica de la coherencia bajo diferentes interacciones y (d) Efectos de la temperatura en la dinámica de la coherencia. Donde: $T = 0.65\Delta$, $\gamma = 0.16\Delta$, $V_{12} = \Delta$, $\epsilon_1 = 0.5\Delta$ y $\epsilon_2 = \Delta$. La matriz densidad inicial es dada por el estado de Bell $ \psi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(e, e\rangle + g, g\rangle)$	41
5.5.	Dinámica de correlaciones cuánticas para: (a) $\eta = 0.03$ y $V_{12} = \Delta$. (b) $\eta = 0.33$ y $V_{12} = \Delta$. (c) $\eta = 0.03$ y $V_{12} = 0.1\Delta$ y (d) $\eta = 0.33$ y $V_{12} = 0.1\Delta$. Donde: $T = 0.65\Delta$, $\gamma = 0.16\Delta$. La matriz densidad inicial es dada por el estado $ \psi_0\rangle = e, g\rangle$	43
5.6.	Dinámica de correlaciones cuánticas para un estado inicial de la forma $ \psi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(g, g\rangle + e, e\rangle)$. Teniendo en cuenta los mismos valores que la fig. 5.5	44
5.7.	(a) Dinámica de la información mutua (IM) para diferentes temperaturas con $\eta = 0.33$, sin la aplicación del láser. (b) Efecto del láser en la dinámica de la IM para las diferentes temperaturas. (c) Dinámica de la IM para diferentes interacciones sistema-entorno con $T = 0.65\Delta$, sin la aplicación del láser. (d) Efectos del láser en la dinámica para las diferentes interacciones. El estado inicial es $ \psi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(e, e\rangle + g, g\rangle)$ y los láseres son resonantes con la energía promedio del sistema, es decir $2\hbar\omega_{L_i} = 0.75\Delta$ con $i = \{1, 2\}$	46
5.8.	(a) Dinámica de la concurrencia para diferentes temperaturas con $\eta = 0.33$. (b) Efectos del láser en la dinámica de la concurrencia para las diferentes temperaturas. (c) Dinámica de la concurrencia para diferentes interacciones y (d) concurrencia para diferentes interacciones con el láser aplicado. La matriz densidad inicial es dada por el estado $ \psi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(e, g\rangle + g, e\rangle)$ y el láser es resonante con la energía promedio del sistema.	47

5.9.	(a) Dinámica de correlaciones cuánticas bajo la acción del láser para $l_1 = l_2 = 0.3\Delta$. (b) Dinámica para $l_1 = l_2 = 0.4\Delta$. (c) Dinámica de las correlaciones cuánticas para el caso donde $l_1 = 2l_2$ y (d) Dinámica para $l_2 = 2l_1$. Para $T = 0.10\Delta$, $\eta = 0.33$, $\gamma = 0.16\Delta$, $2\hbar\omega_{L_i} = 0.75\Delta$. El estado inicial del sistema es $ \psi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(e, g\rangle + g, e\rangle)$. . .	48
5.10.	Dinámica de correlaciones cuánticas para los mismos parámetros físicos usados en la fig. 5.9. Asumiendo que inicialmente el sistema se encuentra en un estado separable.	49

Resumen

Las estructuras supramoleculares han sido estudiadas con el fin de mostrar que el transporte de energía está estrechamente relacionado con la disposición de las moléculas y la interacción entre ellas. Sin embargo, aún son pocos los estudios sobre nanoestructuras que tengan la capacidad de soportar el transporte de energía a largas distancias. Esto, se debe a la falta de sistemas modelos, ya que la construcción y manipulación de estos sistemas suele ser muy compleja experimentalmente. Por otro lado, debido también a la carencia de un entendimiento completo de los fenómenos físicos intrínsecos de estos sistemas como la coherencia y las correlaciones en un dominio cuántico.

El objetivo principal de este trabajo es estudiar, bajo los fundamentos de la Mecánica Cuántica, la dinámica de sistemas supramoleculares compuestos por moléculas de Triarilamina, las cuales interactúan fuertemente con un entorno polar (Anisol). La interacción fuerte entre las moléculas está regida por la interacción dipolar, que depende de la distancia de separación entre ellas y la orientación que tengan dentro de la estructura. Para resolver la dinámica abierta se utiliza la técnica de *Ecuaciones Jerárquicas de Movimiento* (HEOM), donde se considera un sistema cuántico de cuatro niveles de energía que interactúa con un entorno bosónico. La dinámica disipativa del sistema es estudiada desde el régimen Markoviano, donde la aproximación de *Born-Markov* es válida, al no-Markoviano donde la interacción sistema-entorno es fuerte y los efectos de memoria tienen un papel fundamental en la evolución del sistema. Inicialmente se estudia la dinámica sin tener en cuenta la aplicación de un láser externo sobre el sistema para diferentes estados iniciales, luego se muestran los efectos que tiene el láser en el comportamiento del sistema, así como también se realiza un análisis detallado de la dinámica del sistema a bajas y altas temperaturas. Se muestra que el sistema se ve favorecido cuando se asume que las moléculas se encuentran inicialmente en un estado entrelazado, esto debido a que los fenómenos cuánticos, como la coherencia, permanecen durante más tiempo.

Por otro lado, mediante el cálculo de las correlaciones cuánticas, se hace un estu-

dio detallado de las propiedades cuánticas del sistema y se logra demostrar que al aumentar la distancia entre las moléculas, el sistema pierde notablemente sus propiedades cuánticas y la información del sistema se disipa rápidamente. Los resultados obtenidos muestran que una interacción débil entre el sistema y su entorno, hace que la dinámica permanezca durante mucho más tiempo. Para el caso de una interacción fuerte, se evidencia que el sistema mantiene sus propiedades cuánticas incluso a temperatura ambiente. Cuando se tiene en cuenta la acción del láser, sobre el sistema, este se ve favorecido debido a que hay un aumento considerable en las correlaciones consideradas. Se muestra, por ejemplo, que aun en el régimen Markoviano, el láser favorece fenómenos como la Concurrencia y la Información Mutua.

Palabras clave: sistemas supramoleculares, sistemas cuánticos abiertos, Ecuaciones Jerárquicas de Movimiento, correlaciones cuánticas, interacción dipolar.

Capítulo 1

Introducción

Durante la última década los sistemas cuánticos abiertos han sido de gran interés en el campo de la física teórica. Estos sistemas se caracterizan por estar en constante interacción con un sistema cuántico externo denominado entorno, dicha interacción permite que haya intercambio de energía, materia e información entre el sistema de interés y el entorno. El estudio de los sistemas cuánticos abiertos suele ser muy complejo, principalmente por el término de interacción en el Hamiltoniano y los efectos de memoria evidenciados en las funciones de correlación del entorno [1].

Por un lado, para estudiar los sistemas cuánticos que siguen una dinámica Markoviana, se considera que la interacción entre el sistema y el entorno es débil [2, 3], por lo que la respuesta del sistema no afecta las propiedades físicas del entorno. Estos sistemas se estudian mediante la aproximación de *Born-Markov*, que permite quitar los efectos de memoria de nuestro sistema de estudio, de modo que, la evolución del sistema no depende de sus estados pasados. Sin embargo, en la naturaleza los sistemas más realistas son descritos por una dinámica no-Markoviana, debido a que, la respuesta del sistema si afecta las condiciones del entorno, generando que haya un reflujo de información del entorno al sistema que produce disipación y decoherencia [4, 5]. En otras palabras, para estos sistemas ya no es correcto aplicar la aproximación de *Born-Markov* debido a que el sistema se encuentra fuertemente correlacionado con su entorno.

Entre los sistemas físicos de gran interés para aplicaciones en tecnologías cuánticas y áreas importantes como energías renovables, se encuentran las estructuras de moléculas orgánicas[6], que en las últimas dos décadas han alcanzado un porcentaje de eficiencia de conversión de luz a energía eléctrica de aproximadamente 19 % de acuerdo a The National Renewable Energy Laboratory [7]. Recientemente, se ha reportado la relación entre la transferencia de carga y las propiedades cuánticas

de derivados de Rodanina [8, 9], así como la demostración experimental de alta transferencia de energía a largas distancias (del orden de $10^{-6}m$) en estructuras supramoleculares de Triarilamina, que pueden ser conectadas en cadenas largas por medio de puentes de Carbonilo [10, 11]. Estas estructuras supramoleculares pueden ser modeladas como sistemas cuánticos en interacción con su entorno local. Para estos sistemas complejos que interactúan con solventes o sustratos sólidos, los efectos de retroalimentación sistema-entorno y entorno-sistema suelen ser importantes y una dinámica no-Markoviana se hace necesario para su comprensión a nivel cuántico.

Este trabajo de grado se encuentra organizado de la siguiente manera: en el capítulo 2 se explica lo que es un sistema cuántico abierto y como se soluciona su dinámica cuando se encuentra en interacción con un entorno. Se presentan también las diferentes aproximaciones y ecuaciones maestras que surgen dentro del régimen Markoviano, así como la técnica implementada en este trabajo para solucionar la dinámica cuántica no-Markoviana. Por otro lado, en el capítulo 3 se realiza una descripción detallada del sistema particular compuesto por supramoléculas derivadas de Triarilamina. En el capítulo 4, se presenta el formalismo matemático y las propiedades que tienen las correlaciones cuánticas calculadas en este trabajo. Finalmente, en el capítulo 5 se ilustran los resultados obtenidos al implementar la técnica computacional en el sistema supramolecular. La dinámica de las correlaciones cuánticas es analizada pasando desde el régimen Markoviano al no-Markoviano, teniendo en cuenta también los efectos que tiene la temperatura en la evolución del sistema.

Capítulo 2

Dinámica de Sistemas Cuánticos Abiertos

La dinámica de un sistema cuántico aislado se estudia mediante la ecuación de Schrödinger. Sin embargo, los sistemas cuánticos no funcionan de esa manera, ya que es imposible tener un sistema cuántico totalmente aislado, debido a que, por lo general está en interacción con otro sistema mayor denominado entorno. El sistema total (el sistema físico más su entorno) puede considerarse como un sistema aislado, en el que el estado del sistema de interés cambia como consecuencia de su dinámica interna y de su interacción con su entorno [12], de modo que, no es posible tratar a estos sistemas como sistemas aislados ya que no pueden representarse mediante la evolución unitaria. El estudio de la dinámica de los sistemas cuánticos abiertos puede abordarse mediante el uso de diferentes aproximaciones y técnicas que dependen de las propiedades y características del sistema físico y su entorno.

2.1. Dinámica Cuántica Markoviana

Los procesos de Markov desempeñan un papel fundamental en la física. Una de las razones de este hecho es que muchos procesos importantes, como por ejemplo los procesos que surgen en la mecánica estadística de equilibrio, son Markovianos siempre que se elija un conjunto adecuado de variables [13]. Estos fenómenos Markovianos se caracterizan por ser sistemas, en los que la interacción del sistema de interés con el entorno es muy débil de modo que al momento de interactuar, el sistema no responde o la respuesta no es lo suficientemente fuerte como para afectar las condiciones del entorno. La dinámica de un sistema cuántico que evoluciona en el tiempo viene dada por la ecuación de Von Neumann (considerando $\hbar = 1$)

$$\dot{\rho}_T = -i[H, \rho_T], \quad (2.1)$$

por lo que la correspondiente solución es de la forma: $\rho_T = \mathcal{U}_T(\rho)$; donde

$$\mathcal{U}_T(\rho) = U_T \rho U_T^\dagger, \quad (2.2)$$

de modo que, cuando H es independiente del tiempo U_T es dado por $U_T = e^{-iHt}$ y U_T^\dagger es su adjunto.

Una de las características más importantes de los sistemas Markovianos es que su dinámica permite definir un semi-grupo, lo cual hace más sencillo el estudio de la dinámica del sistema de interés. Un semi-grupo es un conjunto de mapas dinámicos $\{\varphi(t), t\}$ que cumplen la propiedad de divisibilidad, es decir, $\varphi(t_1)\varphi(t_2) = \varphi(t_1+t_2)$, por lo que la evolución en el tiempo de un sistema se puede conocer mediante el producto $\rho(t) = \varphi(t)\rho(0)$. El mapa dinámico satisface la propiedad de positividad completa.

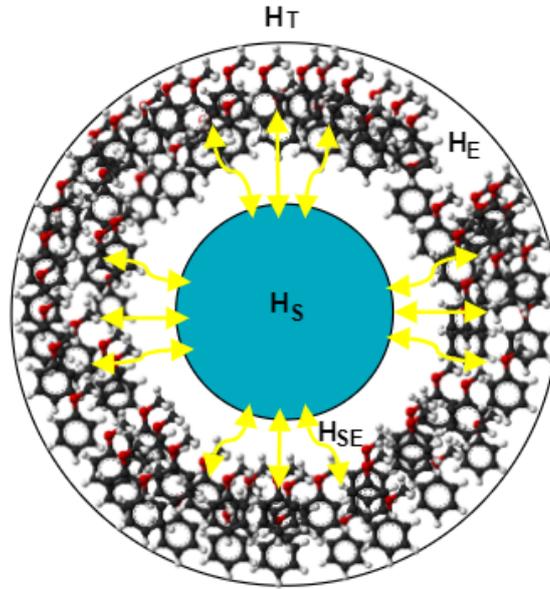


Figura 2.1: Esquema de un sistema cuántico abierto, S es el sistema de interés y E es el entorno. Aquí las líneas representan la interacción entre los dos sistemas, H_i representa el Hamiltoniano del sistema $i = S, E, T$, donde el subíndice T hace referencia al sistema total.

En la mayoría de los escenarios físicos, el sistema de interés no está aislado y una ecuación de la forma (2.1) no es apropiada. En general, debe asumirse que el

sistema total está compuesto por al menos dos partes como se ilustra en la fig. 2.1; el sistema de interés S y su entorno E . El Hamiltoniano total será entonces

$$H_T = H_S + H_E + H_{SE}, \quad (2.3)$$

donde H_{SE} es el Hamiltoniano de interacción entre S y E . Debido a que por lo general H_S y H_E son conocidos, la dificultad de describir la dinámica del sistema S se centra en el término de interacción H_{SE} ; por lo que podemos escribir el Hamiltoniano total de la siguiente manera

$$H_T = H_0 + H_{SE}, \quad (2.4)$$

donde $H_0 = H_S + H_E$. En la representación de interacción, tenemos que

$$H_I(t) = e^{iH_0t} H_{SE} e^{-iH_0t}, \quad (2.5)$$

lo que muestra cómo cambia en el tiempo la interacción entre el sistema físico y el entorno. La ecuación (2.1) aplica para el sistema total, una forma de solucionar la dinámica del sistema S es trazar la ecuación (2.1) con respecto a los grados de libertad del entorno

$$\dot{\rho}_S(t) = -i \text{Tr}_E \{ [H_T, \rho_T(t)] \}. \quad (2.6)$$

En general, la ecuación (2.6) no puede solucionarse de forma exacta. Sin embargo, asumiendo lo que se conoce como aproximación de *Born-Markov* es posible estudiar la dinámica de los sistemas y deducir la ecuación de movimiento para un sistema cuántico abierto en la forma de Lindblad

$$\dot{\rho}_S(t) = -i [H_{\text{efectivo}}, \rho_S(t)] - \sum_j \frac{\gamma_j}{2} \left(\{A_j^\dagger A_j, \rho_S(t)\} - 2A_j \rho_S(t) A_j^\dagger \right). \quad (2.7)$$

El primer término de la ecuación contiene toda la energía del sistema, incluyendo corrimientos energéticos y energías de interacción (en el caso de sistemas compuestos) producto del acople con el entorno. El segundo término de la ecuación (2.7), es la parte incoherente que evidencia la pérdida de información debido a la presencia del entorno.

2.1.1. Derivación de la ecuación de Lindblad

Para obtener la ecuación de Von Neumann en la forma de Lindblad, comenzamos definiendo el operador densidad del sistema total como

$$\rho_T = \rho_S \otimes \rho_E. \quad (2.8)$$

Asumiendo que el estado inicial del sistema total es

$$\rho_T(0) = \rho_S(0) \otimes \rho_E, \quad (2.9)$$

lo que significa que inicialmente no existen correlaciones entre el sistema y el entorno [13]. Además, el operador asociado al entorno bosónico es de la forma

$$\rho_E = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta H_E},$$

donde \mathcal{Z} es la función partición, que para un entorno bosónico es dada por

$$\mathcal{Z} = \text{Tr} [e^{-\beta H_E}]; \quad \beta = \frac{1}{k_B T}.$$

Al considerar el sistema total como un sistema cerrado [14], su evolución unitaria se puede expresar mediante la ecuación (2.2). Por otro lado, la dinámica del sistema total es descrita por la ecuación (2.1), que en forma integral es

$$\rho_T(t) = \rho_T(0) - i \int_0^t [H_I(s), \rho_T(s)] ds. \quad (2.10)$$

Al introducir la ecua. (2.10) en la ecua. (2.1) y tomando la traza sobre los grados de libertad del entorno se obtiene

$$\dot{\rho}_S(t) = - \int_0^t \text{Tr}_E \{ [H_I(t), [H_I(s), \rho_T(s)]] \} ds, \quad (2.11)$$

donde se asume que

$$\text{Tr}_E \{ [H_I(t), \rho_T(0)] \} = 0.$$

Para describir la dinámica del sistema físico, debe usarse la aproximación de *Born*, que se basa en suponer que el sistema y el entorno se encuentran débilmente acoplados, lo que es equivalente a establecer que las correlaciones que existen entre el sistema y el entorno son despreciables en todo momento. Lo cual matemáticamente se expresa como

$$\rho_T(t) \approx \rho_S(t) \otimes \rho_E. \quad (2.12)$$

Al reemplazar la ecua.(2.12) en la ecua. (2.11) se obtiene

$$\dot{\rho}_S(t) = - \int_0^t \text{Tr}_E \{ [H_I(t), [H_I(s), \rho_S(s) \otimes \rho_E]] \} ds. \quad (2.13)$$

Notamos claramente que la evolución futura del sistema descrita por $\dot{\rho}_S(t)$ depende de los estados pasados del sistema $\rho_S(s)$ con $s < t$, por lo que el sistema guarda memoria.

Para poder quitar los efectos de memoria del sistema físico, se debe considerar que la matriz densidad no tiene cambios sensibles en el intervalo $0 \leq s \leq t$, lo que consiste en asumir que en el tiempo de correlación τ_B tampoco se presentan cambios sensibles en la matriz densidad. No obstante, si la matriz densidad no presenta dichos cambios se puede aproximar $\rho_S(s) \approx \rho_S(t)$, al reemplazar la aproximación en la expresión (2.13) se obtiene

$$\dot{\rho}_S(t) = - \int_0^t Tr_E \{ [H_I(t), [H_I(s), \rho_S(t) \otimes \rho_E]] \} ds \quad (2.14)$$

La expresión (2.14) es la ecuación de Redfield y muestra que la evolución futura del sistema no depende de sus estados pasados, aunque todavía conserva los efectos de memoria en el estado $\rho_S(0)$. Anteriormente se había establecido que la matriz densidad no cambia mucho dentro del tiempo de correlación, ahora ignoraremos por completo dicho cambio, lo que matemáticamente se puede expresar como

$$\dot{\rho}_S(t) = - \int_0^\infty Tr_E \{ [H_I(t), [H_I(s), \rho_S(t) \otimes \rho_E]] \} ds. \quad (2.15)$$

Las dos últimas aproximaciones se conocen como la aproximación de *Markov*, de modo que, la ecuación (2.15) se deduce bajo la aproximación de *Born-Markov*.

Considerando el Hamiltoniano de interacción como

$$H_I = \sum_j A_j \otimes B_j, \quad (2.16)$$

donde los operadores A_j y B_j actúan sobre el espacio del Hilbert \mathcal{H}_S y \mathcal{H}_E respectivamente. Para más simplicidad, definimos el operador

$$A_j(\omega) = \sum_{\epsilon' - \epsilon = \omega} \Pi(\epsilon) A_j \Pi(\epsilon'), \quad (2.17)$$

donde ϵ son los valores propios de H_S y $\Pi(\epsilon)$ la proyección sobre el espacio propio perteneciente al valor propio ϵ . La suma se considera sobre los valores propios ϵ y ϵ' con una diferencia de energía fija ω . De la definición (2.17), se pueden deducir las siguientes relaciones

$$\begin{aligned} [H_S, A_j(\omega)] &= -\omega A_j(\omega) \\ [H_S, A_j^\dagger(\omega)] &= \omega A_j^\dagger(\omega) \\ [H_S, A_j^\dagger(\omega) A_l(\omega)] &= 0. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Los correspondientes operadores en la representación de interacción que satisfacen las relaciones (2.18) son

$$\begin{aligned} e^{iH_S t} A_j(\omega) e^{-iH_S t} &= e^{-i\omega t} A_j(\omega) \\ e^{iH_S t} A_j^\dagger(\omega) e^{-iH_S t} &= e^{i\omega t} A_j^\dagger(\omega), \end{aligned}$$

con la propiedad de que $A_j^\dagger(\omega) \equiv A_j(-\omega)$. Por lo que el Hamiltoniano en la representación de interacción adquiere la siguiente forma

$$H_I(t) = \sum_{j,\omega} e^{-i\omega t} A_j(\omega) \otimes B_j(t) \equiv \sum_{j,\omega} e^{-i\omega t} A_j^\dagger(\omega) \otimes B_j^\dagger(t), \quad (2.19)$$

donde $B_j(t) = e^{iH_E t} B_j e^{-iH_E t}$. Introduciendo la ecuación (2.19) en (2.15) se obtiene que

$$\dot{\rho}_S(t) = \sum_{\omega',\omega} \sum_{j,l} e^{i(\omega'-\omega)t} \gamma_{jl}(\omega) \left(A_l(\omega) \rho_S(t) A_j^\dagger(\omega') - A_j^\dagger(\omega') A_l(\omega) \rho_S(t) \right) + \text{H.C.}, \quad (2.20)$$

donde H.C hace referencia al Transpuesto conjugado. La transformada de Fourier unilateral de las correlaciones del entorno es dada por

$$\gamma_{jl}(\omega) = \int_0^\infty e^{i\omega s} \left\langle B_j^\dagger(t) B_l(t-s) \right\rangle ds. \quad (2.21)$$

Suponiendo que el operador densidad asociado al entorno es un estado estacionario ($[H_E, \rho_E] = 0$), las funciones de correlación del entorno son homogéneas en el tiempo

$$\left\langle B_j^\dagger(t) B_l(t-s) \right\rangle = \left\langle B_j^\dagger(s) B_l(0) \right\rangle, \quad (2.22)$$

que es una forma diferente de expresar la aproximación Markoviana. La ecuación (2.22) muestra que las cantidades $\gamma_{jl}(\omega)$ son independientes del tiempo, lo cual es clave para un proceso Markoviano. En la ecuación (2.20), $|\omega - \omega'|$ define la escala de tiempo de la evolución del sistema S. Cuando la escala de tiempo de S es muy rápida en comparación con la escala de tiempo de relajación τ_R del sistema abierto, los términos para los que $\omega \neq \omega'$ se pueden despreciar. Esto es lo que se conoce como la aproximación de onda rotante, de modo que se tiene

$$\dot{\rho}_S(t) = \sum_{\omega} \sum_{j,l} \gamma_{jl}(\omega) \left(A_l(\omega) \rho_S(t) A_j^\dagger(\omega) - A_j^\dagger(\omega) A_l(\omega) \rho_S(t) \right) + \text{H.C.} \quad (2.23)$$

Para obtener la ecuación maestra final en la forma de Lindblad, descomponemos la ecuación (2.21) de la siguiente forma

$$\gamma_{jl}(\omega) = \frac{1}{2} \gamma_{jl}(\omega) + i S_{jl}(\omega), \quad (2.24)$$

para un ω fijo. Por lo tanto, la ecuación maestra en la representación de interacción conduce a

$$\dot{\rho}_S(t) = -i [H_{\text{efectivo}}, \rho_S(t)] - \sum_{\omega} \sum_{j,l} \frac{\gamma_j}{2} \left(\{A_j^\dagger(\omega') A_l(\omega), \rho_S(t)\} - 2A_l(\omega) \rho_S(t) A_j^\dagger(\omega') \right), \quad (2.25)$$

donde $H_{\text{efectivo}} = \sum_{\omega} \sum_{j,l} S_{jl}(\omega) A_j^\dagger(\omega) A_l(\omega)$, también se denomina Hamiltoniano de corrimiento de Lamb y conduce a una renormalización de los niveles de energía no perturbados. La ecuación maestra (2.25) se lleva a la forma Lindblad (2.7) mediante la diagonalización de las matrices $\gamma_{jl}(\omega)$ y mediante la adición del sistema no perturbado H_S a H_{SE} . Otros términos como la interacción entre las partes del sistema S, y el acoplamiento con campos externos también se incluyen en el primer término.

En relación con lo establecido hasta ahora, resulta que debido a las aproximaciones empleadas en las descripciones Markovianas, que implica el uso de la aproximación de *Born-Markov*, es la ausencia de memoria en el sistema. En muchos procesos naturales donde la interacción sistema-entorno es fuerte, la descripción Markoviana en la dinámica ya no se justifica [15, 16]. De hecho, en las descripciones exactas (no-Markovianas) la evolución de los estados futuros depende notablemente de los estados anteriores que ha tenido el sistema. Por lo tanto, mientras que un sistema cuántico abierto Markoviano pierde información al entorno, los procesos no-Markovianos se caracterizan por un flujo parcial de información del entorno al sistema cuántico abierto. Además, como no existe una generalización de la ecuación de Lindblad al caso no-Markoviano, las ecuaciones maestras fenomenológicas pueden conducir a condiciones físicas no válidas por la violación de la positividad y la positividad completa. Actualmente se han desarrollado métodos analíticos que permitan obtener la dinámica para sistemas de dos niveles, sin usar las aproximaciones Markovianas típicas. Este desarrollo matemático se presenta en el apéndice A. Para sistemas con más niveles y que presentan interacciones fuertes donde el sistema guarda memoria, se requieren otras herramientas matemáticas que no involucren dichas aproximaciones y una dinámica no-Markoviana es necesaria para estudiar tales fenómenos [17, 12].

2.2. Dinámica cuántica no-Markoviana

En sistemas físicos reales, la validez de la aproximación de *Born-Markov* usualmente se desvía de la evolución correcta de los sistemas [18]. Por tal motivo, recurrimos a técnicas y soluciones más robustas por fuera de dicha aproximación, que permiten

contemplar interacciones fuertes entre el sistema y el entorno, así como también efectos de memoria en la dinámica, lo que se conoce como dinámica no-Markoviana. La técnica de *Ecuaciones Jerárquicas de Movimiento* (HEOM) puede verse como un enfoque no perturbativo desarrollado para estudiar la evolución de la matriz densidad $\rho(t)$ de sistemas cuánticos disipativos [19, 20]. El método puede tratar de forma no perturbativa la interacción sistema-entorno, así como los tiempos de correlación de ruidos no-Markovianos sin el obstáculo de las suposiciones que sufren las ecuaciones maestras como la de Redfield, aproximación de *Born-Markov* y de onda rotatoria. En este trabajo usamos esta técnica para describir evoluciones no-Markovianas y así estudiar la dinámica del sistema físico de interés.

2.2.1. Ecuaciones Jerárquicas de Movimiento (HEOM)

El método HEOM fue desarrollado por Tanimura y Kubo en el contexto de la química-física, también se ha extendido y aplicado a problemas de física del estado sólido, óptica, electrónica de una sola molécula y física biológica [21, 22, 23] con el fin de resolver de manera exacta un sistema cuántico en contacto con un entorno, ya sea fermiónico o bosónico, cuya dinámica esta sujeta a Hamiltonianos de la forma ecua. (2.3). Considerando que el sistema S está en interacción con un baño lineal de osciladores armónicos; $H_{SE} = \hat{S} \otimes \hat{B}$, con $\hat{B} = \sum_k g_k x_k$, donde g_k es el acoplamiento sistema-entorno, x_k representa las coordenadas del entorno, y \hat{S} un operador de las variables del sistema. De esta manera, la solución de la ecua. (2.6) puede hacerse mediante el cálculo de las funciones de correlación, que dependen de la función de densidad espectral. El método HEOM considera una expansión exponencial de las funciones de correlación y crea un conjunto de ecuaciones maestras acopladas de la forma ecua. (2.7). La técnica HEOM se ha implementado para estudiar la dinámica del entrelazamiento [24, 25] y modelar complejos foto-sintéticos [26, 27], por mencionar solo algunas aplicaciones. Para entornos bosónicos, el método HEOM ya viene con una función de densidad espectral definida, conocida como densidad espectral de Drude-Lorentz y tiene la forma

$$\mathcal{J}(\omega) = \frac{2\lambda\gamma\omega}{(\gamma^2 + \omega^2)}, \quad (2.26)$$

donde el parámetro λ es la energía de reorganización y determina la fuerza de interacción sistema-entorno, y $1/\gamma$ es el tiempo de respuesta del entorno. Como el efecto del entorno al sistema es proporcionado por la densidad espectral de la forma (2.26). Para el caso en que $\hbar\gamma \gg \Delta$, la dinámica es Markoviana ya que el entorno evoluciona rápidamente en comparación con el sistema y pierde su memoria rápidamente haciendo una aproximación Markoviana [28]. Por otra

parte, cuando $\hbar\gamma \ll \Delta$, describe un entorno adiabático que puede tratarse de manera simplificada [29]. Existen situaciones muy interesantes cuando $\hbar\gamma \approx \Delta$, que suelen ocurrir para los casos en la dinámica cuántica coherente en la fase inicial de fotosíntesis en estructuras bio-moleculares complejas [30, 31].

Las densidades espectrales fenomenológicas de tipo Óhmico $\mathcal{J}(\omega) = \eta\omega$, son muy utilizadas debido a su forma simple, ya que permiten entender los procesos básicos en diferentes estructuras y juegan un papel muy importante en dichos procesos. En muchas situaciones físicas $\mathcal{J}(\omega)$ adopta la forma de una ley de potencia a bajas frecuencias y decae a cero por encima de algunas frecuencias de corte γ . Cuando la dinámica ocurre en escalas de tiempo mucho menores que los tiempos de respuesta del entorno, la forma exacta de la frecuencia de corte no es importante. Sin embargo, si tanto la dinámica del sistema como la del entorno circundante ocurren a escalas de tiempo comparables, los acoplamientos alrededor de γ se vuelven importantes

$$\mathcal{J}_d(\omega) \approx \eta_d \omega^d e^{-\omega/\gamma}; \quad d < 1 \text{ sub-Óhmico}; \quad d > 1 \text{ super-Óhmico.} \quad (2.27)$$

2.2.2. Derivación de la Densidad Espectral de Drude-Lorentz

Para obtener la función de densidad espectral de la ecua. (2.26), es necesario considerar el modelo de Onsager [32, 31], en el que las moléculas son tratadas como un dipolo puntual dentro de una cavidad (con constante dieléctrica $\epsilon_c = 1$) de radio a rodeado por un solvente polar con una constante de frecuencia estática $\epsilon_s(\omega)$, cuya dependencia con la frecuencia puede obtenerse a partir de la susceptibilidad estática \mathcal{X} [33]. Lo que permite escribir esta constante como

$$\mathcal{X}_\omega = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 a^3} \frac{2\epsilon(\omega) - 1}{2\epsilon(\omega) + 1}, \quad (2.28)$$

donde $\epsilon(\omega)$ es la función dieléctrica que depende de la frecuencia del solvente y se obtiene usando la formula de Debye

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 - i\omega\tau_D}, \quad (2.29)$$

donde ϵ_∞ y ϵ_s son los límites de frecuencia estática alta y baja respectivamente y τ_D es el tiempo de relajación de Debye [34]. La forma general de la función de densidad espectral se define como

$$\mathcal{J}(\omega) = \frac{(\Delta\mu)^2}{2\pi\epsilon_0 a^3} \frac{6(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{(2\epsilon_s + 1)(\epsilon_\infty + 1)} \frac{\omega\gamma}{\omega^2 + \gamma^2}, \quad (2.30)$$

donde $\gamma = \frac{1}{\tau_B}$ es la frecuencia de corte y $\tau_B = \frac{2\epsilon_\infty+1}{\epsilon_s+1}$ es el tiempo de respuesta del entorno. Para obtener la forma de la ecua. (2.26), podemos escribir la ecua. (2.30) de la siguiente manera

$$\mathcal{J}(\omega) = \frac{2\alpha\omega}{\omega^2\tau_B^2 + 1} = \frac{2\alpha\gamma^2\omega}{\omega^2 + \gamma^2} = \frac{2\lambda\gamma\omega}{\omega^2 + \gamma^2}, \quad (2.31)$$

donde

$$\alpha = \frac{6(\Delta\mu)^2}{4\pi\epsilon_0 a^3} \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{(2\epsilon_s + 1)(\epsilon_\infty + 1)} \tau_B, \quad (2.32)$$

denota las propiedades de amortiguación [35]. La energía de reorganización se puede determinar mediante

$$\lambda = \frac{2}{\pi} \int \frac{\mathcal{J}(\omega)}{\omega} d\omega = 2\alpha\gamma = \frac{2(\Delta\mu)^2}{4\pi\epsilon_0 a^3} \frac{6(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{(2\epsilon_s + 1)(\epsilon_\infty + 1)}, \quad (2.33)$$

y redefiniendo la magnitud y el efecto del acoplamiento sistema-entorno mediante el factor de acoplamiento adimensional

$$\eta = \frac{\alpha}{\hbar} = \frac{\lambda}{2\hbar\gamma}, \quad (2.34)$$

de modo que cuando $\eta \ll 1$, el acoplamiento sistema-entorno es débil y la evolución del sistema puede ser descrita por una dinámica Markoviana. Por el contrario $\eta \sim 1$ indica que hay una interacción fuerte y los efectos de memoria del sistema son importantes, por lo que se requiere una descripción no-Markoviana. La función de densidad espectral, puede usarse para caracterizar la fuerza de acoplamiento a través de la energía de reorganización λ . El significado físico de la función de densidad espectral puede entenderse como la densidad de estados del entorno, ponderada por las fuerzas de acoplamiento.

2.2.3. Funciones de Correlación

Para estudiar la forma en la que el entorno modula o cambia la dinámica del sistema es necesario determinar las funciones de correlación mediante

$$C(t) = \langle \hat{B}(t)\hat{B}(0) \rangle = \int_0^\infty \mathcal{J}(\omega) \frac{e^{-i\omega t}}{1 - e^{\beta\hbar\omega}} d\omega, \quad (2.35)$$

las cuales pueden ser expresadas en términos de funciones trigonométricas e hiperbólicas

$$C(t) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \mathcal{J}(\omega) \left[\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \cos(\omega t) - i \sin(\omega t) \right] dt, \quad (2.36)$$

separando la parte real e imaginaria

$$C_R(t) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \mathcal{J}(\omega) \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \cos(\omega t) d\omega, \quad (2.37)$$

$$C_I(t) = -\frac{i}{\pi} \int_0^\infty \mathcal{J}(\omega) \sin(\omega t) d\omega. \quad (2.38)$$

La parte real está relacionada con el proceso de disipación mientras que la parte imaginaria corresponde a la función de repuesta. La técnica HEOM permite expandir las funciones de correlación asociadas a la densidad espectral (2.26) en forma de exponenciales

$$C_R(t) = \sum_{k=0}^{\infty} c_{k,R} e^{-\nu_{k,R} t}, \quad (2.39)$$

$$C_I(t) = \sum_{k=0}^{\infty} c_{k,I} e^{-\nu_{k,I} t}, \quad (2.40)$$

donde los $c_{k,R}, \nu_{k,R}$ y los $c_{k,I}, \nu_{k,I}$ son los coeficientes y frecuencias de Matsubara reales e imaginarios respectivamente [36, 37], que surgen de la expansión de las funciones de correlación y se determinan mediante

$$\nu_{k,R} = \begin{cases} \gamma & \text{si } k = 0 \\ 2\pi k/\beta & \text{si } k \geq 1, \end{cases}$$

$$c_{k,R} = \begin{cases} \lambda\gamma [\cot(\beta\gamma/2)] & \text{si } k = 0 \\ \frac{4\lambda\gamma\nu_k}{(\nu_k^2 - \gamma^2)\beta} & \text{si } k \geq 1, \end{cases}$$

$$\nu_{k,I} = \begin{cases} \gamma & \text{si } k = 0 \\ 0 & \text{si } k \geq 1, \end{cases}$$

$$c_{k,I} = \begin{cases} -\lambda\gamma & \text{si } k = 0 \\ 0 & \text{si } k \geq 1. \end{cases}$$

Los detalles matemáticos de la expansión de las funciones de correlación son presentados en el apéndice B. Por otra parte, la técnica permite definir la cantidad de términos que se van a tener en cuenta en la expansión y que en principio es infinita. Cada término exponencial de la ecuación (2.26) introduce un conjunto de

operadores de densidad auxiliares $\rho_{\mathbf{n}}$ que se rigen por la estructura jerárquica de ecuaciones de movimiento acopladas

$$\begin{aligned}
\frac{d\rho_{\mathbf{n}}}{dt} = & -\frac{i}{\hbar} [H_S, \rho_{\mathbf{n}}] - \sum_{n=1}^N \sum_{k=0}^K n_{nk} \nu_{nk} \rho_{\mathbf{n}} - i \sum_{n=1}^N \sum_{k=0}^K \left[|n\rangle \langle n|, \rho_{\mathbf{n}_k^+} \right] \\
& - \sum_{n=1}^N \left(\frac{2\lambda_n}{\beta \hbar^2 \gamma} - \sum_{k=0}^K \frac{c_{nk}}{\hbar \nu_{nk}} \right) [|n\rangle \langle n|, [|n\rangle \langle n|, \rho_{\mathbf{n}}]] \\
& - \frac{i}{\hbar} \sum_{n=1}^N \sum_{k=0}^K n_{nk} \left(c_{nk} |n\rangle \langle n| \rho_{\mathbf{n}_{nk}^-} + \rho_{\mathbf{n}_{nk}^-} |n\rangle \langle n| c_{nk}^* \right), \tag{2.41}
\end{aligned}$$

donde cada operador de densidad auxiliar con subíndice no negativo $\mathbf{n} = (n_{10}, \dots, n_{1K}, \dots, n_{N0}, \dots, n_{NK})$ se acopla a los operadores de densidad auxiliares con subíndices $\mathbf{n}_{ak}^{\pm} = (n_{10}, \dots, n_{ak} \pm 1, \dots, n_{NK})$. Cada operador densidad de la jerarquía se asigna a un nivel jerárquico $L = \sum_{a=1}^N \sum_{k=0}^K n_{ak}$. El operador de densidad reducido del sistema de interés $\rho_S(t)$ corresponde a aquel con subíndice $\mathbf{n} = (0, \dots, 0)$. La cantidad de operadores de densidad auxiliares (que aumenta con el nivel L y en principio es infinita) explica el comportamiento no-Markoviano de la dinámica del sistema, en otras palabras, la solución numérica de estas ecuaciones acopladas permite obtener la evolución temporal de la matriz densidad asociada al sistema físico de interés. La técnica HEOM se considera numéricamente eficiente para describir evoluciones no-Markovianas, ya que la descomposición jerárquica hace que la complejidad del problema se reduzca, lo que permite una representación más eficiente del sistema. Una de las ventajas de hacer uso de esta técnica, es que puede describir la dinámica de un sistema disipativo en una amplia variedad de condiciones. En particular, la técnica HEOM se ha utilizado para estudiar sistemas que están por fuera del equilibrio termodinámico, sistemas que interactúan con múltiples entornos y sistemas que están sujetos a ruidos o fluctuaciones. En resumen, esta técnica es una herramienta poderosa para describir la evolución de los sistemas cuánticos, especialmente en situaciones en las que la ecuación de Lindblad no es físicamente apropiada.

2.2.4. Modelo de Spin-Boson

El modelo de spin-boson es muy estudiado en la dinámica de los sistemas cuánticos abiertos [13, 38, 39]. Este modelo permite describir la dinámica de un sistema cuántico de dos niveles que se encuentra acoplado a un reservorio de osciladores armónicos que no interactúan entre sí. El Hamiltoniano de este modelo es descrito por la ecua. (2.3), con H_S

$$H_S = \frac{\epsilon_0}{2}\sigma_z + \frac{\Delta}{2}\sigma_x, \quad (2.42)$$

donde ϵ_0 es la energía de transición entre los estados $|0\rangle$ y $|1\rangle$, Δ es el campo conductor. El término H_E que hace referencia al Hamiltoniano del entorno, es una suma infinita de osciladores armónicos

$$H_E = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \left(\frac{p_{\alpha}^2}{m_{\alpha}} + m_{\alpha} \omega_{\alpha}^2 q_{\alpha}^2 \right), \quad (2.43)$$

este Hamiltoniano describe el oscilador armónico con su frecuencia natural ω_{α} , la masa m_{α} y los operadores de momentum y posición p_{α} y q_{α} , respectivamente. Finalmente, en la imagen de interacción H_I está definido como

$$H_I = \sigma_z \otimes \sum_{\alpha} c_{\alpha} q_{\alpha}, \quad (2.44)$$

que describe un acoplamiento lineal de la coordenada σ_z con la posición q_{α} de cada oscilador armónico del entorno, asumiendo una fuerza de acoplamiento c_{α} . Por conveniencia, el Hamiltoniano total puede ser escrito en términos de los operadores de creación a^{\dagger} y destrucción a para cada modo. Usando la relación de los operadores posición y momentum de la segunda cuantización

$$q_{\alpha} = \sqrt{\frac{1}{2m_{\alpha}\omega_{\alpha}}} (a_{\alpha} - a_{\alpha}^{\dagger}) \quad (2.45)$$

$$p_{\alpha} = -\sqrt{\frac{1}{2m_{\alpha}\omega_{\alpha}}} (a_{\alpha} + a_{\alpha}^{\dagger}). \quad (2.46)$$

Introduciendo estas dos expresiones en la ecua. (2.43), el Hamiltoniano total del modelo spin-boson se expresa como

$$H_T = \frac{1}{2}\omega_0\sigma_z + \sum_{\alpha} \omega_{\alpha} a_{\alpha}^{\dagger} a_{\alpha} + \sigma_z \otimes \sum_{\alpha} g_{\alpha} (a_{\alpha}^{\dagger} + a_{\alpha}), \quad (2.47)$$

donde

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2.48)$$

Los operadores de creación y destrucción obedecen las reglas de conmutación correspondientes a los bosones $[a_i^{\dagger}, a_i] = \delta_{ij}$. La dinámica de este modelo puede ser estudiada implementando la técnica HEOM, como se muestra a continuación.

Para el caso donde el entorno está compuesto por bosones, es posible considerar una función de densidad espectral de la forma (2.26) y un Hamiltoniano de la forma (2.42). Por otro lado, asumiendo que el sistema se encuentra inicialmente en el estado base

$$\rho_S(0) = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (2.49)$$

es posible estudiar la dinámica del sistema por medio de las poblaciones (los términos de la diagonal de la matriz ρ_S) y la coherencia (los términos que están por fuera de la diagonal) como se indica en la Fig 2.2.

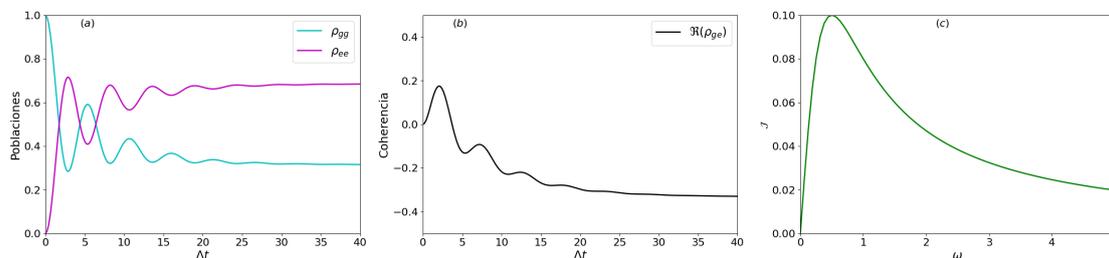


Figura 2.2: (a) dinámica de poblaciones para un sistema de dos niveles acoplado a un entorno bosónico descrito por una densidad espectral Drude-Lorentz [26]. (b) Dinámica de la coherencia. (c) Función de densidad espectral, que describe la fuerza con la que los osciladores con frecuencia ω se acoplan al sistema de interés. Los valores de los parámetros físicos utilizados aquí son: $\epsilon = 0.5 \Delta$, $\lambda = 0.1 \Delta$, $\gamma = 0.5 \Delta$ y $T = 0.5 \Delta$.

Las oscilaciones de las poblaciones y coherencia del sistema desaparecen debido a la interacción con el entorno. Se observa que en la fig. 2.2 (a), existe una transición donde el sistema pasa de estar en el estado base al estado excitado, el cual es el estado en el que se puede encontrar al sistema con mayor probabilidad. En la fig. 2.2 (b) la coherencia se disipa, lo que puede resultar en la pérdida de información cuántica y el surgimiento de la decoherencia [40], que es un proceso mediante el cual las oscilaciones de las poblaciones y la coherencia se pierden producto de la disipación de energía. Como resultado de la existencia de la decoherencia, los estados cuánticos se vuelven clásicos y las oscilaciones se convierten en probabilidades clásicas. La densidad espectral de la fig. 2.2 (c) es una herramienta útil ya que permite caracterizar la forma en la que el entorno afecta la dinámica del sistema, además, permite analizar los comportamientos Markovianos y no-Markovianos del

sistema; se observa que su valor máximo se da cuando $\omega = \gamma = 0.5\Delta$. Un sistema cuántico de dos niveles que interactúa con un entorno experimenta fluctuaciones estadísticas cuánticas que hacen que la dinámica cuántica de no equilibrio sea altamente no-Markoviana [41].

Capítulo 3

Sistema Supramolecular

El transporte dirigido de energía de excitación es un proceso clave en los sistemas naturales de captación de luz y una de las características deseadas en los ensamblajes de moléculas orgánicas funcionales para aplicaciones en electrónica y aplicaciones en nanotecnologías. Hasta ahora, los estudios sobre ensamblajes supramoleculares han mostrado que el transporte de energía está relacionado con la disposición de las moléculas. Sin embargo, son escasos los estudios sobre nanoestructuras que soportan el transporte de excitones a larga distancia [6]. En este capítulo, presentamos las propiedades físicas que existen detrás del transporte de energía, así como también las características de la estructura supramolecular y el sistema supramolecular de interés.

3.1. Triarilamina con Puente de Carbonilo

El control del transporte de energía en los últimos años se ha realizado mediante estímulos externos en monocristales orgánicos y sistemas híbridos, por la aplicación de un campo externo o introduciendo un gradiente de tensión local, teniendo como consecuencia que la dirección del transporte no pueda invertirse, o se introducen cambios irreversibles en el sistema, lo que impide el control total del transporte de excitones. Actualmente, se ha logrado evidenciar que nanoestructuras individuales autoensambladas con un diámetro a escala molecular transportan eficientemente excitones singlete [10]. La estructura molecular de la Triarilamina con puente de Carbonilo, ha mejorado la eficiencia del transporte de energía de excitación y permite tener un control óptimo en dicho transporte.

Las Triarilaminas son moléculas orgánicas que contienen tres grupos de arilo (anillos aromáticos), los cuales se encuentran unidos a un átomo de Nitrógeno central. Estas moléculas tienen una fórmula molecular $N(CH_2CH_3)_3$, lo que indica que está formada por 6 átomos de Carbono, 15 átomos de Hidrógeno y un átomo de Nitrógeno. Se caracterizan por tener una amplia variedad de aplicaciones en la electrónica orgánica, ya que pueden utilizarse como materiales para diodos orgánicos emisores de luz y células solares.

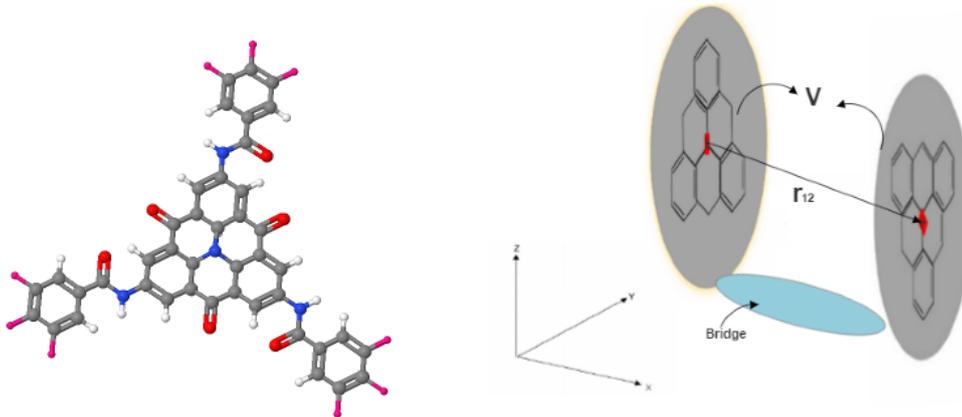


Figura 3.1: En la parte izquierda se muestra la estructura 3D de la supramolécula, constituida por un núcleo de Triarilamina con puentes de Carbono, tres moléculas de amida que permiten conectar el centro con las tres cadenas quírales de afuera. En la parte derecha se muestran dos supramoléculas conectadas mediante el puente molecular hecho de Carbonilo, separadas una distancia r_{12} entre los núcleos de CBT, con un acoplamiento electrónico V .

Cada supramolécula de la fig. 3.1 tiene un diámetro de 3.9 nm , con una distancia de separación de 3.3 \AA entre los núcleos de CBT (Carbonyl-Bridged Triarylamine), y con una distancia intermolecular de 3.45 nm entre los bloques de construcción [42]. Estas nanoestructuras presentan una disposición controlada y espacialmente bien definida de sus bloques de construcción, con un acoplamiento electrónico intermolecular que es un requisito para el transporte eficiente de energía. La magnitud del acoplamiento electrónico entre las unidades del CBT es cercana al acoplamiento intermolecular más fuerte observado en otras nanoestructuras autoensambladas. El acoplamiento electrónico da lugar a la formación de excitones vibrónicos singulares con un pequeño momento dipolar de transición para la transición de menor energía. Esto reduce fuertemente la tasa del principal mecanismo de pérdida para las excitaciones electrónicas de las unidades del CBT del compuesto [10]. Para que pueda darse el transporte de energía entre dos o más sistemas moleculares hace falta un puente molecular que permita que los electrones pasen de una molécula

a otra. El Carbonilo es usado como puente molecular entre los núcleos de CBT porque permite la formación de una estructura molecular en la que la Triarilamina se encuentra en un estado excitado. El estado excitado de la Triarilamina se produce cuando el átomo de Nitrógeno gana un electrón. En este estado, la molécula puede emitir energía en forma de luz cuando regresa al estado base. Sin embargo, para que este fenómeno de emisión de luz pueda darse, se requiere que el electrón se transfiera a otra molécula y se emita en forma de luz. Es aquí donde nace la importancia del Carbonilo como puente molecular entre dos sistemas supramoleculares. El Carbonilo es capaz de aceptar un electrón excitado de una molécula y transferirlo a la otra molécula. De esta manera actúa como puente entre las dos moléculas de Triarilamina, permitiendo que la energía del estado excitado se transfiera a otra molécula y se emita en forma de luz.

En principio, es interesante estudiar la dinámica del transporte de energía de un sistema supramolecular a otro sistema supramolecular como se ilustra en la Fig 3.1. Como el acoplamiento electrónico entre las moléculas es fuerte al igual que su interacción con el entorno, usamos una dinámica cuántica no Markoviana para analizar las propiedades físicas que hay detrás del transporte de energía de excitación. Por otro lado, en la física molecular es necesario realizar ciertas aproximaciones para poder estudiar estos sistemas complejos; una de las aproximaciones fundamentales es la aproximación adiabática, que se basa en la gran diferencia que existe entre la masa de los núcleos y la masa de los electrones, en otras palabras, la masa de los electrones es despreciable en comparación con la masa de los núcleos. La siguiente aproximación es la de los posibles estados de una molécula, ya que, aunque una molécula suele presentar muchos estados excitados su estructura de niveles de energía, se aproxima como un sistema de dos niveles con un estado base $|g\rangle$ y un estado excitado $|e\rangle$, separados energéticamente por la energía de transición ϵ_0 [43].

Por otro lado, para poder solucionar la dinámica cuántica, se hace necesario determinar lo que denomina el **HOMO** (orbital molecular ocupado más alto) y **LUMO** (orbital molecular no ocupado más bajo) de las moléculas. Estos parámetros físicos permiten describir las propiedades electrónicas de las moléculas de Triarilamina, y determinan la capacidad que tiene una molécula para aceptar o donar electrones, lo que a su vez puede influir en su capacidad para transportar energía eléctrica. En general, las moléculas de Triarilamina tienen valores de **HOMO** y **LUMO** bajos, lo que indica que tienen una buena capacidad para aceptar electrones y transportar energía eléctrica. Estos valores están estrechamente relacionados con el acoplamiento electrónico, que permite determinar la eficiencia con la que se transfieren electrones entre las diferentes capas de una célula solar. Debido a que el transporte de energía depende en gran medida de la interacción entre los bloques de construcción y su respectiva alineación, las moléculas están densamente

empaquetadas y, por lo tanto, presentan un acoplamiento electrónico fuerte. Estas moléculas son empaquetadas dentro de una fibra formando una estructura supramolecular como se evidencia a continuación

3.1.1. Estructura Supramolecular

En esta sección, describimos detalladamente la forma como se trabaja experimentalmente con estos sistemas supramoleculares, así como también se mencionan las propiedades que son aprovechadas para que pueda producirse el transporte de energía de excitación.

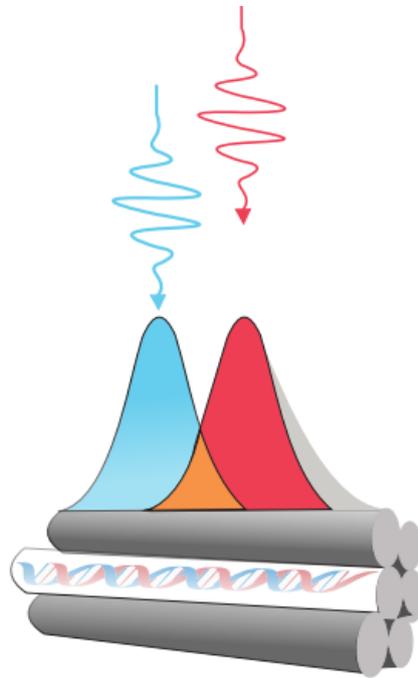


Figura 3.2: Estructura supramolecular compuesta por moléculas de Triarilamina y excitada co-focalmente mediante dos pulsos de láser [6].

La estructura supramolecular está compuesta por moléculas derivadas de Triarilamina (que son del orden de los nm), las cuales son empaquetadas en una fibra y a la vez son conectadas por medio de puentes moleculares hechos de Carbonilo [11], formando la estructura mostrada en la fig.3.2. La estructura es excitada co-focalmente mediante dos láseres pulsados distintos. En primer lugar, se usa láser 1 (color azul) de 420 nm denominado láser triplete, el cual incide 800 nm a la

izquierda del centro del haz. Posteriormente luego de 120 *ns* incide en el centro del haz el láser 2 (color rojo) de 450 *nm* denominado láser singlete. El láser triplete crea una población de excitones triplete, los cuales se mantienen fijos en la estructura, mientras que, el láser singlete crea una población de excitones singlete que se mueven a lo largo de la estructura. Los excitones singlete que emigran hacia la parte izquierda de la estructura interactúan con los excitones triplete y se produce el proceso de aniquilación singlete-triplete (parte naranja) en donde no sobrevive ninguno de los dos. Por otro lado, los excitones que emigran hacia la derecha no interactúan con nada y pueden moverse “libremente” por la estructura [6], esto se conoce como un transporte de energía controlado y direccionado. Este enfoque aprovecha tres propiedades intrínsecas de los excitones singletes y tripletes en los conjuntos orgánicos:

- (i) En primer lugar, el tiempo de vida del estado excitado de los excitones singletes está en el rango de los nanosegundos, mientras que el de los excitones tripletes está en el rango de los microsegundos.
- (ii) En segundo lugar, el transporte de los excitones singletes está mediado predominantemente por interacciones de Coulomb de largo alcance, el transporte de los excitones tripletes es impulsado por interacciones de intercambio de corto alcance. Por lo tanto, las difusividades observadas experimentalmente de los excitones singulares son de dos a tres ordenes de magnitud que la de los excitones tripletes, en otras palabras, los excitones tripletes son esencialmente inmóviles a escalas de tiempo corto (nanosegundos) [6, 11].
- (iii) Por último, a diferencia de la aniquilación singlete-singlete o aniquilación triplete-singlete o triplete, después de la aniquilación singlete-triplete sobrevive un estado triplete excitado debido a la conservación del espín.

La manipulación de excitones en estructuras supramoleculares debe ser flexible. Estas nanoestructuras supramoleculares se basan en trisamida de Triarilamina y la formación de su estructura es impulsada principalmente por los tres enlaces de Hidrógeno entre los grupos de amidas. El diseño molecular da lugar a una disposición cofacial de los núcleos de CBT, que soportan el transporte de los excitones hasta varios micrómetros, distancia que solo está limitada por la longitud de la fibra. Este transporte de energía se consigue mediante el autoensamblaje unidimensional de bloques de construcción supramoleculares, derivados de Triarilamina, los cuales deben estar bien definidos dentro de la estructura.

3.1.2. Propiedades Ópticas y Electrónicas del Sistema Supramolecular

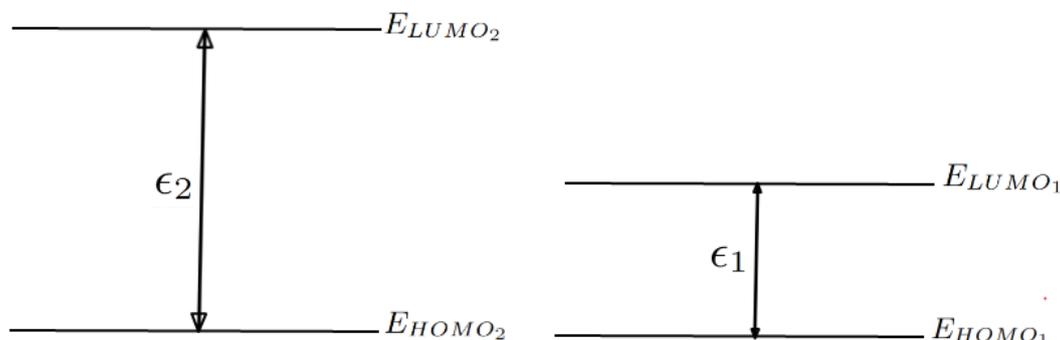


Figura 3.3: Representación de los niveles de energía para el sistema físico de interés, donde ϵ_i es la energía de transición de la supramolécula $i = \{1, 2\}$.

Considerando el caso de dos supramoléculas, con un estado base y un estado excitado como se ilustra en la fig. 3.3. El sistema físico de interés es un sistema de 4 niveles de energía. Para determinar las energías de transición del sistema, primero procedemos a determinar el **HOMO** y **LUMO** de cada molécula, que pueden ser determinados mediante la energía de ionización (que es la energía que se necesita para desprender un electrón de un átomo o una molécula) y la afinidad electrónica (que es la energía liberada o absorbida cuando un átomo o una molécula gana un electrón), mediante

$$E_H = E_I - 4.8eV, \quad (3.1)$$

$$E_L = E_A + 2.8eV, \quad (3.2)$$

donde E_H y E_L es la energía del **HOMO** y **LUMO** respectivamente, E_I es la energía de ionización y E_A es la afinidad electrónica. Por lo general, para las moléculas de Triarilamina la energía del **HOMO** suele estar en el rango de -5 eV a -2 eV y la energía del **LUMO** entre -3 eV y 0 eV [44]. El acoplamiento electrónico, se puede determinar mediante

$$V_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j - 3(\vec{\mu}_i \cdot \hat{r}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \hat{r}_{ij})}{r_{ij}^3}, \quad (3.3)$$

donde μ_i es el momento dipolar eléctrico de transición de excitación, $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ es el vector de separación entre los núcleos de CBT, $\hat{r}_{ij} = \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}}$ es el vector unitario de desplazamiento y ϵ_0 es la permitividad del vacío [45].

Como la distancia de separación entre las supramoléculas es pequeña en comparación con su diámetro, el acoplamiento electrónico es fuerte, $V_{12} = 320\text{cm}^{-1}$ [43]. Las energías del **HOMO** y **LUMO** para la supramolécula 1 son $E_{H1} = -5.56\text{ eV}$, $E_{L1} = -3.74\text{ eV}$ y para la supramolécula 2 $E_{H2} = -5.35\text{ eV}$, $E_{L2} = -1.70\text{ eV}$ [46, 44]. La energía de transición que se necesita para que el sistema pase del estado base al estado excitado se obtiene mediante

$$\epsilon_1 = E_{L1} - E_{H1}; \quad \epsilon_2 = E_{L2} - E_{H2}. \quad (3.4)$$

Cuando la energía de transición de la molécula es positiva, significa que es la energía que la molécula necesita absorber para poder pasar del estado base al estado excitado. Si por el contrario, la energía de transición es negativa, entonces la molécula emite esa energía hacia el entorno para hacer dicha transición.

Por otra parte, las supramoléculas antes de ser empaquetadas en la estructura supramolecular, son añadidas en Anisol (con un punto de ebullición de 154°C), el cual funciona como un entorno local e interactúa fuertemente con el sistema.

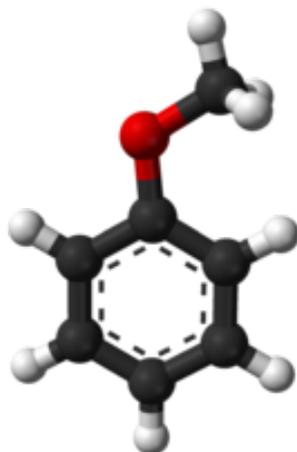


Figura 3.4: Estructura molecular 3D del Anisol [47].

En la fig. 3.4, se observa que el Anisol o metoxibenceno es un compuesto orgánico cuya fórmula química es $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$, lo que indica que está formado por 7 átomos de Carbono, 8 átomos de Hidrógeno y un átomo de Oxígeno. El Anisol es un líquido incoloro que se utiliza para síntesis de otros compuestos químicos y como disolvente. Dentro de sus propiedades químicas y físicas, cuenta con un peso molecular 108.14g/mol , una densidad de 0.995 g/ml a una temperatura de 25°C . El Anisol es soluble (se puede mezclar) en solventes orgánicos como el Etanol. Se utiliza como solvente porque contiene un grupo metoxi (OCH_3) unido a un anillo aromático, mientras que la Triarilamina tiene tres anillos aromáticos que se encuentran unidos

a un átomo de Nitrógeno. Las moléculas y el Anisol, son usados por su polaridad moderada y su estructura aromática. El Anisol tiene una constante estática de alta frecuencia $\varepsilon_\infty = 2.27$, la constante estática $\varepsilon_s = 4.37$ y el tiempo de respuesta $\tau_s = 1 \text{ ps}$, que permite determinar la frecuencia de corte [48].

Capítulo 4

Correlaciones Cuánticas

En este capítulo introducimos las definiciones y propiedades importantes de las correlaciones cuánticas calculadas en este trabajo. Estas correlaciones, permiten analizar el comportamiento cuántico del sistema y tienen un papel fundamental en la teoría de los sistemas cuánticos abiertos. Por otro lado, la entropía es una cantidad física que permite medir el grado de incertidumbre que existe en el estado de un sistema físico y, mediante ella se pueden calcular las correlaciones cuánticas como la Discordia y la Información Mutua [49].

4.1. Entropía de Shannon

La entropía de Shannon cuantifica la cantidad de información que ganamos en promedio cuando determinamos el valor de una variable aleatoria X . En otras palabras, la entropía de X permite medir la cantidad de incertidumbre sobre X antes de conocer su valor. Estos dos puntos de vista son complementarios, podemos ver la entropía como una medida de nuestra incertidumbre antes de conocer el valor de X , o como una medida de la cantidad de información que hemos obtenido después de conocer el valor de X . Por lo general, la entropía puede ser expresada como una función de distribución de probabilidad p_1, \dots, p_n , por lo que la entropía de Shannon se define como

$$H(X) \equiv H(p_1, \dots, p_n) \equiv - \sum_i p_i \log p_i. \quad (4.1)$$

La razón por la cual la entropía se define de la forma anterior, es que permite cuantificar los recursos necesarios para almacenar información.

- $H(X)$ es una función continua debido a que para cambios pequeños en la probabilidad, también existen cambios pequeños en la información contenida.
- $H(X) \geq 0$ (No negatividad).
- $H(X, Y) \leq H(X) + H(Y)$, con la igualdad cuando X y Y son independientes. Esta propiedad se conoce como subaditividad de la entropía de Shannon
- Sí $p_i = 1$ para algún i entonces $H(X) = 0$. Lo cual indica que sí existe total certeza de que ocurra un evento, la incertidumbre sobre X es 0.

4.2. Entropía Condicional

La entropía condicional es una medida de incertidumbre entre dos variables aleatorias X y Y a partir de sus probabilidades condicionales. La expresión $p(x_i|y_i)$ es la probabilidad de que ocurra x_i asumiendo que y_i se cumple. La entropía condicional da la incertidumbre sobre X dado cierto valor de $Y = y_i$, y se define de la siguiente manera

$$H(X|y_i) = \sum_j p(x_j|y_i) \log [p(x_j|y_i)]. \quad (4.2)$$

Mediante este resultado se define la entropía de X dado Y como:

$$H(X|Y) = - \sum_i p(y_i) H(X|y_i),$$

$$H(X|Y) = - \sum_i p(y_i) \left[\sum_j p(x_j|y_i) \log [p(x_j|y_i)] \right], \quad (4.3)$$

por lo que $H(X|Y)$, se puede interpretar como la incertidumbre promedio sobre la variable X cuando se conoce el estado de la variable Y , esta entropía está asociada con la información extra que posee X respecto a Y y a la información que ambas variables comparten.

4.3. Entropía de Von Neumann

La entropía de Shannon permite medir la incertidumbre asociada a una distribución de probabilidad clásica. Sin embargo, los estados cuánticos se describen de forma similar usando operadores de densidad que sustituyen a las distribuciones de probabilidades. En esta sección, generalizamos el concepto de la entropía de Shannon a los estados cuánticos. La entropía de Von Neumann para un estado cuántico ρ se define como

$$S(\rho) \equiv -\text{Tr}(\rho \log(\rho)), \quad (4.4)$$

donde

$$\rho = \sum_i p_i |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|, \quad p_i \geq 0, \quad \sum_i p_i = 1. \quad (4.5)$$

Por lo tanto, la ecuación (4.4) se puede escribir como

$$S(\rho) = -\sum_i p_i \log(p_i), \quad (4.6)$$

donde los p_i son las probabilidades del ensamble de estados puros y los logaritmos se toman en base 2.

En la teoría de la información cuántica, algunas de las propiedades de la entropía de Von Neumann son:

- $S(\rho) = 0$ para el caso en el que ρ represente un estado puro.
- $S(\rho)$ es máxima e igual a $\log N$ para un estado máximamente mezclado, siendo N la dimensión del espacio de Hilbert.
- $S(\rho)$ es aditiva para sistemas independientes, es decir, $S(\rho_S \otimes \rho_E) = S(\rho_S) + S(\rho_E)$.
- Sí $\rho = \sum_i p_i \rho_i$ entonces $S(\rho) \leq \sum_i p_i S(\rho_i)$.

4.4. Información Mutua

La información mutua se introduce con el fin de cuantificar cierta parte de la información que no se conoce al tener dos variables correlacionadas. Por ejemplo, sean

X y Y dos variables aleatorias. Entonces si están correlacionadas, la información mutua se puede determinar de las siguientes dos formas

$$I(X; Y) = H(X) + H(Y) - H(X, Y), \quad (4.7)$$

$$J(X; Y) = H(X) - H(X|Y). \quad (4.8)$$

donde la entropía condicional está definida por

$$H(X|Y) = H(X, Y) - H(Y). \quad (4.9)$$

Se puede decir que la ecuación (4.8) cuantifica la información que no se obtiene de X al conocer Y .

Por otra parte, para el caso de la información cuántica, donde se implementa el formalismo de operador densidad, la Información Mutua se define mediante las dos expresiones

$$I(\rho_{a,b}) = S(\rho_a) + S(\rho_b) - S(\rho_{a,b}), \quad (4.10)$$

$$J(\rho_{a,b}) = S(\rho_a) - S(\rho_{a|b}), \quad (4.11)$$

donde $S(\rho_{a|b})$ es la entropía condicional y da la información del sub-sistema a cuando se realiza una medida en el sub-sistema b [50]. Clásicamente estas dos expresiones son iguales, pero en el contexto de la mecánica cuántica $S(\rho_{a|b})$ depende del procedimiento de medición y viene dada por la optimización sobre todas las mediciones, por ejemplo, el conjunto de todas las mediciones proyectivas $\{\Pi_i^b\}$

$$S(\rho_{a|b}) = \min_{\{\Pi_i^b\}} \sum_i p_i S(\rho_{a|\Pi_i^b}), \quad (4.12)$$

donde p_i es la probabilidad de que la medición de $\{\Pi_i^b\}$ se realice sobre el estado $\rho_{a,b}$ dando como resultado el estado $\rho_{a|\Pi_i^b}$ y es dada por

$$p_i = \text{Tr}(\Pi_i^b \rho_{a,b} \Pi_i^b), \quad (4.13)$$

donde las medidas proyectivas son dadas por

$$\Pi_i^b = \mathbb{1} \otimes |i\rangle\langle i|. \quad (4.14)$$

Por otro lado la matriz densidad después de la medida sobre el subsistema b es dada por

$$\rho_{a|\Pi_i^b} = \frac{\Pi_i^b \rho_{a,b} \Pi_i^b}{\text{Tr}(\Pi_i^b \rho_{a,b} \Pi_i^b)}. \quad (4.15)$$

La ecua. (4.11) da la cantidad de información obtenida sobre a después de haber hecho una medida sobre b . Las dos definiciones para la Información Mutua son muy importantes porque permiten cuantificar las correlaciones cuánticas y clásicas que existen en un sistema cuántico.

4.5. Discordia Cuántica

La discordia cuántica es una medida de la información que se pierde cuando se altera o se mide un sistema cuántico de manera local [51]. Una característica atractiva de la discordia es que no es tan frágil como el entrelazamiento. Incluso, un estado separable puede contener una cantidad distinta de cero de discordia cuántica y, por lo tanto, es útil para lograr varias tareas de información cuántica [52]. Hay dos formas posibles de obtener la información mutua. Sin embargo, esto permite definir la discordia por medio de la siguiente relación:

$$DQ(\rho_{a,b}) = \min_{\Pi_i^b} [I(\rho_{a,b}) - J(\rho_{a,b})]. \quad (4.16)$$

Pero a partir de las propiedades y definición de la entropía se encuentra una relación equivalente para la discordia, que expresa que:

$$DQ(\rho_{a,b}) = S(\rho_b) - S(\rho_{ab}) + \min_{\Pi_i^b} \sum_i p_i S(\rho_{a|\Pi_i^b}), \quad (4.17)$$

esta minimización es necesaria para obtener el menor valor de entropía condicional. Algunas de las propiedades de la discordia son:

- (i) Para estados puros $DQ(\rho_{a,b}) = S(\rho_b)$.
- (ii) $DQ(\rho_{a,b}) = 0$ sí y solo sí $\rho_{a,b} = \sum_i p_i \rho_a^{(i)} \otimes |i\rangle\langle i|$.
- (iii) $0 \leq DQ(\rho_{a,b}) \leq S(\rho_b)$.
- (iv) $DQ(\rho_{a,b})$ es un monótono de entrelazamiento entre estados puros [53].

Además de lo mencionado anteriormente, la discordia cuántica muestra que los sistemas cuánticos pueden presentar algunas correlaciones cuánticas que no pueden ser explicadas mediante las correlaciones clásicas. En otras palabras, los sistemas cuánticos pueden estar fuertemente correlacionados en comparación con los sistemas clásicos.

4.6. Concurrencia y Entrelazamiento de Formación

La concurrencia y el Entrelazamiento de Formación (EoF) son dos conceptos fundamentales en los sistemas cuánticos abiertos y la teoría de la información cuántica,

debido a que ambos están relacionados con la forma en que las partículas interactúan y se entrelazan entre si. En un sistema cuántico entrelazado, la información cuántica está distribuida de tal forma que el estado global del sistema no puede ser escrito como el producto tensorial de estados individuales de cada subsistema. Esto significa que, la medición sobre una parte del subsistema afecta instantáneamente el estado del otro subsistema independientemente de la separación entre ellos.

En relación con lo anterior, la concurrencia es una correlación que permite cuantificar el entrelazamiento entre dos o más partículas, es decir, mide cuánta información se puede obtener de un sistema de partículas entrelazadas en comparación con un sistema de partículas separable[54]. Para el caso particular de dos qubits, la concurrencia C del sistema, para un estado mixto ρ , es dada por

$$C(\rho) = \max\{0, -\lambda_1 - \lambda_2 - \lambda_3 - \lambda_4\}, \quad (4.18)$$

donde λ_i , para $i = \{1, 2, 3, 4\}$ son los valores propios en orden decreciente ($\lambda_1 > \lambda_2 > \lambda_3 > \lambda_4 > 0$) de la matriz densidad $\rho^{1/2}(\sigma_y \otimes \sigma_y)\rho^*(\sigma_y \otimes \sigma_y)\rho^{1/2}$, donde ρ se encuentra en la base computacional $\{|00\rangle, |01\rangle, |10\rangle, |11\rangle\}$ [55].

Por otro lado, para un sistema de dos qubits el entrelazamiento de formación, puede expresarse como una función monótona de la concurrencia como

$$\text{EoF}(\rho) = h\left(\frac{1 + \sqrt{1 - C^2}}{2}\right), \quad (4.19)$$

donde $h(x) = -x\log_2 x - (1 - x)\log_2(1 - x)$ denota la función de entropía binaria.

Capítulo 5

Resultados

En este capítulo presentamos los resultados obtenidos al usar la técnica HEOM ilustrada en la sección 2.2.1, utilizando los parámetros reales del sistema supramolecular, con el fin de mostrar los efectos no-Markovianos en la dinámica del sistema cuántico. Primero, se realiza la dinámica del sistema sin asumir la aplicación del láser pasando desde el régimen Markoviano al no-Markoviano, mostrando los diferentes efectos que tiene la temperatura en la dinámica del sistema. Posteriormente se asume la aplicación del láser sobre el sistema y se muestra como cambia la dinámica de las correlaciones a medida que cambia la amplitud del láser.

5.1. Dinámica Cuántica del Sistema Supramolecular

Comenzamos definiendo el Hamiltoniano total (sistema más entorno) para el sistema supramolecular, así como también los parámetros de la densidad espectral. Posteriormente, implementamos la técnica HEOM para diferentes estados iniciales y bajo diferentes interacciones pasando desde el régimen Markoviano al no-Markoviano. La forma del Hamiltoniano total para el sistema físico de interés es

$$H_T = \frac{\epsilon_1}{2} \sigma_z^{(1)} \otimes \mathbb{1}^{(2)} + \frac{\epsilon_2}{2} \mathbb{1}^{(1)} \otimes \sigma_z^{(2)} + Q \sum_j g_j (a_j + a_j^\dagger) + \sum_j \omega_j a_j^\dagger a_j, \quad (5.1)$$

con un operador de acople sistema-entorno de la forma

$$Q = \sigma_x^{(1)} \otimes \mathbb{1}^{(2)} + \mathbb{1}^{(1)} \otimes \sigma_x^{(2)}, \quad (5.2)$$

que corresponde al Hamiltoniano de tipo Spin-Boson [1]. Para implementar la técnica HEOM definimos el Hamiltoniano efectivo, el cual surge cuando se trabaja en el marco de interacción, en forma matricial

$$H_{Eff} = \begin{pmatrix} \frac{\Delta_+}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\Delta_-}{2} & V_{12} & 0 \\ 0 & V_{12} & \frac{-\Delta_-}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{-\Delta_+}{2} \end{pmatrix}, \quad (5.3)$$

donde $\Delta_{\pm} = \epsilon_1 \pm \epsilon_2$, los detalles matemáticos para obtener la ecua. (5.3) son presentados en el Apéndice C. Para poder solucionar la dinámica de un sistema disipativo, es necesario definir la función de densidad espectral. Aquí usamos la densidad espectral de Drude-Lorentz descrita en la sub-sección 2.2.2 y mostramos el comportamiento que esta tiene al variar la intensidad del acoplamiento entre el sistema y su entorno.

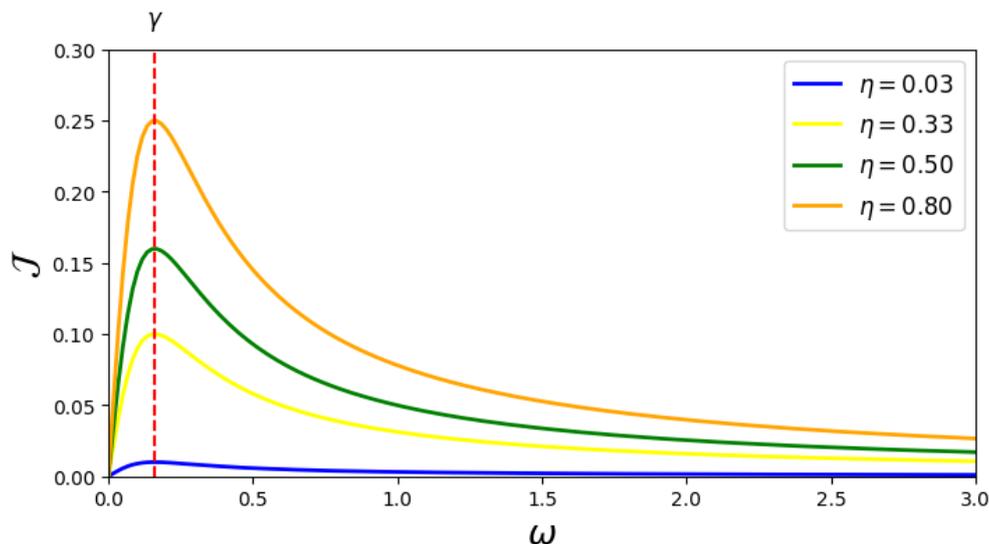


Figura 5.1: Función de densidad espectral para diferentes interacciones sistema-entorno. Aquí $T = 0.65\Delta$, $\gamma = 0.16\Delta$.

En la fig. 5.1 se muestra el comportamiento que tiene la densidad espectral de la ecua. (2.26), cuando se asumen diferentes interacciones entre el sistema y el entorno. Se observa que, la densidad espectral aumenta por debajo de la frecuencia de corte y disminuye cuando ω toma valores por encima de la frecuencia de corte, los picos de todos los casos se presentan cuando $\omega = \gamma$. Se aprecia que entre mas no-Markoviano sea el sistema, la función de densidad espectral tomará valores

mayores en $\omega = \gamma$. Para el caso Markoviano, el valor de la densidad espectral es muy pequeño y se debe a que no hay un reflujó de informaci3n del entorno al sistema y por lo tanto los efectos de memoria en la dinámica no son relevantes.

5.1.1. Dinámica de Poblaciones y Coherencias

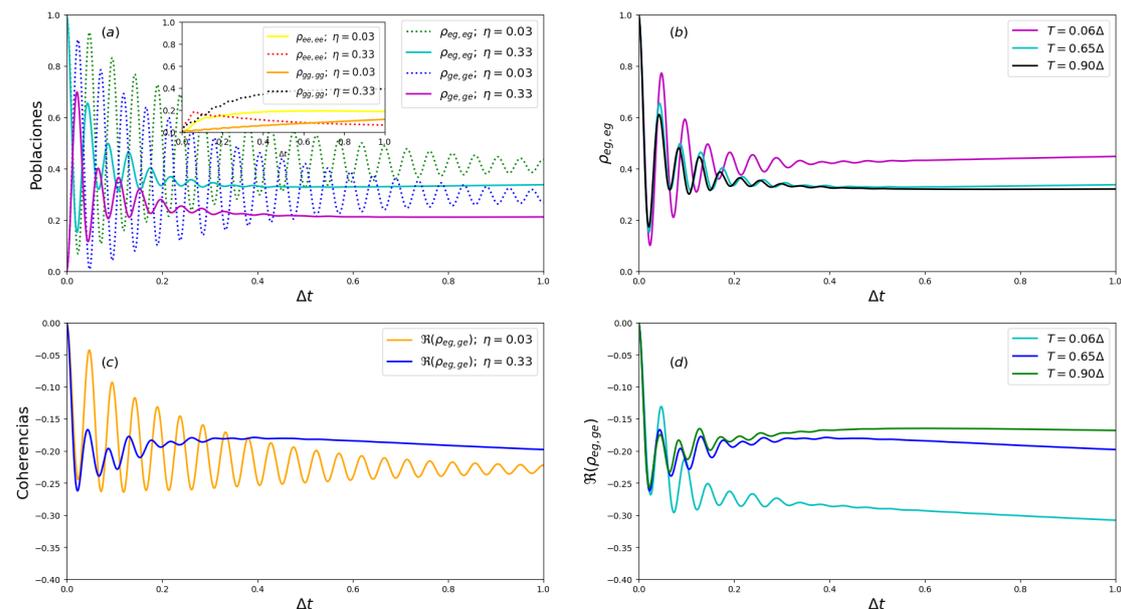


Figura 5.2: (a) Dinámica de poblaciones para $\eta = 0.03$ y $\eta = 0.33$. (b) Efectos de la temperatura en la dinámica del estado inicial. (c) Dinámica de la coherencia para un acople débil y fuerte y (d) Efectos de la temperatura en la dinámica de la coherencia. Los parámetros físicos usados son $T = 0.65\Delta$, $\gamma = 0.16\Delta$, $V_{12} = \Delta$, $\epsilon_1 = 0.5\Delta$ y $\epsilon_2 = \Delta$. La matriz densidad inicial es dada por el estado $|\psi_0\rangle = |e, g\rangle$.

La manera en la que los modos de oscilación del entorno afectan la dinámica del sistema se muestra en la fig. 5.2, donde se han ilustrado las poblaciones y coherencias del sistema para el caso de un acoplamiento débil ($\eta = 0.03$) y un acoplamiento fuerte ($\eta = 0.33$) [8]. Es evidente en la fig. 5.2 (a), que un acoplamiento débil entre el sistema y el entorno hace que las oscilaciones permanezcan durante más tiempo. Sin embargo, en el régimen Markoviano se pierde demasiada informaci3n del sistema al entorno teniendo como consecuencia que el sistema no guarde memoria. Por otra parte, en el régimen no-Markoviano, donde la interacci3n sistema-entorno es fuerte, las oscilaciones decaen rápidamente y es posible que el sistema se relaje más rápido. El efecto que tiene la temperatura sobre la dinámica del sistema se ilustra

en la fig. 5.2 (b), entre menor sea la temperatura, las oscilaciones tienden a crecer, haciendo que el sistema tarde más tiempo en relajarse y que las fluctuaciones cuánticas del sistema sean apreciables. Para temperaturas cercanas a Δ , el sistema se relaja en menos tiempo y la probabilidad de que se encuentre en el estado inicial disminuye. En la fig. 5.2 (c), se observa que un acoplamiento fuerte hace que la coherencia se disipe más rápido por el fenómeno de decoherencia, el cual surge por la imposibilidad de tener un sistema cuántico libre de interacciones con otros sistemas (entornos). Para el caso (d), la temperatura destruye la capacidad que tiene el sistema de mantener la superposición, en otras palabras, al aumentar la temperatura, esta actúa como un baño de ruido creando decoherencia y haciendo que los fenómenos cuánticos desaparezcan.

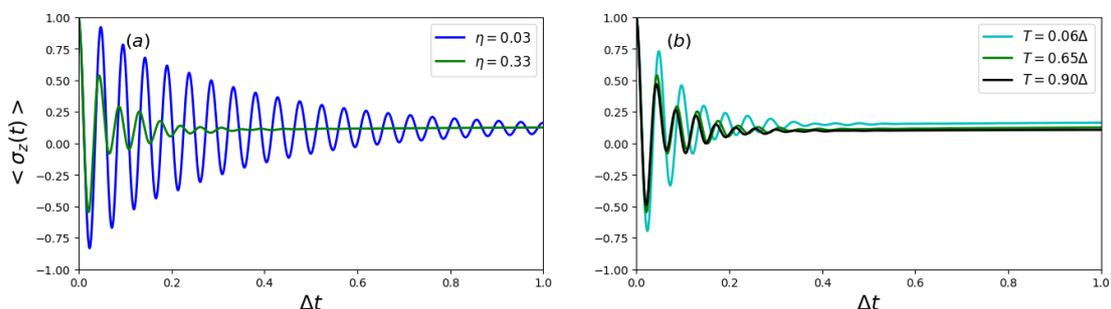


Figura 5.3: Inversión de población. Aquí la condición inicial es $\langle \sigma_z(0) \rangle = 1$ o equivalente a $\rho_{eg,eg} = 1$. (a) Inversión de la población para un acoplamiento débil $\eta = 0.03$ y un acoplamiento fuerte $\eta = 0.33$. (b) Efectos de la temperatura en la inversión de la población. Los parámetros físicos usados aquí son los mismos que los usados en la fig. 5.2.

Como se muestra en la fig. 5.3 (a), para un acoplamiento débil, las oscilaciones en la inversión de población desaparecen mucho más lento, haciendo que la dinámica del sistema tarde mucho más en disiparse por la decoherencia inducida por el entorno; mientras que para el caso donde se asume un acoplamiento sistema-entorno fuerte, la dinámica se disipa mucho más rápido. Por otro lado, los efectos que tiene la temperatura en la dinámica del sistema son mostrados en la fig. 5.3 (b), estos efectos indican que a bajas temperaturas la dinámica del sistema permanece durante más tiempo, indicando que el sistema es capaz de mantener sus propiedades cuánticas por más tiempo. Para temperaturas altas, se observa que la dinámica decae rápidamente, lo que puede resultar en una disipación mucho más rápida de energía debido a que la temperatura puede comportarse como un parámetro capaz de inducir decoherencia sobre el sistema.

Por otra parte, la dinámica del sistema también puede ser tratada en escenarios físicos más interesantes. Por ejemplo, es posible asumir que en el estado inicial

las moléculas se encuentran entrelazadas, donde la matriz densidad del sistema es dada por un estado de tipo Bell, este caso es importante porque el sistema puede tener comportamientos diferentes a los mostrados en la fig. 5.2. Además, los estados entrelazados hacen que los comportamientos de las correlaciones cuánticas sean mucho más relevantes, siendo importantes en áreas como la comunicación cuántica.

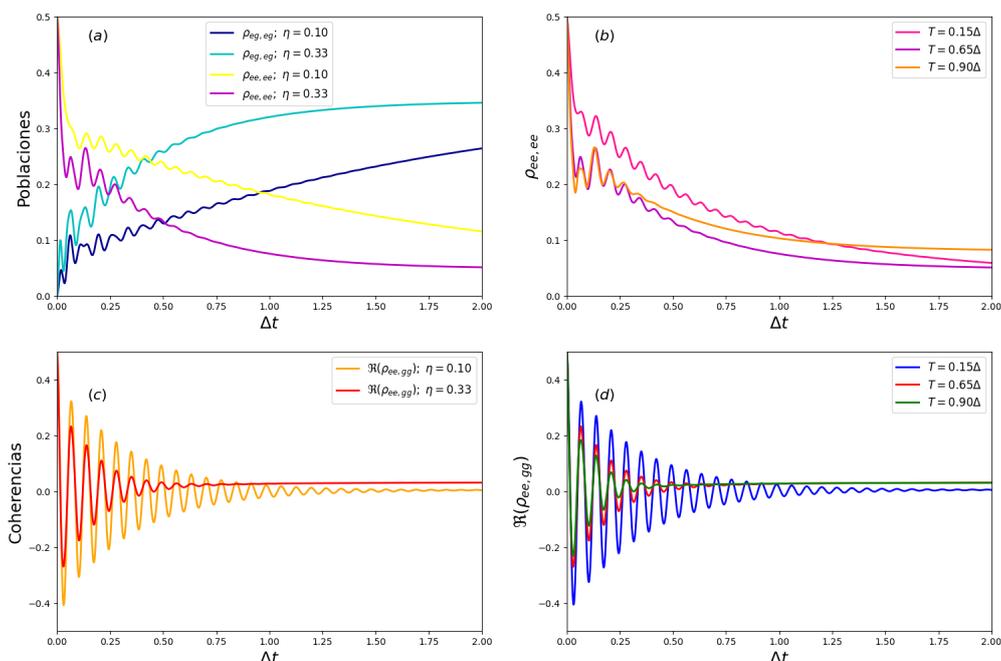


Figura 5.4: (a) Dinámica de poblaciones para $\eta = 0.10$ y $\eta = 0.33$. (b) Efectos de la temperatura en la dinámica del estado excitado. (c) Dinámica de la coherencia bajo diferentes interacciones y (d) Efectos de la temperatura en la dinámica de la coherencia. Donde: $T = 0.65\Delta$, $\gamma = 0.16\Delta$, $V_{12} = \Delta$, $\epsilon_1 = 0.5\Delta$ y $\epsilon_2 = \Delta$. La matriz densidad inicial es dada por el estado de Bell $|\psi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|e, e\rangle + |g, g\rangle)$.

Cuando se asume que las moléculas se encuentran en un estado entrelazado, como es el caso de la fig. 5.4 (a), se evidencia que para un acoplamiento sistema-entorno débil, las transiciones entre los estados $|e, e\rangle$ y $|e, g\rangle$ se dan cuando $\Delta t \approx 1$, mientras que para el caso de interacción fuerte ocurre cuando $\Delta t \approx 0.25$. Estas transiciones no son tan evidentes cuando se asume que el sistema se encuentra en un estado separable, como es el caso de la fig. 5.2. Para temperaturas bajas, como se evidencia en el recuadro (b), la dinámica del sistema se mantiene durante mucho más tiempo cuando se considera que las moléculas se encuentran entrelazadas. En el caso (c), se observa que el comportamiento de la coherencia es mucho más relevante cuando las moléculas se encuentran en un estado entrelazado, por lo que el sistema mantiene

durante mucho más tiempo sus propiedades cuánticas. Finalmente, para el caso (d), se evidencia que los cambios que tiene el sistema entre los diferentes estados cuánticos debido a su dinámica disipativa, son mucho más relevantes cuando el sistema se encuentra a bajas temperaturas.

5.1.2. Dinámica de Correlaciones Cuánticas

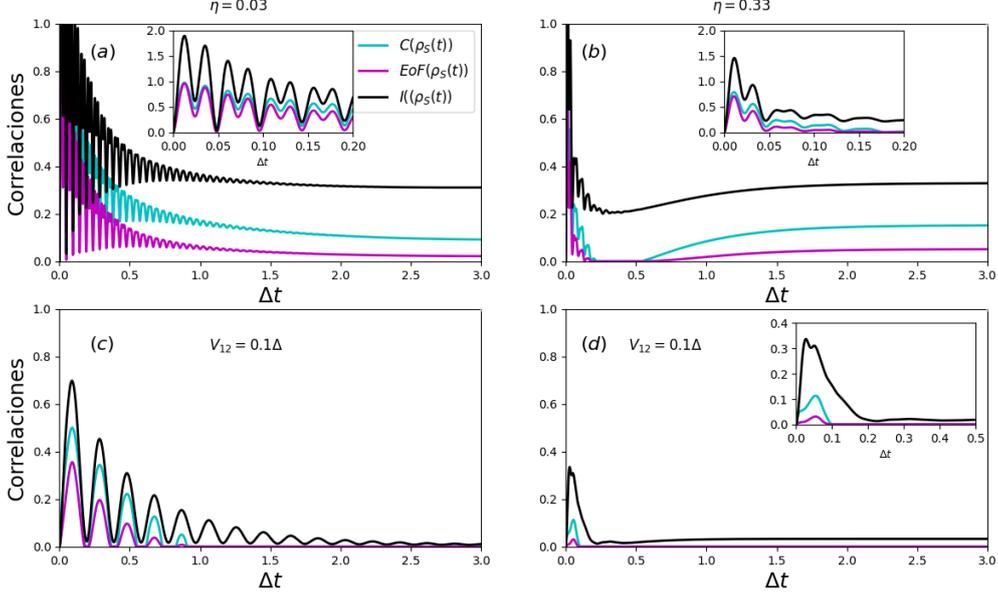


Figura 5.5: Dinámica de correlaciones cuánticas para: (a) $\eta = 0.03$ y $V_{12} = \Delta$. (b) $\eta = 0.33$ y $V_{12} = \Delta$. (c) $\eta = 0.03$ y $V_{12} = 0.1\Delta$ y (d) $\eta = 0.33$ y $V_{12} = 0.1\Delta$. Donde: $T = 0.65\Delta$, $\gamma = 0.16\Delta$. La matriz densidad inicial es dada por el estado $|\psi_0\rangle = |e, g\rangle$.

En esta sección, discutimos el comportamiento de la información mutua, la concurrencia y el EoF. Es importante resaltar que, aunque la concurrencia y el EoF tengan el mismo significado, se grafican con el fin de mostrar la relación monótona que existe entre ambas correlaciones. En la fig. 5.5 (a), vemos que las oscilaciones de las correlaciones dentro del régimen Markoviano se mantienen durante más tiempo y se observa que para $\Delta t = 0$, todas las correlaciones toman el valor de 0. Esto, se debe a que el estado inicial en el que se preparan las moléculas es un estado separable. Para el caso no-Markoviano, la dinámica de las correlaciones se ve bastante afectada. Se observa que una vez la concurrencia y el EoF son iguales a cero al rededor de $\Delta t = 0.5$, empiezan a aumentar hasta llegar a un valor constante, es justamente esto lo que caracteriza un comportamiento no-Markoviano, la capacidad que tiene el sistema de recordar que estuvo entrelazado. Para el caso de las fig. 5.5 (c) y (d), donde se asume que el acoplamiento electrónico entre las moléculas es débil, se observa que las correlaciones son mucho menores (tanto para $\eta = 0.03$ como para $\eta = 0.33$) comparadas con (a) y (b) donde el acoplamiento electrónico es fuerte. Esto se debe a que, al disminuir el acoplamiento electrónico se aumenta la distancia entre los núcleos de las moléculas afectando las propiedades

cuánticas del sistema.

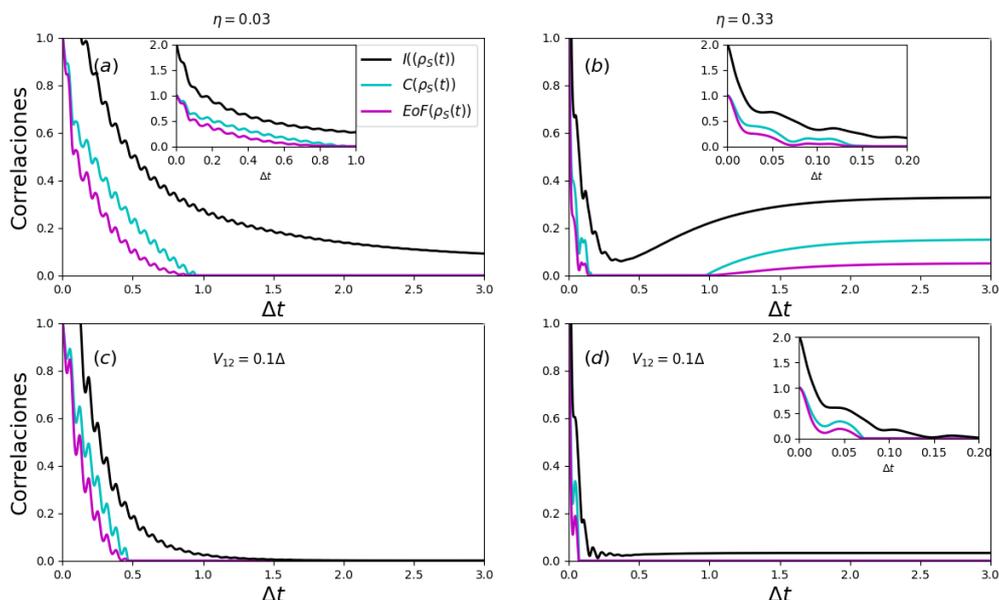


Figura 5.6: Dinámica de correlaciones cuánticas para un estado inicial de la forma $|\psi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|g, g\rangle + |e, e\rangle)$. Teniendo en cuenta los mismos valores que la fig. 5.5

Cuando se considera que en el instante inicial el sistema se encuentra en un estado de Bell, que es un estado máximamente entrelazado para dos moléculas, las correlaciones toman el valor máximo posible y decaen levemente a medida que el sistema evoluciona en el tiempo, tanto en el caso Markoviano como en el no-Markoviano. Sin embargo, se observa que para en caso Markoviano la información se disipa mucho más lento y las fluctuaciones se hacen más evidentes. Para el caso de la fig. 5.6 (b), el entrelazamiento presenta el fenómeno de colapso y resurgimiento, característicos de efectos no-Markovianos, gracias a la interacción fuerte entre las moléculas; notese que en el caso (d) esto no ocurre para $V_{12} = 0.1\Delta$. Cuando el acoplamiento electrónico disminuye las correlaciones desaparecen rápidamente debido a que la distancia entre los núcleos del CBT se ha aumentado. Aumentar la distancia entre los núcleos de las moléculas hace que los efectos de memoria ya no sean visibles cuando se asume que el entorno está fuertemente correlacionado con el sistema como se puede ver en fig. 5.6 (d).

Haciendo una comparación de la dinámica de correlaciones para un estado separable fig. 5.5 y un estado entrelazado fig. 5.6, es posible deducir que para el caso Markoviano las fluctuaciones de las correlaciones se mantienen durante más tiempo cuando se asume que las moléculas no se encuentran entrelazadas. También se observa que cuando el estado es separable, todas las correlaciones tienden a au-

mentar durante un tiempo hasta nuevamente ser cero o tomar un valor constante por la interacción con el Anisol. En cambio, para el caso en el que las moléculas se encuentran entrelazadas, las correlaciones empiezan a decaer desde su máximo valor hasta llegar a su valor mínimo posible. Para el caso de una interacción sistema-entorno fuerte y $V = \Delta$, notamos que cuando el estado inicial del sistema es separable, los efectos de memoria en la dinámica ocurren alrededor de $\Delta t = 0.5$, mientras que para el caso donde el estado inicial es un estado entrelazado, los efectos de memoria ocurren cuando $\Delta t = 1.0$. Cuando la separación entre las moléculas aumenta, la dinámica se disipa mucho más rápido debido a que la interacción entre las moléculas es débil y por lo tanto la interacción del sistema con el entorno afecta rápidamente la dinámica haciendo que este pierda todas sus propiedades cuánticas.

5.1.3. Dinámica Abierta Bajo Excitación del Láser Coherente

Dado que es posible considerar que el sistema se excita por campos externos como se muestra en la fig. 3.2, el Hamiltoniano efectivo de la ecua. (5.3) ya no es válido debido a que las energías de transición de las moléculas ahora toman la forma

$$\begin{aligned}\epsilon'_1 &= \epsilon_1 - 2\hbar\omega_{L_1} \\ \epsilon'_2 &= \epsilon_2 - 2\hbar\omega_{L_2}.\end{aligned}$$

Por lo tanto, cuando el láser actúa sobre el sistema supramolecular, la dinámica debe ser estudiada por medio del siguiente Hamiltoniano efectivo

$$H_{Eff_2} = \frac{\epsilon'_1}{2}\sigma_z^{(1)} \otimes \mathbb{1}^{(2)} + \frac{\epsilon'_2}{2}\mathbb{1}^{(1)} \otimes \sigma_z^{(2)} + \frac{V_{12}}{2}(\sigma_x^{(1)} \otimes \sigma_x^{(2)} + \sigma_y^{(1)} \otimes \sigma_y^{(2)}) + H_l, \quad (5.4)$$

donde

$$H_l = \sum_{i=1}^2 l_i \left(\sigma_-^{(i)} e^{i\omega_L t} + \sigma_+^{(i)} e^{-i\omega_L t} \right), \quad (5.5)$$

es la interacción debida al láser externo de frecuencia ω_L . El Hamiltoniano de la ecua. (5.4), se escribe explícitamente en forma matricial usando la base $\{|e, e\rangle, |e, g\rangle, |g, e\rangle, |g, g\rangle\}$, como:

$$H_{Eff_2} = \begin{pmatrix} \frac{\Delta'_+}{2} & l_2 & l_1 & 0 \\ l_2 & \frac{\Delta'_-}{2} & V_{12} & l_1 \\ l_1 & V_{12} & \frac{-\Delta'_-}{2} & l_2 \\ 0 & l_1 & l_2 & \frac{-\Delta'_+}{2} \end{pmatrix}, \quad (5.6)$$

donde $\Delta'_\pm = \epsilon'_1 \pm \epsilon'_2$, y $l_i = \tilde{\mathbf{d}}_i \cdot \mathbf{E}_i$, $\{i = 1, 2\}$ es la frecuencia de Rabi que experimenta la supramolécula i , $\tilde{\mathbf{d}}_i$ es el momento dipolar atómico y \mathbf{E}_i es la amplitud del láser externo. Los detalles matemáticos para obtener la ecua. (5.6) son mostrados en el Apéndice C. Cuando las moléculas son excitadas mediante un láser mientras interactúan con su entorno local, puede pasar que los tiempos de relajación y excitación de la molécula cambien significativamente. Además, si las moléculas se encuentran lo suficientemente cerca una de la otra, la excitación de una puede afectar a la otra a través de interacciones moleculares, lo que significa que la dinámica del sistema está correlacionada.

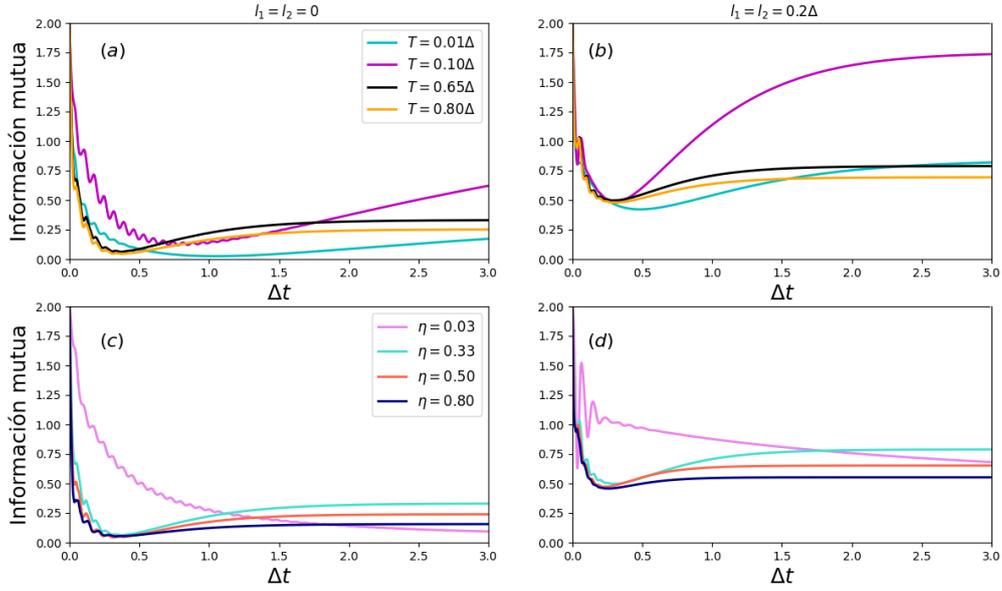


Figura 5.7: (a) Dinámica de la información mutua (IM) para diferentes temperaturas con $\eta = 0.33$, sin la aplicación del láser. (b) Efecto del láser en la dinámica de la IM para las diferentes temperaturas. (c) Dinámica de la IM para diferentes interacciones sistema-entorno con $T = 0.65\Delta$, sin la aplicación del láser. (d) Efectos del láser en la dinámica para las diferentes interacciones. El estado inicial es $|\psi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|e, e\rangle + |g, g\rangle)$ y los láseres son resonantes con la energía promedio del sistema, es decir $2\hbar\omega_{L_i} = 0.75\Delta$ con $i = \{1, 2\}$.

En la fig. 5.7 (a), se muestran los efectos que tiene la temperatura en la dinámica de la IM sin tener en cuenta la aplicación del láser sobre el sistema. Se observa que una vez la IM ha llegado a su valor mínimo y empieza a aumentar, la temperatura que hace que el sistema exhiba mucho más sus propiedades cuánticas es $T = 0.10\Delta$. En la parte (b), se observa el efecto que tiene el láser sobre el sistema a diferentes temperaturas, cuando ambos presentan la misma amplitud. Para $T = 0.10\Delta$, la IM aumenta rápidamente en comparación con las otras. La dinámica de la IM para

diferentes interacciones sistema-entorno se presenta en la parte (c) y los efectos que tiene el láser para diferentes interacciones se muestran en la parte (d). Se puede apreciar que los láseres hacen que la IM no disminuya rápido; por ejemplo, para el caso donde $\eta = 0.80$, la IM toma valores por debajo de 0.25 cuando $\Delta t \geq 1$, mientras que cuando se tiene en cuenta la aplicación de los láseres, la IM toma valores de 0.50 para $\Delta t \geq 1$ y por lo tanto hay un aumento de las correlaciones cuánticas presentes en el sistema.

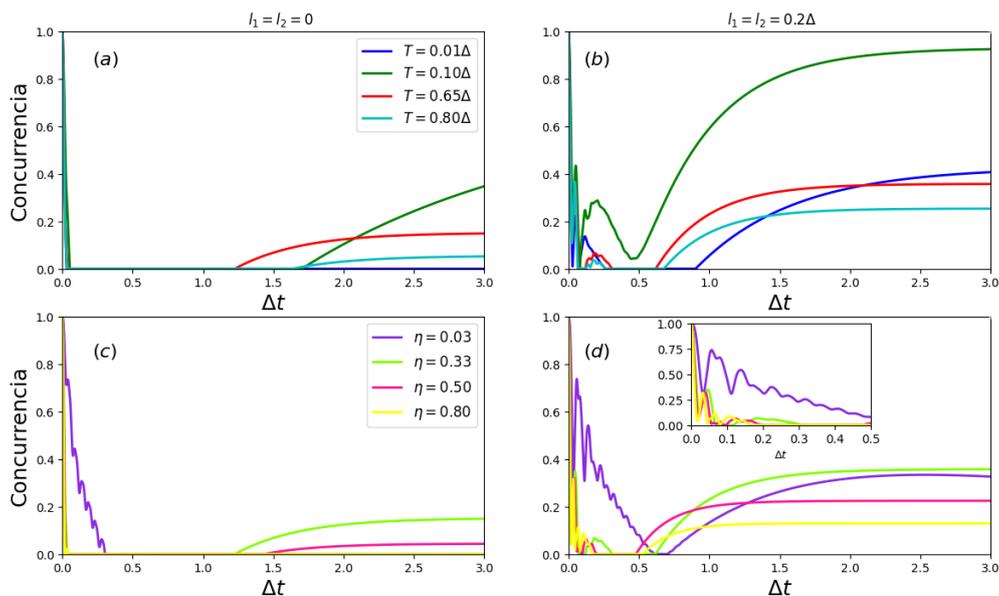


Figura 5.8: (a) Dinámica de la concurrencia para diferentes temperaturas con $\eta = 0.33$. (b) Efectos del láser en la dinámica de la concurrencia para las diferentes temperaturas. (c) Dinámica de la concurrencia para diferentes interacciones y (d) concurrencia para diferentes interacciones con el láser aplicado. La matriz densidad inicial es dada por el estado $|\psi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|e, g\rangle + |g, e\rangle)$ y el láser es resonante con la energía promedio del sistema.

Un análisis similar es presentado para la concurrencia, como se muestra en la fig. 5.8 (a) sin láser y (b) luego de la influencia del láser. La inclusión del láser tiene un efecto positivo en el comportamiento al aumentar el valor alcanzado después del fenómeno de decaimiento repentino. Interesantemente, este efecto también se exhibe en el caso Markoviano como se puede ver en la curva purpura en las figuras (c) y (d). Un caso interesante es el correspondiente a $\eta = 0.80$ (curva amarilla), debido a que antes de tener en cuenta la aplicación del láser, la concurrencia decae rápidamente y no se presenta ningún fenómeno de resurgimiento de entrelazamiento. Sin embargo, cuando se tiene en cuenta el láser, la concurrencia tiene un comportamiento mucho más relevante. Para temperaturas por debajo de la temperatura real

del sistema ($T = 0.65\Delta$), como es el caso de la curva verde ($T = 0.10\Delta$), se aprecia que la concurrencia toma el valor máximo en comparación con las otras temperaturas y los otros acoplamientos. Esto, pone en evidencia que a bajas temperaturas el láser hace que los fenómenos cuánticos del sistema sean más apreciables.

Debido a que los comportamientos más relevantes se obtienen cuando se asume que la temperatura del sistema es $T = 0.10\Delta$ y que ambos láseres tienen la misma amplitud, es necesario ahora estudiar la dinámica de las correlaciones cuánticas a esta temperatura, pero variando las amplitudes de los láseres para tener una mejor comprensión del sistema.

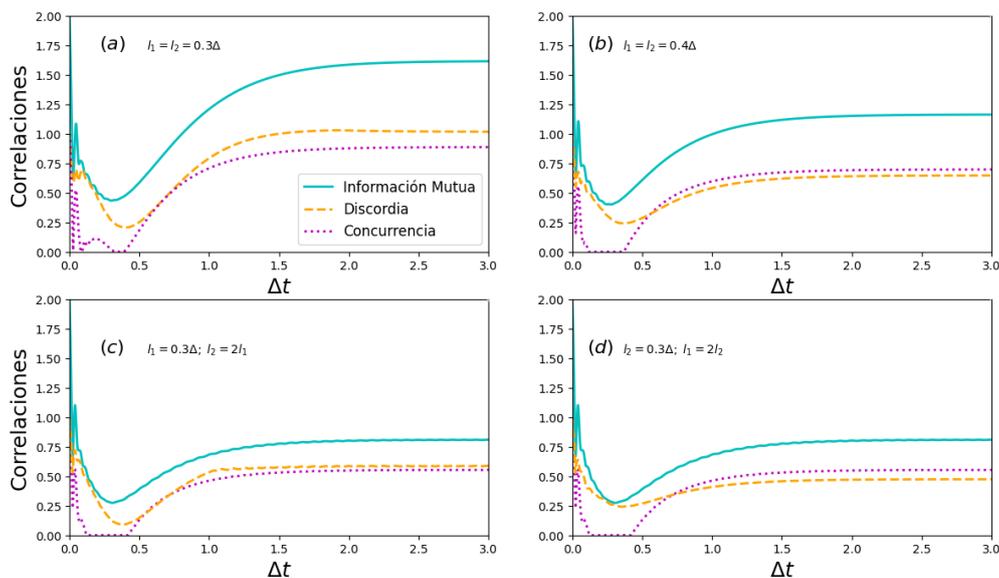


Figura 5.9: (a) Dinámica de correlaciones cuánticas bajo la acción del láser para $l_1 = l_2 = 0.3\Delta$. (b) Dinámica para $l_1 = l_2 = 0.4\Delta$. (c) Dinámica de las correlaciones cuánticas para el caso donde $l_1 = 2l_2$ y (d) Dinámica para $l_2 = 2l_1$. Para $T = 0.10\Delta$, $\eta = 0.33$, $\gamma = 0.16\Delta$, $2\hbar\omega_{L_i} = 0.75\Delta$. El estado inicial del sistema es $|\psi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|e, g\rangle + |g, e\rangle)$.

En esta parte mostramos cómo cambia la dinámica de las correlaciones a bajas temperaturas ($T = 0.10\Delta$), para distintas amplitudes en los láseres. En la fig. 5.9 (a) se puede apreciar que cuando ambos láseres tienen la misma amplitud, las correlaciones cuánticas aumentan. En la parte (b), se observa que cuando se aumenta la amplitud de los láseres, las correlaciones alcanzan valores más bajos con respecto al caso anterior, esto se debe a que si se aumenta mucho la amplitud de los láseres es posible que el sistema supramolecular pierda por completo sus propiedades cuánticas. Por otro lado, cuando se asume que la amplitud de un láser

es el doble que la del otro, como es el caso de la fig. (c) y (d), la Información Mutua y la concurrencia toman valores mucho más bajos comparados con los obtenidos en (a) y (b), e independientemente de cuál de las amplitudes sea el doble que la del otro estas correlaciones no cambian. Por otro lado, es evidente que para el caso de la figura (a), la información compartida por ambas moléculas es mayor, al igual que la cantidad de entrelazamiento presente en el sistema. Esto se debe a que la cantidad de información cuántica presente en el sistema (discordia), llega aproximadamente a su valor máximo.

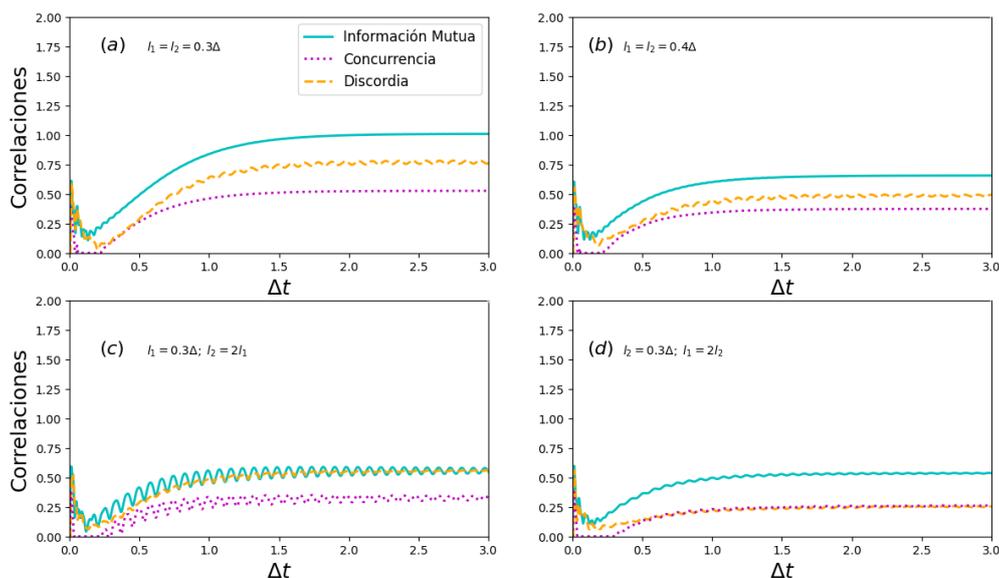


Figura 5.10: Dinámica de correlaciones cuánticas para los mismos parámetros físicos usados en la fig. 5.9. Asumiendo que inicialmente el sistema se encuentra en un estado separable.

En la fig. 5.10, se asume que el estado inicial de cada sub-sistema es

$$\rho_a = \begin{pmatrix} 0.62 & 0 \\ 0 & 0.38 \end{pmatrix}; \rho_b = \begin{pmatrix} 0.01 & 0 \\ 0 & 0.99 \end{pmatrix}, \quad (5.7)$$

por lo que la matriz densidad asociada al sistema físico es

$$\rho_{a,b} = \begin{pmatrix} 0.062 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0.6138 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0.0038 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0.3762 \end{pmatrix}. \quad (5.8)$$

La ecua. (5.7) indica que el estado del sub-sistema b está muy cerca de ser un estado puro (su estado fundamental), y se puede obtener gran parte de información

sobre él independientemente de si el sub-sistema a se mide o no ($S(\rho_b) = 0.08$). En cambio, casi toda la información del sub-sistema a se desconoce ($S(\rho_a) = 0.96$). En la parte (a) de la fig. 5.10, se observa que en el comportamiento de la Discordia aparecen oscilaciones, algo que no ocurría para el caso de la fig. 5.9 (a). Para el caso (b), donde se aumenta la amplitud de los láseres, ocurre algo similar que lo mostrado en la fig. 5.9 (b), debido a que las correlaciones disminuyen considerablemente. En las fig. (c) y (d), donde se asume que la amplitud de uno de los láser es el doble de la del otro, las correlaciones toman valores menores que los mostrados en (a) y (b); cabe mencionar que es evidente que las oscilaciones son más relevantes cuando $l_2 = 2l_1$. Para el caso (d), la Discordia presenta un comportamiento similar al de la concurrencia cuando $\Delta t \geq 1$. Se evidencia que las correlaciones alcanzan valores mayores cuando se asume que las moléculas se encuentran entrelazadas.

Capítulo 6

Conclusiones

Se ha realizado un análisis riguroso en la dinámica cuántica de un sistema supramolecular que interactúa con un entorno y con un láser externo. El control dinámico del sistema ha sido modelado en términos de la interacción dipolar, de la frecuencia de los láseres, del parámetro de interacción sistema-entorno y de la temperatura. En este estudio se ha trabajado tanto en el régimen Markoviano como en el no-Markoviano. Así, para el caso del sistema supramolecular, se utiliza la técnica numérica HEOM para solucionar la dinámica exacta del sistema.

Mostramos como cambia el comportamiento de las correlaciones cuánticas cuando se tiene en cuenta la aplicación de los láseres, haciendo que estos sean resonantes con la energía promedio del sistema. Para este caso, hemos demostrado que para una interacción sistema-entorno débil y a bajas temperaturas, los láseres pueden hacer que aparezcan efectos de memoria en la dinámica de un sistema cuántico.

Por otro lado, mostramos los efectos que tiene la temperatura en la dinámica de las correlaciones cuando no se tiene en cuenta la aplicación de los láseres. Encontramos que a temperaturas bajas, un entorno no-Markoviano mejora la dinámica del sistema abierto, lo que significa que las correlaciones cuánticas son mucho más robustas.

Con respecto a las propiedades físicas del sistema supramolecular, se logró demostrar que un aumento de la distancia de separación entre sus núcleos, hace que las correlaciones cuánticas se disipen rápidamente, aún cuando se considera que el sistema se encuentra entrelazado. Al mismo tiempo, se encontró que el láser tiene un efecto positivo en la dinámica del sistema, haciendo que haya un aumento notable en las correlaciones cuánticas, independientemente de la temperatura a la que se encuentre y a la interacción que tenga con su entorno local. Para el caso de la concurrencia, el láser hace que se evidencien mucho más los fenómenos cuánti-

cos como muerte súbita y resurgimiento de entrelazamiento; también se encontró que las correlaciones cuánticas se aprecian mucho más cuando se considera que el sistema se encuentra a una temperatura de $T = 0.10\Delta$ y que ambos láseres tengan una amplitud de $l = 0.2\Delta$. Aumentar mucho la amplitud de los láseres, hace que los fenómenos cuánticos del sistema desaparezcan.

6.1. Participación en Eventos Científicos

- XXIX Congreso Nacional de Física. *Dinámica cuántica no-Markoviana de sistemas supramoleculares de alta transferencia energética*. Cristian E. Susa, Duvalier Madrid y **Alonso Vertel**. Universidad del Quindío, Armenia, Colombia. Septiembre 2022.
- II Congreso Nacional de Semilleros de Investigación (CONASIE). *Dinámica cuántica no-Markoviana de sistemas supramoleculares de alta transferencia energética*. Cristian E. Susa, Duvalier Madrid y **Alonso Vertel**. Semillero de Información Cuántica y Computación Cuántica (*QI&QC*). Universidad de Córdoba, Montería, Colombia. Noviembre 2022.
- Hablemos de Matemáticas, Departamento de Matemática y Estadística. *Dinámica de sistemas cuánticos abiertos*. Cristian E. Susa, Duvalier Madrid y **Alonso Vertel**. Universidad de Córdoba, Montería, Colombia. Noviembre 2022.

Apéndice A

Decaimiento Espontáneo de un Sistema de Dos Niveles

Un ejemplo de un sistema de dos niveles muy conocido y estudiado corresponde al espín del electrón, que puede tener los valores $\pm \frac{\hbar}{2}$. Así, para describir la dinámica de un sistema de dos niveles usando los principios de la no Markovianidad, consideremos el Hamiltoniano dado por la expresión (2.4) donde:

$$H_0 = \omega_0 \sigma_+ \sigma_- + \sum_k \omega_k b_k^\dagger b_k, \quad (\text{A.1})$$

$$H_{SE} = \sigma_+ \otimes \sum_k g_k b_k + \sigma_- \otimes \sum_k g_k^* b_k^\dagger, \quad (\text{A.2})$$

donde ω_0 denota la frecuencia de transición del sistema de dos niveles, σ_\pm son los operadores de subida y bajada [13]. El subíndice k denota los diferentes modos de campo del entorno con frecuencias ω_k , operadores de creación y destrucción b_k, b_k^\dagger y constantes de acoplamiento g_k . Consideremos el estado de la forma:

$$\psi_0 = |0\rangle_S \otimes |0\rangle_E, \quad (\text{A.3})$$

$$\psi_1 = |1\rangle_S \otimes |0\rangle_E, \quad (\text{A.4})$$

$$\psi_k = |0\rangle_S \otimes |k\rangle_E, \quad (\text{A.5})$$

donde el $|0\rangle_S$ y $|1\rangle_S$ denotan el estado base y el estado excitado del sistema respectivamente, $|0\rangle_E$ y $|k\rangle_E$ representan el estado vacío del entorno y el estado con un fotón en el modo k respectivamente. En la representación de interacción el estado ϕ del sistema total obedece la ecuación de Schrödinger (con $\hbar = 1$):

$$\frac{d}{dt}\phi(t) = iH_I(t)\phi(t), \quad (\text{A.6})$$

$$H_I(t) = \sigma_+(t)B(t) + \sigma_-(t)B^\dagger(t), \quad (\text{A.7})$$

es el Hamiltoniano de la imagen de interacción, con:

$$\sigma_\pm(t) = \sigma_\pm e^{\pm i\omega_0 t}, \quad (\text{A.8})$$

$$B(t) = \sum_k g_k b_k e^{-i\omega_k t}. \quad (\text{A.9})$$

Sabemos que el Hamiltoniano (2.4) conmuta con el operador número, el cual denota el número de partículas y se puede escribir como:

$$N = \sigma_+ \sigma_- - \sum_k b_k b_k^\dagger. \quad (\text{A.10})$$

Puesto que N y H_T conmutan, N es una cantidad que se conserva, por lo que, el estado inicial tiene la forma:

$$\phi(0) = c_0 \psi_0 + c_1(0) \psi_1 + \sum_k c_k(0) \psi_k, \quad (\text{A.11})$$

y evoluciona en el tiempo al estado:

$$\phi(t) = c_0 \psi_0 + c_1(t) \psi_1 + \sum_k c_k(t) \psi_k \quad (\text{A.12})$$

Notamos que la amplitud c_0 , es una constante ya que $H_I(t)\psi_0 = 0$. La evolución temporal de las amplitudes se rige por un sistema de Ecuaciones diferenciales, las cuales se obtienen de la ecuación (A.6),

$$\dot{c}_1(t) = -i \sum_k g_k e^{i(\omega_0 - \omega_k)t} c_k(t), \quad (\text{A.13})$$

$$\dot{c}_k(t) = -i g_k^* e^{-i(\omega_0 - \omega_k)t} c_1(t), \quad (\text{A.14})$$

donde asumimos que $c_0(0) = 0$, lo que físicamente quiere decir que no hay fotones en el estado inicial. Resolvemos la segunda ecuación e insertamos la solución en la

primera para obtener una ecuación cerrada para $c_1(t)$,

$$\dot{c}_1(t) = - \int_0^t f(t-t_1)c_1(t_1)dt_1, \quad (\text{A.15})$$

donde $f(t-t_1)$ es lo que se conoce como la función de correlación y viene dada por:

$$f(t-t_1) = \text{Tr}_E\{B(t)B^\dagger(t_1)\rho_E\}e^{i\omega_0(t-t_1)}, \quad (\text{A.16})$$

donde $\rho_E = (|0\rangle\langle 0|)_E$ es el estado vacío del entorno. Usualmente expresamos la función de correlación en términos de la función de densidad espectral debido a que, por lo general, ésta cantidad física ya es conocida:

$$\mathcal{J}(\omega) = \frac{\pi}{2} \sum_k g_k^2 \delta(\omega - \omega_k). \quad (\text{A.17})$$

Todos los efectos del entorno sobre el sistema se introducen mediante la ecuación (A.17). Por lo tanto, las funciones de correlación pueden determinarse mediante:

$$f(t-t_1) = \int \mathcal{J}(\omega)e^{i(\omega_0-\omega)(t-t_1)}d\omega. \quad (\text{A.18})$$

Con ayuda de las amplitudes de probabilidad c_0 , c_1 y c_k es posible expresar la matriz de densidad reducida $\rho_S(t)$, del sistema de dos estados, eliminando los efectos del baño:

$$\rho_S(t) = \text{Tr}_E\{|\phi(t)\rangle\langle\phi(t)|\} = \begin{pmatrix} |c_1(t)|^2 & c_0^*c_1(t) \\ c_0c_1^*(t) & 1 - |c_1(t)|^2 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.19})$$

Derivando la expresión con respecto al tiempo (con $\dot{c}_0 = 0$) obtenemos:

$$\dot{\rho}_S(t) = \begin{pmatrix} \frac{d}{dt}|c_1(t)|^2 & c_0^*\dot{c}_1(t) \\ c_0\dot{c}_1^*(t) & -\frac{d}{dt}|c_1(t)|^2 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.20})$$

Para hallar la ecuación maestra (no-Markoviana), introducimos las cantidades físicas:

$$S(t) = -2\Im\left\{\frac{\dot{c}_1(t)}{c_1(t)}\right\}, \quad (\text{A.21})$$

$$\gamma(t) = -2\Re\left\{\frac{\dot{c}_1(t)}{c_1(t)}\right\}, \quad (\text{A.22})$$

éstas cantidades son de gran importancia en el campo de los sistemas cuánticos abiertos, $S(t)$ es lo que se denomina el desplazamiento de Lamb dependiente del

tiempo, mientras que, $\gamma(t)$ es lo que se conoce como la tasa de decaimiento. Por otro lado, la ecuación (A.20) se puede expresar de la siguiente manera:

$$\frac{d}{dt}\rho_S(t) = -\frac{i}{2}S(t) [\sigma_+\sigma_-, \rho_S(t)] + \gamma(t)\{\sigma_-\rho_S(t)\sigma_+ - \frac{1}{2}\sigma_+\sigma_-\rho_S(t) - \frac{1}{2}\rho_S(t)\sigma_+\sigma_-\}, \quad (\text{A.23})$$

esta es la ecuación maestra no-Markoviana para describir la dinámica de un sistema de dos niveles que interactúa fuertemente con su entorno. Dicha ecuación es muy importante ya que permite estudiar la evolución en el tiempo del sistema físico, además, es posible calcular correlaciones cuánticas como las mencionadas en el Capítulo 4.

Apéndice B

Derivación de la Expansión de las Funciones de Correlación

Para poder entender de donde surgen la Ecuaciones (2.39) y (2.40), se debe considerar que la función $\coth(\frac{\beta\hbar\omega}{2})$ se puede expandir en una serie de Fourier como

$$\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) = \frac{2}{\beta\hbar} \left[\frac{1}{\omega} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{2\omega}{\omega^2 + \nu_k^2} \right]. \quad (\text{B.1})$$

Por lo tanto, la ecuación (2.37) toma la forma

$$C_R(t) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \mathcal{J}(\omega) \frac{2}{\beta\hbar} \left[\frac{1}{\omega} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{2\omega}{\omega^2 + \nu_k^2} \right] \cos(\omega t) d\omega. \quad (\text{B.2})$$

La técnica HEOM explota las funciones de correlación que decaen en el tiempo [56], esto corresponde a usar una densidad espectral de un oscilador armónico sobre amortiguado, que es conocida como la densidad espectral de Drude-Lorentz [57], dada por la ecuación (2.31). La ecuación (2.38) se puede expresar de la siguiente manera [9]

$$C_I(t) = -\frac{i}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{2\lambda\gamma\omega}{\omega^2 + \gamma^2} \sin(\omega t) d\omega, \quad (\text{B.3})$$

$$C_I(t) = \frac{i}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{2\lambda\gamma\omega}{\omega^2 + \gamma^2} \frac{\partial}{\partial t} \frac{\cos(\omega t)}{\omega} d\omega, \quad (\text{B.4})$$

$$C_I(t) = \frac{2i\lambda\gamma}{\pi} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^{\infty} \frac{\cos(\omega t)}{\omega^2 + \gamma^2} d\omega, \quad (\text{B.5})$$

$$C_I(t) = \frac{2i\lambda\gamma}{\pi} \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{\pi}{2\gamma} e^{-\omega|t|} \right], \quad (\text{B.6})$$

$$C_I(t) = -i\lambda\gamma e^{-\omega|t|}. \quad (\text{B.7})$$

Por otro lado,

$$\begin{aligned} C_R(t) &= \frac{2}{\beta\hbar\pi} \int_0^\infty \mathcal{J}(\omega) \frac{\cos(\omega t)}{\omega} d\omega + \frac{2}{\beta\hbar\pi} \int_0^\infty \mathcal{J}(\omega) \sum_{k=1}^\infty \frac{2\omega}{\omega^2 + \nu_k^2} \cos(\omega t) d\omega \quad (\text{B.8}) \\ &= \frac{2}{\beta\hbar\pi} \int_0^\infty \left[\frac{2\lambda\gamma\omega}{\omega^2 + \gamma^2} \right] \frac{\cos(\omega t)}{\omega} d\omega + \frac{2}{\beta\hbar\pi} \int_0^\infty \left[\frac{2\lambda\gamma\omega}{\omega^2 + \gamma^2} \right] \sum_{k=1}^\infty \frac{2\omega}{\omega^2 + \nu_k^2} \cos(\omega t) d\omega \\ &= \frac{4\lambda\gamma}{\beta\hbar\pi} \int_0^\infty \frac{\cos(\omega t)}{\omega^2 + \gamma^2} d\omega + \frac{4\lambda\gamma}{\beta\hbar\pi} \int_0^\infty \frac{\omega}{\omega^2 + \gamma^2} \sum_{k=1}^\infty \frac{2\omega}{\omega^2 + \nu_k^2} \cos(\omega t) d\omega \\ &= \frac{4\lambda\gamma}{\beta\hbar\pi} \left(\frac{\pi}{2\gamma} e^{-\gamma t} \right) + \lambda\gamma \sum_{k=1}^\infty \frac{2\gamma}{\gamma^2 - \nu_k^2} + \frac{4\lambda\gamma}{\beta\hbar} \sum_{k=1}^\infty \frac{\nu_k}{\nu_k^2 - \gamma^2} e^{-\nu_k t} \\ &= \frac{2\lambda}{\beta\hbar} e^{-\gamma t} + \lambda\gamma \sum_{k=1}^\infty \frac{2\gamma}{\gamma^2 - \nu_k^2} + \frac{4\lambda\gamma}{\beta\hbar} \sum_{k=1}^\infty \frac{\nu_k}{\nu_k^2 - \gamma^2} e^{-\nu_k t} \\ &= \left(\frac{2\lambda\gamma}{\beta\hbar\gamma} + \frac{2\lambda\gamma}{\beta\hbar} \sum_{k=1}^\infty \frac{2\omega}{\gamma^2 - \nu_k^2} \right) e^{-\gamma|t|} + \sum_{k=1}^\infty \frac{4\lambda\gamma}{\beta\hbar} \left(\frac{\nu_k}{\nu_k^2 - \gamma^2} \right) e^{-\nu_k t} \\ &= \lambda\gamma \cot \left(\frac{\beta\hbar\gamma}{2} \right) e^{-\gamma|t|} + \sum_{k=1}^\infty \frac{4\lambda\gamma}{\beta\hbar} \left(\frac{\nu_k}{\nu_k^2 - \gamma^2} \right) e^{-\nu_k t}. \end{aligned}$$

De modo que, la función de correlación queda como

$$C(t) = -i\lambda\gamma e^{-\gamma t} + \lambda\gamma \cot \left(\frac{\beta\hbar\gamma}{2} \right) e^{-\gamma t} + \sum_{k=1}^\infty \frac{4\lambda\gamma}{\beta\hbar} \left(\frac{\nu_k}{\nu_k^2 - \gamma^2} \right) e^{-\nu_k t}. \quad (\text{B.9})$$

Finalmente, la función de correlación asociada a la densidad espectral de Drude-Lorentz es

$$C(t) = \sum_{k=0}^\infty c_k e^{-\nu_k t}, \quad (\text{B.10})$$

donde los coeficientes y frecuencias reales e imaginarios están dados por

$$\nu_{k,R} = \begin{cases} \gamma & \text{si } k = 0 \\ 2\pi k/\beta & \text{si } k \geq 1, \end{cases}$$

$$c_{k,R} = \begin{cases} \lambda\gamma [\cot(\beta\gamma/2)] & \text{si } k = 0 \\ \frac{4\lambda\gamma\nu_k}{(\nu_k^2 - \gamma^2)\beta} & \text{si } k \geq 1, \end{cases}$$

$$\nu_{k,I} = \begin{cases} \gamma & \text{si } k = 0 \\ 0 & \text{si } k \geq 1, \end{cases}$$

$$c_{k,I} = \begin{cases} -\lambda\gamma & \text{si } k = 0 \\ 0 & \text{si } k \geq 1. \end{cases}$$

Apéndice C

Derivación del Hamiltoniano Efectivo

El Hamiltoniano efectivo de la ecua. (5.3), se define como

$$H_{Eff} = \frac{\epsilon_1}{2} \sigma_z^{(1)} \otimes \mathbb{1}^{(2)} + \frac{\epsilon_2}{2} \mathbb{1}^{(1)} \otimes \sigma_z^{(2)} + \frac{V_{12}}{2} (\sigma_x^{(1)} \otimes \sigma_x^{(2)} + \sigma_y^{(1)} \otimes \sigma_y^{(2)}), \quad (C.1)$$

cuya en forma matricial es

$$H_{eff} = \frac{\epsilon_1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{\epsilon_2}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \\ + \frac{V_{12}}{2} \left[\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \right]. \quad (C.2)$$

Realizando el producto tensorial entre las matrices

$$H_{eff} = \frac{\epsilon_1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} + \frac{\epsilon_2}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \\ + \frac{V_{12}}{2} \left[\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \right]. \quad (C.3)$$

Realizando la suma de matrices y haciendo $\Delta_{\pm} = \epsilon_1 \pm \epsilon_2$ se obtiene que

$$H_{Eff} = \begin{pmatrix} \frac{\Delta_+}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\Delta_-}{2} & V_{12} & 0 \\ 0 & V_{12} & \frac{-\Delta_-}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{-\Delta_+}{2} \end{pmatrix}. \quad (C.4)$$

Cuando se tiene en cuenta la aplicación de un láser externo sobre el sistema, la estructura del Hamiltoniano de la ecuación (C.1) cambia, al igual que las energías de transición de las moléculas. Por lo tanto, el Hamiltoniano efectivo toma la siguiente forma cuando se aplica un láser

$$H_{Eff_2} = \frac{\epsilon'_1}{2} \sigma_z^{(1)} \otimes \mathbb{1}^{(2)} + \frac{\epsilon'_2}{2} \mathbb{1}^{(1)} \otimes \sigma_z^{(2)} + \frac{V_{12}}{2} (\sigma_x^{(1)} \otimes \sigma_x^{(2)} + \sigma_y^{(1)} \otimes \sigma_y^{(2)}), \\ + l_1 (\sigma_x^{(1)} \otimes \mathbb{1}^{(2)}) + l_2 (\mathbb{1}^{(1)} \otimes \sigma_x^{(2)}), \quad (C.5)$$

donde $l_i = \tilde{\mathbf{d}}_i \cdot \mathbf{E}_i$, $\{i = 1, 2\}$ es la amplitud del láser aplicado. Realizando los productos tensoriales, se obtiene en forma matricial

$$H_{Eff_2} = \begin{pmatrix} \frac{\Delta'_+}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\Delta'_-}{2} & V_{12} & 0 \\ 0 & V_{12} & \frac{-\Delta'_-}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{-\Delta'_+}{2} \end{pmatrix} + l_1 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} + l_2 \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (C.6)$$

$$H_{Eff_2} = \begin{pmatrix} \frac{\Delta'_+}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\Delta'_-}{2} & V_{12} & 0 \\ 0 & V_{12} & \frac{-\Delta'_-}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{-\Delta'_+}{2} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & l_2 & l_1 & 0 \\ l_2 & 0 & 0 & l_1 \\ l_1 & 0 & 0 & l_2 \\ 0 & l_1 & l_2 & 0 \end{pmatrix}. \quad (C.7)$$

Por lo que la forma final del Hamiltoniano efectivo con el láser aplicado es

$$H_{Eff_2} = \begin{pmatrix} \frac{\Delta'_+}{2} & l_2 & l_1 & 0 \\ l_2 & \frac{\Delta'_-}{2} & V_{12} & l_1 \\ l_1 & V_{12} & \frac{-\Delta'_-}{2} & l_2 \\ 0 & l_1 & l_2 & \frac{-\Delta'_+}{2} \end{pmatrix}. \quad (C.8)$$

Cuando el láser es resonante con la energía promedio del sistema $\Delta'_+ = 0$, obteniendo así

$$H_{Eff_2} = \begin{pmatrix} 0 & l_2 & l_1 & 0 \\ l_2 & \frac{\Delta'_+}{2} & V_{12} & l_1 \\ l_1 & V_{12} & \frac{-\Delta'_+}{2} & l_2 \\ 0 & l_1 & l_2 & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{C.9})$$

Referencias Bibliográficas

- [1] Wei-Min Zhang. Exact master equation and general non-markovian dynamics in open quantum systems. *The European Physical Journal Special Topics*, 227:1849–1867, 01 2019.
- [2] Moritz Cygorek, Jonathan Keeling, Brendon W Lovett, and Erik M Gauger. Sublinear scaling in non-markovian open quantum systems simulations. *arXiv preprint arXiv:2304.05291*, 2023.
- [3] Uzma Akram, Z Ficek, and S Swain. Decoherence and coherent population transfer between two coupled systems. *Physical Review A*, 62(1):013413, 2000.
- [4] Inés de Vega and Daniel Alonso. Dynamics of non-markovian open quantum systems. *Rev. Mod. Phys.*, 89:015001, Jan 2017.
- [5] Zbigniew Ficek and Stuart Swain. *Quantum interference and coherence: theory and experiments*. Springer Science & Business Media, 2005.
- [6] Bernd Wittmann, Till Biskup, Klaus Kreger, Jürgen Köhler, Hans-Werner Schmidt, and Richard Hildner. All-optical manipulation of singlet exciton transport in individual supramolecular nanostructures by triplet gating. *Nanoscale Horiz.*, 6:998–1005, 2021.
- [7] The National Renewable Energy Laboratory. Best research-cell efficiency chart. *NREL.gov*, <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>, 2022.
- [8] Duvalier Madrid-Úsuga, Cristian E. Susa, and John H. Reina. Room temperature quantum coherence vs. electron transfer in a rhodanine derivative chromophore. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21:12640–12648, 2019.
- [9] Duvalier Madrid-Úsuga, Carlos A. Melo-Luna, Alberto Insuasty, Alejandro Ortiz, and John H. Reina. Optical and electronic properties of molecular systems derived from rhodanine. *The Journal of Physical Chemistry A*, 122(43):8469–8476, 2018.

- [10] Andreas T. Haedler, Klaus Kreger, Abey Issac, Bernd Wittmann, Milan Kivala, Natalie Hammer, Jürgen Köhler, Hans-Werner Schmidt, and Richard Hildner. Long-range energy transport in single supramolecular nanofibres at room temperature. *Nature*, 523(7559):196–199, July 2015.
- [11] Bernd Wittmann, Felix A. Wenzel, Stephan Wiesneth, Andreas T. Haedler, Markus Drechsler, Klaus Kreger, Jürgen Köhler, E. W. Meijer, Hans Werner Schmidt, and Richard Hildner. Enhancing long-range energy transport in supramolecular architectures by tailoring coherence properties. *Journal of the American Chemical Society*, 142(18):8323–8330, May 2020.
- [12] John H. Reina, Cristian E. Susa, and Felipe F. Fanchini. Extracting information from qubit-environment correlations. *Scientific Reports*, 4(1), dec 2014.
- [13] Heinz-Peter Breuer and Francesco Petruccione. *The theory of open quantum systems*. Oxford University Press, USA, 2002.
- [14] Chris Sutherland, Todd A. Brun, and Daniel A. Lidar. Non-markovianity of the post-markovian master equation. *Phys. Rev. A*, 98:042119, Oct 2018.
- [15] Yoshitaka Tanimura. Stochastic liouville, langevin, fokker–planck, and master equation approaches to quantum dissipative systems. *Journal of the Physical Society of Japan*, 75(8):082001, 2006.
- [16] Akihito Ishizaki and Graham R Fleming. On the adequacy of the redfield equation and related approaches to the study of quantum dynamics in electronic energy transfer. *The Journal of chemical physics*, 130(23), 2009.
- [17] Hohjai Lee, Yuan-Chung Cheng, and Graham R. Fleming. Coherence dynamics in photosynthesis: Protein protection of excitonic coherence. *Science*, 316(5830):1462–1465, 2007.
- [18] Heinz-Peter Breuer, Elsi-Mari Laine, and Jyrki Piilo. Measure for the degree of non-markovian behavior of quantum processes in open systems. *Physical Review Letters*, 103(21), nov 2009.
- [19] Hong-Bin Chen, Neill Lambert, Yuan-Chung Cheng, Yueh-Nan Chen, and Franco Nori. Using non-markovian measures to evaluate quantum master equations for photosynthesis. *Scientific Reports*, 5:12753, 08 2015.
- [20] Joachim Seibt and Oliver Kühn. Strong exciton–vibrational coupling in molecular assemblies. dynamics using the polaron transformation in heom space. *The Journal of Physical Chemistry A*, 125(32):7052–7065, 2021. PMID: 34353023.

- [21] Neill Lambert, Tarun Raheja, Simon Cross, Paul Menczel, Shahnawaz Ahmed, Alexander Pitchford, Daniel Burgarth, and Franco Nori. Qutip-bofin: A bosonic and fermionic numerical hierarchical-equations-of-motion library with applications in light-harvesting, quantum control, and single-molecule electronics. *Phys. Rev. Res.*, 5:013181, Mar 2023.
- [22] Tatsushi Ikeda and Gregory D. Scholes. Generalization of the hierarchical equations of motion theory for efficient calculations with arbitrary correlation functions. *The Journal of Chemical Physics*, 152(20):204101, may 2020.
- [23] J.R. Johansson, P.D. Nation, and Franco Nori. Qutip 2: A python framework for the dynamics of open quantum systems. *Computer Physics Communications*, 184(4):1234–1240, 2013.
- [24] Arend G. Dijkstra and Yoshitaka Tanimura. Non-markovian entanglement dynamics in the presence of system-bath coherence. *Phys. Rev. Lett.*, 104:250401, Jun 2010.
- [25] Bruno González-Soria, Francisco Delgado-Cepeda, and Alan Anaya. Predicting entanglement and coherent times in FMO complex using the heom method. *Journal of Physics Conference Series*, 1730:12033, 02 2021.
- [26] Neill Lambert, Tarun Raheja, Simon Cross, Paul Menczel, Shahnawaz Ahmed, Alexander Pitchford, Daniel Burgarth, and Franco Nori. QuTiP-BoFiN: A bosonic and fermionic numerical hierarchical-equations-of-motion library with applications in light-harvesting, quantum control, and single-molecule electronics. *Physical Review Research*, 5(1), mar 2023.
- [27] J.R. Johansson, P.D. Nation, and Franco Nori. Qutip: An open-source python framework for the dynamics of open quantum systems. *Computer Physics Communications*, 183(8):1760–1772, 2012.
- [28] Volkhard. May. *Charge and energy transfer dynamics in molecular systems*. Wiley-VCH, Weinheim, 2nd, rev. and enl. ed. edition, 2004.
- [29] Ulrich Weiss. *Quantum dissipative systems*. World Scientific, 2012.
- [30] Joel Gilmore and Ross H. McKenzie. Quantum dynamics of electronic excitations in biomolecular chromophores: Role of the protein environment and solvent. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(11):2162–2176, 2008.
- [31] Joel Gilmore and Ross H McKenzie. Spin boson models for quantum decoherence of electronic excitations of biomolecules and quantum dots in a solvent. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17(10):1735, 2005.

- [32] Joel Gilmore and Ross H. McKenzie. Quantum dynamics of electronic excitations in biomolecular chromophores: Role of the protein environment and solvent. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(11):2162–2176, 2008. PMID: 18293949.
- [33] Chao-Ping Hsu, Zhi-Qiang You, and Hung-Cheng Chen. Characterization of the short-range couplings in excitation energy transfer. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(4):1204–1212, 2008.
- [34] Joel Gilmore and Ross H. McKenzie. Criteria for quantum coherent transfer of excitations between chromophores in a polar solvent. *Chemical Physics Letters*, 421:266–271, 2004.
- [35] Chao-Ping Hsu. Reorganization energies and spectral densities for electron transfer problems in charge transport materials. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 22:21630–21641, 2020.
- [36] Akihito Ishizaki and Yoshitaka Tanimura. Quantum dynamics of system strongly coupled to low-temperature colored noise bath: Reduced hierarchy equations approach. *Journal of the Physical Society of Japan*, 74:3131–3134, 12 2005.
- [37] Qiang Shi, Liping Chen, Guangjun Nan, Rui-Xue Xu, and YiJing Yan. Efficient hierarchical liouville space propagator to quantum dissipative dynamics. *The Journal of chemical physics*, 130(8), 2009.
- [38] Heinz-Peter Breuer, Elsi-Mari Laine, Jyrki Piilo, and Bassano Vacchini. Non-markovian dynamics in open quantum systems. *Reviews of Modern Physics*, 88(2), apr 2016.
- [39] A. J. Leggett, S. Chakravarty, A. T. Dorsey, Matthew P. A. Fisher, Anupam Garg, and W. Zwerger. Dynamics of the dissipative two-state system. *Rev. Mod. Phys.*, 59:1–85, Jan 1987.
- [40] M.A. Schlosshauer. *Decoherence: And the Quantum-To-Classical Transition*. The Frontiers Collection. Springer, 2007.
- [41] Florian Otterpohl, Peter Nalbach, and Michael Thorwart. Hidden phase of the spin-boson model. *Phys. Rev. Lett.*, 129:120406, Sep 2022.
- [42] Andreas T. Haedler, Stefan C. J. Meskers, R. Helen Zha, Milan Kivala, Hans-Werner Schmidt, and E. W. Meijer. Pathway complexity in the enantioselective self-assembly of functional carbonyl-bridged triarylamine trisamides. *Journal of the American Chemical Society*, 138(33):10539–10545, 2016. PMID: 27462007.

- [43] Bernd Wittmann. *Tailoring long-range energy transport in supramolecular architectures*. PhD thesis, Bayreuth, 2021.
- [44] Ratan W. Jadhav, Rahul V. Hangarge, Mahmood D. Aljabri, Kerba Shiva-ji More, Jing-Yu Chen, Lathe A. Jones, Richard A. Evans, Jing-Liang Li, Sheshanath V. Bhosale, and Akhil Gupta. The first connection of carbonyl-bridged triarylamine and diketopyrrolopyrrole functionalities to generate a three-dimensional, non-fullerene electron acceptor. *Mater. Chem. Front.*, 4:2176–2183, 2020.
- [45] Maria A. Castellanos, Amro Dodin, and Adam P. Willard. On the design of molecular excitonic circuits for quantum computing: the universal quantum gates. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 22:3048–3057, 2020.
- [46] Zhen Fang, Vijila Chellappan, Richard D. Webster, Lin Ke, Tianfu Zhang, Bin Liu, and Yee-Hing Lai. Bridged-triarylamine starburst oligomers as hole transporting materials for electroluminescent devices. *J. Mater. Chem.*, 22:15397–15404, 2012.
- [47] Bruno Bienfait and Peter Ertl. Jsme: a free molecule editor in javascript. *Journal of cheminformatics*, 5:24, 05 2013.
- [48] V.A. Rana, Hemant Chaube, and D.H. Gadani. Dielectric permittivity, density, viscosity and refractive index of binary mixtures of anisole with methanol and 1-propanol at different temperatures. *Journal of Molecular Liquids*, 164(3):191–196, 2011.
- [49] M.A. Nielsen and I.L. Chuang. *Quantum Computation and Quantum Information*. Cambridge Series on Information and the Natural Sciences. Cambridge University Press, 2000.
- [50] S. Banerjee. *Open Quantum Systems: Dynamics of Nonclassical Evolution*. Texts and Readings in Physical Sciences. Springer Singapore, 2018.
- [51] Cristian E. Susa and John H. Reina. Correlations in optically controlled quantum emitters. *Phys. Rev. A*, 85:022111, Feb 2012.
- [52] Rong Wang, Yao Yao, Zhen-Qiang Yin, and Hoi-Kwong Lo. Quantum discord witness with uncharacterized devices, 2023.
- [53] John Reina and Cristian Susa. *Quantum dynamics of correlations in dissipative quantum registers*. Universidad del Valle, 2011.
- [54] Lishen. Govender. Determination of quantum entanglement concurrence using multilayer perceptron neural networks. 2017.

- [55] William K. Wootters. Entanglement of formation of an arbitrary state of two qubits. *Phys. Rev. Lett.*, 80:2245–2248, Mar 1998.
- [56] Yoshitaka Tanimura and Ryogo Kubo. Two-time correlation functions of a system coupled to a heat bath with a gaussian-markoffian interaction. *Journal of The Physical Society of Japan - J PHYS SOC JPN*, 58:1199–1206, 04 1989.
- [57] A.O Caldeira and A.J Leggett. Quantum tunnelling in a dissipative system. *Annals of Physics*, 149(2):374–456, 1983.