

Estudio de la evolución de las coherencias y procesos irreversibles en un sistema observado bajo la influencia de la red, utilizando técnicas de RMN de protones en cristales líquidos nemáticos

por Héctor Hugo SEGNORILE

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

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CORDOBA

Diciembre, 2009

©FaMAF – UNC 2009

Director: Dr. Ricardo César ZAMAR

A mis padres, Rita y Héctor.

Índice General

Índice General.	1
Índice de Figuras.	2
1 Resumen	11
2 Abstract	15
3 Introducción	19
4 Enfoque Teórico	22
4.1 Modelo del sistema.	23
4.2 El operador de evolución.	24
4.3 Matriz densidad reducida. Decoherencia inducida por el ambiente o red. . .	26
5 Teoría Desarrollada para Cristales Líquidos Nemáticos	29
5.1 Hamiltoniano para un CL en fase nemática.	30
5.2 Matriz densidad reducida y valor de expectación de observables.	36
5.3 Decoherencia Cuántica Adiabática - Teoría de campo medio (Maier y Saupe). 40	
5.4 Relación entre el estado de quasi-equilibrio y la decoherencia. Eigen-selectividad. 45	
5.4.1 Desarrollo de la matriz diagonal en quasi-invariantes. Definición de eigen-selectividad.	45
5.4.2 Carácter irreversible de la decoherencia.	48
6 Aplicaciones en Cristales Líquidos Nemáticos	54
6.1 Cálculo de la coherencia simple de la FID. Relación entre la forma de línea de los espectros medidos y $p(S_1)$	54
6.2 Medición de la decoherencia y los efectos de eigen-selectividad bajo reversión de la dinámica.	68
6.2.1 Definición de los experimentos.	69
6.2.2 Mediciones.	79
6.2.3 Estudio de la contribución de fuentes de error en las mediciones de las coherencias.	94
6.3 Detección experimental del quasi-equilibrio.	100
6.3.1 Definición del experimento y medición.	100
6.3.2 Análisis de la no-idealidad en la secuencia de reversión.	107
6.4 Análisis de la medición de la señal de RMN proveniente del quasi-equilibrio. 109	
6.5 Obtención y caracterización de quasi-invariantes a partir del Hamiltoniano dipolar.	118
6.5.1 Medición de los acoples dipolares que contribuyen al Intra.	118
6.5.2 Desarrollo analítico del quasi-invariante Inter.	124
6.6 Aplicación al cálculo de tiempos de relajación bajo la teoría markovina de Abragam-Redfield de alta temperatura.	127
6.7 Extensión de la teoría de relajación para procesos no markovianos. Utilización de la técnica de proyectores dependientes del tiempo.	130
7 Discusión y Conclusiones.	132

8	Perspectivas.	136
9	Agradecimientos.	137
10	Referencias.	141
A	Desarrollo del operador de evolución a partir de la fórmula de Zassenhaus.	145
B	Aplicaciones de la fórmula de Zassenhaus a los Hamiltonianos del sistema.	149
	B.1 Desarrollo general para el operador de Evolución.	149
	B.2 Cálculo de los elementos de la matriz densidad reducida del sistema observado. Función general de decoherencia inducida por la red.	150
C	Relaciones entre los Hamiltonianos y la base de representación.	158
D	Condición inicial general para la matriz densidad en el espacio de espín.	159
E	Análisis de los auto-valores de $iC_{i,L}^{(f)}$.	160
F	Desarrollo en conmutadores para el truncamiento de un operador.	163
G	Desarrollo de circuitos electrónicos y programas de control del equipo de Resonancia Magnética Nuclear construido.	165
	G.1 Características del equipo.	165
	G.2 Circuitos electrónicos.	165
	G.2.1 Malla de acople.	165
	G.2.2 Módulo de la fuente de alimentación de 3A.	169
	G.2.3 Demodulador/Amplificador de instrumentación (audio).	172
	G.2.4 Pre-Amplificador de RF.	175
	G.2.5 Circuito $\lambda/4$ con diodos.	177
	G.2.6 Amplificador de RF de adaptación.	179
	G.2.7 Desfasador activo de RF.	181
	G.2.8 Filtro activo de RF.	183
	G.2.9 Llave de RF con 'Blanking'.	185
	G.2.10 Filtro pasivo de RF @60MHz.	186
	G.3 Programa de control del equipo e interfase de usuario.	188
	G.3.1 Editor de Secuencia de Pulsos.	189
	G.3.2 Compilador de Secuencia de Pulsos.	191
	G.3.3 Conversor A/D.	193
	G.3.4 Control Manual DDS.	195
	G.3.5 Control Principal.	195
	G.3.6 Control de temperatura.	195
	G.4 Fotos del equipo de RMN construido.	198

Índice de Figuras

1	Esquema de los sistemas representativos para las diferentes escalas de tiempo. a) Sistema esencialmente aislado. b) Sistema esencialmente adiabático. c) Sistema en contacto térmico. Las líneas de trazos unen sistemas que comparten variables y las flechas indican flujo neto de energía entre ellos. d) Representación de un sistema perfectamente aislado, toda su descripción recae en el Hamiltoniano \mathcal{H}_S y en las variables observadas.	23
2	Esquema de una disposición molecular para un CL nemático. \vec{B}_0 es el campo magnético estático.	31
3	Sistemas de ejes de referencia sobre un anillo de benceno en un CL, los círculos negros representan protones, $(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$ corresponden a los ejes del sistema del laboratorio y $(\hat{x}', \hat{y}', \hat{z}')$ a los del sistema fijo a la molécula. . .	32
4	Secuencia del experimento para la FID.	55
5	Esquema de una molécula de PAA _{d6} . Los protones (en negro) están numerados como se usaron en los cálculos. El ángulo entre los planos de los anillos A y B es de 70°.	57
6	Comparación entre la FID obtenida experimentalmente (línea sólida, en rojo, promediada 208 veces) y la evolución Liouvilliana calculada sin decoherencia (línea de trazos, en azul), con $S_{zz} = 0.53$. La FID experimental presenta un tiempo muerto de 20 μ s, después del pulso de RF.	58
7	Comparación entre la FID de la evolución Liouvilliana calculada sin decoherencia (a), con $S_{zz} = 0.53$, y la calculada con decoherencia cuántica adiabática para una distribución de probabilidades gaussiana (b), con $S_{zz} = 0.53$ y $\sigma_{S_1} = 0.06$	59
8	Comparación entre la FID obtenida experimentalmente (línea sólida, en rojo, promediada 208 veces) y la calculada por medio de un decaimiento gaussiano homogéneo en frecuencia (línea de trazos, en azul), con ancho medio de 1.4KHz. La FID experimental presenta un tiempo muerto de 20 μ s, después del pulso de RF.	60
9	Comparación de la parte positiva del espectro de amplitud, obtenido en resonancia, para la FID medida experimentalmente en el PAA _{d6} (línea sólida, en rojo, promediada 208 veces), la calculada por medio de un decaimiento gaussiano homogéneo en frecuencia (línea de trazos, en azul), con ancho medio de 1.4KHz, y la calculada sin decoherencia (estructura de picos, en verde), con $S_{zz} = 0.53$. Para el espectro del cálculo numérico se aplicó un tiempo muerto inicial igual que la FID experimental, lo que agrega un ancho espectral extra por el corte.	61
10	Comparación entre la FID obtenida experimentalmente (línea sólida, en rojo, promediada 208 veces) y la calculada con decoherencia cuántica adiabática para una distribución de probabilidades gaussiana (línea de trazos, en azul), con $S_{zz} = 0.53$ y $\sigma_{S_1} = 0.06$. La FID experimental presenta un tiempo muerto de 20 μ s, después del pulso de RF.	62

11	Comparación de la parte positiva del espectro de amplitud, obtenido en resonancia, para la FID medida experimentalmente en el PAA _{d6} (línea sólida, en rojo, promediada 208 veces), la calculada con decoherencia cuántica adiabática para una distribución de probabilidades gaussiana (línea de trazos, en azul), con $S_{zz} = 0.53$ y $\sigma_{S_1} = 0.06$, y la calculada sin decoherencia (estructura de picos, en verde), con $S_{zz} = 0.53$. Para el espectro del cálculo numérico se aplicó un tiempo muerto inicial igual que la FID experimental, lo que agrega un ancho espectral extra por el corte.	63
12	Comparación entre la FID obtenida experimentalmente (línea sólida, en rojo, promediada 208 veces) y la calculada con decoherencia cuántica adiabática para una distribución de probabilidades gaussiana (línea de trazos, en azul), con $S_{zz} = 0.53$ y $\sigma_{S_1} = 0.06$, la cual se ha normalizado con un decaimiento exponencial superpuesto de amplitud 0.4 y constante de decaimiento de $80\mu s$ (línea de puntos, en verde). La FID experimental presenta un tiempo muerto de $20\mu s$, después del pulso de RF.	64
13	Comparación de la parte positiva del espectro de amplitud, obtenido en resonancia, para la FID medida experimentalmente en el PAA _{d6} (línea sólida, en rojo, promediada 208 veces), la calculada con decoherencia cuántica adiabática para una distribución de probabilidades gaussiana (línea de trazos, en azul), con $S_{zz} = 0.53$ y $\sigma_{S_1} = 0.06$, la cual se ha normalizado con un decaimiento exponencial superpuesto de amplitud 0.4 y constante de decaimiento de $80\mu s$, y la calculada sin decoherencia (estructura de picos, en verde), con $S_{zz} = 0.53$. Para el espectro del cálculo numérico se aplicó un tiempo muerto inicial igual que la FID experimental, lo que agrega un ancho espectral extra por el corte.	65
14	Función de distribución de probabilidades $p(S_1)$, con $S_{zz} = 0.53$ y $\sigma_{S_1} = 0.06$.	66
15	(a) Comparación entre la función de distribución de probabilidades gaussiana en $p(S_1)$, con $S_{zz} = 0.53$ y $\sigma_{S_1} = 0.06$, transformada en $p(\cos \theta)$ (línea de puntos, en rojo), con su respectivo desarrollo truncado, hasta $P_2(\cos \theta)$ (línea sólida, en azul) y hasta $P_6(\cos \theta)$ (línea de trazos, en verde). (b) Decaimientos obtenidos con las distribuciones dadas en (a) para una línea del espectro en 6KHz.	68
16	Secuencias de pulsos y experimentos de reversión. a: MREV8. b: MREV8 con reversión Zeeman. c: Experimento de reversión con bloques de MREV8. d: Reversión Zeeman en la FID.	72
17	5CB - Cálculo obtenido por reversión parcial de la evolución de una FID con MREV8 en bloques ('on resonant'), utilizando decoherencia gaussiana selectiva en t y τ . Parámetros: $S_{zz} = 0.5403$, $\sigma_t = 0.07$ (desviación estándar en t), $\sigma_\tau = 0.04$ (desviación estándar en τ). a: Señales medidas de las FIDs (tiempo t) en función del tiempo de reversión τ . b: Espectros de amplitud para las mediciones dadas en (a). c: Detalle frontal de los espectros mostrados en (b). d: Espectros mostrados en (c) normalizados para comparar su contenido en frecuencia (se muestran los valores iniciales de τ). En (d) se observa el decaimiento marcadamente distinto para los grupos de líneas cercanas a 5.65KHz y 8.50KHz y la compresión espectral, que dan evidencia de la eigen-selectividad.	73

18	5CB - Variación normalizada de la amplitud, en función del tiempo de reversión τ , para las líneas espectrales de 5.65KHz y 8.50KHz del espectro dado en Fig. 17 (b).	74
19	PAA _{d6} - Cálculo obtenido por reversión parcial de la evolución de una FID con MREV8 en bloques ('on resonant'), utilizando decoherencia gaussiana selectiva en t y τ . Parámetros: $S_{zz} = 0.53$, $\sigma_t = 0.06$ (desviación estándar en t), $\sigma_\tau = 0.015$ (desviación estándar en τ). a: Señales medidas de las FIDs (tiempo t) en función del tiempo de reversión τ . b: Espectros de amplitud para las mediciones dadas en (a). c: Detalle frontal de los espectros mostrados en (b). d: Espectros mostrados en (c) normalizados para comparar su contenido en frecuencia(se muestran los valores iniciales de τ). En (d) se observa la compresión espectral que da evidencia de la eigen-selectividad.	75
20	5CB - Cálculo obtenido por reversión parcial de la evolución de una FID con MREV8 en bloques ('on resonant'), utilizando decoherencia gaussiana selectiva en t y homogénea en τ . Parámetros: $S_{zz} = 0.5403$, $\sigma_t = 0.07$ (desviación estándar en t), $\delta\nu = 1KHz$ (ancho medio en frecuencia). a: Señales medidas de las FIDs (tiempo t) en función del tiempo de reversión τ . b: Espectros de amplitud para las mediciones dadas en (a). c: Detalle frontal de los espectros mostrados en (b). d: Espectros mostrados en (c) normalizados para comparar su contenido en frecuencia. En (d) no se aprecia variación del espectro dado que no hay eigen-selectividad.	76
21	PAA _{d6} - Cálculo obtenido por reversión parcial de la evolución de una FID con MREV8 en bloques ('on resonant'), utilizando decoherencia gaussiana selectiva en t y homogénea en τ . Parámetros: $S_{zz} = 0.53$, $\sigma_t = 0.06$ (desviación estándar en t), $\delta\nu = 0.3KHz$ (ancho medio en frecuencia). a: Señales medidas de las FIDs (tiempo t) en función del tiempo de reversión τ . b: Espectros de amplitud para las mediciones dadas en (a). c: Detalle frontal de los espectros mostrados en (b). d: Espectros mostrados en (c) normalizados para comparar su contenido en frecuencia. En (d) no se aprecia variación del espectro dado que no hay eigen-selectividad.	77
22	Espectros normalizados para la evolución libre de una FID a tiempo τ , modulando la FID medida a tiempo t . a1: 5CB, decaimiento gaussiano selectivo, $S_{zz} = 0.5403$, $\sigma_\tau = 0.04$. a2: 5CB, decaimiento gaussiano homogéneo, $S_{zz} = 0.5403$, $\delta\nu = 1KHz$. b1: PAA _{d6} , decaimiento gaussiano selectivo, $S_{zz} = 0.53$, $\sigma_\tau = 0.015$. a2: PAA _{d6} , decaimiento gaussiano homogéneo, $S_{zz} = 0.53$, $\delta\nu = 0.3KHz$. Se nota la dificultad de discernir si existe o no eigen-selectividad.	78
23	Esquema molecular, respectivamente FID medida y su espectro para 5CB (a1,a2), PAA _{d6} (b1,b2), a T = 115°C, PAA (c1,c2), a T = 110°C, y el sólido Adamantano (d1,d2).	82
24	5CB - Medición obtenida por reversión parcial de la evolución de una FID con MREV8 en bloques ('on resonant'). a: Señales medidas de las FIDs (tiempo t) en función del tiempo de reversión τ . b: Espectros de amplitud para las mediciones dadas en (a). c: Detalle frontal de los espectros mostrados en (b). d: Espectros mostrados en (c) normalizados para comparar su contenido en frecuencia (se muestran los valores iniciales de τ). En (c) y (d), se detalla el tiempo τ de cada espectro.	83

25	PAA _{d6} (T=115°C) - Medición obtenida por reversión parcial de la evolución de una FID con MREV8 en bloques ('on resonant'). a: Señales medidas de las FIDs (tiempo t) en función del tiempo de reversión τ . b: Espectros de amplitud para las mediciones dadas en (a). c: Detalle frontal de los espectros mostrados en (b). d: Espectros mostrados en (c) normalizados para comparar su contenido en frecuencia (se muestran los valores iniciales de τ).	84
26	PAA (T=110°C) - Medición obtenida por reversión parcial de la evolución de una FID con MREV8 en bloques ('on resonant'). a: Señales medidas de las FIDs (tiempo t) en función del tiempo de reversión τ . b: Espectros de amplitud para las mediciones dadas en (a). c: Detalle frontal de los espectros mostrados en (b). d: Espectros mostrados en (c) normalizados para comparar su contenido en frecuencia (se muestran los valores iniciales de τ).	85
27	Adamantano - Medición obtenida por reversión parcial de la evolución de una FID con MREV8 en bloques ('on resonant'). a: Señales medidas de las FIDs (tiempo t) en función del tiempo de reversión τ . b: Espectros de amplitud para las mediciones dadas en (a). c: Detalle frontal de los espectros mostrados en (b). d: Espectros mostrados en (c) normalizados para comparar su contenido en frecuencia (se muestran los valores iniciales de τ).	86
28	Variación normalizada de la amplitud, en función del tiempo de reversión τ . a: En 5CB, para las líneas espectrales de 5.55KHz y 10.60KHz del espectro dado en Fig. 24 (b). b: En PAA, para las líneas espectrales de 1.60KHz y 7.35KHz del espectro dado en Fig. 26 (b). Se aprecia el decaimiento más rápido de las altas frecuencias debido a la eigen-selectividad	87
29	5CB - Medición obtenida por reversión parcial de la evolución de una FID con una MREV8 continua ('on resonant'). a: Señales medidas de las FIDs (tiempo t) en función del tiempo de reversión τ . b: Espectros de amplitud para las mediciones dadas en (a). c: Detalle frontal de los espectros mostrados en (b). d: Espectros mostrados en (c) normalizados para comparar su contenido en frecuencia (se muestran los valores iniciales de τ). En (c) y (d), se detalla el tiempo τ de cada espectro.	88
30	PAA _{d6} (T=115°C) - Medición obtenida por reversión parcial de la evolución de una FID con una MREV8 continua ('on resonant'). a: Señales medidas de las FIDs (tiempo t) en función del tiempo de reversión τ . b: Espectros de amplitud para las mediciones dadas en (a). c: Detalle frontal de los espectros mostrados en (b). d: Espectros mostrados en (c) normalizados para comparar su contenido en frecuencia (se muestran los valores iniciales de τ).	89
31	PAA (T=110°C) - Medición obtenida por reversión parcial de la evolución de una FID con una MREV8 continua ('on resonant'). a: Señales medidas de las FIDs (tiempo t) en función del tiempo de reversión τ . b: Espectros de amplitud para las mediciones dadas en (a). c: Detalle frontal de los espectros mostrados en (b). d: Espectros mostrados en (c) normalizados para comparar su contenido en frecuencia (se muestran los valores iniciales de τ).	90

32	Adamantano - Medición obtenida por reversión parcial de la evolución de una FID con una MREV8 continua ('on resonant'). a: Señales medidas de las FIDs (tiempo t) en función del tiempo de reversión τ . b: Espectros de amplitud para las mediciones dadas en (a). c: Detalle frontal de los espectros mostrados en (b). d: Espectros mostrados en (c) normalizados para comparar su contenido en frecuencia (se muestran los valores iniciales de τ).	91
33	5CB - Variación normalizada de la amplitud, en función del tiempo de reversión τ , para las líneas espectrales de 5.60KHz y 8.35KHz del espectro dado en Fig. 29 (b). Se aprecia el decaimiento más rápido de las altas frecuencias debido a la eigen-selectividad y una mejor caracterización del decaimiento como una gaussiana con respecto a lo obtenido en Fig. 28 (a).	92
34	Variación de la amplitud del experimento de reversión para la FID ('on resonant'), con una MREV8 continua, para el Adamantano y el 5CB a temperatura ambiente ($T = 27^\circ C$), el PAA _{d6} a $T = 115^\circ C$ y el PAA a $T = 110^\circ C$. Se han incluido tres decaimientos gaussianos, a modo de comparación con las mediciones, con diferentes valores de la desviación estándar, σ	93
35	5CB ($T=27^\circ C$) - Medición obtenida por reversión parcial de la evolución de una FID con MREV8 en bloques ('on resonant'). Caso en que se comete un error en la configuración del parámetro de reversión κ , en la secuencia de pulsos. a: Señales medidas de las FIDs (tiempo t) en función del tiempo de reversión τ . b: Corte, en función de τ , para $t = 18\mu s$ de las FIDs en (a), Pseudo-FID. La Pseudo-FID presenta una forma similar a una FID, pero de mas baja frecuencia.	95
36	Experimentos realizados en 5CB en fase isotrópica a $T = 37^\circ C$ ('on resonant'). a: FID. b: Reversión Zeeman. c: Reversión con MREV8. d: En línea de trazos y círculos, reversión con MREV8, en línea sólida y cruces, reversión mejorada combinando MREV8 y reversión Zeeman.	97
37	Experimento de reversión Zeeman realizado en fase nemática ('on resonant'). a: 5CB ($T=27^\circ C$). b: PAA _{d6} ($T=115^\circ C$).	98
38	PAA ($T=110^\circ C$) - Medición obtenida por reversión parcial de la evolución de una FID con una MREV8 continua 'off resonant' a 50KHz. a: Señales medidas de las FIDs (tiempo t) en función del tiempo de reversión τ . b: Espectros de amplitud para las mediciones dadas en (a).	99
39	Secuencia de pulsos para el experimento de detección del quasi-equilibrio bajo reversión de la dinámica de las coherencias.	100
40	Medición para el 5CB de las coherencias en el experimento en Fig. 39. a: Intra ($t_p = 27\mu s$). b: Inter ($t_p = 69\mu s$). c: Detalle de la evolución del espectro normalizado de coherencias simples dado en (b).	104
41	Medición para el PAA _{d6} de las coherencias en el experimento en Fig. 39, $T=115^\circ C$. a: Intra ($t_p = 40\mu s$). b: Inter ($t_p = 84\mu s$).	105
42	Medición para el PAA de las coherencias en el experimento en Fig. 39, $T=110^\circ C$. Condición inter ($t_p = 76.6\mu s$). Los últimos 2 pasos en τ pertenecen a tiempos distintos de la escala inicial, los cuales son indicados por las flechas.	106
43	Medición para el Adamantano de las coherencias en el experimento en Fig. 39. Condición dipolar ($t_p = 35.24\mu s$). Los últimos 4 pasos en τ pertenecen a tiempos distintos de la escala inicial, los cuales son indicados por las flechas	106

44	Cálculo para el PAA _{d6} de las coherencias en el experimento en Fig. 39. a1,a2: FID ($t_p = 0\mu s$), a1: $2\tau_0 = 5\mu s$, a2: $2\tau_0 = 5\mu s$. a1,a2: Intra ($t_p = 47.5\mu s$), a1: $2\tau_0 = 5\mu s$, a2: $2\tau_0 = 5\mu s$. a1,a2: Inter ($t_p = 92.5\mu s$), a1: $2\tau_0 = 5\mu s$, a2: $2\tau_0 = 5\mu s$. a1,a2: Mezcla ($t_p = 195\mu s$), a1: $2\tau_0 = 5\mu s$, a2: $2\tau_0 = 5\mu s$	108
45	Secuencia de pulsos para la medición de la señal de RMN obtenida en el experimento de JB.	109
46	Medición de la señal de RMN del experimento de JB. a: 5CB. b: PAA _{d6} (T = 115°C). c: PAA (T = 110°C). d: Adamantano, sólido.	113
47	Comparación entre el cálculo numérico molecular, sin decoherencia, y la medición para la señal de quasi-equilibrio del experimento de JB en el PAA _{d6} (T = 115°C). t : tiempo de medición de la FID, τ : tiempo de preparación (pseudo-FID). a1: Medición. a2: Vista desde el eje τ de (a1), pseudo-FIDs. b1: Cálculo numérico con la matriz diagonal en bloques. b2: Vista desde el eje τ de (a2), pseudo-FIDs. c1: Cálculo numérico con la matriz completa. b2: Vista desde el eje τ de (c2), pseudo-FIDs.	114
48	Comparación entre cálculos numéricos de la señal de quasi-equilibrio del experimento de JB para el PAA _{d6} , para distintos desarrollos en quasi-invariantes dipolares de la matriz diagonal en bloques. a: Matriz diagonal en bloques. b: Desarrollo con \mathcal{H}_d^0 . c: Desarrollo con \mathcal{H}_{intra}^0 y $\mathcal{H}_{inter}^{0'}$, para el intra con los acoplos dipolares fuertes. d: Desarrollo con \mathcal{H}_{intra}^0 , $\mathcal{H}_{inter}^{0'}$ y la parte residual truncada, para el intra con los acoplos dipolares fuertes. e: Desarrollo con \mathcal{H}_{intra}^0 y $\mathcal{H}_{inter}^{0'}$ y la parte residual truncada, para el intra con los acoplos dipolares hasta el 3% de la interacción más fuerte. f: Desarrollo con \mathcal{H}_{intra}^0 y $\mathcal{H}_{inter}^{0'}$, para el intra con los acoplos dipolares hasta el 3% de la interacción más fuerte.	115
49	Cálculo numérico en el PAA _{d6} de las temperaturas inversas de espín y de los coeficientes de transferencia de orden, después del 2do. pulso del experimento de JB en función del tiempo de preparación τ , entre el 1er. y 2do. pulso, para el desarrollo en quasi-invariantes dipolares \mathcal{H}_{intra}^0 , $\mathcal{H}_{inter}^{0'}$ mas la parte residual truncada, para el intra con acoplos dipolares hasta el 3% de la interacción más fuerte. a: Temperaturas inversas de espín, T^{-1} . b: Coeficientes de transferencia de orden, ζ	116
50	Cálculo numérico en el PAA _{d6} de las temperaturas inversas de espín y de los coeficientes de transferencia de orden, después del 2do. pulso del experimento de JB en función del tiempo de preparación τ , entre el 1er. y 2do. pulso, para el desarrollo en quasi-invariantes dipolares \mathcal{H}_{intra}^0 , $\mathcal{H}_{inter}^{0'}$ mas la parte residual truncada, para el intra con acoplos dipolares hasta el 3% de la interacción más fuerte. Detalle a tiempos iniciales en τ de lo mostrado en Fig. 49. a: Temperaturas inversas de espín, T^{-1} . b: Coeficientes de transferencia de orden, ζ	117
51	Secuencia de pulsos para la medición 2D-DQC del estado de quasi-equilibrio generado en el experimento de JB.	118
52	Gráfico de contorno del espectro de amplitud en resonancia de la evolución de las coherencia dobles en el 5CB, en función del tiempo de observación τ , a 27°C, en un espectrómetro Bruker Avance II a 300MHz. Cortes de los espectros a $\tau = 27\mu s$ (izquierda) y $\tau = 127\mu s$ (derecha).	120
53	Esquema de la molécula de 5CB donde se han marcado los 10 espines que constituyen el 'core' y el primer grupo CH, denominado α	121

54	Señal dipolar de la secuencia de JB para tiempos de preparación desde $t_p = 30\mu s$ hasta $t_p = 80\mu s$, (a) experimento, (b) cálculo con el modelo (ii) para una evolución con \mathcal{H}_d^0 , (c) cálculo con el modelo (ii) para una evolución con \mathcal{H}_{intra}^0	122
55	Gráfico de contorno de los espectros de amplitud de las coherencias dobles calculados en función del tiempo de observación para los modelos (i) y (ii) de los espines indicados en Tabla 3. (a),(b): pares débilmente acoplados; (c),(d): espines correlacionados; (a),(c): evolución con el Hamiltoniano completo; (b),(d): evolución con el Hamiltoniano truncado. $S_{zz} = 0.75$	123
56	Representación de los procesos en la dinámica hacia el quasi-equilibrio.	138
57	Comparación entre la señal del quasi-equilibrio medida y la calculada a partir de los espines de una molécula en el PAA _{d6}	139
58	Comparación entre cálculo y medición para caracterizar los acoples dipolares asociados al quasi-invariante Intra en el 5CB.	140
59	Circuito de la malla de acople con el cable coaxial de conexión entre la malla y el amplificador de salida de potencia.	166
60	Construcción de la malla de acople en el 'probe'. Pueden verse el capacitor de sintonía (de mayor tamaño) y el de 'matching' (de menor tamaño) junto con la bobina de RF (de color rojo, dentro del tubo).	166
61	a: Detalle del 'probe' donde se encuentran la malla de acople, las bobinas de 'shimming', y el sistema de tubos, mangueras, resistencia calefactora y de medición del control de temperatura. b: Probe ensamblado en el imán.	167
62	Cálculo de una simulación y sintonización de la malla de acople. Variación de magnitudes en función de la frecuencia. a: Amplitud de la tensión para la entrada del cable coaxial ('signal', en verde) y la entrada de la malla de acople ('malla', en rojo). b: Impedancia de entrada del cable coaxial. c: Desfasaje en la entrada del cable coaxial. d: Impedancia en la entrada de la malla de acople. e: Sintonización con un osciloscopio.	168
63	Placa de un módulo de 3A de la fuente de alimentación.	169
64	Construcción fuente de alimentación.	169
65	Construcción fuente de alimentación.	170
66	Esquema de un módulo de 3A de la fuente de alimentación.	171
67	Esquema del demodulador/amplificador de instrumentación (audio).	172
68	Esquema de un canal del demodulador/amplificador de instrumentación (audio) mostrado en Fig. 67.	173
69	Placa del demodulador/amplificador de instrumentación (audio).	174
70	Construcción del Demodulador/Amplificador de instrumentación.	174
71	Placa del Pre-Amplificador de RF.	175
72	Construcción del Pre-Amplificador de RF.	175
73	Esquema del Pre-Amplificador de RF.	176
74	Esquema del circuito $\lambda/4$ con diodos.	177
75	Placa del circuito $\lambda/4$ con diodos.	177
76	a: Construcción del circuito $\lambda/4$ con diodos. b: Armado en conjunto del Pre-Amplificador de RF y del circuito $\lambda/4$	178
77	Placa de un amplificador de RF de adaptación.	179
78	Construcción de 2 amplificador de RF de adaptación y un filtro, detalle de conexión con el DDS.	179
79	Esquema de un amplificador de RF de adaptación.	180

80	Cálculo de la simulación de magnitudes, en función de la frecuencia, para el amplificador del circuito desfasador. Con la red LR de entrada configurada en los valores: $C_r=39\text{pF}$, $L_r=126\text{nH}$. a: Fase de salida. b: Magnitud en dB de la salida. c: Impedancia de entrada	181
81	Esquema del desfasador activo de RF.	182
82	Placa del desfasador activo de RF.	182
83	Esquema del filtro activo de RF.	183
84	Placa del filtro activo de RF.	184
85	Construcción del Filtro activo.	184
86	Esquema de la llave de RF con 'Blanking'.	185
87	Placa de la llave de RF con 'Blanking'.	185
88	Diseño del filtro pasivo @60MHz.	186
89	Construcción del filtro pasivo @60MHz.	186
90	Cálculo de la ganancia en dB, en función de la frecuencia, del filtro pasivo @60MHz.	187
91	Medición de la respuesta en frecuencia del filtro @60MHz.	187
92	Esquema de relación entre los instrumentos virtuales.	188
93	Panel de control del 'Editor de Secuencia de Pulsos'.	190
94	Panel de control del 'Compilador de Secuencia de Pulsos'.	192
95	Panel de control del 'Conversor A/D'.	194
96	Panel de control del 'Control Manual DDS'.	195
97	Panel de control del 'Control Principal'.	196
98	Panel de control del 'Control de Temperatura'.	197
99	Espectrómetro de RMN construido durante el doctorado.	198
100	Imán permanente. Campo magnético de 60MHz para protones.	199
101	DDS, programador de pulsos, amp. de RF, filtro, amp. de audio, desfasador.	200
102	Amp. de potencia, llave de RF.	200
103	Fuente de alimentación.	201
104	Osciloscopio, FID medida en el 5CB.	201
105	Electrónica del control de temperatura.	202
106	Medición de una señal de RMN y programa del control de temperatura. . .	202
107	Programa. Medición de una FID.	203
108	Programa. Medición del experimento de JB.	203
109	Programa. Programador de pulsos.	204
110	Vista del equipo.	204
111	Puesta en marcha del espectrómetro de RMN. Izq.: Claudio J. BONIN, der.: Héctor H. SEGNORILE.	205

1 Resumen

Esta tesis involucra una extensa actividad teórica, de cómputo numérico y experimental. Donde no solo se aborda un problema teórico de interés, sino que también se desarrollan novedosas técnicas experimentales, junto con el diseño, construcción y puesta en marcha de un equipo de RMN pulsada con control de temperatura. Formando parte del desarrollo tanto de su 'hardware' como del 'software' necesario para su control y diseño de un lenguaje de programación gráfico de técnicas de pulsos. Este equipo permite la utilización de una importante gama de las más avanzadas y recientes técnicas experimentales en el campo de la RMN, así como la posibilidad de medir sobre una amplia variedad de muestras sólidas, líquidas y de cristales líquidos (en su fase sólida, smécticas, nemáticas e isotrópica).

La motivación filosófica de este trabajo es el entendimiento de una problemática física desde su raíz conceptual teórica hasta su verificación y aplicación práctica.

Aspectos generales.

Los desarrollos y conclusiones teóricas obtenidas en esta tesis surgen del concepto original de introducir el ambiente o red bajo una descripción cuántica completa, para abordar el problema de entender los mecanismos que en un sistema observado, con pocos grados de libertad, llevan al rápido decaimiento de las coherencias y a la obtención de un estado de quasi-equilibrio. Por rápido decaimiento debe entenderse en una escala de tiempo muy temprana con respecto al intercambio neto de energía entre dicho sistema observado y la red. Este planteo está orientado, en un principio, al sistema que constituyen los 'clusters' de espines que conforman la molécula de un cristal líquido nemático, donde la discrepancia entre la escala de tiempo de decaimiento de las coherencias y los tiempos característicos de relajación está en un par de ordenes de magnitud.

El enfoque original que se ha planteado, involucra el incorporar operadores que caracterizan al ambiente, el cual constituye un sistema no-observado, durante toda la escala de tiempo de evolución de la dinámica. Esto se aplica tanto en la escritura del Hamiltoniano propio de la red como en la del Hamiltoniano de interacción entre el sistema observado y el ambiente. Si bien existen trabajos en diversas áreas de desarrollo, como ser en teoría de relajación o en estudios de decoherencia cuántica, que incorporan la influencia del ambiente en forma cuántica por medio de operadores que actúan en un espacio 'bath-Hilbert', el tratamiento completo de la dinámica que involucra a todas las escalas de tiempo, desde la decoherencia adiabática hasta la relajación, no había sido abordado aún.

El aporte de esta tesis es introducir este tratamiento cuántico completo en la dinámica que involucra a toda la escala temporal del operador de evolución asociado con un sistema observado que interactúa con otro no-observado (y no-controlado), brindando una clara distinción y entendimiento de los diferentes procesos inherentes a dicha dinámica. Esto es, diferenciar la contribución en la evolución del sistema y propiedades de la dinámica Liouviliana aislada, la decoherencia cuántica adiabática, la decoherencia cuántica y la relajación. Llevando esto, como una contribución original, al entendimiento de la irreversibilidad introducida por la decoherencia cuántica como un concepto local del sistema observado, con origen en el tratamiento cuántico del ambiente o sistema no-observado, que permite evolucionar al estado del sistema hacia el quasi-equilibrio. Siendo éste parte de la caracterización de la dinámica global, como un estadio intrínseco de la misma, que finaliza con la

termalización del sistema observado bajo una dinámica de relajación. Además, se aplican estas ideas a un sistema concreto de utilidad práctica, como lo constituye un cristal líquido nemático, aportando evidencia experimental sobre los detalles teóricos desarrollados y la comparación entre experimentos y cálculos numéricos completos, sin aproximaciones, del sistema observado (o espines en este caso). Fue, en una primera instancia, la necesidad de entender la dinámica completa de los espines que conforman a un cristal líquido nemático, no presente aún en la literatura, la precursora de abordar este problema cuántico general. Debido a las sutilezas involucrada en los conceptos teóricos, se ha tenido particular cuidado en la cuantificación y análisis de no-idealidades y errores aportados por efectos espúreos al detalle que se busca medir, dado el interés de explorar estos conceptos en un sistema físico real con aplicación práctica concreta.

Logros principales.

Los logros principales alcanzados en este trabajo, pueden enumerarse como:

1. **La identificación clara de escalas de tiempo asociadas con procesos característicos de la dinámica de un sistema observado que interactúa con otro no-observado o ambiente.** Esta separación distintiva de escalas de tiempo surge de la aproximación de desprejir, en el operador de evolución, conmutadores entre los operadores de la red, los cuales intervienen tanto en el Hamiltoniano propio del ambiente como en el Hamiltoniano de interacción. Se obtiene una caracterización del sistema para estas escalas, en donde a medida que pasa el tiempo este va adquiriendo propiedades enmarcadas en una descripción como *esencialmente aislado*, *esencialmente adiabático* o *en contacto térmico*. Esto acerca conceptos desarrollados en termodinámica a este problema de naturaleza cuántica. Además, se profundiza el entendimiento y rol de los procesos involucrados en la dinámica asociada a la anterior descripción, los cuales son definidos como el desfasaje propio de la *evolución Liouviliana* aislada, la *decoherencia cuántica adiabática* (reversible), la *decoherencia cuántica* irreversible y la *relajación*, siendo este el orden cronológico en que adquieren relevancia.
2. **Conclusión de que la decoherencia cuántica adiabática es de carácter reversible, la cual esta asociada con las descripciones que surgen de una teoría de campo medio.** Se obtiene una conexión entre la teoría de forma de línea para cristales líquidos nemáticos y la función de distribución de probabilidades del parámetro de orden, por medio de la decoherencia cuántica adiabática. Esto permite la medición completa de esta función de distribución, logro que esta lejos de poder obtenerse con otras técnicas usadas para tal fin, las cuales se basan en la medición de coeficientes de un desarrollo en serie truncado. De esta manera, se realiza el análisis numérico/experimental de la FID medida en el PAA_{d6} bajo la aproximación de una distribución gaussiana del parámetro de orden.
3. **Entendimiento del carácter irreversible de los procesos de decoherencia cuántica.** Además, se evidencia la selectividad en frecuencia, en el espectro de las coherencias, de estos procesos decoherentes que surgen de la descripción cuántica del ambiente, la cual constituye el fenómeno que, en este trabajo, ha sido denominado *eigen-selectividad*. Este fenómeno se observa con experimentos donde se mide una FID bajo la acción de secuencias de pulsos de reversión de la dinámica dipolar. La variación de la amplitud en la FID en función del tiempo de reversión demuestra la

existencia de una escala intermedia de la dinámica de decoherencia, entre el tiempo de decaimiento libre de las coherencias y los tiempos de relajación.

4. **Comprensión del surgimiento del estado de quasi-equilibrio como combinación del efecto de eigen-selectividad y del carácter irreversible de la decoherencia cuántica.** Esto permite olvidar la historia previa de la dinámica una vez alcanzado el quasi-equilibrio. Se realiza la detección de la llegada al quasi-equilibrio por medio de un experimento original, donde se caracteriza la evolución de las coherencias sometidas a pulsos de reversión de la dinámica dipolar, las cuales se obtienen partir de distintos tiempos de preparación en un experimento de JB.
5. **La confirmación del quasi-equilibrio como un estado intrínseco molecular al cual llegan simultáneamente todas las moléculas, presentando una descripción en quasi-invariantes obtenidos del desarrollo de la parte diagonal en bloques de la matriz densidad.** Esto permite un análisis relativamente simple de la dinámica con útiles consecuencias prácticas, como ser la obtención de coherencias altas por medio de quasi-invariantes. Esto se logra por medio de la observación de la concordancia entre el experimento y los cálculos numéricos exactos de la señal de RMN obtenida del quasi-equilibrio para una molécula de PAA_{d6}.
6. **Concepción de un método de destilación de quasi-invariantes a través de particiones de la energía dipolar.** Se demuestra que unos pocos de estos quasi-invariantes son necesarios, en los cristales líquidos, para una adecuada y completa descripción de la matriz densidad diagonal en bloques. A su vez se obtiene un desarrollo analítico para el truncamiento de un operador. Esto es un desarrollo matemático original, el cual permite lograr conclusiones generales para los quasi-invariantes dipolares que son sometidos a truncamiento. Se analiza la partición de la energía dipolar que conforma el quasi-invariante Intra, por medio de un experimento 2D-DQC. Se señala la relevancia que pueden tener quasi-invariantes obtenidos de las particiones menos energéticas de la energía dipolar, debido a la baja temperatura de espín que estos pueden alcanzar (del orden del μK). Además, se determina en forma numérica el tiempo óptimo de preparación para el tercer quasi-invariante, denominado residual, para el estado de quasi-equilibrio que puede alcanzarse en el compuesto de PAA_{d6}. Entre los aspectos interesantes de este quasi-invariante, se halla que su temperatura de espín puede estar cerca del orden de los μK . Esta baja temperatura abre la posibilidad de obtener estados entrelazados para la matriz densidad.

Además, se obtienen avances sobre:

- Determinación de la imposibilidad de conciliar los resultados medidos de los tiempos de relajación en los quasi-invariantes dipolares, para un cristal líquido nemático, con los cálculos de estos predichos por la teoría markoviana de Abragam-Redfield
- Permitir la extensión de la teoría de relajación, teniendo en cuenta a los efectos de la decoherencia cuántica como procesos no-markovianos que actúan en la evolución bajo relajación.
- Posibilitar un nuevo enfoque para construir secuencias de reversión de la dinámica dipolar, centrados en la decoherencia producida por los operadores cuánticos del ambiente, en vez de la evolución propiamente Liouvilliana (como es realizado hasta ahora).

Clasificación:

03.65.Yz, Decoherencia cuántica.

33.25.+k, Procesos de relajación en resonancia magnética nuclear molecular.

05.70.Ln, Termodinámica irreversible.

61.30.Cz, 61.30.Eb, Estructuras de cristales líquidos.

Palabras claves:

Decoherencia cuántica.

Sistemas cuánticos abiertos.

Efectos de disipación del ambiente.

Baño térmico.

Termodinámica irreversible.

Teoría de relajación.

Cristales líquidos.

Espectrómetro de resonancia magnética nuclear.

2 Abstract

This thesis work involves extensive theoretical development, as well as experiments and numerical computing. Besides addressing a theoretical problem of interest, novel experimental techniques were developed, along with the design, construction and set up of a pulsed NMR equipment with temperature control. Part of the thesis work devoted to the 'hardware' and the 'software' necessary for control and design of a graphical programming language suitable for pulse techniques. This spectrometer allows the use of an important range of the latest and most recent experimental techniques in the field of NMR, as well as the possibility of measuring on a wide variety of solid samples, liquid and liquid crystal (in the solid smectic, nematic and isotropic phases). The philosophical motivation of the work is the understanding of a physical problem from its conceptual basis to its theoretical verification and practical application. The work is a study on decoherence of quantum states of interacting spin systems with few degrees of freedom, treated as an open quantum system, coupled with a highly correlated environment. Proton spins in nematic liquid crystal molecules are the examples where these ideas are applied.

General aspects.

The theoretical developments and conclusions obtained in this thesis arise from the original concept of introducing the network environment in a complete quantum description to address the problem of understanding the mechanisms observed in a system with few degrees of freedom, leading to rapid decay of the coherence and achieving a state of quasi-equilibrium. For rapid decay we mean the very early time scale compared to the one where net exchange of energy between the observed system and the network occurs.

The original proposal involves introducing explicitly the unobserved environment variables within the quantum evolution operator of the spin states, in a full-quantum approach, along the whole time evolution of the spin dynamics. This strategy is used in writing both the lattice and the interaction Hamiltonians. Although the literature from different areas such as relaxation theory or in studies of quantum decoherence, show works which incorporate the influence of the environment as quantum operators acting in a 'bath-Hilbert-space', a complete treatment of the dynamics involving all the time scales from decoherence to relaxation, had not been addressed yet.

The contribution of this thesis is to introduce this full quantum treatment to the dynamics in the whole timescale of the evolution operator associated with an observed system that interacts with other non-observed (and non-controlled). This treatment provides an understanding of the different processes inherent in such dynamics. This amounts for providing a clear distinction of the dynamic regimes associated with: the Liouvillian dynamics of an isolated quantum system, the adiabatic quantum decoherence, the irreversible quantum decoherence and the relaxation. Through this treatment we could also identify the irreversibility introduced by quantum decoherence as a local concept of the observed system, but originated in the quantum treatment of the environment or non-observed system. Such decoherence process is the essential ingredient which allows irreversible evolution of the quantum states to the quasi-equilibrium (quasi-equilibrium states are intermediate states can be characterized by a spin-temperature, that is a diagonal density operator during relaxation towards thermal equilibrium with the lattice). These ideas were applied in a

concrete system of practical interest as is a nematic liquid crystal, providing experimental evidence on the theoretical details developed and the comparison between experiments and numerical calculations which need no approximations of the observed system (spins in this case). It was, in the first instance, the need of understanding the spins dynamics in a nematic liquid crystal the problem which triggered our more general treatment of a quantum coupled system in contact with an un-observed quantum bath. Because of the subtleties involved in the theoretical concepts, particular care has been taken in the quantification and analysis of non-idealities and spurious effects that might mask the experimental results.

Main achievements.

The main achievements of the thesis work are as follows

1. **Identification of the timescales associated with characteristic processes in the dynamics of an observed system coupled to an unobserved system or environment.** This distinction of the timescales emerge after introducing approximations in the time evolution operator consisting in the neglecting of commutators between lattice operators which are present in both the lattice and interaction Hamiltonians. These approximations impose clear physical conditions on the quantum Hamiltonians, hence enabling the formulation of the main hypotheses of the theoretical framework. This analysis permitted a characterization of the different timescales, where as time goes by the system acquires different properties characteristic of *essentially isolated*, *essentially adiabatic* systems and system *in thermal contact*. In this way we incorporated into this quantum description concepts developed in thermodynamics, which facilitate the visualization of the dynamical processes. Besides, this analysis reinforce the insight into the processes involved in the dynamics associated with the former classification, defined as dephasing which is typical of the *Liouvilian evolution* of a closed system, *adiabatic quantum decoherence* (reversible), irreversible *quantum decoherence* and *relaxation*, chronologically ordered according with the timescale where each of them acquire relevance.
2. **We conclude that quantum adiabatic decoherence is reversible and consistent with a description of the molecular dynamics based in average field theories.** The theoretical formalism allowed us to establish a connexion in liquid crystals between the proton lineshape and the probability distribution function of the order parameter in the regime of adiabatic decoherence. This approach allows us to extract the complete distribution function using NMR experiments, in contrast with other approaches which requires measurement of many terms of a series expansion. In this way, a numerical and experimental study of the proton FID of PAA_{d6} is made, under the approximation of a Gaussian distribution for the order parameter.
3. **Understanding of the irreversible character of the quantum decoherence processes.** A very important consequence of the Hamiltonian treatment of the decoherence process is the prediction of the phenomenon of frequency selectivity, which was called *eigen-selectivity* in this work. This phenomenon is observed through experiments where the FID signal is measured under the action of pulse sequences which can reverse the dipolar dynamics. The attenuation of the FID amplitude as a function of the reversal time demonstraes the existence of a timescale of the decoherence dynamics, which is intermediate between the free decay of the coherences and the relaxation.

4. **Explanation of the creation states of quasi-equilibrium in terms of a combination of eigen-selectivity effects and the irreversible nature of the quantum decoherence.** This features allow to forget the previous history of the dynamics when the quasi-equilibrium is attained. An original experiment is performed in order to detect the establishment of the quasi-equilibrium state, where the multiple quantum coherences are monitored when they are subjected to reversion pulse sequence. The experiment is carried out for different preparation times in a Jeener-Broekaert experiment.
5. **Corroboration of the quasi-equilibrium as an intrinsic state of the molecular interactions, which is attained simultaneously by all molecules of the sample, being possible a description in terms of quasi-invariants obtained from the diagonal (in blocks) part of the density matrix.** This confirmation is arrived through verification of the agreement between experiment and exact numerical calculations of the NMR signal obtained in the quasi-equilibrium state, for a PAA_{d6} molecule. All these features together with the irreversible character of the quantum decoherence justify the existence of quasi-invariant states, that is, true states of quasi-equilibrium which can be characterized by spin temperatures, and whose dynamics is governed solely by thermal relaxation. This result allows a relatively simple analysis of the spin dynamics with useful practical consequences, as for examples the possibility of creating states of high multiple quantum coherences starting from a quasi-equilibrium state instead of the traditional Zeeman state.
6. **Design of a method for distilling quasi-invariants through partitions of the dipolar energy.** We demonstrate that only a few quasi-invariants are needed to allow a complete description of the spin density operator (diagonal in blocks) in liquid crystals. We obtain an analytic method for truncating operators which allow general conclusions to be drawn on the truncated dipolar quasi-invariants. We obtain a partition of the dipolar energy through an 2D experiment of the double quantum coherence. We emphasize the relevance that quasi-invariants associated with less energetic partitions dipolar energy can have, due to the low spin temperature that they can reach (around μK). In addition, we determine the optimal preparation time needed to prepare a new quasi-invariant in the compound of PAA_{d6} in the nematic phase. Among the interesting aspects of this quasi-invariant, we find that the spin temperature can be close to the orders of the μK . This low temperature opens the possibility of entangled states for the density matrix.

Other relevant results are:

- Analysis of the inability of the markovian theory of Abragam-Redfield to account for the measured relaxation times of the dipolar quasi-invariants in a simple liquid crystal.
- Sketch of an extension of the theory of relaxation to take into account the effects of quantum decoherence and non-Markovian processes operating in the evolution under relaxation.
- Introduction of a new approach for designing pulse sequences (in NMR experiments) for reversing dipolar dynamics, focused in decoherence caused by quantum operators of the environment, rather than on the Liouvillian evolution (as done at present).

PACS numbers:

03.65.Yz, Quantum mechanics decoherence.
33.25.+k, Relaxation processes in nuclear magnetic resonance molecules.
05.70.Ln, Irreversible thermodynamics.
61.30.Cz, 61.30.Eb, Structure of liquid crystals.

Key words:

Quantum decoherence.
Open quantum systems.
Effects of environment dissipation.
Heat bath.
Irreversible thermodynamics.
Relaxation Theory.
Liquid crystals.
Nuclear magnetic resonance spectroscopy.

3 Introducción

En los cristales líquidos (CL) nemáticos, usando técnicas de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) pulsadas desarrolladas para sólidos [1], se ha observado que es posible obtener estados de quasi-equilibrio en protones [2, 3, 4, 5]. Dichos estados tienen propiedades espectroscópicas similares a los estados de quasi-equilibrio que se obtienen en sólidos comunes [6, 7, 8, 9], y particularmente los cristales hidratados [10, 11, 12, 13]. Esto significa que en CL la relajación puede describirse como la evolución lenta hacia el equilibrio térmico de estados de quasi-equilibrio, que en general pueden desarrollarse en una variedad de constantes de movimiento o *quasi-invariantes* (por ej.: Zeeman, dipolar intra, dipolar inter) [14, 15].

Los CL también comparten con los sólidos características similares en la evolución de las coherencias [16, 17], las cuales pueden generarse por medio de diversas técnicas de pulsos de RMN [18, 19], siendo también similar la escala de tiempo en la que las coherencias evolucionan y se extinguen [20].

Estas evidencias experimentales llevaron naturalmente a aplicar conceptos desarrollados para sólidos en la descripción de la dinámica de los espines asociados a un CL nemático. Sin embargo, una analogía directa con el sólido trae aparejada una serie de dificultades conceptuales tanto en su interpretación teórica como en la predicción de las mediciones realizadas [21].

En los sólidos, el decaimiento de las señales transversales (coherencias simple o múltiples) correspondientes a una red “rígida” suele explicarse básicamente en términos de la interferencia de contribuciones que dependen del tiempo en forma de oscilaciones, resultantes de la ecuación de Liouville para espines dipolarmente acoplados, considerados como un sistema estrictamente cerrado (desfasaje). Luego, este enfoque es modificado para tener en cuenta los movimientos atómicos o moleculares, mediante una teoría semiclásica que se basa esencialmente en el concepto de campo local *fluctuante* en el sitio de cada espín. Se considera el sistema de espines en contacto con un ambiente fluctuante *térmicamente* y se caracteriza la interacción por medio de densidades espectrales (regimen Markoviano) [22, 23, 24]. De acuerdo con la relación entre los tiempos de correlación de estas fluctuaciones y la frecuencia de Larmor, se plantea una teoría adiabática o no-adiabática, siendo el primer caso para movimientos lentos y el segundo para movimientos rápidos comparados con el período de Larmor [22]. En otras palabras: en ausencia de efectos relevantes producidos por los movimientos, el sistema es considerado como cerrado y los decaimientos de las señales o la llegada al quasi-equilibrio son interpretados fenomenológicamente en términos de “difusión de espín”. Se considera en general que se alcanza un estado descriptible en términos de una temperatura de espín luego de la rápida equilibración de un alto número de grados de libertad internos del sistema, sin aclarar la naturaleza “termodinámica” de tal estado [25]. Formalmente, el valor de expectación de un operador no diagonal en la base del Hamiltoniano de espín, como por ejemplo la magnetización transversal, se anula por interferencia destructiva en un tiempo corto en el caso de muchos grados de libertad. Se llama T_2 a este tiempo característico. Dado que en el valor de expectación intervienen solamente elementos no diagonales del operador densidad, *se asume* que para tiempos mayores que T_2 , los elementos no diagonales de la matriz densidad pueden ser “olvidados”, y la dinámica de espín puede ser descrita por un operador densidad diagonal, a pesar de que los elementos no diagonales no se cancelaron nunca. Esta es la filosofía en que se basa la hipótesis de temperatura de espín en sólidos [26, 27].

Este tipo de argumentos en principio no sería aplicable al caso de sistemas con pocos

grados de libertad [28]. Para estas situaciones, algunos autores postulan que la "randomización de fases", necesaria para alcanzar un estado de quasi-equilibrio verdadero, se produce debido a efectos de relajación térmica con la red [29, 30]. Es decir, se asocia el establecimiento del quasi-equilibrio de sistemas pequeños con procesos de relajación, como por ejemplo la contribución secular a la relajación transversal de la teoría de Redfield [29, 22, 31].

En enfoques menos tradicionales, recientemente una línea de investigación asociada con procesamiento cuántico de la información (QIP) [32, 33] considera la decoherencia [34, 35, 36] (de coherencias múltiples) en clusters de espines interactuantes dipolarmente en contacto con un ambiente externo [37, 38, 39], en base a modelos de interacción espín-boson [40, 41, 42, 43, 44], en donde se agrega al modelo de fluctuaciones locales no-correlacionadas en espines individuales, un modelo de ambiente correlacionado en donde el cluster interactúa con el mismo ambiente [37]. El desarrollo de esta tesis está basado en ideas que comparten aspectos básicos con esta escuela.

Los CL constituyen un sistema de espines con propiedades intermedias entre los líquidos y los sólidos [45]. Por ejemplo, para el caso de CL en fase nemática, los movimientos moleculares anulan los efectos de la interacción dipolar inter-molecular. Sin embargo, debido al alto grado de correlación molecular, las moléculas conservan el orden orientacional en promedio, lo que ocasiona valores significativos de energía de interacción dipolar intramolecular residual [46, 47].

De lo comentado anteriormente se concluye que en los CL nemáticos la evolución de las coherencias estaría caracterizada de manera similar a un sólido, pero con la diferencia de que a dicha evolución contribuyen sólo las interacciones entre espines de una misma molécula. La robustez de esta hipótesis se ha mostrado por ejemplo en la ref. [15], en que se describe tanto la forma del espectro del 5CB (4'-pentyl-4-biphenyl-carbonitrilo) como su evolución temporal, mediante un cálculo numérico de las señales generadas por un conjunto de 10 espines 1/2 ubicados en los sitios de los núcleos de ^1H correspondientes a la molécula de 5CB. No obstante, dado que en una molécula de CL el número de espines es pequeño (por ej.: 8 espines en el PAA_{d6} (p-azoxyanisole metil deuterado), 4 en el 5CBd15 (5CB con la cadena alkylica y un benceno deuterados)), en general, esto no produciría un decaimiento de la señal de tal forma que ésta se anule, como se observa en los experimentos en una escala de tiempo muy corta comparada con los procesos de relajación (por ej.: tiempo de decaimiento de la FID de aproximadamente 1ms frente a 500ms que es el orden de los tiempos relacionados con intercambio de energía con la red).

A su vez, la existencia de quasi-equilibrio trae consigo preguntas de índole fundamental:

- ¿Qué procesos llevan a esta descripción, similar a un estado térmico, para la matriz densidad de un sistema de pocos espines o grados de libertad?
- ¿Son estos procesos de carácter irreversible?
- Si son irreversibles, ¿cuál es el mecanismo que logra esta irreversibilidad, siendo que en la escala de tiempo temprana, es decir la escala de la evolución de las coherencias, el sistema de espines está térmicamente aislado de la red?

También se observa que el cálculo de los tiempos de relajación de los quasi-invariantes obtenidos en CL nemáticos utilizando la teoría markoviana de Abragam-Redfield [48, 49, 50, 22] de alta temperatura, la cual ha logrado con éxito reproducir los resultados en sólido, no logra explicar los valores obtenidos para los CL nemáticos [51, 5].

Todas estas observaciones, hacen que el sistema de espines en un CL nemático sea muy atractivo para estudiar los diversos procesos que estarían involucrados en la dinámica de un sistema observado, de pocos grados de libertad, bajo la influencia de otros sistemas macroscópicos tratados como red [52, 35]. En particular el estudio del comportamiento y escalas de tiempo de las coherencias y procesos de carácter irreversible que se puedan generar.

El concepto de red está asociado con otro sistema no observado, el cual posee infinitos grados de libertad, que es capaz de intercambiar energía con el sistema de espines bajo estudio, o sistema observado. Se considerará a un sistema como observado cuando, por medio del experimento, podemos extraer valores de expectación de sus observables y podemos actuar sobre éste, afectando su dinámica. En general, la red puede estar caracterizada por un conjunto de números cuánticos vinculados a variables magnéticas (por ej.: espines de otra especie) o variables de otro tipo, como mecánicas (por ej.: ángulos de orientación de moléculas, distancia entre espines, etc).

En este trabajo se pretende lograr una caracterización teórica de la dinámica de un sistema observado, de pocos grados de libertad, que se encuentra bajo la influencia de un sistema considerado como red, utilizando cálculos numéricos y experimentos por medio de la técnica de RMN de protones en CL nemáticos para corroborar los resultados y predicciones de la teoría. Una descripción teórica de la dinámica de espines abarcativa, en los regímenes de coherencia y relajación en sistemas moleculares altamente correlacionados, debe incluir tanto la interacción cuántica entre espines y ambiente en la escala de tiempos microscópica, como una descripción de los procesos físicos que conducen al sistema de espines hacia el quasi-equilibrio. Las conclusiones extraídas del estudio de los cristales líquidos serán de utilidad para investigar el origen de los procesos de decoherencia en sólidos, que aún permanece como pregunta abierta [39].

El desarrollo del trabajo para el logro de los objetivos planteados se organizó de la siguiente manera:

En Sec. 4 se presenta el enfoque teórico y el esquema general de ideas que se desarrollarán durante este trabajo. Para ello se realiza un modelado físico-matemático de los sistemas a estudiar. Se describe en términos generales al operador de evolución libre de la dinámica, detallando las escalas de tiempo y aproximaciones involucradas en tal descripción. Por último se presenta el resultado general para el cálculo de la matriz densidad reducida, donde se introduce el concepto de decoherencia inducida por el ambiente o red.

En Sec. 5 se desarrollan los conceptos teóricos necesarios para describir la dinámica del sistema de espines en un CL nemático, introduciendo una descripción cuántica completa tanto para los espines como para la red y conectando estas ideas nuevas con las descripciones tradicionales para líquidos y sólidos. Para ello, primero se realiza una escritura cuántica completa del Hamiltoniano que estará asociado con la evolución del sistema en el régimen de las coherencias. Luego se utiliza esta descripción para calcular la matriz densidad reducida, para el sistema observado de espines, obtenida durante la evolución libre y el valor de expectación de un observable asociado al sistema observado. A continuación, se desarrolla el concepto de Decoherencia Cuántica Adiabática, como el responsable principal de la evolución de las coherencias, y la relación del mismo con una teoría de campo medio para la descripción de la dinámica molecular, como ser la teoría de Maier-Saupe para los CL nemáticos.

Por último, se introducen los efectos de la decoherencia que generan procesos irreversibles, relacionando a estos con la obtención de un estado de quasi-equilibrio por medio del fenómeno que se llamará eigen-selectividad¹.

En Sec. 6 se utilizan cálculos numéricos y mediciones experimentales para corroborar las hipótesis formuladas y las predicciones desarrolladas por la teoría. Para ello, se efectúa el análisis de la evolución de la coherencia simple de la FID, se relaciona la decoherencia adiabática como la principal responsable de la forma de línea de los espectros obtenidos. Se realizan experimentos de reversión de la dinámica para determinar la escala de tiempo de los procesos irreversibles y evidenciar el fenómeno de eigen-selectividad, que hace posible el quasi-equilibrio. Con un experimento propuesto, se presenta la detección del estado de quasi-equilibrio. Se analiza la señal de RMN producida por la matriz densidad reducida de quasi-equilibrio y el desarrollo de la misma en quasi-invariantes. Se inspecciona experimental y numéricamente la conformación de los quasi-invariantes dipolares. Se introduce un desarrollo matemático para el quasi-invariante inter. Se presenta el cálculo de los tiempos de relajación para los quasi-invariantes en el PAA_{d6}, bajo la teoría no markoviana de Abragam-Redfield de alta temperatura. Por último, se introduce la extensión del cálculo de la relajación para procesos no markovianos usando la técnica de proyectores dependientes del tiempo.

En Sec. 7 se realiza la discusión de los conceptos desarrollados en el trabajo y las conclusiones obtenidas.

En Sec. 8 se brindan perspectivas sobre las posibles actividades o trabajos de extensión de las ideas y conclusiones extraídas en esta tesis.

Los cálculos teóricos desarrollados para este trabajo, los cuales pueden extender o desviar de una lectura más fluida, fueron separados en los apéndices que van desde A hasta F.

Por último, en el apéndice G se describe el armado de circuitos electrónicos y desarrollo de los programas de control del equipo de resonancia magnética, construido como parte de esta tesis junto con el Lic. Claudio J. Bonin.

4 Enfoque Teórico

En esta sección se analizará el enfoque teórico bajo el cual se justifica la escritura del Hamiltoniano utilizado en el operador de evolución, el cual describe en forma adecuada a la dinámica de las coherencias. Además se expondrán las ideas de como se conecta la escala de tiempo de las coherencias con la de los procesos de relajación. Se introduce el concepto de decoherencia inducida por la red como mecanismo que regula los procesos entre el sistema observado y la red.

¹Se ha elegido el término 'eigen' con el criterio de obtener una mayor familiaridad, en la exposición de la idea, dentro de foros que incluyan interlocutores de habla no-hispana. En la traducción al inglés, la palabra 'eigen-selectivity' posee por si misma un significado natural, el cual acerca el concepto que se busca representar.

4.1 Modelo del sistema.

Como primer paso, se realizará un modelo descriptivo del sistema a estudiar. Para ello se analizará una configuración formada por un sistema observado (por ej.: el sistema de espines en un CL), sobre el cual se puede actuar por medio de un experimento, y otro sistema no observado que no puede ser accedido en forma directa por el experimento, el cual posee infinitos grados de libertad y se lo denominará red (por ej: las variables asociadas a las orientaciones moleculares).

Estos sistemas serán caracterizados por medio de un Hamiltoniano, \mathcal{H} , que se escribirá de la siguiente forma:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_S + \mathcal{H}_{SL} + \mathcal{H}_L, \quad (1)$$

donde los diferentes Hamiltonianos en que se descompone \mathcal{H} representan: \mathcal{H}_S al sistema observado, \mathcal{H}_L a la red y \mathcal{H}_{SL} una interacción que vincula al sistema observado con la red. En Fig. 1 pueden verse diferentes caracterizaciones, las cuales se detallarán en Sec. 4.2, que involucran esta división de sistemas. Se usará $\mathbf{O}^{(s)}$ y $\mathbf{O}^{(f)}$ para indicar operadores que aplican solo sobre el espacio de Hilbert del sistema observado y la red, respectivamente. De lo anterior tenemos que $\mathcal{H}_S = \mathcal{H}_S^{(s)} \otimes \mathbf{1}^{(f)}$ y $\mathcal{H}_L = \mathbf{1}^{(s)} \otimes \mathcal{H}_L^{(f)}$ actúan en el espacio de Hilbert de las variables del sistema observado y de la red, respectivamente, mientras que \mathcal{H}_{SL} actúa sobre ambos espacios. Se escribirá: $\mathcal{H}_{SL} = \sum_q \mathbf{F}_q \mathbf{A}_q$, con $\mathbf{F}_q = \mathbf{1}^{(s)} \otimes \mathbf{F}_q^{(f)}$ y $\mathbf{A}_q = \mathbf{A}_q^{(s)} \otimes \mathbf{1}^{(f)}$. El índice q puede señalar diferentes características, como distintos pares

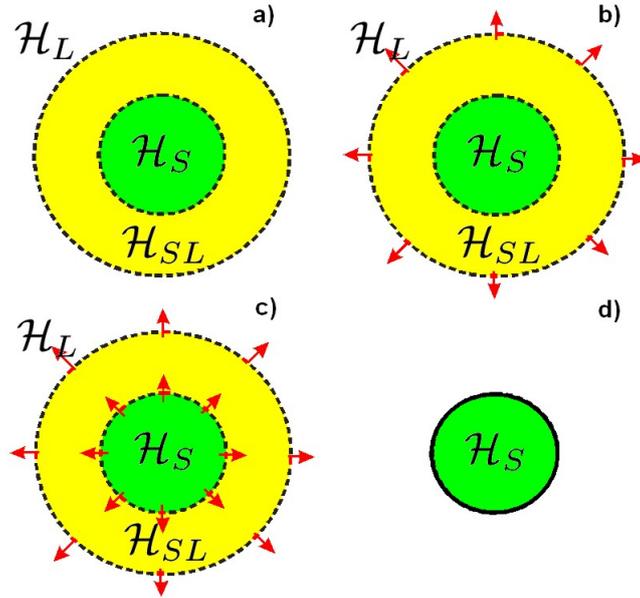


Figura 1: Esquema de los sistemas representativos para las diferentes escalas de tiempo. a) Sistema esencialmente aislado. b) Sistema esencialmente adiabático. c) Sistema en contacto térmico. Las líneas de trazos unen sistemas que comparten variables y las flechas indican flujo neto de energía entre ellos. d) Representación de un sistema perfectamente aislado, toda su descripción recae en el Hamiltoniano \mathcal{H}_S y en las variables observadas.

de espines u orden tensorial del operador de interacción.

En general, tenemos las siguientes relaciones de conmutación:

$$[\mathcal{H}_S, \mathcal{H}_L] = 0; \quad [\mathcal{H}_S, \mathcal{H}_{SL}] \neq 0; \quad [\mathcal{H}_L, \mathcal{H}_{SL}] \neq 0. \quad (2)$$

4.2 El operador de evolución.

A continuación se expresaran las ideas referentes a las distintas escalas de tiempo en que se describirá a la dinámica del sistema. El operador de evolución libre del sistema, $\mathbf{U}(t)$, bajo la acción del Hamiltoniano (1), es:

$$\mathbf{U}(t) = e^{-i(\mathcal{H}_S + \mathcal{H}_{SL} + \mathcal{H}_L)t}. \quad (3)$$

El operador (3) puede desarrollarse por medio de la fórmula de Zassenhaus[53]. Esto se ha realizado en el apéndice B.1, obteniendo la expresión (227), cuyo resultado es:

$$\mathbf{U}(t) = e^{-i(\mathcal{H}_S + \mathcal{H}_L)t} e^{-i\mathcal{H}_{SL}t} \mathbf{U}_C^{(SL)}(t), \quad (4)$$

siendo: $\mathbf{U}_C^{(SL)}(t) = e^{t^2 \mathbf{C}_2^{(SL)}} e^{t^3 \mathbf{C}_3^{(SL)}} \dots e^{t^n \mathbf{C}_n^{(SL)}} \dots$.

Es posible considerar diferentes escalas de tiempo de tal manera que puedan despreciarse, del desarrollo en (4), operadores exponenciales con conmutadores cuyo orden de anidamiento es mayor que alguno dado, como se explica en el apéndice A. En particular, se analizará el caso en donde pueda truncarse el desarrollo en conmutadores que conforma al operador $\mathbf{U}_C^{(SL)}$. En este caso, tenemos conmutadores anidados entre los Hamiltonianos \mathcal{H}_S , \mathcal{H}_L y el Hamiltoniano de interacción \mathcal{H}_{SL} , como se ve en (228) en el apéndice B.1. La condición para truncar el desarrollo a partir de algún conmutador de orden n , está dada por la expresión $\|\mathbf{C}_n\|\tau \ll 1$ (donde $\|\cdot\|$ es la norma del operador), ver (220) en el apéndice A. Con lo cual se puede aproximar el operador de evolución reemplazando por identidades a los factores exponenciales con conmutadores de igual o más alto orden, lo que es equivalente a considerar que esos conmutadores se anulan.

Si la condición de truncamiento es aplicada para $n = 2$, obtendremos la validez de la escala de tiempo para:

$$\|[\mathcal{H}_S, \mathcal{H}_{SL}]\|\tau \ll 1, \quad (5a)$$

$$\|[\mathcal{H}_L, \mathcal{H}_{SL}]\|\tau \ll 1, \quad (5b)$$

las cuales son equivalentes a considerar $[\mathcal{H}_S, \mathcal{H}_{SL}] = 0$ y $[\mathcal{H}_L, \mathcal{H}_{SL}] = 0$, respectivamente. Esto nos lleva a reemplazar al operador $\mathbf{U}_C^{(SL)}$ por la identidad y por lo tanto anular su influencia en la dinámica del sistema. Las condiciones impuestas representan la situación más restrictiva, la cual se corresponderá con una escala de tiempo temprana en la evolución de la dinámica.

Una condición menos restrictiva que la anterior es obtenida a partir del siguiente análisis. Si se calcula una cota para los valores de las normas de los conmutadores en cuestión, se tiene:

$$\|[\mathcal{H}_S, \mathcal{H}_{SL}]\| \leq 2 \|\mathcal{H}_S\| \|\mathcal{H}_{SL}\|, \quad (6a)$$

$$\|[\mathcal{H}_L, \mathcal{H}_{SL}]\| \leq 2 \|\mathcal{H}_L\| \|\mathcal{H}_{SL}\|. \quad (6b)$$

Dado que \mathcal{H}_L es el Hamiltoniano asociado a la red y que el concepto de red implica a un sistema que posee suficiente energía como para que la interacción con otro sistema sea de tipo perturbativa y de tal manera despreciable, entonces podemos concluir que los autovalores vinculados con \mathcal{H}_L son mucho mayores en magnitud que los correspondientes a \mathcal{H}_S . Esto último nos lleva a que $\|\mathcal{H}_L\| \gg \|\mathcal{H}_S\|$, lo que producirá un valor de cota para

(6b) mucho más grande que para (6a). Por lo tanto, la condición (5b) será más difícil de mantener que (5a) para una escala de tiempo un poco mayor que la involucrada en estas condiciones. Esta nueva escala de tiempo puede aproximarse por medio de aplicar $[\mathcal{H}_S, \mathcal{H}_{SL}] = 0$ en $\mathbf{U}_C^{(SL)}$, el cual solo contendrá relaciones de conmutación entre \mathcal{H}_L y \mathcal{H}_{SL} . Por último, existirá una escala de tiempo más tardía en donde no puedan realizarse las aproximaciones (5) y donde el operador $\mathbf{U}_C^{(SL)}$ no puede ser reemplazado por otro más simple.

Como resumen de lo expresado anteriormente, es factible separar a la dinámica en escalas de tiempo. Estas escalas, como se verá en las secciones siguientes, estarán caracterizadas por algún proceso el cual empieza a ser significativo en la evolución para dicha escala. Cada escala de tiempo, y su proceso asociado, puede ser representada por un esquema particular que se muestra en Fig. 1. Esta separación será clasificada de la siguiente manera, ordenada en la medida de que el tiempo aumenta:

1. $[\mathcal{H}_S, \mathcal{H}_{SL}] = 0, [\mathcal{H}_L, \mathcal{H}_{SL}] = 0$. Evolución de Liouville y decoherencia adiabática ($\|[\mathcal{H}_S, \mathcal{H}_{SL}]\| \tau \ll 1, \|[\mathcal{H}_L, \mathcal{H}_{SL}]\| \tau \ll 1$, sistema esencialmente aislado).
2. $[\mathcal{H}_S, \mathcal{H}_{SL}] = 0, [\mathcal{H}_L, \mathcal{H}_{SL}] \neq 0$. Decoherencia ($\|[\mathcal{H}_S, \mathcal{H}_{SL}]\| \tau \ll 1$, sistema esencialmente adiabático).
3. $[\mathcal{H}_S, \mathcal{H}_{SL}] \neq 0, [\mathcal{H}_L, \mathcal{H}_{SL}] \neq 0$. Relajación (Sistema en contacto térmico).

Los procesos que se mencionan serán aclarados en posteriores secciones. La clasificación, en función del tipo de sistema observado que representa, está inspirada en textos de termodinámica[54]. En un lenguaje más propio de la cuántica, hablaremos de: sistema esencialmente aislado, cuando los proceso de intercambio de energía deben conservar la energía propia del sistema observado y de la red ($[\mathcal{H}, \mathcal{H}_S] = 0, [\mathcal{H}, \mathcal{H}_L] = 0, [\mathcal{H}, \mathcal{H}_{SL}] = 0$), ver Fig. 1 a), sistema esencialmente adiabático, cuando los proceso de intercambio de energía deben conservar la energía propia del sistema observado ($[\mathcal{H}, \mathcal{H}_S] = 0, [\mathcal{H}, \mathcal{H}_L] \neq 0, [\mathcal{H}, \mathcal{H}_{SL}] \neq 0$, en este caso los cambios de energía están asociados a variables no observadas en forma directa), ver Fig. 1 b), sistema en contacto térmico, cuando los proceso de intercambio de energía no conservar la energía propia del sistema observado ($[\mathcal{H}, \mathcal{H}_S] \neq 0, [\mathcal{H}, \mathcal{H}_L] \neq 0, [\mathcal{H}, \mathcal{H}_{SL}] \neq 0$), ver Fig. 1 c).

Cabe mencionar que en toda la escala de tiempo la red está influyendo de alguna manera en la dinámica del sistema. Esto se debe a la existencia del Hamiltoniano de interacción \mathcal{H}_{SL} , que actúa en el espacio de Hilbert del sistema observado y de la red, el cual no permite que exista una visión en donde se pueda considerar al sistema como perfectamente aislado, el cual se muestra en Fig. 1 d), siendo esta última una idealización ficticia.

Por último, consideraremos un enfoque que permita entender la unión entre la escala de tiempo de las coherencias y de la relajación.

Es posible desarrollar la exponencial con el Hamiltoniano \mathcal{H}_{SL} en (4) para separar los términos de la interacción en exponenciales individuales, como se muestra en (229) en el apéndice B.1, se obtiene:

$$e^{-i\mathcal{H}_{SL}t} = \overleftarrow{\prod}_{q=1}^N e^{-it\mathbf{F}_q\mathbf{A}_q} \overrightarrow{\prod}_{q'=1}^{N-1} \mathbf{U}_C^{(FA,q')}(t). \quad (7)$$

Finalmente, usando (7) en (4), obtenemos una forma general para el operador de evolución, esta es:

$$\mathbf{U}(t) = e^{-i(\mathcal{H}_S + \mathcal{H}_L)t} \overleftarrow{\prod}_{q=1}^N e^{-it\mathbf{F}_q\mathbf{A}_q} \mathbf{U}_C^{(FA)}(t) \mathbf{U}_C^{(SL)}(t), \quad (8)$$

con: $\mathbf{U}_C^{(FA)}(t) = \overrightarrow{\prod}_{q'=1}^{N-1} \mathbf{U}_C^{(FA,q')}(t)$, este resultado es mostrado en (230) en el apéndice B.1. Como se mencionó en párrafos anteriores, en la escala de tiempo de la decoherencia se puede considerar que $[\mathcal{H}_S, \mathcal{H}_{SL}] = 0$, por lo que se puede aproximar en el operador de evolución (8):

$$\mathbf{U}_C^{(SL)}(t) \approx \mathbf{U}_C^{(L)}(t), \quad (9)$$

siendo $\mathbf{U}_C^{(L)}(t)$ igual al operador $\mathbf{U}_C^{(SL)}(t)$ con los conmutadores con \mathcal{H}_S anulados, de lo que se tiene para la escala de tiempo de las coherencias en general:

$$\mathbf{U}(t) \approx e^{-i(\mathcal{H}_S + \mathcal{H}_L)t} \overleftarrow{\prod}_{q=1}^N e^{-it\mathbf{F}_q\mathbf{A}_q} \mathbf{U}_C^{(FA)}(t) \mathbf{U}_C^{(L)}(t). \quad (10)$$

La evolución total dada por (8), puede ser vista como conformada por productos de evoluciones en tiempos cortos dadas por (10), esto es:

$$\mathbf{U}(t = N\Delta t) = \prod_{n=1}^N \mathbf{U}(\Delta t). \quad (11)$$

Sin embargo, debido a la acumulación de tiempos Δt , la aproximación (9) no podrá extenderse para todo tiempo. Para resolver este problema, se puede pensar a la dinámica de coherencias como generadora de los efectos de escala temporal microscópica en la dinámica de relajación, donde ciertas características serán propias de esa escala e independiente de la evolución hacia la termalización, y otras deberán tenerse en cuenta para introducir de manera apropiada su influencia en los procesos de relajación. Esto último será visto en más detalle en la sección siguiente.

4.3 Matriz densidad reducida. Decoherencia inducida por el ambiente o red.

Para obtener el valor de expectación de un observable, el cual actúa solo en el espacio de Hilbert del sistema observado, es útil el cálculo de la matriz densidad reducida: $\sigma(t) = \text{tr}_f \{ \rho(t) \}$, siendo $\rho(t)$ la matriz densidad completa, y la traza se realiza en el espacio de la red.

La evolución libre de la matriz densidad, a partir de una condición fuera del equilibrio, esta dada por:

$$\rho(t) = \mathbf{U}(t) \rho(0) \mathbf{U}^\dagger(t), \quad (12)$$

siendo $\rho(0) = \rho_S(0)\rho_{L(eq)}$, donde: $\rho_S(0) = \rho_S^{(s)}(0) \otimes 1^{(f)}$, es la matriz densidad inicial para el sistema observado, $\rho_{L(eq)} = 1^{(s)} \otimes \rho_{L(eq)}^{(f)}$, es la matriz densidad de la red en el equilibrio térmico y $\mathbf{U}(t)$ es el operador de evolución libre del sistema.

En el apéndice B.2 se realiza el cálculo de los elementos de matriz para la matriz densidad reducida del sistema observado para un operador de evolución de la forma (8), se obtiene en (251):

$$\begin{aligned}
\sigma_{s,s'}(t) &= e^{-i(E-E')t} \sum_{s_1, s_2} \rho_S^{s_1, s_2}(0) \sum_{\substack{a^1, \dots, a^N \\ a'^1, \dots, a'^N}} K_{\{a^{p'}\}, \{a'^{q'}\}}^{s, s', s_1, s_2} \\
&\times \sum_{\substack{\tilde{a}^1, \dots \\ \tilde{a}'^1, \dots}} K_{\{\tilde{a}^{r'}\}, \{\tilde{a}'^{l'}\}}^{s, s', s_1, s_2} G_{s, s', \{a^p\}, \{a'^q\}}^{s_1, s_2, \{\tilde{a}^r\}, \{\tilde{a}'^l\}}(t),
\end{aligned} \tag{13}$$

donde $\{|s\rangle\}$ es una base de auto-estados de $\mathcal{H}_S^{(s)}$, con $\mathcal{H}_S^{(s)}|s\rangle = E|s\rangle$, siendo $\sigma_{s,s'}(t) \equiv \langle s|\sigma(t)|s'\rangle$ y $\rho_S^{s_1, s_2}(0) \equiv \langle s_1|\rho_S^{(s)}(0)|s_2\rangle$. En (13), $K_{\{a^{p'}\}, \{a'^{q'}\}}^{s, s', s_1, s_2}$ y $K_{\{\tilde{a}^{r'}\}, \{\tilde{a}'^{l'}\}}^{s, s', s_1, s_2}$ son coeficientes que se extraen del desarrollo (ver (248)) y $G_{s, s', \{a^p\}, \{a'^q\}}^{s_1, s_2, \{\tilde{a}^r\}, \{\tilde{a}'^l\}}(t)$ es la función de decoherencia. Esta función puede expresarse como (ver (257)):

$$\begin{aligned}
G_{s, s', \{a^p\}, \{a'^q\}}^{s_1, s_2, \{\tilde{a}^r\}, \{\tilde{a}'^l\}}(t) &= \int d\Gamma_1 \cdots d\Gamma_N \int d\hat{\Gamma}_v \cdots \\
&\times p(\{\Gamma_u\}, \{\hat{\Gamma}_v\}) \prod_{u=1}^N e^{-it[\zeta_u(a^u) - \zeta_u(a'^u)]\Gamma_u} \\
&\times \prod_v e^{i[g_v(t) - g'_v(t)]_{\{a^p\}, \{a'^q\}} \hat{\Gamma}_v},
\end{aligned} \tag{14}$$

siendo, respectivamente, los ζ_u y Γ_u auto-valores de los operadores $\mathbf{A}_u^{(s)}$, en el espacio del sistema observado, y $\mathbf{F}_u^{(f)}$, en el espacio de la red, los cuales corresponden al desarrollo del Hamiltoniano de interacción, \mathcal{H}_{SL} , que se define en Sec. 4.1. Además, $\hat{\Gamma}_v$ son los auto-valores de los operadores $\hat{\mathbf{F}}_v^{(f)}$ que surgen, junto con las funciones g_v y g'_v , del desarrollo de la función de decoherencia en productos de operadores exponenciales, como se muestra en (252) y en las expresiones (253) del apéndice B.2. En (14), $p(\{\Gamma_u\}, \{\hat{\Gamma}_v\})$ es una función de distribución de probabilidades de los auto-valores dados por los conjuntos $\{\Gamma_u\}$ y $\{\hat{\Gamma}_v\}$. Para obtener (14) no se hizo ningún tipo de aproximación, por lo que esta expresión es válida para todo tiempo, con lo cual debería contener incluso a la dinámica de relajación. Sin embargo, la totalidad de operadores $\hat{\mathbf{F}}_v^{(f)}$ y la cantidad de las funciones g_v y g'_v es, en general, infinita. Lo anterior conduce a pensar una estrategia práctica para resolver (13), en donde es posible obtener resultados para una escala de tiempo temprana, en la evolución de la dinámica del sistema, para luego extender las conclusiones extraídas y resolver la escala más tardía, que corresponde a la relajación. Esto último llevará a utilizar o modificar apropiadamente las teorías de relajación ya conocidas.

A pesar de lo comentado en el párrafo anterior, la expresión (14) es útil para extraer conclusiones de carácter general, un detalle importante es que se muestra que es posible separar, en exponenciales individuales, los auto-valores de los diferentes términos que componen al Hamiltoniano de interacción \mathcal{H}_{SL} (exponenciales con los auto-valores Γ_u y ζ_u). Esto último permitirá, en la sección siguiente, obtener una forma para el Hamiltoniano total del sistema que permita representar a la dinámica temprana de coherencias.

Como un primer paso para cuantificar los efectos de la función de decoherencia (14), se considerará el caso particular en que los auto-valores son estadísticamente independientes. Esto no es verdad, en general, pero el caso real generará un resultado que deberá contener a

este caso particular en alguna medida. Por lo cual, la hipótesis de independencia estadística nos permitirá una primera mirada a lo que se esperaría del resultado exacto. Entonces, bajo esta condición, la función de distribución de probabilidades se podrá expresar como:

$$p(\{\Gamma_u\}, \{\widehat{\Gamma}_v\}) = \prod_u p(\Gamma_u) \prod_v p(\widehat{\Gamma}_v), \quad (15)$$

donde $p(\Gamma_u)$ y $p(\widehat{\Gamma}_v)$ son las funciones de distribución correspondientes a Γ_u y $\widehat{\Gamma}_v$, respectivamente. Utilizando (15) en (14), obtenemos para el caso de independencia estadística la siguiente forma para la función de decoherencia:

$$\begin{aligned} G_{s,s',\{a^p\},\{a'^q\}}^{s_1,s_2,\{\tilde{a}^r\},\{\tilde{a}'^l\}}(t) &= \prod_{u=1}^N \int d\Gamma_u e^{-it[\zeta_u(a^u) - \zeta_u(a'^u)]\Gamma_u} \\ &\times p(\Gamma_u) \prod_v \int d\widehat{\Gamma}_v e^{i[g_v(t) - g'_v(t)]_{\{a^p\},\{a'^q\}} \widehat{\Gamma}_v} p(\widehat{\Gamma}_v). \end{aligned} \quad (16)$$

De esta manera, la función (16) está conformada por producto de valores promedios de exponenciales complejas, como el siguiente:

$$\langle e^{-i\Delta(t)\Gamma} \rangle = \int_{\min\{\Gamma\}}^{\max\{\Gamma\}} d\Gamma e^{-i\Delta(t)\Gamma} p(\Gamma), \quad (17)$$

donde $p(\Gamma)$ es la distribución de probabilidades para el auto-valor Γ y la función $\Delta(t)$ es una función determinada del tiempo que se anula, en general, cuando los $\{a^p\}$ y $\{a'^q\}$ indexan los mismos valores de los auto-valores ζ_u y los $\{\tilde{a}^r\}$ y $\{\tilde{a}'^l\}$ indexan los mismos valores de los auto-valores η_v , estos últimos auto-valores están asociados a operadores que corresponden al desarrollo presentado en (241).

Para ilustrar el efecto de (17) en (16), se supondrá alguna forma particular para la función de distribución de probabilidades $p(\Gamma)$. Además, se considerará que la función de distribución se anula en los extremos para ' $\min\{\Gamma\}$ ' y ' $\max\{\Gamma\}$ ', de tal manera que permita extender los límites de la integral entre $-\infty$ y ∞ . Se utilizará, como ejemplo, que la distribución es gaussiana o lorentziana. En el caso gaussiano se tendrá:

$$p(\Gamma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_\Gamma^2}} e^{-\frac{(\Gamma - \bar{\Gamma})^2}{2\sigma_\Gamma^2}}, \quad (18)$$

siendo $\bar{\Gamma}$ el valor medio de la distribución de auto-valores y σ_Γ su desviación estándar. Con (18), obtenemos para (17):

$$\langle e^{-i\Delta(t)\Gamma} \rangle = e^{-i\Delta(t)\bar{\Gamma}} e^{-\frac{1}{2}\Delta(t)^2\sigma_\Gamma^2}. \quad (19)$$

En el caso lorentziano se tendrá:

$$p(\Gamma) = \frac{1}{\pi} \frac{\delta\Gamma}{\delta\Gamma^2 + (\Gamma - \bar{\Gamma})^2}, \quad (20)$$

siendo $\bar{\Gamma}$ el valor medio de la distribución de auto-valores y $\delta\Gamma$ está asociado con el ancho de la distribución. Con (20), obtenemos para (17):

$$\langle e^{-i\Delta(t)\Gamma} \rangle = e^{-i\Delta(t)\bar{\Gamma}} e^{-|\Delta(t)|\delta\Gamma}. \quad (21)$$

En (19) y (21), se tiene que

$$\Delta(t) = t [\zeta_u(a^u) - \zeta_u(a'^u)],$$

para los auto-valores Γ_u , y

$$\Delta(t) = - [g_v(t) - g'_v(t)]_{\{\bar{a}^p\}, \{\bar{a}'^q\}}^{\{\tilde{a}^r\}, \{\tilde{a}'^l\}},$$

para los auto-valores $\widehat{\Gamma}_v$.

Las expresiones (19) y (21) reflejan el hecho de que (17) es una superposición de una distribución continua de exponenciales complejas. De lo cual se obtiene una exponencial compleja, con el valor medio del auto-valor correspondiente, ponderada por una función que decae monótonamente en el tiempo. Esto puede escribirse de manera general como:

$$\langle e^{-i\Delta(t)\Gamma} \rangle = e^{-i\Delta(t)\bar{\Gamma}} \mathcal{G}[\Delta(t), t_d], \quad (22)$$

siendo $\mathcal{G}[\Delta(t), t_d]$ una función que decae monótonamente con el tiempo y que cumple $\mathcal{G}[\Delta(t), t_d] = 1$ si $\Delta(t) = 0$, además, t_d es el tiempo característico de decaimiento.

Finalmente, aplicando (22) en (16), se obtiene:

$$\begin{aligned} G_{s,s',\{\bar{a}^p\},\{\bar{a}'^q\}}^{s_1,s_2,\{\tilde{a}^r\},\{\tilde{a}'^l\}}(t) &= \prod_{u=1}^N e^{-it[\zeta_u(a^u) - \zeta_u(a'^u)]\bar{\Gamma}_u} \\ &\times \mathcal{G}_u \{t [\zeta_u(a^u) - \zeta_u(a'^u)], t_d^u\} \prod_v e^{i[g_v(t) - g'_v(t)]_{\{\bar{a}^p\}, \{\bar{a}'^q\}}^{\{\tilde{a}^r\}, \{\tilde{a}'^l\}} \widehat{\Gamma}_v} \\ &\times \mathcal{G}'_v \left\{ - [g_v(t) - g'_v(t)]_{\{\bar{a}^p\}, \{\bar{a}'^q\}}^{\{\tilde{a}^r\}, \{\tilde{a}'^l\}}, t_d^v \right\}. \end{aligned} \quad (23)$$

Puede verse que la función de decoherencia inducida por la red (23), consiste en una combinación de exponenciales complejas, con valores medios de los auto-valores asociados a la red, y decaimientos. Estos valores medios dependerán de como se defina al Hamiltoniano \mathcal{H}_{SL} , en particular los $\bar{\Gamma}_u$. Este resultado será utilizado en la sección siguiente para escribir un Hamiltoniano que sea adecuado para representar la dinámica temprana de coherencias en un CL nemático.

Como último comentario, puede apreciarse que si $p(\Gamma)$ en (17) es una delta de Dirac, por ejemplo $\delta(\Gamma - \bar{\Gamma})$, tendríamos que la función \mathcal{G} en (22) es igual a 1 para todo tiempo. Esto llevará a que en (23) ese auto-valor, correspondiente a algún operador $\mathbf{F}_u^{(f)}$, solo introduzca una exponencial compleja ($\mathcal{G}_u = 1$). Sin embargo podrá haber decaimientos dados por \mathcal{G}'_v , asociados con los auto-valores $\widehat{\Gamma}_v$ que estén relacionados con operadores $\widehat{\mathbf{F}}_v^{(f)}$ que contengan al operador $\mathbf{F}_u^{(f)}$. Este caso se da, por ejemplo, para la situación donde $\mathbf{F}_u^{(f)}$ describe la parte de las variables mecánicas en un sólido, donde $p(\Gamma)$ será una distribución muy aguda en el valor medio.

5 Teoría Desarrollada para Cristales Líquidos Nemáticos

En esta sección se desarrollarán los conceptos expuestos anteriormente para explicar el comportamiento de las coherencias y la obtención de un estado de quasi-equilibrio en

CL en fase nemática. Primero se propondrá una escritura del Hamiltoniano para estos sistemas acorde a lo expresado al final de Sec. 4.3. Luego se procederá al cálculo de la matriz densidad reducida, la cual utilizaremos para calcular el valor de expectación de algún observable. Esto último permitirá entender la evolución de las coherencias asociadas a la decoherencia adiabática, la cual presenta un comportamiento reversible, y la obtención de un estado de quasi-equilibrio para sistema de este tipo, con pocos espines, donde la decoherencia presenta un régimen irreversible.

5.1 Hamiltoniano para un CL en fase nemática.

En los experimentos de RMN, el Hamiltoniano tradicionalmente asociado a los sistemas de espines que estamos interesados en estudiar en este trabajo, para el caso de evolución libre, consiste en la suma de la interacción Zeeman de los espines con un campo magnético estático e intenso y la interacción dipolar entre espines. Bajo este enfoque el Hamiltoniano escrito en (1) solo contiene al Hamiltoniano de espín, el cual se define como:

$$\mathcal{H}_S = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_d, \quad (24)$$

siendo \mathcal{H}_Z el Hamiltoniano Zeeman y \mathcal{H}_d el Hamiltoniano dipolar, con lo que se tiene:

$$\mathcal{H}_Z = -\omega_0 \mathbf{I}_z = -\omega_0 \sum_i \mathbf{I}_{zi}, \quad (25)$$

donde: $\omega_0 = \gamma B_0$ es la frecuencia de Larmor, siendo γ la razón giromagnética del protón y B_0 la intensidad del campo magnético aplicado en la muestra en una dirección que se elegirá como eje $\hat{\mathbf{z}}$ en el sistema del laboratorio, el índice i indica diferentes espines, además tenemos:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_d = & -\frac{3}{2} \gamma^2 \hbar \sum_{j \neq k} \frac{1}{r_{jk}^3} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \vartheta_{jk} - \frac{1}{2} \right) \\ & \times \left(\mathbf{I}_{zj} \mathbf{I}_{zk} - \frac{1}{3} \vec{\mathbf{I}}_j \cdot \vec{\mathbf{I}}_k \right), \end{aligned} \quad (26)$$

siendo: r_{jk} la distancia entre los espines j y k , ϑ_{jk} el ángulo que forma el vector \vec{r}_{jk} y el campo magnético estático aplicado, $\vec{\mathbf{I}}_j = \mathbf{I}_{xj} \hat{\mathbf{x}} + \mathbf{I}_{yj} \hat{\mathbf{y}} + \mathbf{I}_{zj} \hat{\mathbf{z}}$, la suma involucra a los espines de toda la muestra. En (26) se ha utilizado la aproximación de campo alto con lo que eliminamos los términos que no conmutan con (25).

Dado que los pulsos de RF se sintonizan a la frecuencia de precesión de los protones y debido a que la razón giromagnética de los protones es mucho mayor que la de los núcleos restantes, entonces se puede desprestigiar el efecto de la interacción entre protones y espines de otra especie en el cálculo de la evolución de las coherencias. Por lo tanto, lo que tenemos es un sistema de espines provenientes de los protones que interactúan entre sí, y el Hamiltoniano (26) involucra solo estos espines.

En particular, para el caso de CL nemáticos, el Hamiltoniano dipolar (26) tradicionalmente se escribe teniendo en cuenta diferentes sistemas de referencia vinculados al campo externo, al vector orden director, y al eje molecular principal. Esto se realiza para distinguir las interacciones intramoleculares de las intermoleculares y tener en cuenta las características

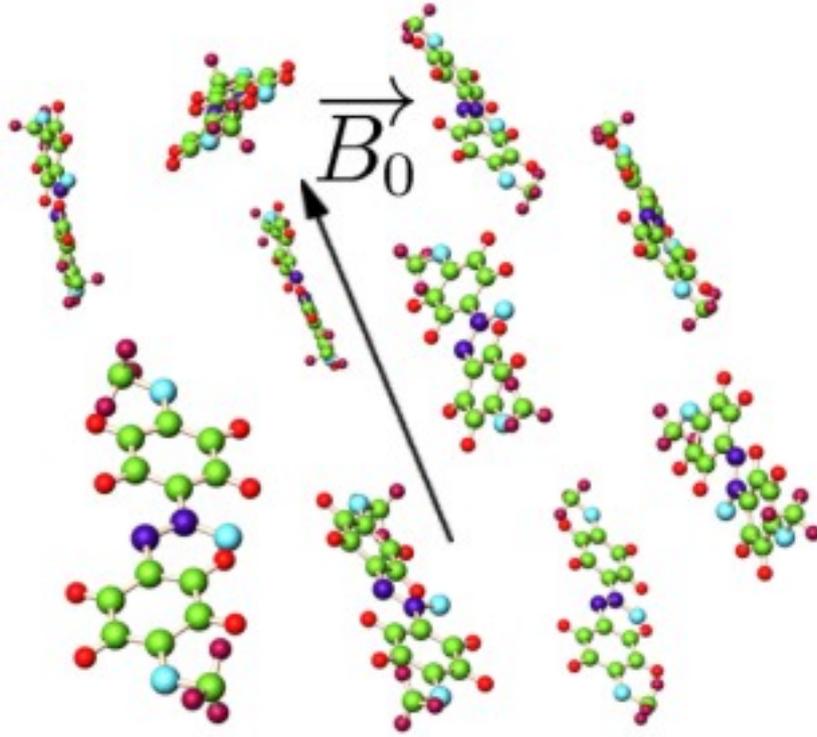


Figura 2: Esquema de una disposición molecular para un CL nemático. \vec{B}_0 es el campo magnético estático.

propias de la dinámica molecular de estos sistemas. Un esquema de un CL nemático puede verse en Fig. 2.

De lo anteriormente expuesto, se utiliza un Hamiltoniano dipolar promedio, en donde se desprecian las interacciones intermoleculares debido a movimientos rápidos, similares a los líquidos. Sin embargo, debido a que la molécula posee una orientación promedio no nula, las interacciones intramoleculares no se ven anuladas.

Se puede extraer una conclusión similar a la planteada en el párrafo anterior utilizando un lenguaje que recurra al concepto de decoherencia, dentro de un enfoque cuántico completo. Para ello se deberá incluir la influencia de la red por medio de operadores, con los cuales se modificará la escritura del Hamiltoniano del sistema, y además se recurrirá al resultado (23) para la función de decoherencia inducida por el ambiente, al final de la sección Sec. 4.3. Esto será realizado posteriormente en esta sección.

Para una visión no cuántica de la red, utilizando las ideas expresadas en los párrafos anteriores, tendremos que (24) para CL nemáticos se expresa como:

$$\mathcal{H}_S = \mathcal{H}_Z + \langle \mathcal{H}_d \rangle, \quad (27)$$

siendo:

$$\langle \mathcal{H}_d \rangle = \sum_i \langle \mathcal{H}_{di} \rangle, \quad (28)$$

con:

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{H}_{di} \rangle &= -\frac{3}{2} \gamma^2 \hbar \sum_{j \neq k} \frac{1}{r_{jk}^3} \left\langle \frac{3}{2} \cos^2 \vartheta_{jk} - \frac{1}{2} \right\rangle \\ &\times \left(\mathbf{I}_{zj} \mathbf{I}_{zk} - \frac{1}{3} \vec{\mathbf{I}}_j \cdot \vec{\mathbf{I}}_k \right)_i, \end{aligned} \quad (29)$$

donde el índice i indica la molécula en cuestión, además la suma en el Hamiltoniano dipolar se extiende sobre los espines de la molécula i . Para una molécula con simetría uniaxial, tenemos:

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{3}{2} \cos^2 \vartheta_{jk} - \frac{1}{2} \right\rangle &= \left[S_{zz} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \beta_{jk} - \frac{1}{2} \right) \right. \\ &\left. + \frac{1}{2} (S_{xx} - S_{yy}) \cos 2\alpha_{jk} \sin^2 \beta_{jk} \right], \end{aligned} \quad (30a)$$

$$S_{zz} = \left\langle \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right\rangle, \quad (30b)$$

$$S_{xx} - S_{yy} = \frac{3}{2} \langle \cos 2\psi \sin^2 \theta \rangle, \quad (30c)$$

siendo φ , θ y ψ los ángulos de Euler que forman un sistema de ejes fijos a la molécula con respecto a unos ejes fijos al laboratorio. En Fig. 3 se muestra el esquema de ejes de referencia. El ángulo θ es el que forma el eje molecular principal con el campo magnético

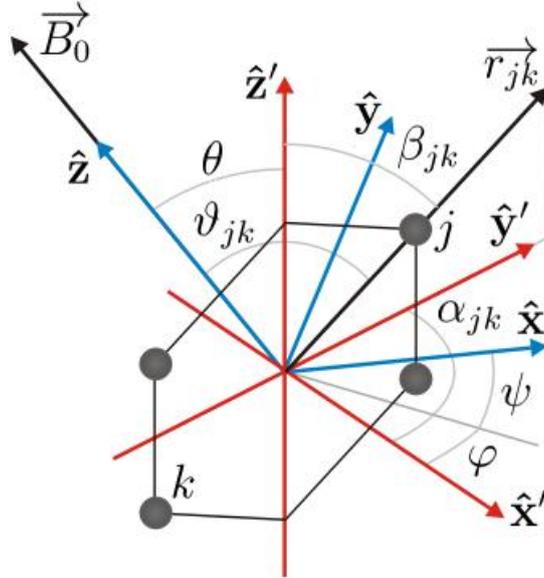


Figura 3: Sistemas de ejes de referencia sobre un anillo de benceno en un CL, los círculos negros representan protones, $(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$ corresponden a los ejes del sistema del laboratorio y $(\hat{x}', \hat{y}', \hat{z}')$ a los del sistema fijo a la molécula.

estático \vec{B}_0 . El sistema del laboratorio se elige de tal forma que el eje \hat{z} corresponde a la dirección del campo magnético estático, β_{jk} y α_{jk} son el ángulo polar y azimutal del vector

\vec{r}_{jk} , respectivamente, con respecto al sistema fijo en la molécula.

De las mediciones realizadas por Limmer, Schmiedel y colaboradores[55] de S_{zz} y $S_{xx} - S_{yy}$, para el PAA_{d8} en un rango de temperaturas entre $385^\circ K$ y $410^\circ K$, se verifica que S_{zz} es al menos un orden de magnitud mayor que $S_{xx} - S_{yy}$ y por lo tanto podemos despreciar el término que lleva $S_{xx} - S_{yy}$ frente al que tiene S_{zz} . Como se aplicarán los resultados para explicar la FID en el PAA_{d6} , donde la aproximación anterior se mantiene, en general se tratará el caso de CL nemáticos en los cuales es suficiente conservar el término con S_{zz} . De esta forma tenemos:

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{H}_{di} \rangle = & -\frac{3}{2} \gamma^2 \hbar S_{zz} \sum_{j \neq k} \frac{1}{r_{jk}^3} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \beta_{jk} - \frac{1}{2} \right) \\ & \times \left(\mathbf{I}_{zj} \mathbf{I}_{zk} - \frac{1}{3} \mathbf{I}_j \cdot \mathbf{I}_k \right)_i. \end{aligned} \quad (31)$$

A continuación, se desarrollarán ideas que permitan incluir los efectos de la red sobre la dinámica del sistema desde un enfoque cuántico completo. Esto último significa, para el sistema de espines a estudiar, describir a los elementos que en los Hamiltonianos no dependen de los estados de los espines como operadores que actúan sobre un espacio de Hilbert vinculado a las variables de la red.

Lo anterior lleva a obtener un Hamiltoniano de interacción, \mathcal{H}_{SL} , de la forma mostrada en la sección Sec. 4.1, donde los operadores $\mathbf{F}_u^{(f)}$ describirán la parte asociada a la red, con sus auto-valores Γ_u relacionados con orientaciones angulares o distancias entre espines o entre moléculas, por ejemplo. Por lo tanto, estos operadores estarán vinculados a una descripción de las variables mecánicas del sistema de espines o moléculas. Esta descripción cuántica tendrá una dinámica cuya evolución libre será caracterizada por una función de decoherencia del ambiente dada por (14) o, en forma más rudimentaria, por (23).

En (14), los auto-valores Γ_u asociados a interacciones intermoleculares dependerán de una distancia media entre espines mayor que las de las interacciones intramoleculares. Extrayendo esta distancia como un factor constante (por ejemplo como $1/\bar{r}_{jk}^3$, siendo este el valor medio de la distancia entre los espines j y k), vemos que las exponenciales que dependen de un operador $\mathbf{F}_u^{(f)}$ intermolecular tendrá este factor más pequeño que las intramoleculares. Además, las exponenciales con auto-valores $\widehat{\Gamma}_v$, relacionados a operadores $\widehat{\mathbf{F}}_v^{(f)}$ que incluyan en su composición a productos o conmutadores entre los $\mathbf{F}_u^{(f)}$ intermoleculares (ver el apéndice B.2 para una definición de $\widehat{\mathbf{F}}_v^{(f)}$), tendrán valores más pequeños en su exponente que aquellas que dependan completamente de los $\mathbf{F}_u^{(f)}$ intramoleculares. Esto último hará que las funciones \mathcal{G}_u y \mathcal{G}'_v , en (23), asociadas con espines intermoleculares, tengan decaimientos más lentos que aquellas que relacionan todos espines intramoleculares. Si se trata de un líquido, los valores medios $\bar{\Gamma}_u$ y $\widehat{\bar{\Gamma}}_v$ se anularán, esto tiene su correlato clásico en donde los movimientos moleculares característicos de los líquidos promedian a cero a las interacciones dipolares. Los decaimientos dados por \mathcal{G}_u y \mathcal{G}'_v producirán los anchos de línea característicos, los cuales son tratados en textos como en [56], y estarán involucrados también efectos de relajación.

Para el caso de tener un sólido, como se comentó al final de Sec. 4.3, las funciones \mathcal{G}_u pueden considerarse iguales a 1 pero las \mathcal{G}'_v pueden presentar alguna evolución, además $\bar{\Gamma}_u$ y $\widehat{\bar{\Gamma}}_v$ tendrán valores no nulos (en general esto dependerá de la definición de \mathcal{H}_{SL}), por lo que en la dinámica habrá que considerarse la interacciones entre todos los espines.

En los CL nemáticos, los valores medios $\bar{\Gamma}_u$ y $\widehat{\bar{\Gamma}}_v$ correspondientes a interacciones intermole-

culares se anularán, dado el comportamiento similar a un líquido. Sin embargo, debido a una orientación promedio no nula de las moléculas, los valores medios de los auto-valores vinculados a interacciones intramoleculares no se anularán, de manera similar a un sólido. Además, en estos sistemas, existen fluctuaciones de orden del director, las cuales constituyen movimientos moleculares cooperativos, con tiempos característicos de correlación que son del orden de la escala de tiempo de evolución de las coherencias. Esto lleva a pensar, como correlato de la descripción clásica, que las funciones \mathcal{G}_u y \mathcal{G}'_v asociadas a interacciones intramoleculares tendrán una evolución apreciable durante la dinámica de coherencias. De lo expuesto en estos párrafos y al hecho de que las \mathcal{G}_u y \mathcal{G}'_v intermoleculares podrán considerarse como iguales a 1 para una escala de tiempo temprana, que es gobernada por la dinámica de las interacciones intramoleculares, entonces es posible despreciar los términos intermoleculares en la escritura del Hamiltoniano de interacción \mathcal{H}_{SL} , dentro de la escala de tiempo de la dinámica de coherencias. Aunque para esta escala de tiempo temprana se desprecien los efectos intermoleculares, estos serán responsables de decaimientos que constituyen los anchos de línea presentes en líquidos, como es tratado en [56].

De esta forma, para incorporar el carácter cuántico en la dinámica molecular de CL nemáticos, primero se puede pensar al valor del parámetro de orden director medio, S_{zz} en (31), ahora como un valor característico S_{zzi} para cada molécula i , constituyendo un orden director propio de cada molécula, el cual está relacionado con el ángulo de orientación del eje principal de esa molécula con respecto al campo magnético estático, como se muestra en (30b). Luego se considerará a esos S_{zzi} como los auto-valores posibles de un operador \mathbf{S}_{zzi} , manteniendo así una correspondencia con el problema clásico en las variables de la red. Observando (29), uno debería esperar que también exista un operador relacionado con auto-valores de la forma $(S_{xx} - S_{yy})_i$, para cada molécula i . Manteniendo la aproximación hecha en (31) estos valores deberán ser despreciables, además consideraremos que el proceso de decoherencia está principalmente gobernado por la dispersión de los auto-valores de \mathbf{S}_{zzi} .

Lo expresado en el párrafo anterior, lleva a la siguiente escritura para \mathcal{H}_{di} :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{di} = & -\frac{3}{2}\gamma^2\hbar \sum_{j \neq k} \frac{1}{r_{jk}^3} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \beta_{jk} - \frac{1}{2} \right) \\ & \times \left(\mathbf{I}_{jz} \mathbf{I}_{kz} - \frac{1}{3} \vec{\mathbf{I}}_j \cdot \vec{\mathbf{I}}_k \right)_i^{(s)} \otimes \mathbf{S}_{zzi}^{(f)}, \end{aligned} \quad (32)$$

donde los superíndices (s) y (f) señalan operadores que actúan en el espacio de Hilbert de las variables de espín o mecánicas, respectivamente. Ahora, el Hamiltoniano dipolar no es un operador que actúa solo en el espacio de las variables de espín, por lo que en la dinámica general deberá considerarse también algún Hamiltoniano asociado a la energía que depende de las variables mecánicas. Por lo tanto se definirá al Hamiltoniano total del sistema como:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_d + \mathcal{H}_L, \quad (33)$$

siendo $\mathcal{H}_L = \mathbf{1}^{(s)} \otimes \mathcal{H}_L^{(f)}$ el Hamiltoniano de interacción intermolecular mecánica. El Hamiltoniano Zeeman se definirá igual que en (25), con el agregado que $\mathbf{I}_{zi} = \mathbf{I}_{zi}^{(s)} \otimes \mathbf{1}^{(f)}$, donde el índice i señala, a partir de aquí, diferentes moléculas. El Hamiltoniano dipolar será la suma de (32) para todas las moléculas, esto es:

$$\mathcal{H}_d = \sum_i \mathcal{H}_{di}. \quad (34)$$

Para recuperar la expresión (31) debemos calcular el promedio de (32) en las variables mecánicas para el equilibrio térmico, esto es:

$$\langle \mathcal{H}_{di} \rangle_f = \text{tr}_f \{ \mathcal{H}_{di} \rho_{L(eq)} \}, \quad (35)$$

donde la traza se desarrolla solo en el espacio de las variables mecánicas, $\langle \cdot \rangle_f \equiv \text{tr}_f \{ \cdot \rho_{L(eq)} \}$ y $\rho_{L(eq)}$ son, respectivamente, el valor de expectación y la matriz densidad mecánica de la red en el equilibrio térmico. Tenemos que:

$$\rho_{L(eq)} = \mathbf{1}^{(s)} \otimes e^{-\beta_T \mathcal{H}_L^{(f)}} / \mathcal{N}_f, \quad (36)$$

en donde $\beta_T = \frac{1}{k_B T}$, siendo k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta, además $\mathcal{N}_f = \text{tr}_f \{ e^{-\beta_T \mathcal{H}_L^{(f)}} \}$. Utilizando (32) en (35), obtenemos:

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{H}_{di} \rangle_f &= -\frac{3}{2} \gamma^2 \hbar S_{zz} \sum_{j \neq k} \frac{1}{r_{jk}^3} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \beta_{jk} - \frac{1}{2} \right) \\ &\times \left(\mathbf{I}_{jz} \mathbf{I}_{kz} - \frac{1}{3} \vec{\mathbf{I}}_j \cdot \vec{\mathbf{I}}_k \right)_i^{(s)} \otimes \mathbf{1}^{(f)}, \end{aligned} \quad (37)$$

siendo $S_{zz} = \langle \mathbf{S}_{zzi}^{(f)} \rangle_f$, con lo que se vuelve a obtener la expresión (31) en donde $\langle \mathcal{H}_{di} \rangle_f$ contiene solo variables de espín.

Para escribir el Hamiltoniano total de igual forma que (1), se suma y resta en (33) el Hamiltoniano:

$$\langle \mathcal{H}_d \rangle_f = \sum_i \langle \mathcal{H}_{di} \rangle_f, \quad (38)$$

luego se definen los Hamiltonianos $\mathcal{H}_S = \mathcal{H}_Z + \langle \mathcal{H}_d \rangle_f$ y $\mathcal{H}_{SL} = \mathcal{H}_d - \langle \mathcal{H}_d \rangle_f$, como aquellos asociados al sistema observado de espines y a la interacción entre el sistema de espines con la red o sistema mecánico, respectivamente. De esta forma \mathcal{H}_S solo contiene variables de espín, \mathcal{H}_L variables de la red o mecánicas y \mathcal{H}_{SL} variables de espín y mecánicas. Esto lleva a expresar (33) como:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_S + \mathcal{H}_{SL} + \mathcal{H}_L, \quad (39)$$

con:

$$\mathcal{H}_{SL} = \sum_i \mathcal{H}_{SLi}, \quad \mathcal{H}_S = \sum_i \mathcal{H}_{Si}, \quad (40)$$

donde

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{SLi} &= -\frac{3}{2} \gamma^2 \hbar \sum_{j \neq k} \frac{1}{r_{jk}^3} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \beta_{jk} - \frac{1}{2} \right) \\ &\times \left(\mathbf{I}_{jz} \mathbf{I}_{kz} - \frac{1}{3} \vec{\mathbf{I}}_j \cdot \vec{\mathbf{I}}_k \right)_i^{(s)} \otimes \left(\mathbf{S}_{zzi}^{(f)} - S_{zz} \mathbf{1}^{(f)} \right), \end{aligned} \quad (41)$$

$$\mathcal{H}_{Si} = -\omega_0 \mathbf{I}_{zi} + \langle \mathcal{H}_{di} \rangle_f, \quad (42)$$

además $\mathcal{H}_{SLi} = \mathcal{H}_{di} - \langle \mathcal{H}_{di} \rangle_f$.

Por último, los Hamiltonianos que constituyen (39), cumplen las siguientes reglas de conmutación:

$$[\mathcal{H}_S, \mathcal{H}_L] = 0; \quad (43a)$$

$$[\mathcal{H}_S, \mathcal{H}_{SL}] = 0; \quad (43b)$$

$$[\mathcal{H}_L, \mathcal{H}_{SL}] \neq 0 \implies [\mathcal{H}_L^{(f)}, \mathbf{S}_{zzi}^{(f)}] \neq 0, \quad (43c)$$

donde (43c) se verifica en el caso general de definición de \mathcal{H}_{SL} . La relación (43b) es consecuencia de la aproximación de campo alto para el Hamiltoniano dipolar, esto nos lleva, según lo visto en Sec. 4.2, a una descripción de la dinámica adecuada para una escala de tiempo temprana con respecto a la influencia de los procesos de relajación, en donde el sistema de espines puede considerarse como esencialmente adiabático.

En las secciones siguientes se calculará, con las definiciones presentadas aquí de los Hamiltonianos, la matriz densidad reducida para el sistema de espines y con ella el valor de expectación de las coherencias simples en la FID.

5.2 Matriz densidad reducida y valor de expectación de observables.

En esta sección se calculará la matriz densidad reducida bajo la evolución libre dada por el Hamiltoniano (39), luego de producirse una perturbación de la situación de equilibrio térmico, por ejemplo después de la aplicación de algún pulso de Radio Frecuencia (RF). Este cálculo es válido para la escala de tiempo de las coherencias, donde se cumplen las relaciones de conmutación (43), siendo factible calcular la dinámica por medio de dicho Hamiltoniano, despreciando la interacción dipolar intermolecular.

Utilizando (43), obtenemos para la matriz densidad:

$$\begin{aligned} \rho(t) &= e^{-i\mathcal{H}_S t} e^{-i(\mathcal{H}_{SL} + \mathcal{H}_L)t} \rho_S(0) \rho_{L(eq)} \\ &\times e^{i(\mathcal{H}_{SL} + \mathcal{H}_L)t} e^{i\mathcal{H}_S t}. \end{aligned} \quad (44)$$

Se define la base $\{|Es\rangle\}$ en el espacio de Hilbert de las variables de espín, la cual está constituida por los auto-estados del Hamiltoniano \mathcal{H}_S , donde E indica los diferentes autovalores y s indexa la degeneración correspondiente. La acción de esta base sobre los Hamiltonianos definidos para CL nemáticos está comentada en el apéndice C.

Los elementos de matriz, de la matriz reducida, se calculan como:

$$\begin{aligned} \langle Es | \sigma(t) | E' s' \rangle &= tr_f \{ \langle Es | \rho(t) | E' s' \rangle \} \\ &= e^{-i(E-E')t} \langle Es | \rho_S^{(s)}(0) | E' s' \rangle G_{\zeta, \zeta'}(t), \end{aligned} \quad (45)$$

siendo:

$$G_{\zeta, \zeta'}(t) = tr_f \left\{ \mathbf{U}^{\dagger(f)}(\zeta', t) \mathbf{U}^{(f)}(\zeta, t) \rho_{L(eq)}^{(f)} \right\}, \quad (46)$$

la función de decoherencia, con:

$$\mathbf{U}^{(f)}(\zeta, t) = e^{-i(\sum_i \zeta_i \mathcal{H}_{SLi}^{(f)} + \mathcal{H}_L^{(f)})t}, \quad (47)$$

siendo ζ_i el valor obtenido al aplicar la parte de \mathcal{H}_{SLi} dependiente de las variables del sistema observado en $|Es\rangle$, dado que $[\mathcal{H}_S^{(s)}, \mathcal{H}_{SLi}^{(s)}] = 0$, esta base puede ser al mismo tiempo auto-base de $\mathcal{H}_{SLi}^{(s)}$ (ver apéndice C).

Es posible separar en operadores exponenciales al operador de evolución (47), de tal manera de resaltar la dinámica asociada a una molécula i . Para ello se utilizará el desarrollo (201) mostrado en el apéndice A, de esta manera tenemos:

$$\mathbf{U}^{(f)}(\zeta, t) = e^{-i\mathcal{H}_{Ri}^{(f)}(\zeta)t} e^{-i\zeta_i \mathcal{H}_{SLi}^{(f)}t} \mathbf{U}_C^{(f)(SLi)}(\zeta, t), \quad (48)$$

donde, para simplificar la escritura, se definió el siguiente operador Hamiltoniano:

$$\mathcal{H}_{Ri}^{(f)}(\zeta) = \sum_{j \neq i} \zeta_j \mathcal{H}_{SLj}^{(f)} + \mathcal{H}_L^{(f)}. \quad (49)$$

Además, en (48), se tiene:

$$\mathbf{U}_C^{(f)(SLi)}(\zeta, t) = e^{t^2 \mathbf{C}_2^{(f)(SLi)}(\zeta)} e^{t^3 \mathbf{C}_3^{(f)(SLi)}(\zeta)} \dots,$$

donde $\mathbf{C}_q^{(f)(SLi)}(\zeta)$ representa algún conmutador anidado de orden q entre los Hamiltonianos $\mathcal{H}_{Ri}^{(f)}(\zeta)$ y $\zeta_i \mathcal{H}_{SLi}^{(f)}$. De manera similar que en (48), se obtiene para $\mathbf{U}^{\dagger(f)}(\zeta', t)$ la expresión:

$$\mathbf{U}^{\dagger(f)}(\zeta', t) = \mathbf{U}_C^{\dagger(f)(SLi)}(\zeta', t) e^{i\zeta'_i \mathcal{H}_{SLi}^{(f)}t} e^{i\mathcal{H}_{Ri}^{(f)}(\zeta')t}. \quad (50)$$

Para escribir (44) de una manera en que se destaque la contribución de cada molécula, se considerará el caso en que la condición inicial $\rho_S(0)$ puede representarse como:

$$\rho_S(0) = \frac{1}{\mathcal{N}_{S_1}^{N-1}} \sum_i \rho_{S_i}^{(s)}(0) \otimes \mathbf{1}^{(f)}, \quad (51)$$

donde $\mathcal{N}_{S_1} = \text{tr}_{s_1} \{ \mathbf{1}^{(s_1)} \}$ es la traza del operador identidad definido en el espacio de Hilbert de espín de una molécula, N es el número de espines, $\rho_{S_i}^{(s)}(0) = \mathbf{1}^{(s_1)} \otimes \dots \otimes \rho^{(s_i)}(0) \otimes \dots \otimes \mathbf{1}^{(s_N)}$, siendo $\rho^{(s_i)}(0)$ la condición inicial de las variables de espín para la molécula i , la cual es idéntica para todas las moléculas. El superíndice (s_i) indica que el operador está expresado en el espacio de Hilbert de espín para la molécula i . En el apéndice D se muestra que la forma (51), para la condición inicial, es bastante general. Los elemento de matriz de (51) en el espacio de espín estarán dados por:

$$\begin{aligned} \langle Es | \rho_S^{(s)}(0) | E' s' \rangle &= \frac{1}{\mathcal{N}_{S_1}^{N-1}} \sum_i \langle Es | \rho_{S_i}^{(s)}(0) | E' s' \rangle \\ &= \frac{1}{\mathcal{N}_{S_1}^{N-1}} \sum_i \langle E_i s_i | \rho^{(s_i)}(0) | E'_i s'_i \rangle \prod_{j \neq i} \delta_{E'_j s'_j}^{E_j s_j}, \end{aligned} \quad (52)$$

donde se define:

$$\prod_{j \neq i} \delta_{E'_j s'_j}^{E_j s_j} = \delta_{E_1 s_1, E'_1 s'_1} \dots \delta_{E_N s_N, E'_N s'_N},$$

como el producto de $N - 1$ deltas de Dirac en donde falta la delta con $j = i$, es decir $\delta_{E_i s_i, E'_i s'_i}$. Utilizando (52), (50) y (48) en (45) se obtiene, para los elementos de la matriz densidad reducida de las variables de espín, la expresión final:

$$\begin{aligned} \langle E s | \sigma(t) | E' s' \rangle &= \sum_i e^{-i(E_i - E'_i)t} \langle E_i s_i | \rho^{(s_i)}(0) | E'_i s'_i \rangle \\ &\times \prod_{j \neq i} \delta_{E'_j s'_j}^{E_j s_j} G_{\zeta_i, \zeta'_i}^{\zeta_i \neq \zeta'_i}(t) / \mathcal{N}_{S_1}^{N-1}, \end{aligned} \quad (53)$$

siendo $G_{\zeta_i, \zeta'_i}^{\zeta_i \neq \zeta'_i}(t)$ la función de decoherencia (46) para el caso en que las deltas no se anulan. El efecto de las deltas hace que (46) sea evaluada en los casos donde $\zeta_j = \zeta'_j \forall j / j \neq i$, esto lleva a que $\mathcal{H}_{Ri}^{(f)}(\zeta) = \mathcal{H}_{Ri}^{(f)}(\zeta')$ y en $\mathbf{U}_C^{\dagger(f)(SLi)}(\zeta', t)$ solo $\zeta'_i \neq \zeta_i$ no se ve afectado. Lo anterior nos lleva a expresar la función de decoherencia como:

$$\begin{aligned} G_{\zeta_i, \zeta'_i}^{\zeta_i \neq \zeta'_i}(t) &= tr_f \left\{ \mathbf{U}_{C, \zeta'_i}^{\dagger(f)(SLi)}(\zeta, t) e^{-i(\zeta_i - \zeta'_i) \mathcal{H}_{SLi}^{(f)} t} \right. \\ &\left. \times \mathbf{U}_C^{(f)(SLi)}(\zeta, t) \rho_{L(eq)}^{(f)} \right\}, \end{aligned} \quad (54)$$

donde se define $\mathbf{U}_{C, \zeta'_i}^{(f)(SLi)}(\zeta, t)$ igual al operador $\mathbf{U}_C^{(f)(SLi)}(\zeta, t)$ excepto que se reemplaza el valor ζ_i por ζ'_i .

En RMN es común realizar cálculos escribiendo a los operadores bajo un sistema rotante, en cuyo eje $\hat{\mathbf{z}}$ se encuentra el campo magnético estático y con la frecuencia de rotación igual a la frecuencia de Larmor, esto quita la influencia del Hamiltoniano Zeeman en la descripción de la dinámica. Para este cuadro descriptivo, el Hamiltoniano de espín solo contiene al Hamiltoniano dipolar promedio y (53) se escribe como:

$$\begin{aligned} \langle \zeta s | \hat{\sigma}(t) | \zeta' s' \rangle &= \sum_i e^{-i(\zeta_i - \zeta'_i) \bar{S} t} \langle \zeta_i s_i | \hat{\rho}^{(s_i)}(0) | \zeta'_i s'_i \rangle \\ &\times \prod_{j \neq i} \delta_{\zeta'_j s'_j}^{\zeta_j s_j} G_{\zeta_i, \zeta'_i}^{\zeta_i \neq \zeta'_i}(t) / \mathcal{N}_{S_1}^{N-1}, \end{aligned} \quad (55)$$

siendo $\hat{\mathbf{O}} = e^{-i\omega_0 \mathbf{I}_z t} \mathbf{O} e^{i\omega_0 \mathbf{I}_z t}$ un operador escrito en el sistema rotante, $\bar{S} = \langle \mathcal{H}_{di}^{(f)} \rangle_f$ el valor medio de la parte mecánica de la interacción dipolar ($\bar{S} = S_{zz}$ para CL nemáticos). En (55) tenemos que $E_i = \bar{S} \zeta_i$, dado que el Zeeman no influye en este cuadro, por lo que el estado se indexa con ζ_i y s_i indica la degeneración con respecto a los auto-valores ζ_i . La función de decoherencia (54) no se ve afectada por el cambio de representación ya que depende solo de operadores mecánicos.

Es interesante notar que en (54) para el caso en que $\zeta_i = \zeta'_i$, obtenemos:

$$G_{\zeta_i, \zeta'_i}^{\zeta_i \neq \zeta'_i}(t) = tr_f \left\{ \rho_{L(eq)}^{(f)} \right\} = 1,$$

lo que indica que la función de decoherencia no afecta al espacio de auto-estados degenerados de un dado auto-valor ζ_i . Si se representa a la matriz densidad de espines en una base

de auto-estados del Hamiltoniano de espín $\mathcal{H}_S^{(s)}$, ordenados de tal manera que se formen bloques en la diagonal de $\mathcal{H}_S^{(s)}$ con un mismo auto-valor ζ_i , en la matriz densidad estos bloques no se ven afectados por la decoherencia. Esta propiedad, que ya es reflejada en la ecuación (46) para $\zeta = \zeta'$, es de gran relevancia en la dinámica que conforma el quasi-equilibrio, como se verá en Sec. 5.4.

Por último se calculará el valor de expectación de un observable con traza nula, que actúa en los espacios de espín individuales de cada molécula y cuyo operador es constante en el sistema del laboratorio. La forma general del operador del observable será:

$$\mathbf{O} = \sum_i \mathbf{O}_i^{(s)} \otimes \mathbf{1}^{(f)}, \quad (56)$$

con $\mathbf{O}_i^{(s)} = \mathbf{1}^{(s_1)} \otimes \dots \otimes \mathbf{O}^{(s_i)} \otimes \dots \otimes \mathbf{1}^{(s_N)}$. El valor de expectación esta dado por:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{O} \rangle &= tr_s \{ \sigma(t) \mathbf{O} \} \\ &= \sum_{E_s, E' s'} \langle E_s | \sigma(t) | E' s' \rangle \langle E' s' | \mathbf{O} | E_s \rangle, \end{aligned} \quad (57)$$

donde los elementos de matriz de \mathbf{O} son:

$$\langle E' s' | \mathbf{O} | E_s \rangle = \sum_i \langle E'_i s'_i | \mathbf{O}^{(s_i)} | E_i s_i \rangle \prod_{j \neq i} \delta_{E'_j s'_j}^{E_j s_j}. \quad (58)$$

Aplicando (58) y (53) en (57), se obtiene:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{O} \rangle &= \sum_i \sum_{j \neq i} \sum_{E_i s_i} \langle E_i s_i | \rho^{(s_i)}(0) | E_i s_i \rangle \\ &\quad \times \sum_{E_j s_j} \langle E_j s_j | \mathbf{O}^{(s_j)} | E_j s_j \rangle / \mathcal{N}_{S_1} \\ &+ \sum_i \sum_{E_i s_i, E'_i s'_i} \langle E_i s_i | \rho^{(s_i)}(0) | E'_i s'_i \rangle \langle E'_i s'_i | \mathbf{O}^{(s_i)} | E_i s_i \rangle \\ &\quad \times e^{-i(E_i - E'_i)t} \sum_{\substack{E_k \neq E_i, s_k \neq s_i \\ E_1 s_1, \dots, E_N s_N}} G_{\zeta_i, \zeta'_i}^{\zeta_i \neq \zeta'_i}(t) / \mathcal{N}_{S_1}^{N-1}, \end{aligned} \quad (59)$$

donde se define $\sum_{\substack{E_k \neq E_i, s_k \neq s_i \\ E_1 s_1, \dots, E_N s_N}}$ como las $N - 1$ sumas en los distintos valores de E_k y s_k con $k = 1, \dots, N / k \neq i$. El primer término en (59) se anula debido que $\sum_{E_j s_j} \langle E_j s_j | \mathbf{O}^{(s_j)} | E_j s_j \rangle = tr_{s_j} \{ \mathbf{O}^{(s_j)} \} = 0$.

De lo anterior, la expresión (59) es escrita finalmente como:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{O} \rangle &= \sum_i \sum_{E_i s_i, E'_i s'_i} \langle E_i s_i | \rho^{(s_i)}(0) | E'_i s'_i \rangle \\ &\quad \times \langle E'_i s'_i | \mathbf{O}^{(s_i)} | E_i s_i \rangle e^{-i(E_i - E'_i)t} G_{\zeta_i, \zeta'_i}(t), \end{aligned} \quad (60)$$

siendo

$$G_{\zeta_i, \zeta'_i}(t) = \sum_{\substack{E_k \neq E_i, s_k \neq s_i \\ E_1 s_1, \dots, E_N s_N}} G_{\zeta_i, \zeta'_i}^{\zeta_i \neq \zeta'_i}(t) / \mathcal{N}_{S_1}^{N-1}. \quad (61)$$

De la misma manera en que se obtiene (55), el cálculo del valor de expectación de un observable, cuyo operador es constante en el sistema rotante, es dado por:

$$\begin{aligned} \langle \widehat{\mathbf{O}} \rangle &= \sum_i \sum_{\zeta_i s_i, \zeta'_i s'_i} \langle \zeta_i s_i | \widehat{\rho}^{(s_i)}(0) | \zeta'_i s'_i \rangle \\ &\times \langle \zeta'_i s'_i | \widehat{\mathbf{O}}^{(s_i)} | \zeta_i s_i \rangle e^{-i(\zeta_i - \zeta'_i) \bar{S} t} G_{\zeta_i, \zeta'_i}(t), \end{aligned} \quad (62)$$

con ζ_i reemplazando E_i en la sumatoria de (61).

Es importante notar que la función de decoherencia (61) contiene la influencia sobre la molécula i de todas las moléculas restantes, ejercida por la interacción mecánica entre ellas. Esto refleja una correlación en las variables mecánicas que se extiende por el sistema completo. Para casos particulares de simetría, donde cada molécula ve un entorno igual (por ejemplo despreciando efectos de borde en la muestra), el cálculo en (60) reflejará un valor que es N veces lo que se obtiene para una molécula individual, como se verá en la sección siguiente.

Las expresiones (60) y (53), retornan los valores para el enfoque tradicional o no cuántico en las variables mecánicas si se hace $G_{\zeta_i, \zeta'_i}^{\zeta_i \neq \zeta'_i}(t) = 1$ (por lo que $G_{\zeta_i, \zeta'_i}(t) = 1$). Esto es, la decoherencia dada por (54) es un efecto que surge al tratar el problema de una manera cuántica en su totalidad, de aquí su denominación como decoherencia cuántica.

Cabe mencionar que las conclusiones extraídas en esta sección son de carácter general, para cualquier sistema cuyo Hamiltoniano pueda ser descrito por (39) y (40), bajo las relaciones de conmutación dadas en (43). Donde (s) indicará al sistema observado y (f) al no observado, siendo el índice i indicativo de un conjunto descriptivo independiente dentro del espacio de Hilbert completo del sistema observado, como podría ser el espacio de variables asociadas a una molécula en particular. La sección Sec. 5.1 demuestra la validez de esta descripción para el caso particular de los CL nemáticos.

5.3 Decoherencia Cuántica Adiabática - Teoría de campo medio (Maier y Saupe).

En esta sección se aplicarán los resultados obtenidos en Sec. 5.2, para obtener la matriz densidad reducida y los valores de expectación de observables en una escala de tiempo donde se puede considerar que se cumplen las siguientes relaciones de conmutación:

$$[\mathcal{H}_{SLi}^{(f)}, \mathcal{H}_{SLj}^{(f)}] = 0 \quad \forall i, j, \quad (63a)$$

$$[\mathcal{H}_{SLi}^{(f)}, \mathcal{H}_L^{(f)}] = 0 \quad \forall i. \quad (63b)$$

De lo visto en Sec. 4.2, esto indica que en alguna escala de tiempo temprana (en donde $\|[\mathcal{H}_L, \mathcal{H}_{SL}]\| \tau \ll 1$) las conclusiones extraídas en esta sección serán válidas, aunque no se cumplan estrictamente las expresiones en (63). Para tiempos en los cuales la aproximación realizada empieza a tornarse inválida, los resultados que aquí se obtengan conformarán la parte principal de una resolución más general. En esta escala de tiempo, se conservarán individualmente la energía propia del sistema de espines y de la red, lo que caracteriza al sistema como esencialmente aislado.

Las condiciones (63), que llevan a $[\mathcal{H}_L, \mathcal{H}_{SL}] = 0$, nos permiten hallar una base de auto-estados comunes a todos los $\mathcal{H}_{SLi}^{(f)}$ y $\mathcal{H}_L^{(f)}$. Esta base será escrita como $\{|f\rangle\}$, de la cual

obtenemos:

$$\mathcal{H}_{SLi}^{(f)}|f\rangle = \Delta S_i(f_i)|f\rangle, \quad \mathcal{H}_L^{(f)}|f\rangle = E_F(f)|f\rangle,$$

los detalles se encuentran en el apéndice C.

Dado que las expresiones (63) involucran a la parte del Hamiltoniano dependiente de las variables mecánicas, estas afectarán a la función de decoherencia y, por medio de ella, a la matriz densidad y a los valores de expectación.

Para este caso particular, tendremos que las relaciones de conmutación (63) llevan a la función de decoherencia (54) a la simple expresión:

$$\begin{aligned} G_{\zeta, \zeta'}^{\zeta_i \neq \zeta'_i}(t) &= tr_f \left\{ e^{-i(\zeta_i - \zeta'_i) \mathcal{H}_{SLi}^{(f)} t} \rho_{L(eq)}^{(f)} \right\} \\ &= e^{i(\zeta_i - \zeta'_i) \bar{S} t} \int df_i e^{-i(\zeta_i - \zeta'_i) S_i(f_i) t} \rho_{L(eq)}(f_i), \end{aligned} \quad (64)$$

siendo $\rho_{L(eq)}(f_i) = tr_{f/f_j \neq f_i} \left\{ \rho_{L(eq)}^{(f)} \right\}$, donde $tr_{f/f_j \neq f_i}$ indica traza en el espacio de Hilbert mecánico complementario al de la molécula i , además $\bar{S} \equiv \langle \mathcal{H}_{di}^{(f)} \rangle_f$. La traza es desarrollada por medio de una integral en el espacio de estados mecánicos, debido a que el sistema no observado mecánico constituye una red o reservorio térmico, por lo cual posee una cantidad ilimitada de estados que forman un espacio denso continuo. Además, (64) es independiente de los auto-valores de los estados de espín con ζ_j tal que $j \neq i$, por lo que (61) será:

$$G_{\zeta_i, \zeta'_i}(t) = G_{\zeta_i \neq \zeta'_i}^{\zeta_i \neq \zeta'_i}(t), \quad (65)$$

dado que $\sum_{E_1 s_1, \dots, E_N s_N}^{E_k \neq E_i, s_k \neq s_i} 1/\mathcal{N}_{S_1}^{N-1} = 1$.

Observando (60) y (62), vemos que los elementos de matriz de $\rho^{(s_i)}(0)$, $\mathbf{O}^{(s_i)}$, $\hat{\rho}^{(s_i)}(0)$ y $\hat{\mathbf{O}}^{(s_i)}$ son los mismos para cualquier molécula. Si también suponemos que cada molécula ve el mismo entorno (lo que sería descartar efectos de bordes y de irregularidades en el ensamble de moléculas), obtendremos que la función (65) da el mismo valor para las distintas moléculas. Para demostrar lo anterior, vemos que esta homogeneidad mecánica del sistema se puede expresar bajo la siguiente propiedad de $\mathcal{H}_L^{(f)}$:

$$\begin{aligned} \langle f_1 \dots f_i \dots f_N | \mathcal{H}_L^{(f)} | f_1 \dots f_i \dots f_N \rangle &= \\ \langle f_i \dots f_1 \dots f_N | \mathcal{H}_L^{(f)} | f_i \dots f_1 \dots f_N \rangle, \end{aligned} \quad (66)$$

esto es que la energía mecánica del sistema es invariante ante permutaciones de moléculas. Debido a la definición (36) de $\rho_{L(eq)}$, esta invariancia también se traslada a $\rho_{L(eq)}(f_i)$ y por lo tanto a la función (65). Esta suposición, de entorno molecular mecánico homogéneo, lleva a que en (60) y (62) todos los término de la suma en i den lo mismo. Por lo que el valor de expectación de un observable se puede extraer del cálculo en una molécula, esto es:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{O} \rangle &= N \sum_{E_1 s_1, E'_1 s'_1} \langle E_1 s_1 | \rho^{(s_1)}(0) | E'_1 s'_1 \rangle \\ &\times \langle E'_1 s'_1 | \mathbf{O}^{(s_1)} | E_1 s_1 \rangle e^{-i(E_1 - E'_1)t} G_{\zeta_1, \zeta'_1}(t), \end{aligned} \quad (67)$$

para observables con operadores constantes en el sistema del laboratorio, y también:

$$\begin{aligned} \langle \widehat{\mathbf{O}} \rangle &= N \sum_{\zeta_1 s_1, \zeta'_1 s'_1} \langle \zeta_1 s_1 | \widehat{\rho}^{(s_1)}(0) | \zeta'_1 s'_1 \rangle \\ &\times \langle \zeta'_1 s'_1 | \widehat{\mathbf{O}}^{(s_1)} | \zeta_1 s_1 \rangle e^{-i(\zeta_1 - \zeta'_1) \bar{S} t} G_{\zeta_1, \zeta'_1}(t), \end{aligned} \quad (68)$$

para observables con operadores constantes en el sistema rotante, siendo N el número de moléculas del ensamble.

Realizando un cambio de variable en (64) en donde se integra en los valores de S_i en vez de f_i , obtenemos:

$$G_{\zeta_1, \zeta'_1}(t) = e^{i(\zeta_1 - \zeta'_1) \bar{S} t} \int dS_1 e^{-i(\zeta_1 - \zeta'_1) S_1 t} p(S_1), \quad (69)$$

donde $p(S_1) = \alpha(S_1) \rho_{L(eq)}(S_1)$, siendo $\alpha(S_1)$ la cantidad de estados $\{|f_1\rangle\}$ entre S_1 y $S_1 + dS_1$. En (69), $p(S_1)$ representa la distribución de probabilidad para los valores del auto-valor S_1 . Se supondrá que esta distribución puede representarse por una gaussiana, esto es:

$$p(S_1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \sigma_{S_1}^2}} e^{-\frac{(S_1 - \bar{S})^2}{2\sigma_{S_1}^2}}, \quad (70)$$

siendo σ_{S_1} la desviación estándar y $\bar{S} = \int dS_1 p(S_1) S_1$ el valor medio de S_1 . Además consideraremos que el ancho de esta gaussiana es lo suficientemente angosto como para extender los límites de la integral hasta ∞ . De lo anterior, tenemos:

$$\begin{aligned} \langle e^{-i(\zeta_1 - \zeta'_1) S_1 t} \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dS_1 e^{-i(\zeta_1 - \zeta'_1) S_1 t} p(S_1) \\ &= e^{-i(\zeta_1 - \zeta'_1) \bar{S} t} e^{-\frac{1}{2} (\zeta_1 - \zeta'_1)^2 \sigma_{S_1}^2 t^2}. \end{aligned} \quad (71)$$

Utilizando (71) en (69), se obtiene la función de decoherencia:

$$G_{\zeta_1, \zeta'_1}(t) = e^{-\frac{1}{2} (\zeta_1 - \zeta'_1)^2 \sigma_{S_1}^2 t^2}. \quad (72)$$

Este tipo de decoherencia, en donde se conserva la energía del sistema observado y del no observado de manera independiente, se denominará decoherencia cuántica adiabática.

A continuación se considerará para CL nemáticos la situación en que las condiciones (63) se cumplen. Para ello aplicaremos la teoría de Maier y Saupe para un cristal líquido uniaxial en fase nemática[57], en donde la energía de interacción mecánica entre las moléculas esta dada por:

$$E_F = -A_0 S_{zz} \sum_i \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta_i - \frac{1}{2} \right), \quad (73)$$

siendo θ_i el ángulo entre el eje principal de la molécula i y el campo magnético estático en la dirección $\hat{\mathbf{z}}$, A_0 es una constante característica del potencial intermolecular. En (73) vemos que la energía asociada a cada molécula está desvinculada del resto del ensamble, el efecto de la interacción con otras moléculas es contabilizado por medio del factor S_{zz} . Esto constituye una teoría de campo medio para el potencial mecánico molecular.

Para obtener una versión cuántica de (73), se reemplazará el coeficientes angular $\frac{3}{2} \cos^2 \theta_i - \frac{1}{2}$ por el operador $\mathbf{S}_{\mathbf{zzi}}^{(f)}$, siendo este coeficiente el auto-valor de dicho operador asociado a un auto-estado $|f\rangle$. De lo anterior, tenemos que el Hamiltoniano mecánico será:

$$\mathcal{H}_L^{(f)} = -A_0 S_{zz} \sum_i \mathbf{S}_{\mathbf{zzi}}^{(f)}. \quad (74)$$

Además, para seguir teniendo una teoría de campo medio con descorrelación entre la parte mecánica de las diferentes moléculas, se pedirá que los operadores $\mathbf{S}_{\mathbf{zzi}}^{(f)}$ de diferentes moléculas conmuten entre sí. Esto permite escribir:

$$\mathbf{S}_{\mathbf{zzi}}^{(f)} = \mathbf{1}^{(f_1)} \otimes \dots \otimes \mathbf{S}_{\mathbf{zz}}^{(f_i)} \otimes \dots \otimes \mathbf{1}^{(f_N)},$$

donde f_i indica el espacio de Hilbert mecánico de la molécula i . De esta manera, se recuperan las relaciones de conmutación (63) bajo la forma:

$$[\mathbf{S}_{\mathbf{zzi}}^{(f)}, \mathbf{S}_{\mathbf{zzj}}^{(f)}] = 0 \quad \forall i, j, \quad (75a)$$

$$[\mathbf{S}_{\mathbf{zzi}}^{(f)}, \mathcal{H}_L^{(f)}] = 0 \quad \forall i. \quad (75b)$$

Viendo la expresión (74), se podría intentar generalizar y obtener una representación completa para $\mathcal{H}_L^{(f)}$. Por ejemplo se podría pensar, para el Hamiltoniano de la red, la siguiente forma:

$$\mathcal{H}_L^{(f)} = - \sum_{ij} a_{ij} \mathbf{S}_{\mathbf{zzi}}^{(f)} \mathbf{S}_{\mathbf{zzj}}^{(f)}, \quad (76)$$

válida incluso para la condición $[\mathbf{S}_{\mathbf{zzi}}^{(f)}, \mathbf{S}_{\mathbf{zzj}}^{(f)}] \neq 0$. La expresión para el caso aquí tratado, bajo una teoría de campo medio, se podría obtener de (76) definiendo una promediación sobre una molécula de los acoples mecánicos con el resto. Usando como $\langle \cdot \rangle_\Sigma$ para indicar esta promediación, tenemos:

$$\langle \mathcal{H}_L^{(f)} \rangle_\Sigma = - \sum_i \mathbf{S}_{\mathbf{zzi}}^{(f)} \left\langle \sum_j a_{ij} \mathbf{S}_{\mathbf{zzj}}^{(f)} \right\rangle_\Sigma. \quad (77)$$

Bajo la condición $\left\langle \sum_j a_{ij} \mathbf{S}_{\mathbf{zzj}}^{(f)} \right\rangle_\Sigma = A_0 S_{zz} \quad \forall i$, se vuelve a recuperar el Hamiltoniano (74). Las relaciones (75) permiten trasladar las conclusiones extraídas anteriormente para el caso específico de los CL nemáticos. Para ello vemos que $\mathbf{S}_{\mathbf{zz}}^{(f_i)} |f_i\rangle = S_i(f_i) |f_i\rangle$ con $S_i(f_i) \equiv \frac{3}{2} \cos^2 \theta_i(f_i) - \frac{1}{2}$, donde los distintos auto-estados de $\mathbf{S}_{\mathbf{zz}}^{(f_i)}$ están asociados con diferentes orientaciones del eje principal molecular a través del ángulo $\theta_i(f_i)$. La matriz densidad en el equilibrio térmico será:

$$\rho_{L(eq)}^{(f)} = \frac{1}{\mathcal{N}_f} \prod_i e^{\beta_T A_0 S_{zz} \mathbf{S}_{\mathbf{zzi}}^{(f)}} = \bigotimes_i \frac{e^{\beta_T A_0 S_{zz} \mathbf{S}_{\mathbf{zz}}^{(f_i)}}}{\mathcal{N}_{f_i}}, \quad (78)$$

con $\mathcal{N}_{f_i} = \text{tr}_{f_i} \left\{ e^{\beta_T A_0 S_{zz} \mathbf{S}_{\mathbf{zz}}^{(f_i)}} \right\}$ y $\mathcal{N}_f = (\mathcal{N}_{f_i})^N$. Con (78) obtenemos:

$$\rho_{L(eq)}(f_i) = \frac{1}{\mathcal{N}_{f_i}} e^{\beta_T A_0 S_{zz} S_i(f_i)}. \quad (79)$$

Usando (79) obtenemos la función $p(S_1)$, la cual representa la probabilidad de que la molécula se encuentre orientada, con respecto al campo magnético estático, en un ángulo asociado al valor S_1 del parámetro de orden molecular microscópico. Dado que los valores de S_1 se encuentra entre $-1/2$ y 1 , se considera que el ancho de la gaussiana para $p(S_1)$ es tal que esta función se anula en estos valores, por lo tanto la integral en (71) puede extenderse entre $-\infty$ y ∞ . Los cálculos lleva a la función de decoherencia (72), con $S_{zz} \equiv \bar{S} = \langle \mathbf{S}_{zz}^{(f_i)} \rangle_{f_i}$.

Estos resultados reflejan que la decoherencia cuántica adiabática está relacionada con una teoría de campo medio para el potencial mecánico o de las variables no observadas, donde las relaciones de conmutación (63) se cumplen estrictamente.

Tanto para CL nemáticos como para líquidos obtendremos decaimientos dados por expresiones como (72). La diferencia radica en que los CL nemáticos poseen decoherencias dadas por acoples intramoleculares e intermoleculares y en los líquidos solo intermoleculares. De los argumentos dados en Sec. 5.1, los decaimientos producidos por la interacción intermolecular serán mucho más lentos que aquellos dados por la interacción intramolecular, por lo que en la misma escala de tiempo donde se ve una variación importante en la amplitud de los observables para CL nemáticos en los líquidos no hay variación apreciable. Este tipo de decoherencia en líquidos se corresponde al caso de enangostamiento del espectro de las señales producido por movimiento de espines, que es tratado en la referencia [56], para el caso de tiempos de correlación largos en los movimientos moleculares. De esta forma, en la escala de tiempo donde los efectos intramoleculares producen decoherencia adiabática en un CL nemático (los efectos intermoleculares son descartados y se recurre a una descripción de la dinámica de coherencias por medio del Hamiltoniano definido en Sec. 5.1), en un líquido se tendrá que $G_{\zeta_1, \zeta'_1}(t) \approx 1$, con lo cual el valor de expectación dado por (68) no variará en el tiempo, ya que $\bar{S} = 0$, y (67) tendrá una dependencia temporal dada solo por el Hamiltoniano Zeeman, ya que no se anulan los términos con $E_i - E'_i = -\omega_0(m_{zi} - m'_{zi})$. Este decaimiento dado por la decoherencia adiabática, produce en los CL nemáticos la forma de línea espectral en las señales medidas que se introduce, utilizando conceptos clásicos, en el trabajo realizado en la referencia [55].

Por otro lado en un sólido, como se comenta al final de Sec. 4.3 y en Sec. 5.1, la función de distribución de probabilidades se encuentra concentrada en torno al valor medio, que puede representarse como $p(S_1) \approx \delta(S_1 - \bar{S})$ o por una gaussiana con $\sigma_{S_1} \approx 0$. De lo anterior se ve que en un sólido no aparecen efectos de decoherencia adiabática, sin embargo dado a la existencia de un número extenso de acoples dipolares los valores de expectación (68) y (67) tendrán decaimientos, en la escala de tiempo temprana, dados por la gran superposición de exponenciales complejas. Este tipo de decaimiento será llamado Liouvilliano. En CL nemáticos también existe esta superposición de exponenciales, pero en menor medida dado que la cantidad de acoples dipolares es finita a tal punto que en algunos sistemas solo existen unas pocas interacciones dipolares, con lo cual se tendrá decaimiento Liouvilliano y por decoherencia adiabática.

Como resumen de lo expresado en párrafos anteriores, para una escala de tiempo temprana dada por la evolución de las coherencias en los CL nemáticos, tendremos que:

- en líquidos, no hay evolución Liouvilliana dada por la interacción dipolar y la decoherencia adiabática no produce cambios apreciables,
- en sólidos, hay evolución Liouvilliana dada por la interacción dipolar pero no presentan decoherencia adiabática,

- en CL nemáticos, existe tanto evolución Liouvilliana dipolar y de decoherencia adiabática.

Las conclusiones extraídas en esta sección serán utilizadas en Sec. 6.1 para calcular la evolución de las coherencias simples en la FID. En Sec. 5.4 se realizará un análisis de estos supuestos con respecto a la obtención de un estado de quasi-equilibrio.

5.4 Relación entre el estado de quasi-equilibrio y la decoherencia. Eigen-selectividad.

En esta sección se analizará como los procesos que gobiernan a la decoherencia también son responsables de generar un estado de quasi-equilibrio, en la matriz densidad. Para ello primero se mostrará como la decoherencia, via la eigen-selectividad (concepto que se definirá en Sec. 5.4.1), permite la obtención de una descripción de la matriz densidad por medio de quasi-invariantes, luego de un tiempo de decoherencia. Después se inspeccionará el carácter irreversible de este proceso de decoherencia, de tal forma de conferir al quasi-equilibrio propiedades similares al equilibrio térmico.

5.4.1 Desarrollo de la matriz diagonal en quasi-invariantes. Definición de eigen-selectividad.

El estado de quasi-equilibrio está caracterizado por la posibilidad de escribir, en el sistema rotante, a la matriz densidad reducida en el espacio de espines como:

$$\hat{\sigma}_{qe} = \frac{1}{\mathcal{N}_S} \left(\mathbf{1}^{(s)} - \sum_k \beta_k \hat{\mathbf{H}}_k^{(s)} + \dots \right) = \frac{e^{-\sum_k \beta_k \hat{\mathbf{H}}_k^{(s)}}}{\mathcal{N}_S}, \quad (80)$$

siendo β_k las temperaturas inversas de espín y $\hat{\mathbf{H}}_k^{(s)}$ los operadores Hamiltonianos que constituyen los quasi-invariantes. Para cada $\hat{\mathbf{H}}_k^{(s)}$ se puede construir un operador Hermítico normalizado $\hat{\mathbf{Q}}_k^{(s)}$, a partir de la definición:

$$\hat{\mathbf{Q}}_k^{(s)} = \hat{\mathbf{H}}_k^{(s)} / \sqrt{tr_s \{ (\hat{\mathbf{H}}_k^{(s)})^2 \}}, \quad (81)$$

siendo estos, operadores de traza nula asociados a los quasi-invariantes en el sistema rotante, los cuales cumplen la relación de ortogonalidad $tr_s \{ \hat{\mathbf{Q}}_k^{(s)} \hat{\mathbf{Q}}_{k'}^{(s)} \} = \delta_{k,k'}$. De esta manera, podemos escribir (80) como:

$$\hat{\sigma}_{qe} = \frac{1}{\mathcal{N}_S} \left(\mathbf{1}^{(s)} - \sum_k \xi_k \hat{\mathbf{Q}}_k^{(s)} + \dots \right) = \frac{e^{-\sum_k \xi_k \hat{\mathbf{Q}}_k^{(s)}}}{\mathcal{N}_S}, \quad (82)$$

donde

$$\xi_k = \beta_k \sqrt{tr_s \{ (\hat{\mathbf{H}}_k^{(s)})^2 \}} = -\mathcal{N}_S tr_s \{ \hat{\mathbf{Q}}_k^{(s)} \hat{\sigma}_{qe} \}. \quad (83)$$

Para permanecer invariantes en el tiempo ante la acción del Hamiltoniano de espín, los operadores $\widehat{\mathbf{Q}}_k^{(s)}$ deben conmutar con este Hamiltoniano escrito en el sistema rotante, es decir $[\widehat{\mathbf{Q}}_k^{(s)}, \widehat{\mathcal{H}}_S^{(s)}] = 0, \forall k$.

A continuación se analizará como la decoherencia permite expresar a la matriz densidad reducida con la forma (80), o su equivalente (82), luego de un tiempo de decoherencia.

Como primer paso se revisará la expresión (55) para la matriz densidad en el sistema rotante, la cual puede ser nuevamente escrita como:

$$\langle \zeta s | \widehat{\sigma}(t) | \zeta' s' \rangle = \sum_i \langle \zeta_i s_i | \widehat{\sigma}_i(t) | \zeta'_i s'_i \rangle \prod_{j \neq i} \delta_{\zeta'_j s'_j}^{\zeta_j s_j} / \mathcal{N}_{S_1}^{N-1}, \quad (84)$$

siendo:

$$\begin{aligned} \langle \zeta_i s_i | \widehat{\sigma}_i(t) | \zeta'_i s'_i \rangle &= e^{-i(\zeta_i - \zeta'_i) \bar{S} t} \langle \zeta_i s_i | \widehat{\rho}^{(s_i)}(0) | \zeta'_i s'_i \rangle \\ &\times G_{\zeta, \zeta'}^{\zeta_i \neq \zeta'_i}(t). \end{aligned} \quad (85)$$

En (85), la función de decoherencia vincula a la molécula i con el resto de las moléculas del ensamble, con lo cual se mantiene una correlación entre las variables mecánicas de todo el sistema. Como se puede apreciar de (46) y (54), para un caso general, o de (64), para el caso particular de decoherencia cuántica adiabática, la función de decoherencia consiste en una superposición de exponenciales complejas, las cuales producirán un decaimiento de los elementos de matriz después de un tiempo característico t_d , debido a la gran cantidad de estados que caracterizan a la red. Este tiempo característico será denominado tiempo de decoherencia. Sin embargo para los elementos de matriz donde se cumple $\zeta_i = \zeta'_i$, para (64) y (54), o $\zeta = \zeta'$, para (46), este decaimiento no existe dado que $G_{\zeta, \zeta'}^{\zeta_i \neq \zeta'_i}(t) = 1$ para estos valores. De lo anterior se obtiene para (85):

$$\langle \zeta_i s_i | \widehat{\sigma}_i(t) | \zeta'_i s'_i \rangle \Big|_{t \geq t_d} = \langle \zeta_i s_i | \widehat{\rho}^{(s_i)}(0) | \zeta'_i s'_i \rangle \delta_{\zeta_i, \zeta'_i}. \quad (86)$$

De (86) se observa que, para un tiempo $t \geq t_d$, los elementos que no se anulan en $\widehat{\sigma}_i(t)$ pertenecen a los espacios propios de cada auto-valor ζ_i , es decir, no se anulan los elementos que corresponden a la aplicación, sobre la matriz densidad reducida, de estados que pertenecen al espacio degenerado de cada auto-valor, siendo nulos aquellos obtenidos de estados entre diferentes auto-valores. Dado que lo anterior consiste en un proceso de selección mediado por la base de auto-estados del Hamiltoniano del sistema observado (variables de espín), el cual conserva durante la evolución a una parte de la matriz densidad reducida, se denomina a este proceso eigen-selección o eigen-selectividad. Esto, que ya ha sido comentado en Sec. 5.2, permite, por medio de un ordenamiento de los auto-estados, escribir $\widehat{\mathcal{H}}_S^{(s_i)}$ de tal manera que, en esta base ordenada, sus auto-valores ζ_i queden también ordenados, por ejemplo de mayor a menor. Bajo la base de estados así ordenada, $\widehat{\sigma}_i(t)$ posee una escritura en donde tiene una forma diagonal en bloques, siendo cada bloque correspondiente a un auto-valor ζ_i . De lo anterior, la ecuación (86) permite escribir:

$$\widehat{\sigma}_i(t) \Big|_{t \geq t_d} = [\widehat{\rho}^{(s_i)}(0)]_d, \quad (87)$$

donde se usará de aquí en más que $[\cdot]_d$ indica a un operador que consiste en la parte diagonal en bloques del operador entre corchetes, escrito en la base ordenada en los auto-valores

de $\mathcal{H}_S^{(s_i)}$, como se mencionó en el párrafo anterior. Dado que, para que dos operadores conmuten, es condición necesaria y suficiente que uno de ellos tenga una forma diagonal en bloques, cuando es escrito en una base que diagonaliza y ordena a los auto-valores del otro, obtenemos la propiedad:

$$\left[[\widehat{\rho}^{(s_i)}(0)]_d, \mathcal{H}_S^{(s_i)} \right] = 0. \quad (88)$$

Desarrollando (87) por medio de un conjunto de operadores Hermíticos ortonormales, tenemos:

$$[\widehat{\rho}^{(s_i)}(0)]_d = -\frac{1}{\mathcal{N}_{S_i}} \sum_k \xi_{k,i} \widehat{\mathbf{Q}}_k^{(s_i)}, \quad (89)$$

donde se cumple:

$$tr_{s_i} \left\{ \widehat{\mathbf{Q}}_k^{(s_i)} \widehat{\mathbf{Q}}_{k'}^{(s_i)} \right\} = \delta_{k,k'}, \quad (90)$$

$$\xi_{k,i} = -\mathcal{N}_{S_i} tr_{s_i} \left\{ \widehat{\mathbf{Q}}_k^{(s_i)} [\widehat{\rho}^{(s_i)}(0)]_d \right\}. \quad (91)$$

Si se incluye al operador identidad en el conjunto $\{\widehat{\mathbf{Q}}_k^{(s_i)}\}$, haciendo que $\widehat{\mathbf{Q}}_0^{(s_i)} = \mathbf{1}^{(s_i)} / \sqrt{\mathcal{N}_{S_i}}$, se tiene, debido a (90) que los operadores $\widehat{\mathbf{Q}}_k^{(s_i)}$ tienen traza nula ($tr_{s_i} \{\widehat{\mathbf{Q}}_k^{(s_i)}\} = 0$).

Para obtener (84), se extrajo de $\widehat{\rho}^{(s_i)}(0)$ al operador identidad, debido a la aplicación de la matriz densidad reducida para el cálculo de observables con operadores de traza nula, como es expuesto en el apéndice D. De lo anterior se tiene que

$$\xi_{0,i} = -\sqrt{\mathcal{N}_{S_i}} tr_{s_i} \left\{ [\widehat{\rho}^{(s_i)}(0)]_d \right\} = 0,$$

debido a que $tr_{s_i} \{\widehat{\rho}^{(s_i)}(0)\} = tr_{s_i} \{[\widehat{\rho}^{(s_i)}(0)]_d\} = 0$, con lo cual no hay proyección de (87) en el operador identidad. Además, dado (88), se debe cumplir que:

$$\left[\widehat{\mathbf{Q}}_k^{(s_i)}, \mathcal{H}_S^{(s_i)} \right] = 0, \quad \forall k, i. \quad (92)$$

De manera análoga, usando (86) en (84) y el resultado para la matriz densidad inicial dado en el apéndice D, se obtiene:

$$\begin{aligned} \left\langle \zeta_S | \widehat{\sigma}(t) | \zeta'_{S'} \right\rangle \Big|_{t \geq t_d} &= \sum_i \left\langle \zeta_S | [\widehat{\rho}_{S_i}^{(s)}(0)]_d | \zeta'_{S'} \right\rangle \\ &= -\frac{1}{\mathcal{N}_S} \left\langle \zeta_S | \sum_{k,i} \xi_{k,i} \widehat{\mathbf{Q}}_{k,i}^{(s)} | \zeta'_{S'} \right\rangle, \end{aligned} \quad (93)$$

donde $[\widehat{\rho}_{S_i}^{(s)}(0)]_d = \mathbf{1}^{(s_1)} \otimes \dots \otimes [\widehat{\rho}^{(s_i)}(0)]_d \otimes \dots \otimes \mathbf{1}^{(s_N)}$, y $\widehat{\mathbf{Q}}_{k,i}^{(s)} = \mathbf{1}^{(s_1)} \otimes \dots \otimes \widehat{\mathbf{Q}}_k^{(s_i)} \otimes \dots \otimes \mathbf{1}^{(s_N)}$. Con (93), se tiene:

$$\widehat{\sigma}(t) \Big|_{t \geq t_d} = -\frac{1}{\mathcal{N}_S} \sum_{k,i} \xi_{k,i} \widehat{\mathbf{Q}}_{k,i}^{(s)}. \quad (94)$$

Dado que el operador $\widehat{\mathbf{Q}}_{k,i}^{(s)}$ aplican solo en el espacio de la molécula i , se cumple la propiedad de ortogonalidad:

$$tr_s \left\{ \widehat{\mathbf{Q}}_{k,i}^{(s)} \widehat{\mathbf{Q}}_{k',i'}^{(s)} \right\} = \delta_{k,k'} \delta_{i,i'}, \quad (95)$$

y la relación de conmutación:

$$\left[\widehat{\mathbf{Q}}_{k,i}^{(s)}, \mathcal{H}_S^{(s)} \right] = 0, \quad \forall k, i. \quad (96)$$

Para la condición inicial general expuesta en el apéndice D, a partir de (91) se tiene:

$$\xi_{k,i} = -\mathcal{N}_{S_i} tr_{s_i} \left\{ \widehat{\mathbf{Q}}_k^{(s_i)} \frac{\beta_T \omega_0}{\mathcal{N}_{S_i}} [\mathbf{I}^{(s_i)}]_d \right\}, \quad (97)$$

siendo $\mathbf{I}^{(s_i)}$ el operador obtenido a partir de una transformación unitaria de la matriz densidad, asociada a la molécula i , en el equilibrio térmico. Para un campo magnético estático de 1T y a una temperatura ambiente de 300K, tenemos que el orden de magnitud de los coeficientes del desarrollo (94) es $\xi_{k,i} \sim \mathcal{O}(\beta_T \omega_0) \approx 10^{-5}$, con lo cual $\xi_{k,i} \ll 1$. Utilizando esto último y agregando explícitamente al operador identidad, obtenemos para (94) finalmente la expresión:

$$\widehat{\sigma}(t) \Big|_{t \geq t_d} = \frac{1}{\mathcal{N}_S} \left(\mathbf{1} - \sum_{k,i} \xi_{k,i} \widehat{\mathbf{Q}}_{k,i}^{(s)} \right) \simeq \frac{e^{-\sum_{k,i} \xi_{k,i} \widehat{\mathbf{Q}}_{k,i}^{(s)}}}{\mathcal{N}_S}. \quad (98)$$

Comparando (98) con (82), concluimos que, para un tiempo mayor que el tiempo de decoherencia, la matriz densidad reducida en el espacio de espines adopta la forma de una matriz densidad de quasi-equilibrio. Esto lleva a considerar, de (80), a las proyecciones $\beta_{k,i}$, como temperaturas inversas de espín asociadas a los quasi-invariantes $\widehat{\mathbf{H}}_{k,i}^{(s)}$. En particular, la ecuación (98) puede ser escrita como:

$$\widehat{\sigma}(t) \Big|_{t \geq t_d} \cong \widehat{\sigma}_{qe} = \bigotimes_i \widehat{\sigma}_{qe}^{(s_i)}, \quad (99)$$

con

$$\widehat{\sigma}_{qe}^{(s_i)} = \frac{e^{-\sum_k \beta_{k,i} \widehat{\mathbf{H}}_k^{(s_i)}}}{\mathcal{N}_{S_i}} \simeq \frac{1}{\mathcal{N}_{S_i}} \left(\mathbf{1}^{(s_i)} - \sum_k \beta_{k,i} \widehat{\mathbf{H}}_k^{(s_i)} \right), \quad (100)$$

utilizando relaciones similares a (81) y (83).

A partir de (99), se puede apreciar que esta especie de termalización, luego del tiempo de decoherencia, es idéntica para cada molécula. Donde las temperaturas inversas de espín se obtienen de un proceso que es el mismo para cada molécula, como se ve de (97).

En la sección siguiente se analizará el carácter irreversible de los procesos de decoherencia que llevaron a la escritura de (99), de tal manera de conferir al quasi-equilibrio las mismas características que se tienen en el equilibrio térmico, esto es, una descripción del estado del sistema por medio de una matriz densidad donde los elementos fuera de la diagonal en bloques son estrictamente nulos.

5.4.2 Carácter irreversible de la decoherencia.

Para que (99) constituya un estado de la matriz densidad con propiedades similares a las del equilibrio térmico, es decir, que además de poseer una forma de exponencial de

Boltzmann se cumpla la hipótesis de fases aleatorias, es necesario que los elementos fuera de la diagonal en bloques se anulen de manera irreversible. Lo anterior permite desvincular cualquier acción futura, sobre la matriz diagonal, de la historia pasada que llevó a la forma de quasi-equilibrio. Por irreversible se entenderá, bajo el enfoque aquí tratado, que el decaimiento dado por la decoherencia, no será posible de recuperar por medio de acciones que involucren solo el sistema observado, que al mismo tiempo es el sistema sobre el cual se tiene control directo.

El análisis sobre la característica de reversión de la dinámica de decoherencia, será realizado por medio de un experimento ideal, en donde, primero se deja evolucionar libremente al sistema a partir de una perturbación del equilibrio térmico, luego se evoluciona a través de un proceso que introduce una reversión de la dinámica en los Hamiltonianos que poseen variables de espín.

La primera parte de la evolución mencionada tendrá como operador de evolución aquel que llevó en Sec. 5.2 a la escritura de la matriz densidad reducida que derivó en (84), esta última en Sec. 5.4.1. En el sistema rotante este operador está dado por:

$$\widehat{\mathbf{U}}(t) = e^{-i\widehat{\mathcal{H}}_S t} e^{-i(\sum_i \mathcal{H}_{SLi} + \mathcal{H}_L)t}, \quad (101)$$

donde $\widehat{\mathcal{H}}_S = \sum_i \langle \mathcal{H}_{di} \rangle_f$ es la representación del Hamiltoniano de espín en el sistema rotante. Al aplicar (101) sobre el estado $|\zeta_s\rangle$, se obtiene la expresión:

$$\widehat{\mathbf{U}}(t)|\zeta_s\rangle = e^{-i\sum_i \zeta_i \bar{S}_i t} |\zeta_s\rangle \otimes \mathbf{U}^{(f)}(\zeta, t), \quad (102)$$

con $\widehat{\mathcal{H}}_S|\zeta_s\rangle = \sum_i \zeta_i \bar{S}_i |\zeta_s\rangle$ y $\mathbf{U}^{(f)}(\zeta, t)$ definido en (47). Para el proceso de reversión, como operador de evolución, se usará :

$$\widehat{\mathbf{U}}_r(t) = e^{i\widehat{\mathcal{H}}_S t/\kappa} e^{i(\sum_i \mathcal{H}_{SLi/\kappa} - \mathcal{H}_L)t}, \quad (103)$$

donde κ es una constante característica del proceso de reversión, siendo $\kappa > 0$. En (103) no se afecta al Hamiltoniano de la red, debido a que es imposible realizar acciones directas sobre este, por lo que no se puede alterar la dinámica propia de la red. Lo anterior, constituye un proceso de reversión local de la dinámica en el sistema observado. El operador (103), es posible obtenerlo como resultado de una serie de pulsos de RF, por medio de experimentos tipo MREV o 'sandwich mágico', al menos en una forma aproximada.

Aplicando (103) en un auto-estado del Hamiltoniano de espín, se tiene:

$$\widehat{\mathbf{U}}_r(t)|\zeta_s\rangle = e^{i\sum_i \zeta_i \bar{S}_i t/\kappa} |\zeta_s\rangle \otimes \mathbf{U}^{(f)}(-\zeta/\kappa, t), \quad (104)$$

siendo $\mathbf{U}^{(f)}(-\zeta/\kappa, t)$ el operador (47), donde se reemplazan los valores ζ_i por $-\zeta_i/\kappa$, esto es:

$$\mathbf{U}^{(f)}(-\zeta/\kappa, t) = e^{i(\sum_i \zeta_i \mathcal{H}_{SLi/\kappa}^{(f)} - \mathcal{H}_L^{(f)})t}. \quad (105)$$

El operador de evolución para el experimento de reversión completo, será:

$$\widehat{\mathbf{U}}(t_1, t_2) = \widehat{\mathbf{U}}_r(t_2)\widehat{\mathbf{U}}(t_1), \quad (106)$$

siendo, t_1 , el tiempo de evolución libre del sistema, t_2 , el tiempo de evolución bajo un proceso de reversión local de la dinámica en el sistema observado. De (106) se obtiene:

$$\widehat{\mathbf{U}}(t_1, t_2)|\zeta_s\rangle = e^{i\sum_i \zeta_i \bar{S}_i (t_1 - t_2/\kappa)} |\zeta_s\rangle \otimes \mathbf{U}^{(f)}(\zeta, t_1, t_2), \quad (107)$$

donde:

$$\mathbf{U}^{(f)}(\zeta, t_1, t_2) = \mathbf{U}^{(f)}(-\zeta/\kappa, t_2)\mathbf{U}^{(f)}(\zeta, t_1), \quad (108)$$

con $\mathbf{U}^{(f)}(\zeta, t_1)$ dado por (47).

Reemplazando en (107) al operador $\mathbf{U}^{(f)}(\zeta, t_1, t_2)$ por $\mathbf{1}^{(f)}$, se obtiene el resultado correspondiente a la dinámica no cuántica en las variables mecánicas. Para este caso, vemos que si $t_2 = \kappa t_1$, tenemos $\widehat{\mathbf{U}}(t_1, \kappa t_1) = \mathbf{1}$, lo cual refleja el hecho de que la dinámica para el sistema observado aislado es completamente reversible.

Para analizar el carácter reversible, de los procesos asociados con el aspecto cuántico de las variables mecánicas, observaremos a la función de decoherencia del experimento de reversión. Esta función, se obtiene utilizando en (46) el operador de evolución (108), es decir:

$$G_{\zeta, \zeta'}(t_1, t_2) = \text{tr}_f \left\{ \mathbf{U}^{\dagger(f)}(\zeta', t_1, t_2) \mathbf{U}^{(f)}(\zeta, t_1, t_2) \rho_{L(eq)}^{(f)} \right\}. \quad (109)$$

Se hace notar que reemplazando $\mathcal{H}_L^{(f)}$ por $-\mathcal{H}_L^{(f)}/\kappa$ en (105), el operador $\mathbf{U}^{(f)}(-\zeta/\kappa, t)$ se convierte en $\mathbf{U}^{(f)}(\zeta, -t/\kappa)$, con lo que obtenemos $\mathbf{U}^{(f)}(\zeta, t_1, t_2) = \mathbf{U}^{(f)}(\zeta, -t_2/\kappa)\mathbf{U}^{(f)}(\zeta, t_1) = \mathbf{U}^{(f)}(\zeta, t_1 - t_2/\kappa)$, de lo cual se verifica que $\mathbf{U}^{(f)}(\zeta, t_1, \kappa t_1) = \mathbf{U}^{(f)}(\zeta, 0) = \mathbf{1}$, llevando a $G_{\zeta, \zeta'}(t_1, \kappa t_1) = 1$. Esto verifica que una reversión de la dinámica se obtendría si se pudiera actuar en forma directa tanto sobre el sistema observado, constituido por los espines, como el no observado, constituido por las variables mecánicas o red.

De manera equivalente, se puede utilizar en el análisis de reversibilidad a la función de decoherencia asociada con cada molécula, $G_{\zeta, \zeta'}^{\zeta_i \neq \zeta'_i}(t)$, en vez de (109), la cual es calculada como:

$$G_{\zeta, \zeta'}^{\zeta_i \neq \zeta'_i}(t_1, t_2) = \text{tr}_f \left\{ \mathbf{U}_{\zeta'_i}^{\dagger(f)}(\zeta, t_1, t_2) \mathbf{U}^{(f)}(\zeta, t_1, t_2) \rho_{L(eq)}^{(f)} \right\}, \quad (110)$$

donde se define $\mathbf{U}_{\zeta'_i}^{\dagger(f)}(\zeta, t_1, t_2)$ igual al operador $\mathbf{U}^{(f)}(\zeta, t_1, t_2)$ excepto que se reemplaza el valor ζ_i por ζ'_i .

Para el caso de decoherencia cuántica adiabática, en donde se cumplen las relaciones de conmutación (63), obtenemos:

$$\begin{aligned} \mathbf{U}^{(f)}(\zeta, t_1, t_2) &= e^{-i\mathcal{H}_L^{(f)}(t_1+t_2)} e^{-i\sum_{j \neq i} \zeta_j \mathcal{H}_{SLj}^{(f)}(t_1-t_2/\kappa)} \\ &\times e^{-i\zeta_i \mathcal{H}_{SLi}^{(f)}(t_1-t_2/\kappa)}, \end{aligned} \quad (111)$$

donde se verifica que para $t_2 = \kappa t_1$ solo queda la exponencial con $\mathcal{H}_L^{(f)}$. De (111), obtenemos para la función de decoherencia (110):

$$G_{\zeta, \zeta'}^{\zeta_i \neq \zeta'_i}(t_1, t_2) = \text{tr}_f \left\{ e^{-i(\zeta_i - \zeta'_i) \mathcal{H}_{SLi}^{(f)}(t_1-t_2/\kappa)} \rho_{L(eq)}^{(f)} \right\}, \quad (112)$$

resultando, para $t_2 = \kappa t_1$, en $G_{\zeta, \zeta'}^{\zeta_i \neq \zeta'_i}(t_1, \kappa t_1) = 1$ y de aquí $G_{\zeta, \zeta'}(t_1, \kappa t_1) = 1$.

De esto último, se concluye que el proceso de decoherencia cuántica adiabática no proporciona la característica de irreversibilidad necesaria para la validación del estado de quasi-equilibrio térmico. Una teoría de campo medio, para el potencial molecular mecánico, está relacionada con este tipo de proceso, de lo visto en Sec. 5.3. Por lo que este tipo de teoría no puede introducir el mecanismo de irreversibilidad, ni justificar el estado de quasi-equilibrio.

Lo anterior se resume en que un sistema esencialmente aislado es reversible, para poder introducir procesos irreversibles es necesario, al menos, que el sistema sea esencialmente adiabático.

El cálculo a todo tiempo, para una situación general, del operador (108) es extremadamente complejo. Sin embargo, dado que se busca obtener algún comportamiento que refleje el carácter reversible del problema, será suficiente obtener algún desarrollo, válido dentro de cierta escala de tiempo, que dé el primer indicio sobre algún proceso irreversible y que justifique la forma de quasi-equilibrio térmico para la matriz densidad.

Como un primer paso para entender el resultado exacto de la dinámica dada por la función de decoherencia (110), se desarrollarán (47) y (105) por medio de la fórmula de Zassenhaus (ver apéndice A) y truncaremos en el primer conmutador, obtenemos:

$$\mathbf{U}^{(f)}(\zeta, t) \cong e^{-i\mathcal{H}_{Ri}^{(f)}(\zeta)t} e^{-i\zeta_i\mathcal{H}_{SLi}^{(f)}t} e^{\zeta_i\mathbf{C}_i^{(f)}(\zeta)t^2/2}, \quad (113)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{U}^{(f)}(-\zeta/\kappa, t) &\cong e^{-i\mathcal{H}_{Ri}^{(f)}(-\zeta/\kappa)t} e^{i\zeta_i\mathcal{H}_{SLi}^{(f)}t/\kappa} \\ &\times e^{-\zeta_i\mathbf{C}_i^{(f)}(-\zeta/\kappa)t^2/(2\kappa)}, \end{aligned} \quad (114)$$

donde se ha usado la definición (49), siendo:

$$\mathbf{C}_i^{(f)}(\zeta) = [\mathcal{H}_{Ri}^{(f)}(\zeta), \mathcal{H}_{SLi}^{(f)}] = \mathbf{C}_{i,SL}^{(f)}(\zeta) + \mathbf{C}_{i,L}^{(f)}, \quad (115)$$

con

$$\mathbf{C}_{i,SL}^{(f)}(\zeta) = \left[\sum_{j \neq i} \zeta_j \mathcal{H}_{SLj}^{(f)}, \mathcal{H}_{SLi}^{(f)} \right], \quad (116)$$

$$\mathbf{C}_{i,L}^{(f)} = [\mathcal{H}_L^{(f)}, \mathcal{H}_{SLi}^{(f)}]. \quad (117)$$

donde $\mathcal{H}_{Ri}^{(f)}(-\zeta/\kappa)$, $\mathbf{C}_i^{(f)}(-\zeta/\kappa)$ y $\mathbf{C}_{i,SL}^{(f)}(-\zeta/\kappa)$ se obtienen de reemplazar ζ_j por $-\zeta_j/\kappa$ en (49).

Las expresiones (113) y (114) son válidas cuando t se hace pequeño y dependerá de las propiedades mecánicas del sistema. Estos desarrollos truncados son equivalentes a considerar que los conmutadores de orden superior, en el desarrollo de Zassenhaus, se anulan, por lo que es consistente tirar cualquier expresión que contenga esos conmutadores de mayor orden (bajo la aproximación reflejada en la condición (220)). Si la norma de esos conmutadores es lo suficientemente pequeña, el tiempo de validez del truncamiento puede extenderse y ser menos restrictiva la aproximación hecha. De cualquier forma, si en esta escala de tiempo temprana ya se ve reflejada la irreversibilidad, estaremos en condiciones de justificar el desarrollo del quasi-equilibrio térmico.

De lo comentado, se deduce, que preservar términos del mismo orden, en el truncamiento hecho, es equivalente a considerar $[\mathcal{H}_{SLj}^{(f)}, \mathbf{C}_i^{(f)}(\zeta)] = 0, \forall j, i, [\mathcal{H}_L^{(f)}, \mathbf{C}_i^{(f)}(\zeta)] = 0, \forall i$, lo que leva a $[\mathbf{C}_{i,SL}^{(f)}(\zeta), \mathbf{C}_{i,L}^{(f)}] = 0, \forall i$. Utilizando esto, podemos escribir (113) y (114) como:

$$\begin{aligned} \mathbf{U}^{(f)}(\zeta, t) &\cong e^{-i\mathcal{H}_{Ri}^{(f)}(\zeta)t} e^{-i\zeta_i\mathcal{H}_{SLi}^{(f)}t} \\ &\times e^{\zeta_i\mathbf{C}_{i,SL}^{(f)}(\zeta)t^2/2} e^{\zeta_i\mathbf{C}_{i,L}^{(f)}t^2/2}, \end{aligned} \quad (118)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{U}^{(f)}(-\zeta/\kappa, t) &\cong e^{-i\mathcal{H}_{Ri}^{(f)}(-\zeta/\kappa)t} e^{i\zeta_i\mathcal{H}_{SLi}^{(f)}t/\kappa} \\ &\times e^{\zeta_i\mathbf{C}_{i,SL}^{(f)}(\zeta)t^2/(2\kappa^2)} e^{-\zeta_i\mathbf{C}_{i,L}^{(f)}t^2/(2\kappa)}. \end{aligned} \quad (119)$$

Con (118) y (119), se obtiene para el operador de evolución completo, (108), finalmente la expresión:

$$\begin{aligned} \mathbf{U}^{(f)}(\zeta, t_1, t_2) &\cong e^{-i\mathcal{H}_{Ri}^{(f)}(-\zeta/\kappa)t_2} e^{-i\mathcal{H}_{Ri}^{(f)}(\zeta)t_1} \\ &\times e^{-i\zeta_i\mathcal{H}_{SLi}^{(f)}(t_1-t_2/\kappa)} e^{\zeta_i\mathbf{C}_{i,SL}^{(f)}(\zeta)(t_1^2+t_2^2/\kappa^2-2t_1t_2/\kappa)/2} \\ &\times e^{\zeta_i\mathbf{C}_{i,L}^{(f)}(t_1^2-t_2^2/\kappa-2t_1t_2/\kappa)/2}, \end{aligned} \quad (120)$$

donde se ha usado la aproximación:

$$\begin{aligned} e^{i\mathcal{H}_{Ri}^{(f)}(\zeta)t_1} e^{i\zeta_i\mathcal{H}_{SLi}^{(f)}t_2/\kappa} e^{-i\mathcal{H}_{Ri}^{(f)}(\zeta)t_1} &\cong \\ e^{i\zeta_i\mathcal{H}_{SLi}^{(f)}t_2/\kappa} e^{-\zeta_i\mathbf{C}_{i,SL}^{(f)}(\zeta)t_1t_2/\kappa} e^{-\zeta_i\mathbf{C}_{i,L}^{(f)}t_1t_2/\kappa}, \end{aligned} \quad (121)$$

en virtud del truncamiento, para ordenar las exponenciales, de tal manera de agrupar aquellas con operadores iguales en el exponente (esto es equivalente a aplicar la expresión (226) junto con el desarrollo del operador (221), como se comenta al final del apéndice A). Al utilizar (120) en (110), se obtiene la función de decoherencia:

$$\begin{aligned} G_{\zeta,\zeta'}^{\zeta_i \neq \zeta'_i}(t_1, t_2) &= tr_f \left\{ e^{-i(\zeta_i - \zeta'_i)\mathcal{H}_{SLi}^{(f)}(t_1 - t_2/\kappa)} \right. \\ &\times e^{(\zeta_i - \zeta'_i)\mathbf{C}_{i,SL}^{(f)}(\zeta)(t_1^2 + t_2^2/\kappa^2 - 2t_1t_2/\kappa)/2} \\ &\left. \times e^{(\zeta_i - \zeta'_i)\mathbf{C}_{i,L}^{(f)}(t_1^2 - t_2^2/\kappa - 2t_1t_2/\kappa)/2} \rho_{L(eq)}^{(f)} \right\}. \end{aligned} \quad (122)$$

Observando (122), se reconoce la exponencial con el operador $\mathcal{H}_{SLi}^{(f)}$, la cual corresponde a la obtenida en (112) para el caso particular de decoherencia cuántica adiabática. Bajo el primer análisis aproximativo, que se aleja de este caso particular, se obtienen contribuciones de otras exponenciales que involucran los conmutadores $\mathbf{C}_{i,SL}^{(f)}(\zeta)$ y $\mathbf{C}_{i,L}^{(f)}$. Se hace notar que las exponenciales con los conmutadores tienen asociadas exponenciales con valores complejos, ya que los conmutadores son operadores antihermíticos y sus auto-valores son imaginarios puros. A su vez, también las exponenciales con conmutadores poseen la característica de eigen-selectividad, anteriormente mencionada.

Para determinados valores de t_2 , los operadores exponenciales dados en (122) constituyen el operador identidad. Haciendo $t_2 = \alpha t_1$, lo anterior se cumple para las siguientes condiciones:

$$\left[t_1 - \frac{t_2}{\kappa} \right]_{t_2=\alpha t_1} = 0 : \alpha = \kappa, \quad (123a)$$

$$\left[t_1^2 + \frac{t_2^2}{\kappa^2} - 2\frac{t_1t_2}{\kappa} \right]_{t_2=\alpha t_1} = 0 : \alpha = \kappa, \quad (123b)$$

$$\left[t_1^2 - \frac{t_2^2}{\kappa} - 2\frac{t_1t_2}{\kappa} \right]_{t_2=\alpha t_1} = 0 : \alpha = \sqrt{\kappa + 1} - 1. \quad (123c)$$

Para $t_2 = \kappa t_1$, la condición (123a) revierte la dinámica propia de las variables de espín, como se aprecia en (107), y la contribución que proviene de la decoherencia cuántica adiabática,

además, de (123b) se revierte la dinámica que introduce la exponencial con $\mathbf{C}_{i,SL}^{(f)}(\zeta)$. Sin embargo, para revertir la dinámica introducida por la exponencial con $\mathbf{C}_{i,L}^{(f)}$, se debe cumplir $t_2 = (\sqrt{\kappa + 1} - 1) t_1$, de lo expresado en (123c). De esta forma, para el caso simple de reversión temporal aquí tratado, no se pueden satisfacer la anulación de todas las condiciones en (123), para $\kappa > 0$, por lo que siempre quedaría algún vestigio de decoherencia. De lo anterior, para lograr la reversión de la dinámica propia de espines, se configura $t_2 = \kappa t_1$. Esto hará que los elementos no diagonales, de la matriz densidad reducida, recuperen su valor inicial, salvo un factor definido por:

$$G_{\zeta,\zeta'}^{\zeta_i \neq \zeta'_i}(t_1, \kappa t_1) = tr_f \left\{ e^{i(\zeta_i - \zeta'_i) i\mathbf{C}_{i,L}^{(f)} (\kappa+1) t_1^2/2} \rho_{L(eq)}^{(f)} \right\}, \quad (124)$$

donde se hace notar que $\mathbf{C}_{i,L}^{(f)}$ es antihermítico, por lo que $i\mathbf{C}_{i,L}^{(f)}$ es un operador hermítico con auto-valores reales.

El cálculo de (124) en función del tiempo de evolución libre, t_1 , nos dará un indicio de la calidad de la reversión a medida que pasa el tiempo. Para ello, se calculará la traza (124) en una base de auto-estados de $i\mathbf{C}_{i,L}^{(f)}$ suponiendo una distribución de probabilidades para sus auto-valores, de manera similar a (17). Para el caso gaussiano, usando (18), se obtiene:

$$G_{\zeta,\zeta'}^{\zeta_i \neq \zeta'_i}(t_1, \kappa t_1) = e^{-(\zeta_i - \zeta'_i)^2 \sigma_{C_{i,L}}^2 (\kappa+1)^2 t_1^4/8}. \quad (125)$$

Para el caso lorentziano, usando (20), se obtiene:

$$G_{\zeta,\zeta'}^{\zeta_i \neq \zeta'_i}(t_1, \kappa t_1) = e^{-|\zeta_i - \zeta'_i| \delta C_{i,L} (\kappa+1) t_1^2/2}. \quad (126)$$

En (125) y (126), se tiene:

$$\langle \mathbf{C}_{i,L}^{(f)} \rangle_f = tr_f \left\{ [\mathcal{H}_L^{(f)}, \mathcal{H}_{SLi}^{(f)}] \rho_{L(eq)}^{(f)} \right\} = 0,$$

dado que $[\mathcal{H}_L^{(f)}, \rho_{L(eq)}^{(f)}] = 0$, $\sigma_{C_{i,L}}^2 = -\langle (\mathbf{C}_{i,L}^{(f)})^2 \rangle_f$ y $\delta C_{i,L}$ se corresponde con el ancho característico de la distribución.

Comparando (124) y (64) o los resultados obtenidos en (125), (126) y (72), vemos que la decoherencia introduce decaimientos mediados por diferentes operadores, con distribuciones de probabilidad para sus auto-valores distintas (siendo estos casos particulares de lo expuesto en Sec. 4.3). Las distribuciones de probabilidad relacionadas con los conmutadores, como ser para el conmutador simple en (124), están vinculadas a procesos de diferente naturaleza que para los operadores asociados a la parte mecánica del Hamiltoniano de interacción $\mathcal{H}_{SLi}^{(f)}$. Esto puede verse del análisis realizado en el apéndice E, donde los auto-valores de $i\mathbf{C}_{i,L}^{(f)}$ están relacionados con fluctuaciones de la energía entre el acople de la parte mecánica de la molécula y la red. En el caso de las distribuciones para los auto-valores de $\mathcal{H}_{SLi}^{(f)}$, estas dependen del carácter líquido, sólido o de CL del sistema de moléculas. Para el caso de los conmutadores, estas distribuciones corresponden a procesos más generales y menos dependientes del estado agregado del sistema. De lo anterior se concluye que el decaimiento dado por la decoherencia adiabática posee un tiempo característico y propiedades diferentes que el obtenido por los factores adicionales, relacionados con los procesos generales de decoherencia. Esto hace que el decaimiento obtenido en la envolvente de las señales para un experimento de reversión de la dinámica, dado por (124) sea diferente del decaimiento que genera la forma de línea en un CL, dado por (64), o

sólido, producido por la evolución liouvilliana.

La validez del truncamiento hasta el primer conmutador, en el desarrollo de Zassenhaus obtenido para (113) y (114), es analizado en el apéndice E con el conmutador $\mathbf{C}_{i,L}^{(f)}$.

Observando (125) y (126), vemos que si el tiempo de evolución libre es lo suficientemente largo, los elementos no diagonales en la matriz densidad reducida se anularán sin posibilidad de recuperación. Es plausible pensar que un experimento de reversión de la dinámica más complejo, que involucre otros tiempos de evolución con otras constantes κ , podrá configurarse para que se satisfaga la anulación de todas las relaciones (123). Sin embargo, también existirán otros factores exponenciales provenientes del desarrollo de Zassenhaus completo, sin truncar, de (120), que introducirán un conjunto infinito de condiciones, similares a (123), debido a que la complejidad del sistema no observado hace posible la existencia de infinitos conmutadores anidados e independientes. Esto último, lleva a la imposibilidad de generar un proceso de reversión de la dinámica, sobre el sistema observado, en que se anulen todas las condiciones introducidas por las exponenciales dadas en la decoherencia, con lo cual se tendrá una dinámica irreversible.

De lo anterior, se extrae que existirá un tiempo, t_d , a partir del cual el decaimiento dado por la decoherencia es completamente irreversible. Este tiempo es difícil de precisar, debido a que depende del proceso realizado. A pesar de ello, se observa que el tiempo de decaimiento de las coherencias no es un buen indicador, ya que es bastante sencillo realizar un experimento que revierta la dinámica de la decoherencia adiabática. Una mejor medida puede ser obtenida a través del decaimiento del eco de un experimento de reversión de la dinámica, el cual está gobernado por alguna función similar a (125) y es menos afectado por el estado agregado del sistema molecular.

Como conclusión final, tenemos que la eigen-selectividad, junto con la condición de sistema esencialmente adiabático, introducen un efecto de irreversibilidad local, en el sistema observado, el cual justifica la descripción de la matriz densidad reducida, en el sistema observado, por medio de un estado de quasi-equilibrio térmico. En esencia, la irreversibilidad local surge como efecto de la incerteza introducida por el acople entre el sistema observado y el no observado, sumada a la complejidad del sistema no observado. Para una escala de tiempo posterior a la decoherencia, bajo una descripción de sistema en contacto térmico, la evolución a través de los procesos de relajación introducirá nuevos comportamientos irreversibles, los cuales afectarán tanto a los elementos diagonales como a los no diagonales en la matriz densidad reducida.

6 Aplicaciones en Cristales Líquidos Nemáticos

6.1 Cálculo de la coherencia simple de la FID. Relación entre la forma de línea de los espectros medidos y $p(S_1)$.

A continuación, se aplicarán los resultados obtenidos en Sec. 5.3 para el cálculo de las coherencias simples en la FID de un CL nemático. En particular se calculará la FID obtenida por una muestra de PAA_{d6} (methyl-deuterated para-azoxi-anisole). Dado que estas moléculas poseen pocos espines, el cálculo de coherencias (como la FID), bajo el enfoque tradicional o no cuántico en las variables mecánicas, lleva a señales que no decaen a medida que pasa el tiempo. Como esto no es lo que se observa experimentalmente (las coherencias se extinguen en el orden de 1ms.), se vio la necesidad de replantear la escritura

del Hamiltoniano para estos sistemas. De esta forma, considerando un enfoque cuántico completo, se incorporan operadores en la parte mecánica de la interacción, asociados con el ambiente o red. El que sean pocos los espines que intervienen en el análisis de la dinámica, se debe a que la interacción entre espines de diferentes moléculas es despreciable y por lo tanto su influencia es insignificante para estos cálculos. Aunque, como se verá en esta sección, el nuevo enfoque predecirá el decaimiento necesario para explicar la FID, no solo estamos interesados en explicar la forma de línea para el PAA_{d6}, sino también en que la misma teoría explique la obtención de estados de quasi-equilibrio, como fue tratado en Sec. 5.4.

El experimento para obtener una señal de FID es simple, se da un pulso de $\pi/2$ en $\hat{\mathbf{x}}$ y luego se adquiere la señal en el eje ortogonal, lo que representa la medición del valor de expectación del operador \mathbf{I}_y . Este experimento se detalla en Fig. 4.

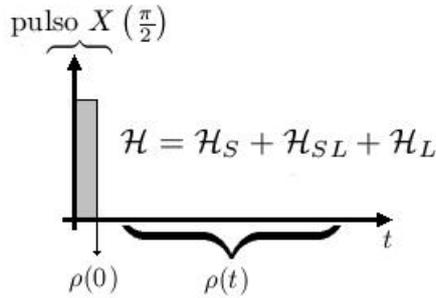


Figura 4: Secuencia del experimento para la FID.

Para el cálculo se utilizará la condición inicial presentada en el apéndice D, donde la perturbación estará dada por el pulso de RF, y se utilizará la expresión (68) para obtener el valor de expectación de \mathbf{I}_y en el sistema rotante, bajo la aproximación de decoherencia cuántica adiabática desarrollada en Sec. 5.3.

En el sistema rotante, el operador de evolución durante el pulso será:

$$\mathbf{R} = e^{i\frac{\pi}{2}\mathbf{I}_x^{(s)}} \otimes e^{-i\mathcal{H}_L^{(f)}t_p}, \quad (127)$$

donde se ha introducido la evolución dada por el Hamiltoniano mecánico durante el tiempo $t_p = \pi/(2\gamma B_{RF})$ de duración del pulso, siendo B_{RF} la intensidad del campo de RF. La aproximación hecha en (127) es que t_p es lo suficientemente pequeño como para que solo el Hamiltoniano dado por el campo de RF, sea el principal responsable de la evolución generada por los Hamiltonianos de espín (Zeeman y dipolar). Utilizando (127) en los resultados dados en el apéndice D, obtenemos:

$$\hat{\rho}^{(s_1)}(0) = \frac{\beta_T \omega_0}{\mathcal{N}_{S_1}} \mathbf{I}_y^{(s_1)}, \quad (128)$$

donde se usó que la matriz densidad en el equilibrio térmico es invariante ante la transformación al sistema rotante y a la evolución con $\mathcal{H}_L^{(f)}$ en (127).

Con $\hat{\mathbf{O}}^{(s_1)} = \mathbf{I}_y^{(s_1)}$ en (68), se obtienen finalmente para la señal de la FID:

i	j	D_{ij} (Hz)	i	j	D_{ij} (Hz)	i	j	D_{ij} (Hz)
7	8	-3795.0	2	5	-199.1	1	7	-102.2
5	6	-3784.3	3	5	-177.5	2	8	-92.4
1	2	-3499.5	4	7	-158.5	3	6	-79.8
3	4	-3472.0	2	3	154.2	1	4	-64.0
4	5	-539.2	2	7	-135.6	3	8	-62.0
5	7	354.2	6	7	129.5	1	6	-59.1
6	8	353.5	4	8	-128.9	1	8	-54.1
2	4	342.4	1	5	-128.5	5	8	-16.9
1	3	331.6	3	7	-106.2			
4	6	-206.3	2	6	-105.4			

Tabla 1: Acoples dipolares D_{ij} del PAA_{d6}, con $S_{zz} = 0.5$. Los índices de protones i y j corresponden al esquema molecular en Fig. 5.

$$\langle \mathbf{I}_y \rangle = \frac{\beta_T \omega_0 N}{\mathcal{N}_{S_1}} \sum_{\zeta_1 s_1, \zeta'_1 s'_1} |\langle \zeta_1 s_1 | \mathbf{I}_y^{(s_1)} | \zeta'_1 s'_1 \rangle|^2 \times e^{-i(\zeta_1 - \zeta'_1) S_{zz} t} G_{\zeta_1, \zeta'_1}(t). \quad (129)$$

Utilizando (129), es posible calcular numéricamente la FID de una muestra de moléculas cuya estructura es conocida. Para ello se tomará la información sobre la estructura de la molécula de PAA_{d6} que se dispone de la referencia [58], con las distancias entre protones dadas en [59], y se construirá una molécula representativa para los cálculos de RMN. Los datos extraídos en [58] corresponden a un sólido, en un CL nemático los planos de los anillos de benceno poseen un determinado ángulo de torsión entre sus vectores normales. Este ángulo será tomado como uno de los parámetros de ajuste para determinar el apropiado esquema molecular, de manera similar a lo que se expone en [59].

En una primera instancia del ajuste, antes de aplicar la teoría aquí desarrollada, se procede al cálculo de la FID bajo una teoría tradicional, es decir, sin tener en cuenta los efectos de decoherencia que introduciría la descripción cuántica en las variables mecánicas, lo que llamaremos evolución Liouvilliana (ya que se corresponde al cálculo con la ecuación de Liouville para los espines como único sistema). Como se comentó anteriormente en esta sección y en Sec. 5.2, esto es equivalente a tener $G_{\zeta_1, \zeta'_1}(t) = 1$ en (129). Primero se utiliza $S_{zz} = 0.5$ como punto inicial de cálculo, luego los ajustes con el experimento, de señales calculadas numéricamente, llevarán al valor correspondiente para la temperatura del experimento, la cual es de 115°C. Se realiza el cálculo para diferentes ángulos hasta que la señal tenga una evolución que se corresponda adecuadamente con el experimento. El ajuste se logra utilizando un ángulo entre anillos de 70°. Los valores de los acoples dipolares obtenidos son mostrados en Tabla 1 en unidades de Hz, con

$$D_{ij} \equiv \frac{\mu_0 \gamma^2 \hbar}{4\pi} \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta_{ij})}{2r_{ij}^3} S_{zz}, \quad (130)$$

los cuales corresponden a la estructura molecular representativa que se muestra en Fig. 5. En (130), θ_{ij} y r_{ij} son el ángulo con respecto al eje molecular principal y la distancia, respectivamente, entre los protones i y j , μ_0 es la permitividad del vacío. El resultado así obtenido se muestra en Fig. 6, donde se compara el experimento, cuyo medición ha

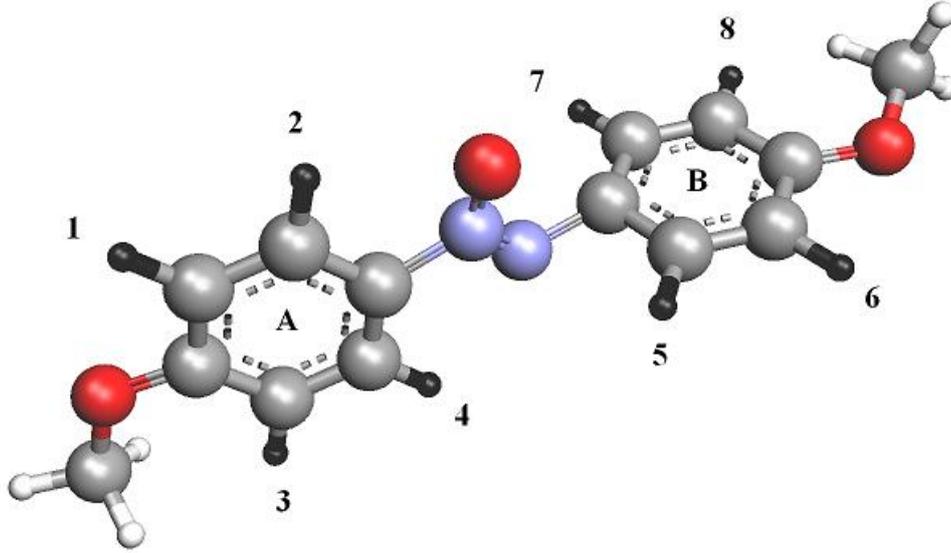


Figura 5: Esquema de una molécula de PAA_{d6}. Los protones (en negro) están numerados como se usaron en los cálculos. El ángulo entre los planos de los anillos A y B es de 70°.

sido promediada 208 veces, con el resultado Liouvilliano. En Fig. 6, además se realizó una corrección con $S_{zz} = 0.53$, la cual revela una buena coincidencia entre experimento y cálculo. El parámetro S_{zz} solo genera una compresión o expansión de la señal en la escala de tiempo.

Aunque en Fig. 6 se observa para los cruces por cero un buen acuerdo entre experimento y cálculo, no se presenta la atenuación necesaria para lograr una correspondencia con la medición. Además, una inspección de la FID a tiempos más largos, como se muestra en Fig. 7 (a), revela que en el cálculo Liouvilliano no se produce un decaimiento definitivo de la señal. La FID permanece con oscilaciones que rondan el 10% del valor máximo de la señal, las cuales deberían ser visibles en el experimento, siendo que en este último la FID queda anulada completamente a partir de 1ms aproximadamente.

Un primer intento, en resolver la falta de decaimiento, podría consistir en multiplicar a toda la FID por un mismo decaimiento gaussiano, lo que sería equivalente a que la función de decoherencia $G_{\zeta_1, \zeta'_1}(t)$ sea (72) con $(\zeta_1 - \zeta'_1) = 1, \forall \zeta_1, \zeta'_1$, la cual es independiente de los auto-valores del Hamiltoniano de espín. Esto mismo se realiza y se obtiene la FID mostrada en Fig. 8, la cual ajusta para tiempos menores que 300 μ s aceptablemente bien con el experimento y se anula para tiempos mayores que 1ms. Lo anterior es equivalente a convolucionar el espectro obtenido de la evolución Liouvilliana con una gaussiana en el dominio de la frecuencia, la cual debe tener un ancho medio de 1.4KHz igual u homogéneo para toda frecuencia, para así obtener la señal en Fig. 8. La relación entre la inversa de la desviación estándar en el tiempo, σ^{-1} , de una gaussiana como (72) y el ancho medio en frecuencia, $\delta\nu$, es:

$$\sigma^{-1} = \delta\nu \pi / \sqrt{2 \log 2}, \quad (131)$$

con $\delta\nu$ en Hz, se tiene $\sigma^{-1} = 5668.37 \text{ s}^{-1}$ para $\delta\nu = 1400 \text{ Hz}$. Estos espectros son mostrados en Fig. 9, donde la estructura de alambres es el espectro Liouvilliano. Como se ve, el

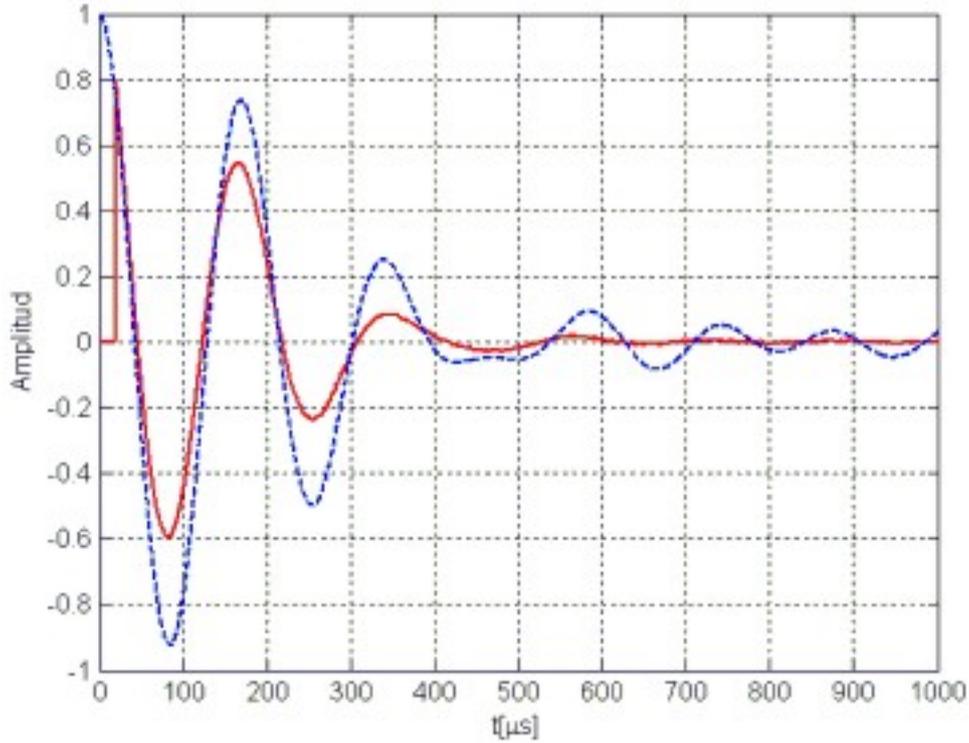


Figura 6: Comparación entre la FID obtenida experimentalmente (línea sólida, en rojo, promediada 208 veces) y la evolución Liouviliana calculada sin decoherencia (línea de trazos, en azul), con $S_{zz} = 0.53$. La FID experimental presenta un tiempo muerto de $20\mu s$, después del pulso de RF.

espectro calculado coincide adecuadamente con el experimental. Sin embargo, un ancho homogéneo de 1.4KHz debe ser justificado de alguna manera. Este no puede provenir, al menos en su totalidad, de la inhomogeneidad del campo magnético estático, ya que las señales de los líquidos, observados en el equipo experimental, se atenúan en un tiempo mucho mayor. Además, la FID experimental posee las mismas características si se la observa en diferentes condiciones del campo (por ejemplo en un imán permanente o en un electro-imán), lo que llevaría a que el experimento es representativo de la muestra que se tiene. Por otro lado, podría responsabilizarse al acople con los deuterios en una misma molécula o con los espines de otras moléculas. Con respecto a la interacción intermolecular, esta es lo suficientemente débil como para ser despreciada (hecho que llevó a la escritura del Hamiltoniano como se expone en Sec. 5.1), por lo que sus efectos en la señal son insignificantes. Para el caso del acople con deuterio, en el trabajo de Ferreira et al[59], en un campo magnético de 90MHz , se lo atribuye como principal responsable del ensanchamiento del espectro ($\delta\nu \approx 300\text{Hz}$), donde junto con el corrimiento químico ($\delta\nu \approx 120\text{Hz}$) y la inhomogeneidad del campo, producen un ancho promedio de $\delta\nu \approx 400\text{Hz}$. Para este ancho, se obtiene un espectro similar al de Fig. 9 con una depresión un poco más marcada en el 'lomo' del espectro, debido a que se resuelven un poco más las líneas espectrales que para $\delta\nu = 1400\text{Hz}$. En nuestro experimento el corrimiento químico es bastante menor, ya que las mediciones son efectuadas en un campo magnético de 30MHz , por lo que deberían resolverse aún más las líneas espectrales. Sin embargo, el efecto del acople entre los pro-

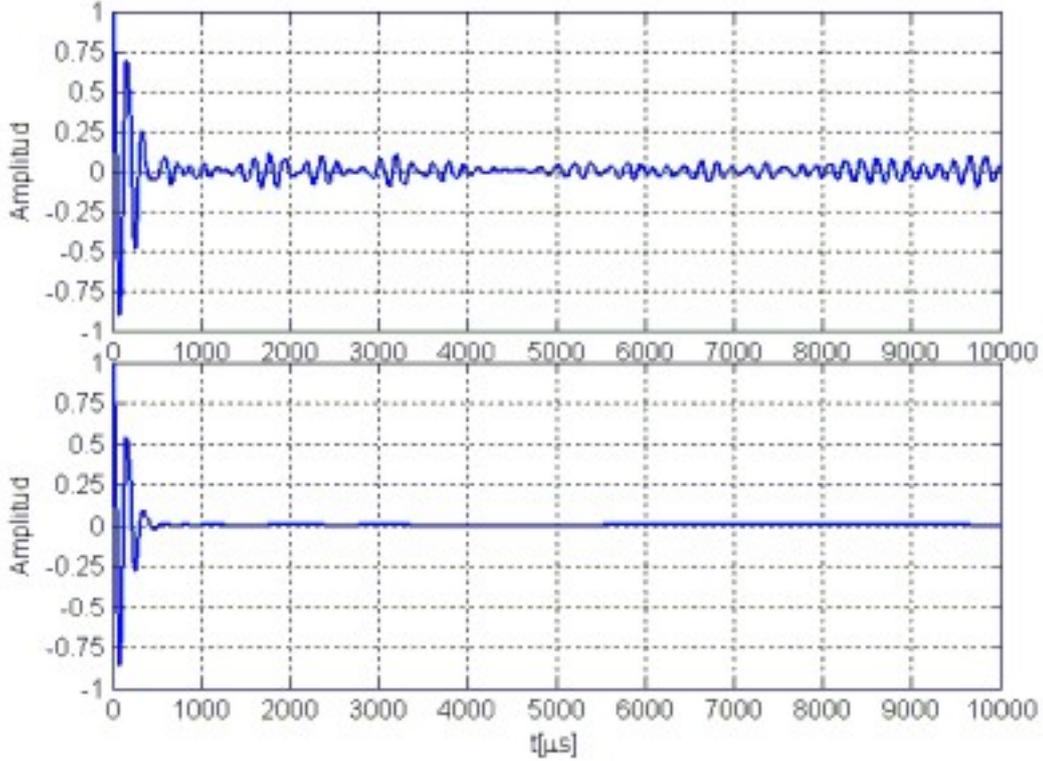


Figura 7: Comparación entre la FID de la evolución Liouvilliana calculada sin decoherencia (a), con $S_{zz} = 0.53$, y la calculada con decoherencia cuántica adiabática para una distribución de probabilidades gaussianas (b), con $S_{zz} = 0.53$ y $\sigma_{S_1} = 0.06$.

tones del 'core' y los deuterios de los grupos metilos serán tenidos en cuenta más adelante en esta sección. A pesar de todo, si esto último es la causa atribuible al ensanchamiento homogéneo de las líneas espectrales, existe un problema insalvable, un decaimiento igual u homogéneo para toda frecuencia producirá la misma atenuación para las coherencias simples que para las coherencias con frecuencia cero, con lo cual, se anularía al cabo de 1ms toda medición de observables asociados con un estado de quasi-equilibrio, y esto no ocurre experimentalmente.

Esto último es lo que lleva a la necesidad de tener una comprensión sobre los procesos involucrados en la evolución de las coherencias, que sea compatible con la posibilidad de obtener estados de quasi-equilibrio. Lo anterior es logrado por medio de la extensión teórica propuesta en este trabajo, la cual involucra un análisis cuántico completo que incluya a las variables mecánicas. Para ver como se logra esta compatibilidad, a continuación se hará el cálculo y ajuste del experimento bajo la aproximación de decoherencia cuántica adiabática. Para el cálculo con decoherencia cuántica adiabática, se utiliza la función de decoherencia $G_{\zeta_1, \zeta'_1}(t)$ dada por (72) y de la ecuación (129) se obtiene la evolución de la FID, con los parámetros S_{zz} y σ_{S_1} como variables de ajuste. El resultado así obtenido, y la comparación con el experimento, se muestra en Fig. 10, siendo $S_{zz} = 0.53$ y $\sigma_{S_1} = 0.06$, el cual genera el espectro dado en Fig. 11. Comparando Fig. 8 con Fig. 10, puede verse como la selectividad en frecuencia del decaimiento produce un mejor acuerdo entre la señal medida y la calculada para los períodos de las oscilaciones mostradas, en especial para tiempos aproximadamente mayores que $300\mu s$. El valor de σ_{S_1} encontrado, conduce al decaimiento

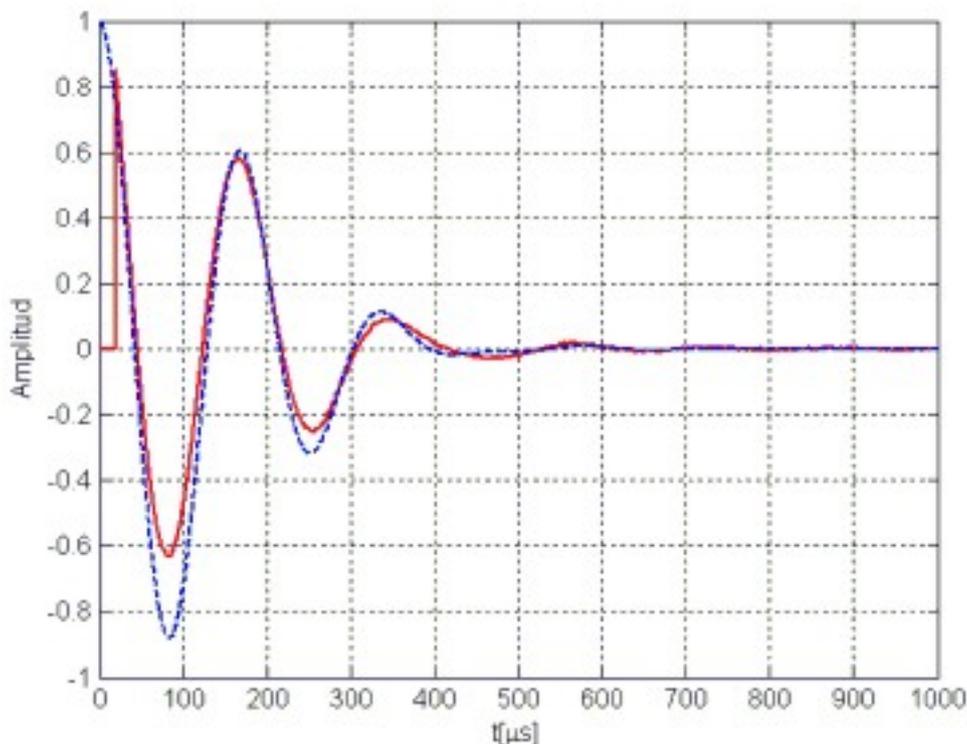


Figura 8: Comparación entre la FID obtenida experimentalmente (línea sólida, en rojo, promediada 208 veces) y la calculada por medio de un decaimiento gaussiano homogéneo en frecuencia (línea de trazos, en azul), con ancho medio de 1.4KHz. La FID experimental presenta un tiempo muerto de $20\mu s$, después del pulso de RF.

definitivo de la señal acorde a la observación experimental, como es mostrado en Fig. 7 (b), donde se puede comparar con la evolución Liouvilliana en Fig. 7 (a).

Tanto en Fig. 8 como en Fig. 10 se aprecia que el ajuste entre cálculo y experimento no presenta una adecuada coincidencia para la parte negativa de la señal para valores de tiempo aproximadamente menores que $300\mu s$. Este efecto subsiste para cálculos realizados con diferentes estructuras moleculares en donde se cambia el ángulo de torsión entre anillos para valores que cubren todo el rango posible (entre 0° y 180°). Además, no puede ser atribuido a la función de decoherencia dado que ocurre en la parte temprana de evolución de la FID, donde el efecto del decaimiento es menos significativo. Esta dificultad puede subsanarse observando la FID de la molécula del PAA, que se muestra en Fig. ?? en Sec. 6.2. Dado que la molécula de PAA es idéntica a la molécula de PAA_{d6} pero con los grupos metilos con protones, aparentemente el efecto del acople entre los protones de estos grupos con ellos mismos y el 'core' es introducir componentes de baja frecuencia en la FID, en donde puede verse una especie de señal tipo PAA_{d6} superpuesta a un decaimiento exponencial. Estas componentes de baja frecuencia se deben al débil acople residual entre el core y los grupos metilos por los movimientos característicos de estos últimos (que en un lenguaje cuántico estarán asociados a otras funciones de decoherencia). De esta manera, es factible pensar que alguna interacción residual entre los protones del 'core' y los deuterios de los grupos metilos en el PAA_{d6} introducirían líneas espectrales de baja frecuencia (incluso a frecuencia 0), que serán ensanchadas por la decoherencia. Modelando fenomenológicamente este

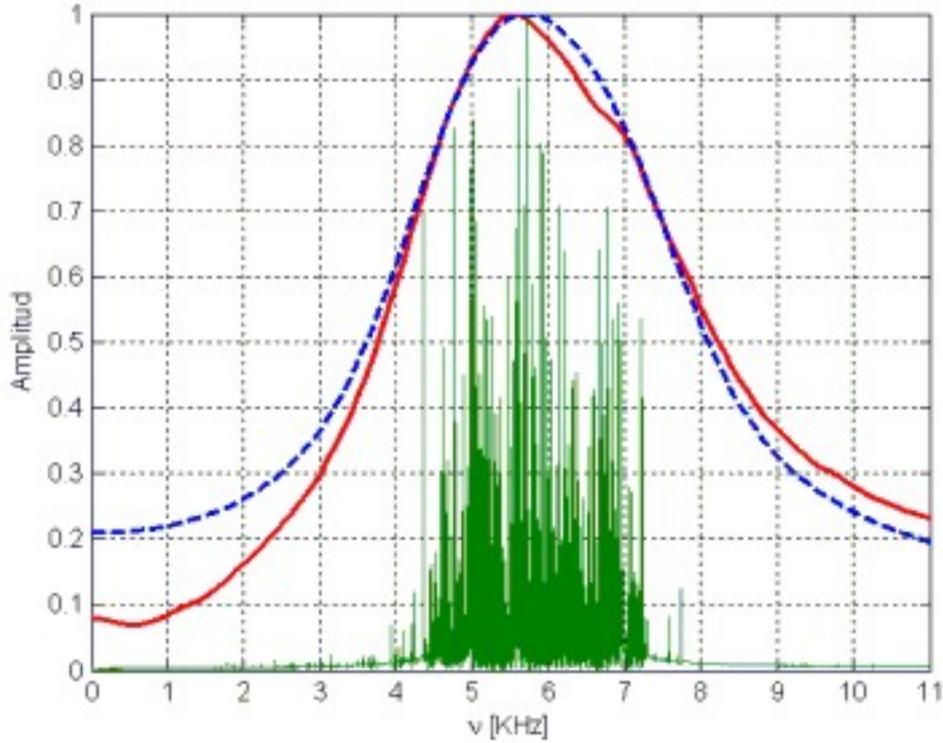


Figura 9: Comparación de la parte positiva del espectro de amplitud, obtenido en resonancia, para la FID medida experimentalmente en el PAA_{d6} (línea solida, en rojo, promediada 208 veces), la calculada por medio de un decaimiento gaussiano homogéneo en frecuencia (línea de trazos, en azul), con ancho medio de 1.4KHz, y la calculada sin decoherencia (estructura de picos, en verde), con $S_{zz} = 0.53$. Para el espectro del cálculo numérico se aplicó un tiempo muerto inicial igual que la FID experimental, lo que agrega un ancho espectral extra por el corte.

efecto como una exponencial decreciente que se superpone a la FID dada por los protones del 'core' y normalizando la señal resultante, se obtiene el ajuste mostrado en Fig. 12. El gráfico del cálculo numérico dado en Fig. 12 es el obtenido para el caso de decoherencia cuántica adiabática, mostrado en Fig. 10, al cual se le ha superpuesto un decaimiento exponencial de amplitud 0.4 y constante de decaimiento de $80\mu s$, el cual es visualizado en Fig. 12 con líneas de puntos de color verde, siendo normalizada la resultante de esta suma. En Fig. 13 se muestra el espectro generado por las señales de Fig. 12. Puede observarse como el estrecho acuerdo entre el cálculo numérico y el experimento dado en el dominio temporal se traslada en una más cercana coincidencia de los espectros en las bajas frecuencias, como puede verse comparando Fig. 13 con Fig. 9 y Fig. 11. La pequeña discrepancia todavía existente en el 'lomo' de los espectros entre cálculo y experimento, puede mejorarse utilizando una función de distribución de probabilidades para S_1 que permita sostener alguna oscilación residual para tiempos que van entre $600\mu s$ y $1000\mu s$, aproximadamente, de mayor amplitud que el modelo elemental de decaimiento gaussiano aquí propuesto. Esto permitirá resolver con un poco más de detalle las líneas espectrales de la estructura de alambre en el interior de la campana.

Cabe destacar los pocos parámetros utilizados en los ajustes para lograr resultados es-

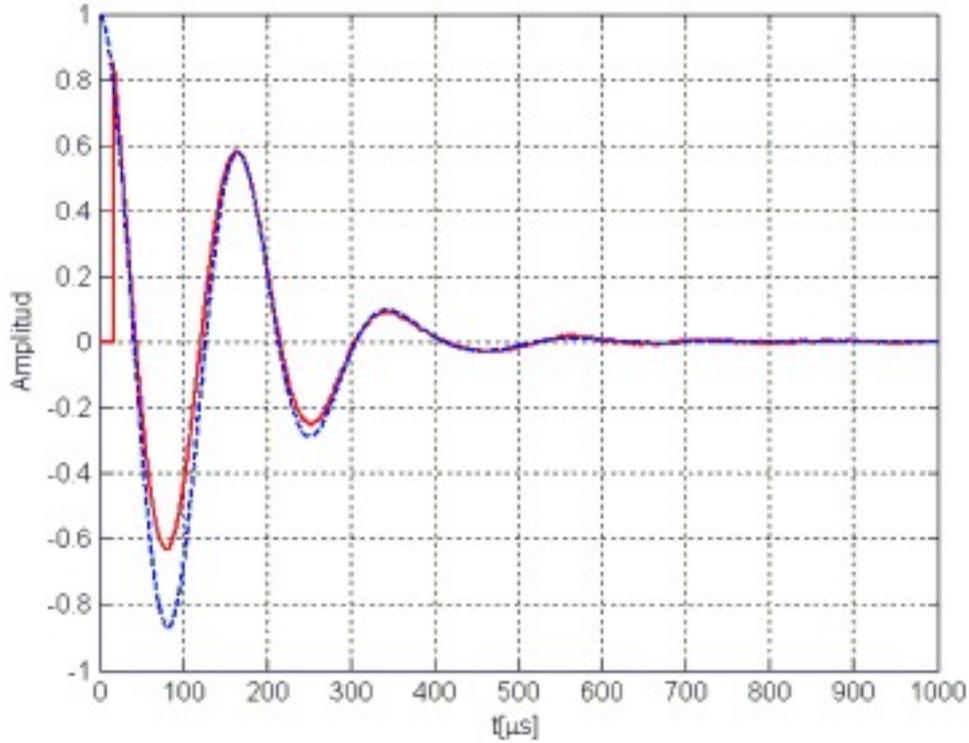


Figura 10: Comparación entre la FID obtenida experimentalmente (línea solida, en rojo, promediada 208 veces) y la calculada con decoherencia cuántica adiabática para una distribución de probabilidades gaussiana (línea de trazos, en azul), con $S_{zz} = 0.53$ y $\sigma_{S_1} = 0.06$. La FID experimental presenta un tiempo muerto de $20\mu\text{s}$, después del pulso de RF.

trechamente cercanos a la medición experimental. Con la disposición molecular dada para la estructura de un sólido, el ángulo entre anillos adecúa los detalles provenientes de la evolución Liouvilliana, luego con solo S_{zz} , un factor de escala en el tiempo, y σ_{S_1} , la única variable de control para el decaimiento, se completa el ajuste entre teoría y experimento, agregando de manera fenomenológica el efecto del acople entre protones y deuterios.

En Fig. 14 se muestra la función gaussiana de distribución de probabilidades para S_1 , $p(S_1)$, la cual genera $G_{\zeta_1, \zeta'_1}(t)$, correspondiente a los resultados obtenidos del cálculo numérico. Dado que σ_{S_1} representa la dispersión media, en la distribución, con respecto al valor medio, un valor de 0.06 es aproximadamente el 11% del valor medio $S_{zz} = 0.53$, como se puede observar de lo angosto de $p(S_1)$, que es consistente con la posibilidad de extender los límites de la integral en (69) entre $-\infty$ y ∞ . El hecho de que este valor pequeño produzca el ancho espectral necesario para observar el decaimiento rápido de la FID, se puede entender a partir de la expresión (72). En este caso, la inversa de la desviación estándar en el tiempo está dada por

$$\sigma^{-1} = |\zeta_1 - \zeta'_1| \sigma_{S_1} = 2\pi\nu \sigma_{S_1}/S_{zz}, \quad (132)$$

siendo ν la línea de frecuencia en el espectro que es ensanchada. Para $\nu = 6\text{KHz}$, se tiene $\sigma^{-1} = 4267.8 \text{ s}^{-1}$, usando (131) obtenemos $\delta\nu = 1054.1\text{Hz}$. Este valor es del orden de lo obtenido para un decaimiento gaussiano homogéneo en frecuencia.

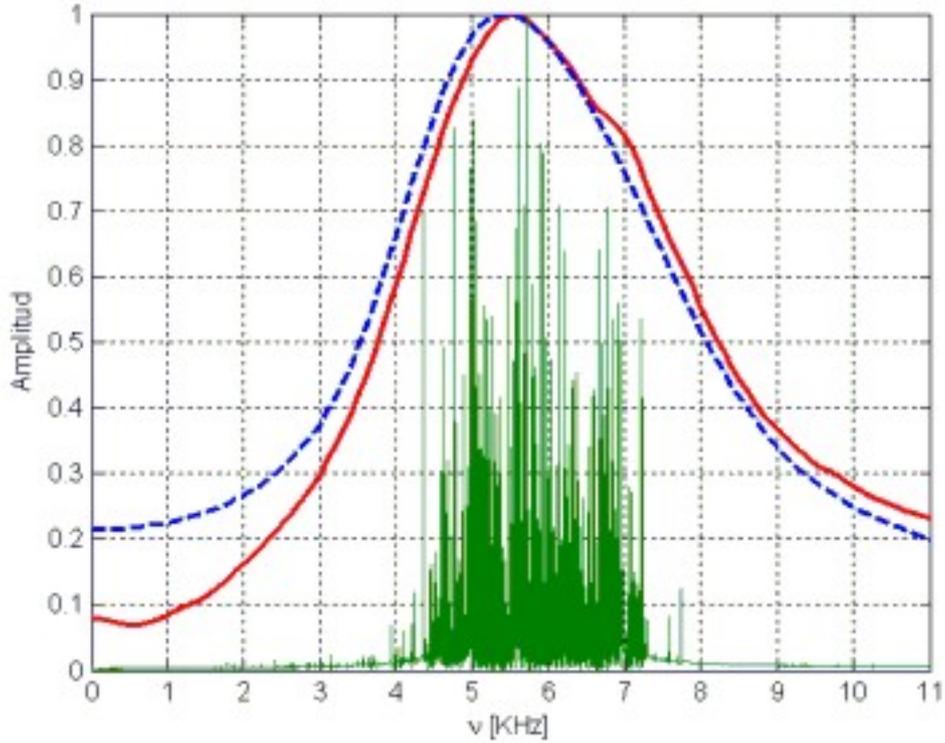


Figura 11: Comparación de la parte positiva del espectro de amplitud, obtenido en resonancia, para la FID medida experimentalmente en el PAA_{d6} (línea sólida, en rojo, promediada 208 veces), la calculada con decoherencia cuántica adiabática para una distribución de probabilidades gaussiana (línea de trazos, en azul), con $S_{zz} = 0.53$ y $\sigma_{S_1} = 0.06$, y la calculada sin decoherencia (estructura de picos, en verde), con $S_{zz} = 0.53$. Para el espectro del cálculo numérico se aplicó un tiempo muerto inicial igual que la FID experimental, lo que agrega un ancho espectral extra por el corte.

Vemos de la expresión (132) que $\sigma^{-1} = 0$ para $\zeta_1 = \zeta'_1$, lo que lleva a que $G_{\zeta_1, \zeta'_1}(t) = 1$, por lo que coherencias con frecuencia cero no son ensanchadas y afectadas por el decaimiento. Este resultado ya fue comentado en Sec. 5.2, en un contexto más general. Lo anterior permite conservar invariantes a los observables asociados con un estado de quasi-equilibrio y al mismo tiempo explicar la forma de línea de la FID, debido al decaimiento selectivo en frecuencia mostrado por (132).

Como comentario final sobre la forma de línea de la FID, primero observemos que la transformada de Fourier de la expresión (71) es:

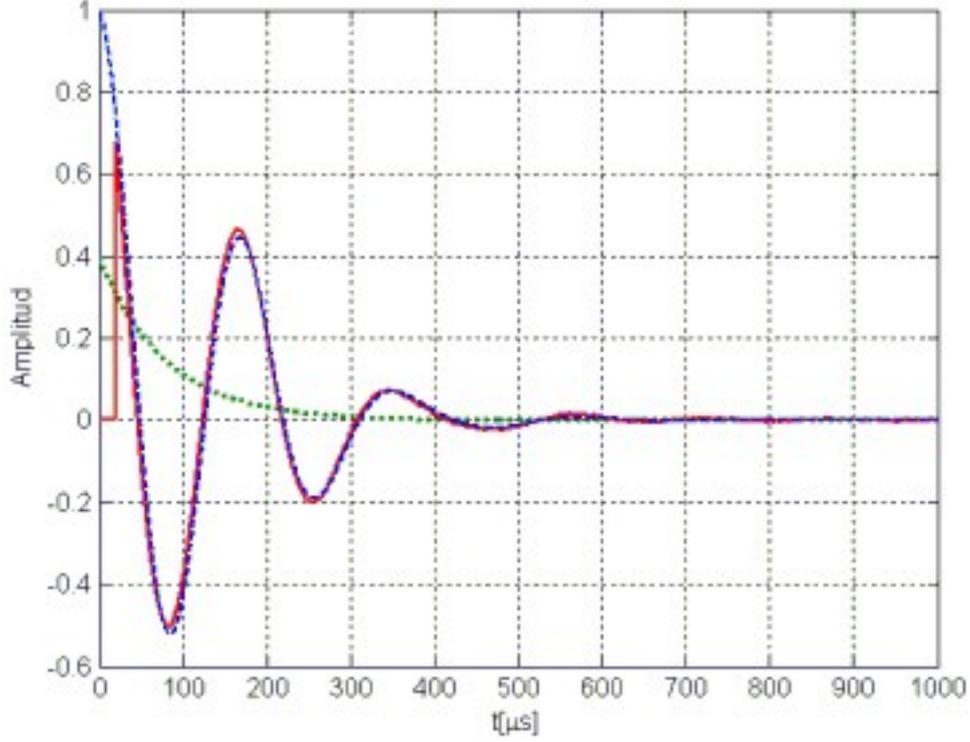


Figura 12: Comparación entre la FID obtenida experimentalmente (línea solida, en rojo, promediada 208 veces) y la calculada con decoherencia cuántica adiabática para una distribución de probabilidades gaussiana (línea de trazos, en azul), con $S_{zz} = 0.53$ y $\sigma_{S_1} = 0.06$, la cual se ha normalizado con un decaimiento exponencial superpuesto de amplitud 0.4 y constante de decaimiento de $80\mu s$ (línea de puntos, en verde). La FID experimental presenta un tiempo muerto de $20\mu s$, después del pulso de RF.

$$\begin{aligned}
\mathcal{F} \left\{ \langle e^{-i(\zeta_1 - \zeta'_1)S_1 t} \rangle \right\} &= 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} dS_1 p(S_1) \\
&\quad \times \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i[\omega - (\zeta'_1 - \zeta_1)S_1]t} \\
&= 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} dS_1 p(S_1) \delta[\omega - (\zeta'_1 - \zeta_1)S_1] \\
&= \frac{2\pi}{|\zeta'_1 - \zeta_1|} p\left(\frac{\omega}{\zeta'_1 - \zeta_1}\right),
\end{aligned} \tag{133}$$

donde se usó la propiedad $\delta[\omega - (\zeta'_1 - \zeta_1)S_1] = \delta[S_1 - \omega/(\zeta'_1 - \zeta_1)] / |\zeta'_1 - \zeta_1|$. A partir de (133), (69) y (68), vemos que la transformada de Fourier del valor de expectación de un observable estará dada por una superposición de funciones de distribución de probabilidades de la forma (133). En particular para la FID, tenemos:

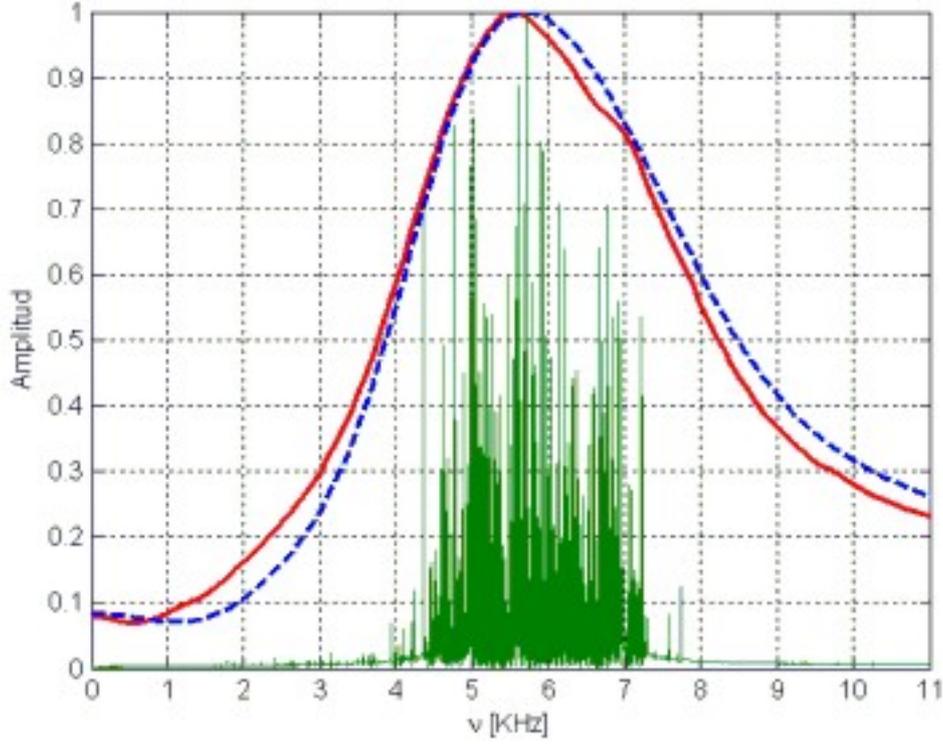


Figura 13: Comparación de la parte positiva del espectro de amplitud, obtenido en resonancia, para la FID medida experimentalmente en el PAA_{d6} (línea solida, en rojo, promediada 208 veces), la calculada con decoherencia cuántica adiabática para una distribución de probabilidades gaussiana (línea de trazos, en azul), con $S_{zz} = 0.53$ y $\sigma_{S_1} = 0.06$, la cual se ha normalizado con un decaimiento exponencial superpuesto de amplitud 0.4 y constante de decaimiento de $80\mu s$, y la calculada sin decoherencia (estructura de picos, en verde), con $S_{zz} = 0.53$. Para el espectro del cálculo numérico se aplicó un tiempo muerto inicial igual que la FID experimental, lo que agrega un ancho espectral extra por el corte.

$$\mathcal{F}\{\langle \mathbf{I}_y \rangle\} = \frac{\beta_T \omega_0 N}{\mathcal{N}_{S_1}} \sum_{\zeta_1 s_1, \zeta'_1 s'_1} |\langle \zeta_1 s_1 | \mathbf{I}_y^{(s_1)} | \zeta'_1 s'_1 \rangle|^2 \times \frac{2\pi}{|\zeta'_1 - \zeta_1|} p\left(\frac{\omega}{\zeta'_1 - \zeta_1}\right). \quad (134)$$

De (134) se observa que la forma de línea de la FID está compuesta por una superposición de la función de distribución evaluada en frecuencia, $p(\omega)$, la cual es escaleada en amplitud y frecuencia de tal manera que, para líneas espectrales de mayor frecuencia, la función se ensancha y reduce (lo recíproco ocurre para líneas de menor frecuencia). Dado que $p(S_1)$, en general, es una función corrida en el valor medio, esto es $p(S_1) \equiv f(S_1 - \bar{S})$, el escaleo en frecuencia lleva a

$$p\left(\frac{\omega}{\zeta'_1 - \zeta_1}\right) \equiv f\left[\frac{\omega - (\zeta'_1 - \zeta_1)\bar{S}}{\zeta'_1 - \zeta_1}\right], \quad (135)$$

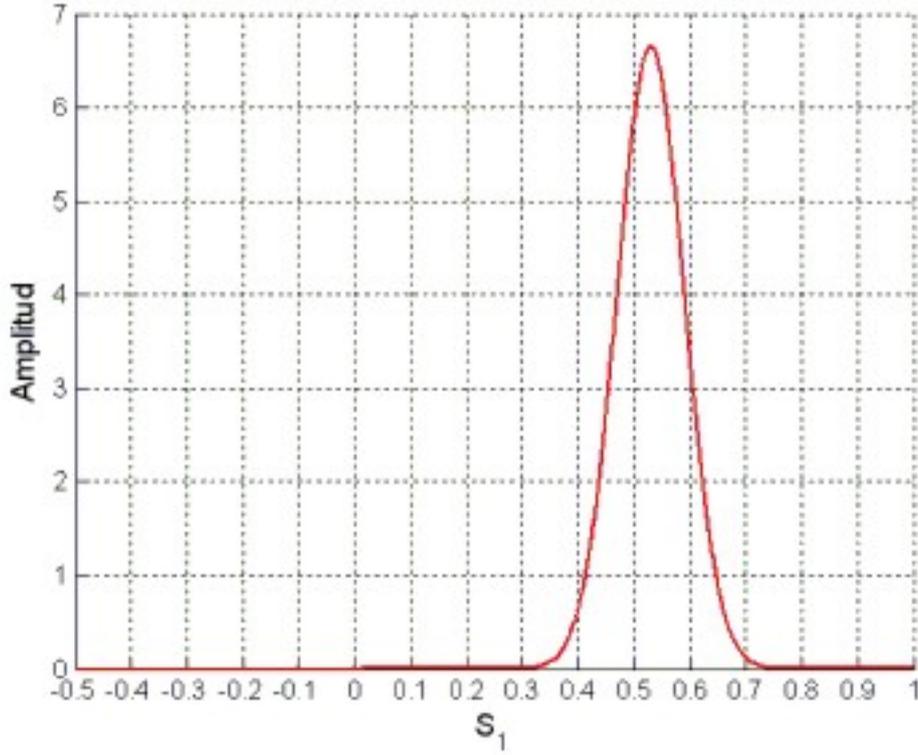


Figura 14: Función de distribución de probabilidades $p(S_1)$, con $S_{zz} = 0.53$ y $\sigma_{S_1} = 0.06$.

que consiste, además, de un corrimiento en frecuencia centrado en $(\zeta'_1 - \zeta_1)\bar{S}$ (en nuestro caso $\bar{S} \equiv S_{zz}$).

Se concluye que será posible medir directamente con la forma del espectro a la función de distribución $p(S_1)$, en la medida en que podamos simplificar la cantidad de líneas espectrales que tenemos. Como esto ocurre en general para cualquier observable, lo anterior sugiere que midiendo coherencias más elevada (cuyos espectros son más simples que la FID) o deuterando en mayor medida a la molécula, se podrá obtener la medición buscada.

Este último comentario es importante ya que enormes esfuerzos experimentales han sido hechos para tratar de medir $p(S_1)$ [60][61]. Es común el representar a esta función de distribución en función de $\cos \theta$, con θ como ángulo entre el eje molecular principal y el campo magnético estático, desarrollándola utilizando polinomios de Legendre, de la siguiente forma:

$$p(\cos \theta) = \sum_{L=\text{even}} \frac{2L+1}{2} A_0^L P_L(\cos \theta), \quad (136)$$

donde $P_L(\cos \theta)$ es el polinomio de Legendre de orden L y:

$$A_0^L = \int_0^\pi \sin \theta d\theta P_L(\cos \theta) p(\cos \theta) = \langle P_L(\cos \theta) \rangle. \quad (137)$$

Debido a la dificultad de obtener mediciones de los coeficientes del desarrollo (136), se lo trunca para algún L . Para $L = 6$, se tiene:

$$p(\cos \theta) = \frac{1}{2} \left[1 + 5 \langle P_2(\cos \theta) \rangle P_2(\cos \theta) + 9 \langle P_4(\cos \theta) \rangle P_4(\cos \theta) + 13 \langle P_6(\cos \theta) \rangle P_6(\cos \theta) \right], \quad (138)$$

con $P_2(\cos \theta) = (3 \cos^2 \theta - 1) / 2$, $P_4(\cos \theta) = (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) / 8$ y $P_6(\cos \theta) = (231 \cos^6 \theta - 315 \cos^4 \theta + 105 \cos^2 \theta - 5) / 16$. En las referencias [60] y [61] se utiliza la técnica Raman para determinar $\langle P_2(\cos \theta) \rangle$ y $\langle P_4(\cos \theta) \rangle$, de tal forma de lograr la representación de (138) hasta $L = 4$. La medición de coeficientes más elevados todavía es inaccesible experimentalmente.

Se pueden calcular los coeficientes (137) para la función de distribución gaussiana obtenida en el ajuste de la FID. Utilizando el teorema de transformación de variables aleatoria, podemos convertir $p(S_1)$ en $p(\cos \theta)$, se obtiene:

$$p(\cos \theta) = \frac{3 |\cos \theta|}{2 \sqrt{2\pi\sigma_{S_1}^2}} \exp \left\{ - \frac{[(3 \cos^2 \theta - 1) / 2 - S_{zz}]^2}{2 \sigma_{S_1}^2} \right\}. \quad (139)$$

Con (139) se calculan los coeficientes en (138), de lo que resulta $\langle P_2(\cos \theta) \rangle = S_{zz} = 0.53$, $\langle P_4(\cos \theta) \rangle = -0.1301$ y $\langle P_6(\cos \theta) \rangle = -0.3986$. Estos resultados presentan similitud con los valores medidos de $\langle P_2(\cos \theta) \rangle$ y $\langle P_4(\cos \theta) \rangle$ por medio de la técnica Raman en la referencia [61], para un compuesto de CL nemático de 20% BBBA en MBBA, por ejemplo, para una temperatura de aproximadamente 43°C se obtienen $\langle P_2 \rangle \approx 0.41$ y $\langle P_4 \rangle \approx -0.13$, para esta mezcla de CL (a unos 2°C por debajo de la temperatura de transición nemático-isotrópica, $T_{NI} \approx 45^\circ\text{C}$). Este resultado refleja que términos de orden superior pueden poseer coeficientes de un orden de magnitud igual a los que se retienen en un truncamiento de (136), lo que invalida esta aproximación para el desarrollo de $p(\cos \theta)$. El gráfico de (139) y su desarrollo, por medio de (136), truncado hasta $P_4(\cos \theta)$ y $P_6(\cos \theta)$, se muestran en Fig. 15 (a). En Fig. 15 (b), se muestra el decaimiento que la envolvente dada por la función de decoherencia, calculada por (69), presentaría para $p(\cos \theta)$ y los truncamientos visualizados en Fig. 15 (a), para una línea característica de frecuencia $\nu=6\text{KHz}$. Se ve como el tiempo de decaimiento de las envolventes dadas por los truncamientos es mucho más corto, que el dado por la función de distribución completa, además de poseer oscilaciones. Otro detalle es que, en Fig. 15 (a), los desarrollos truncados poseen valores negativos en la función de distribución de probabilidades, los cuales no tienen significado físico.

De los comentarios realizados, se ve la gran utilidad que presenta la teoría que asocia a la decoherencia cuántica adiabática con la forma de las líneas espectrales de los observables medidos, ya que el espectro es una medición directa de la función de distribución de probabilidades del parámetro mecánico vinculado con la decoherencia.

Por último se concluye que, a partir de la comparación entre experimento y cálculo numérico, la aproximación de la dinámica por medio de la decoherencia cuántica adiabática, y de aquí por la suposición de un potencial mecánico de campo medio, es adecuada para la explicación del decaimiento rápido observado en las coherencias y de la forma de línea del espectro obtenido en los CL nemáticos. También, además de la decoherencia adiabática, existen otras fuentes de decaimiento que provienen de la decoherencia general asociada con conmutadores, como se observó en Sec. 5.4.2, y que introducen la característica de irreversibilidad en la dinámica. Estos decaimientos se han considerado menos efectivos que el decaimiento producido por la decoherencia adiabática y que pueden ser despreciados a

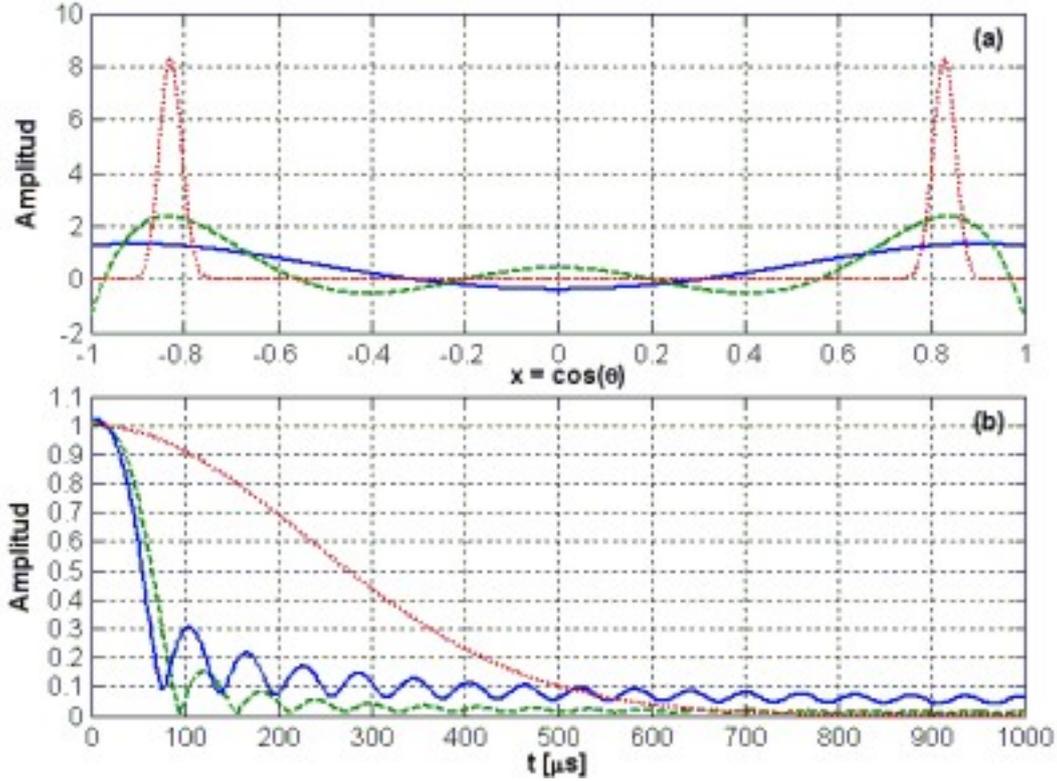


Figura 15: (a) Comparación entre la función de distribución de probabilidades gaussiana en $p(S_1)$, con $S_{zz} = 0.53$ y $\sigma_{S_1} = 0.06$, transformada en $p(\cos \theta)$ (línea de puntos, en rojo), con su respectivo desarrollo truncado, hasta $P_2(\cos \theta)$ (línea sólida, en azul) y hasta $P_6(\cos \theta)$ (línea de trazos, en verde). (b) Decaimientos obtenidos con las distribuciones dadas en (a) para una línea del espectro en 6KHz.

los fines del cálculo. Lo anterior se justificará al observar el gráfico de reversión parcial de la dinámica para el PAA_{d6} , mostrado en Fig. 34 en Sec. 6.2, donde la contribución al decaimiento de la decoherencia que no es adiabática afecta a la señal en aproximadamente un 80% para $500\mu s$ y en un 35% para $1000\mu s$. Sin embargo, estos otros efectos de decoherencia constituirán una fuente de error en la determinación de la función de distribución de probabilidades, junto con contribuciones de otras fuentes que serán analizadas en Sec. 6.2.3.

6.2 Medición de la decoherencia y los efectos de eigen-selectividad bajo reversión de la dinámica.

Esta sección está dedicada a la detección experimental de las características introducidas en la evolución de las coherencias por la incorporación cuántica del ambiente o red en la dinámica. En particular para el caso del sistema de espines que conforman a un cristal líquido en fase nemática, el cual es desarrollado como interés principal de esta tesis.

Para ello utilizaremos los análisis y resultados extraídos de la teoría que han sido expuestos en Sec. 4.2 y Sec. 5.4. En Sec. 4.2 se postula, bajo ciertas condiciones generales que deben cumplir los Hamiltonianos, la existencia de distintas escalas de tiempo involucradas con diferentes procesos que cobran importancia en la medida que la dinámica del sistema evolu-

cional. Por otro lado, en Sec. 5.4.2, se estudia el carácter irreversible de la evolución de las coherencias. Esta irreversibilidad es introducida por la decoherencia asociada con una representación de un sistema del tipo esencialmente adiabático. Sin embargo, la acción de la eigen-selectividad deja invariante el espacio diagonal en bloque de la matriz densidad, llevándola a una representación de quasi-equilibrio, como es analizado en Sec. 5.4.1.

Las mediciones experimentales que se expondrán muestran la acción del proceso de eigen-selección durante la evolución de las coherencias, bajo un proceso de reversión parcial de la dinámica de los espines. Además se distinguirán dos escalas de tiempo distintas de los procesos de decoherencia, una durante la evolución libre y otra bajo reversión de las coherencias.

En Sec. 6.2.1 se definirán los experimentos utilizados, como ser la secuencia de reversión usada. Estos son aplicados para el caso de la evolución de las coherencias simples de una FID, pero los resultados pueden extenderse para cualquier tipo de coherencia. Las mediciones y el análisis de sus resultados son expuestos en Sec. 6.2.2. Por último, en Sec. 6.2.3, se analizan los efectos sobre las mediciones que introducen diferentes fuentes de error en los experimentos y el uso de conclusiones obtenidas a partir del caso de decoherencia más simple, el cual se expuso en la teoría.

6.2.1 Definición de los experimentos.

A continuación se definirá el experimento de reversión parcial de la dinámica de espines que será usado para medir la evolución de la coherencia simple de una FID. Además, se analizará el resultado que la teoría predeciría y se realizará un cálculo numéricos del mismo. Un experimento de reversión de la dinámica, bajo el Hamiltoniano dipolar como Hamiltoniano de interacción, puede realizarse a través de la secuencia de pulsos conocida como MREV8[63, 64, 65], la cual se muestra en Fig. 16 (a). Esta secuencia se eligió por su conveniencia experimental, por ejemplo, la aplicación de otra técnica como la de 'sandwich mágico'[66, 67, 68, 69] se ve comprometida para evoluciones a tiempos largos, debido al requerimiento de pulsos de RF de extensa duración. Además, la técnica MREV8 es adecuada cuando se dispone de una baja potencia de salida en el espectrómetro, como en el caso utilizado en esta tesis (ver Sec. G.1). La secuencia MREV8 está conformada por dos secuencias WHH-4[70], que corresponden a cada mitad en la Fig. 16 (a). Con esta secuencia se puede tener, para cada tiempo de muestreo τ_c , al operador de evolución de reversión de la dinámica dado en (103), en forma aproximada. La aproximación se mejora en la medida de que los tiempos involucrados entre pulsos y los anchos mismos de los pulsos son más pequeños.

La secuencia MREV8 mostrada en Fig. 16 (a) ha sido optimizada para ajustar los tiempos τ_0 y τ_1 de tal manera de mitigar los efectos de los anchos t_w de los pulsos[71]. El factor κ en el operador (103) será igual a 2, por lo que idealmente la secuencia MREV8, dada en Fig. 16 (a), revertirá a la dinámica para la situación en que $\tau_1 = 4\tau_0$. El experimento de reversión para la FID se muestra en Fig. 16 (c), donde cada bloque MREV8(n) constituye una secuencia del tipo presentado en Fig. 16 (c), de tal forma que se puedan hacer los tiempos entre pulsos lo más pequeños que en la práctica se obtengan, para disminuir los efectos de no idealidad de la secuencia. En este caso el tiempo de evolución bajo reversión está dado por $\tau = n\tau_c$, siendo n el número de bloques MREV8 usados, y la medición de la FID se efectúa en el tiempo t .

La FID medida estará dada por el valor de expectación del observable \mathbf{I}_y , luego de aplicarse la secuencia de reversión. Utilizando el cálculo del operador de evolución bajo reversión

dado en (62), para la condición de medición 'on resonant', obtenemos para la FID bajo reversión:

$$\langle \widehat{\mathbf{I}}_{\mathbf{y}}(\tau, t) \rangle = \sum_i \sum_{\zeta_i s_i, \zeta'_i s'_i} \left| \langle \zeta_i s_i | \widehat{\mathbf{I}}_{\mathbf{y}}^{(s_i)} | \zeta'_i s'_i \rangle \right|^2 e^{-i(\zeta_i - \zeta'_i) \bar{S} t} G_{\zeta_i, \zeta'_i}(t) G_{\zeta_i, \zeta'_i}^{(rt)}(\tau) \quad (140)$$

donde se usó

$$\langle \zeta_i s_i | \widehat{\rho}^{(s_i)}(\tau) | \zeta'_i s'_i \rangle = \langle \zeta_i s_i | \widehat{\mathbf{I}}_{\mathbf{y}}^{(s_i)} | \zeta'_i s'_i \rangle G_{\zeta_i, \zeta'_i}^{(rt)}(\tau), \quad (141)$$

además se aplicó $t_1 = \kappa t_2$ que anula la condición (123a), siendo τ un factor de t_1 y $\kappa = 2$ (para la reversión ideal en el experimento usado).

Observando (140) vemos que el resultado será una FID afectada por un factor decoherente, dado por $G_{\zeta_i, \zeta'_i}^{(rt)}(\tau)$, el cual depende de los eigen-valores ζ_i y ζ'_i del Hamiltoniano dipolar. Esta decoherencia será dada por expresiones de la forma (125) o (126), donde vemos que valores más altos de la diferencia $|\zeta_i - \zeta'_i|$ poseen un decaimiento mayor en función del tiempo τ . Lo anterior se traduce en que, en la transformada de Fourier en t de la señal de la FID, las líneas de frecuencia más altas decaen más rápido, produciendo una especie de compresión del espectro y una deformación de la FID en la medida que se avanza en el tiempo de reversión (esta va preservando las características de más baja frecuencia, suavizando su forma a medida que se avanza en τ). Esto último es el efecto introducido por la eigen-selectividad en la dinámica de las coherencias.

El cálculo numérico de (140) se muestra en Fig. 17, para el 5CB y en Fig. 19, para el PAA_{d6}, donde se ha propuesto un decaimiento gaussiano selectivo en frecuencia para la decoherencia en t y τ . Para el 5CB se utilizó el modelo de 10 espines ('core' + grupo α) que se presentará en Sec. 6.5 (debido a la carga computacional que imposibilita, en la actualidad, el cálculo para más espines), para el PAA_{d6} se utiliza el modelo de 8 espines presentado en Sec. 6.1. Puede verse, para el 5CB, en Fig. 17 (a) el detalle de las FIDs para diferentes valores del tiempo de reversión τ y en Fig. 17 (b) el espectro de amplitud para cada FID. La vista frontal de los espectros en Fig. 17 (c) muestra un decaimiento más pronunciado para las altas frecuencias, esto se hace más evidente con la normalización de los espectros que se ve en Fig. 17 (d), donde se aprecia una compresión del espectro en la medida en que se evoluciona en τ . Este decaimiento, más rápido de las altas frecuencias, se manifiesta en la evolución de la FID observada en Fig. 17 (a) como una deformación de las señales donde se van suavizando a medida que pasa el tiempo τ . El detalle de la variación de la amplitud normalizada para dos líneas de frecuencia a 5.65KHZ y 8.50KHZ es mostrado en Fig. 18, donde se aprecia un decaimiento más rápido para la línea de 8.50KHZ. Las mediciones presentadas en Fig. 17 muestran la característica en la dinámica introducida por la eigen-selectividad del proceso de decoherencia. La elección del 5CB para mostrar los efectos de eigen-selectividad es motivada por la distinción clara entre los picos de dos grupos de líneas espectrales, a 5.65KHZ y 8.50KHZ en el cálculo realizado, correspondientes a los acoplos dipolares fuertes del 'core' y del grupo α , respectivamente. El PAA_{d6} no posee esta distinción clara entre líneas espectrales, dado que los acoplos dipolares fuertes tienen valores similares, sin embargo es visible la compresión del espectro en función de τ , por lo que se utiliza para mostrar que este efecto es parte de la evidencia de la eigen-selectividad del proceso de decoherencia. Los resultados para el PAA_{d6}, mostrados en Fig. 19, presentan un comportamiento similar a los obtenidos para el 5CB.

Si la decoherencia durante la reversión no presentara eigen-selectividad y tuvieran el mismo decaimiento para todas las líneas espectrales, se obtendrían los resultados mostrados

en Fig. 20 y Fig. 21. A diferencia de los cálculos anteriores, estos últimos suponen un decaimiento gaussiano homogéneo en frecuencia, el cual introduce en cada línea espectral un mismo decaimiento, en función de τ , y ancho medio (definido como $\delta\nu$). Como se hace evidente y se muestra en Fig. 20 (d) y Fig. 21 (d), este tipo de decoherencia no genera una compresión espectral dado que no posee la propiedad de eigen-selectividad.

De manera similar al experimento anterior, se podría medir una FID a partir de un tiempo de desplazamiento τ donde se ha dejado evolucionar libremente, es decir, realizar el experimento Fig. 16 (c) sin aplicar los bloques MREV8. Obtendríamos la medición de una FID (para el tiempo t) modulada por otra FID que es función de τ . Lo que daría la expresión

$$\langle \widehat{\mathbf{I}}_{\mathbf{y}}(\tau, t) \rangle = \sum_i \sum_{\zeta_i s_i, \zeta'_i s'_i} \left| \langle \zeta_i s_i | \widehat{\mathbf{I}}_{\mathbf{y}}^{(s_i)} | \zeta'_i s'_i \rangle \right|^2 e^{-i(\zeta_i - \zeta'_i)\bar{S}(t+\tau)} G_{\zeta_i, \zeta'_i}(t) G_{\zeta_i, \zeta'_i}(\tau). \quad (142)$$

Se ve en (142) el mismo efecto de la eigen-selectividad que en (140), sin embargo aparece también una evolución en τ en los factores exponenciales complejos, que hacen que el decaimiento no sea monótono. Esto último hace difícil la discriminación entre un decaimiento selectivo en frecuencia de otro que es homogéneo, como se muestra en Fig. 22. Lo anterior remarca el valor de un experimento de reversión para apreciar el efecto de eigen-selectividad. Se tiene además que el factor decoherente $G_{\zeta_i, \zeta'_i}(\tau)$ está asociado con los procesos durante la evolución libre y $G_{\zeta_i, \zeta'_i}^{(rt)}(\tau)$ durante la reversión, por lo que el primero posee una tasa de decaimiento mayor que el segundo, según las conclusiones extraídas de la teoría aquí propuesta.

Por último se señala que los factores decoherentes surgen de la incorporación a la dinámica de las variables mecánicas bajo una visión cuántica completa del proceso, y que el efecto de la eigen-selectividad es una consecuencia directa de ello. En general, como se mostrará en Sec. 6.2.3, los factores de error más importante en las mediciones introducirán decaimientos homogéneos en frecuencia, con lo que no presentarían eigen-selectividad y el espectro se atenuaría pero no se deformaría.

En Sec. 6.2.2 se muestran las mediciones obtenidas para los experimentos aquí analizados.

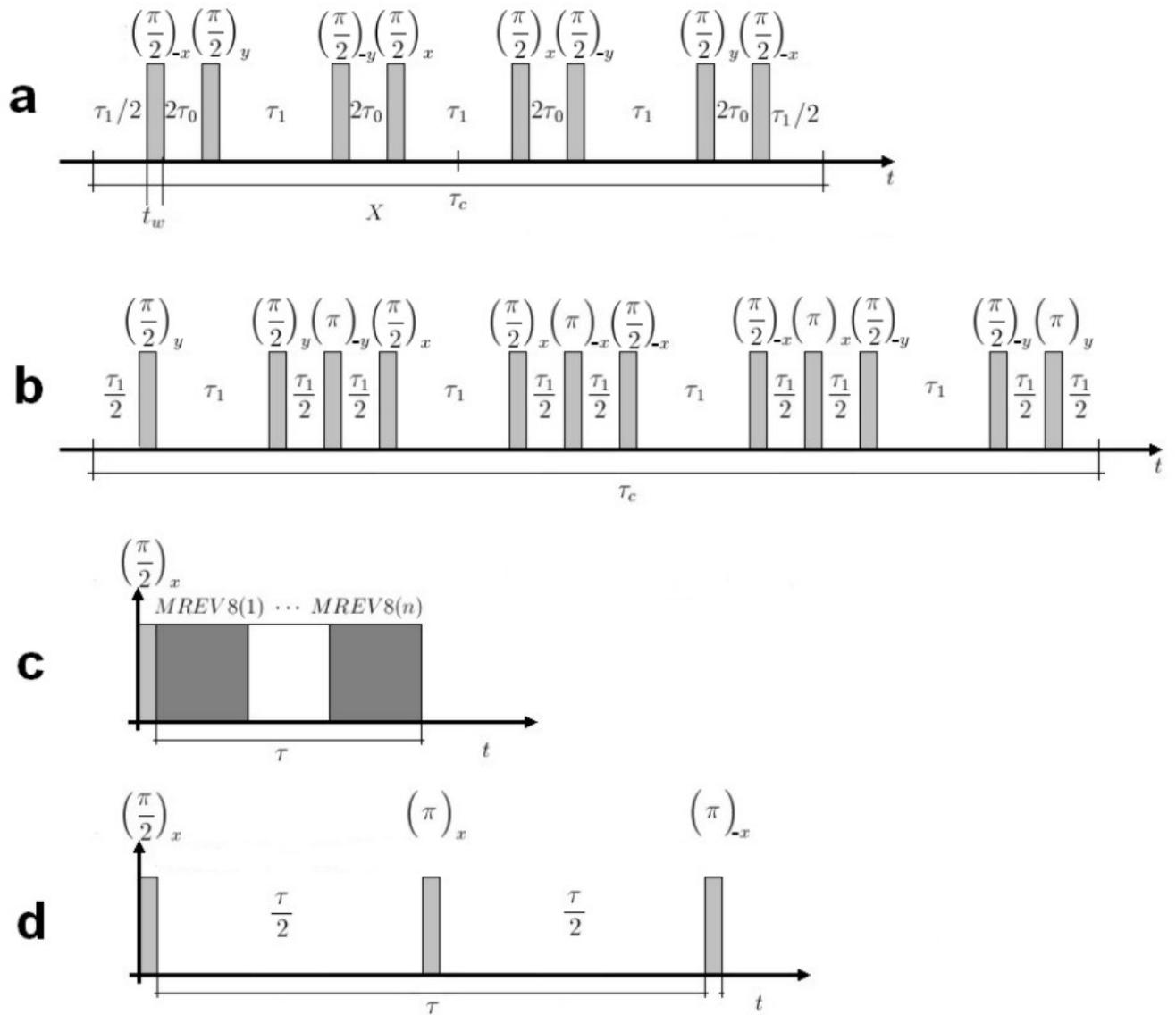


Figura 16: Secuencias de pulsos y experimentos de reversión. a: MREV8. b: MREV8 con reversión Zeeman. c: Experimento de reversión con bloques de MREV8. d: Reversión Zeeman en la FID.

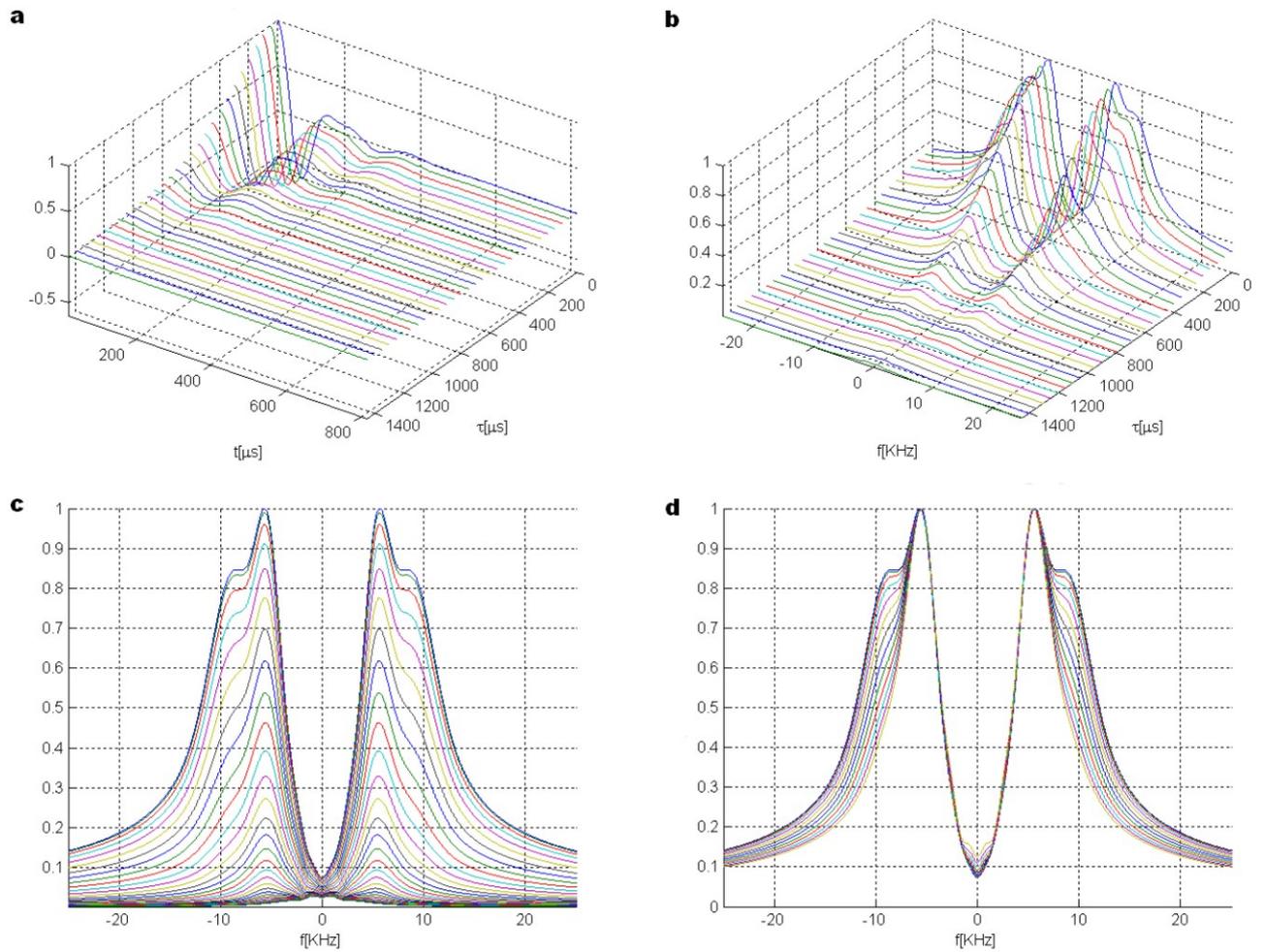


Figura 17: 5CB - Cálculo obtenido por reversión parcial de la evolución de una FID con MREV8 en bloques ('on resonant'), utilizando decoherencia gaussiana selectiva en t y τ . Parámetros: $S_{zz} = 0.5403$, $\sigma_t = 0.07$ (desviación estándar en t), $\sigma_\tau = 0.04$ (desviación estándar en τ). a: Señales medidas de las FIDs (tiempo t) en función del tiempo de reversión τ . b: Espectros de amplitud para las mediciones dadas en (a). c: Detalle frontal de los espectros mostrados en (b). d: Espectros mostrados en (c) normalizados para comparar su contenido en frecuencia (se muestran los valores iniciales de τ). En (d) se observa el decaimiento marcadamente distinto para los grupos de líneas cercanas a 5.65KHz y 8.50KHz y la compresión espectral, que dan evidencia de la eigen-selectividad.

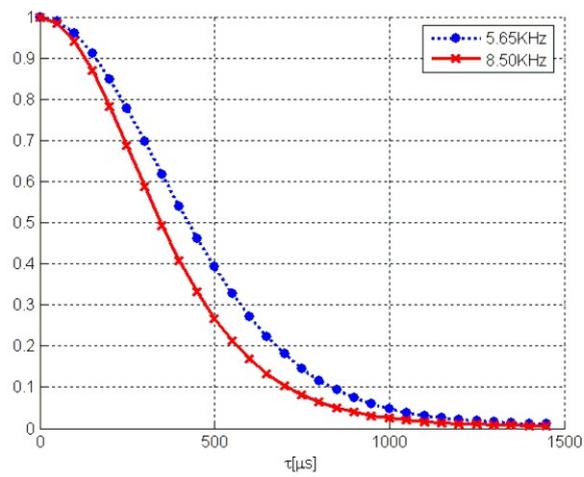


Figura 18: 5CB - Variación normalizada de la amplitud, en función del tiempo de reversión τ , para las líneas espectrales de 5.65KHz y 8.50KHz del espectro dado en Fig. 17 (b).

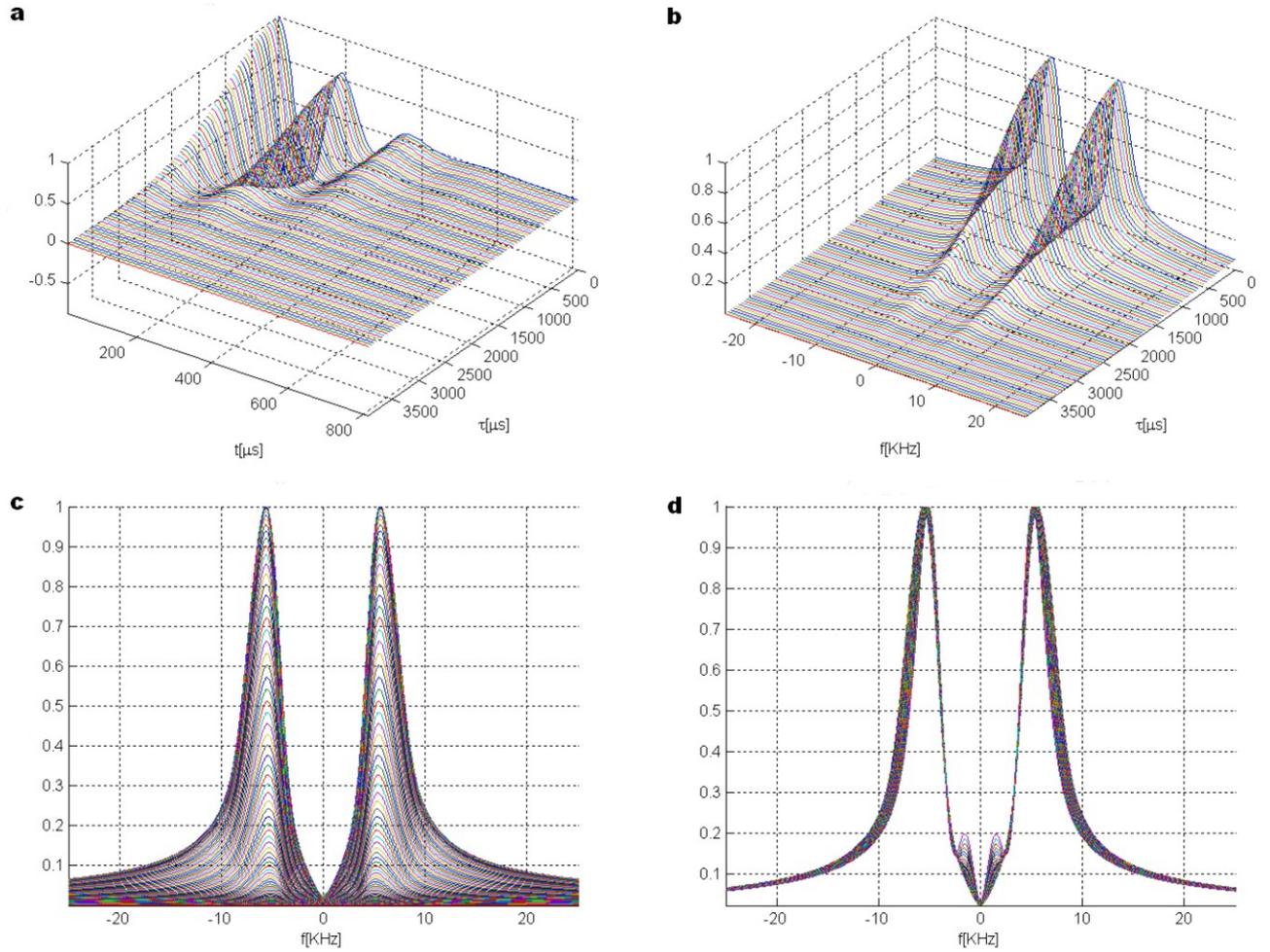


Figura 19: PAA_{d6} - Cálculo obtenido por reversión parcial de la evolución de una FID con MREV8 en bloques ('on resonant'), utilizando decoherencia gaussiana selectiva en t y τ . Parámetros: $S_{zz} = 0.53$, $\sigma_t = 0.06$ (desviación estándar en t), $\sigma_\tau = 0.015$ (desviación estándar en τ). a: Señales medidas de las FIDs (tiempo t) en función del tiempo de reversión τ . b: Espectros de amplitud para las mediciones dadas en (a). c: Detalle frontal de los espectros mostrados en (b). d: Espectros mostrados en (c) normalizados para comparar su contenido en frecuencia (se muestran los valores iniciales de τ). En (d) se observa la compresión espectral que da evidencia de la eigen-selectividad.

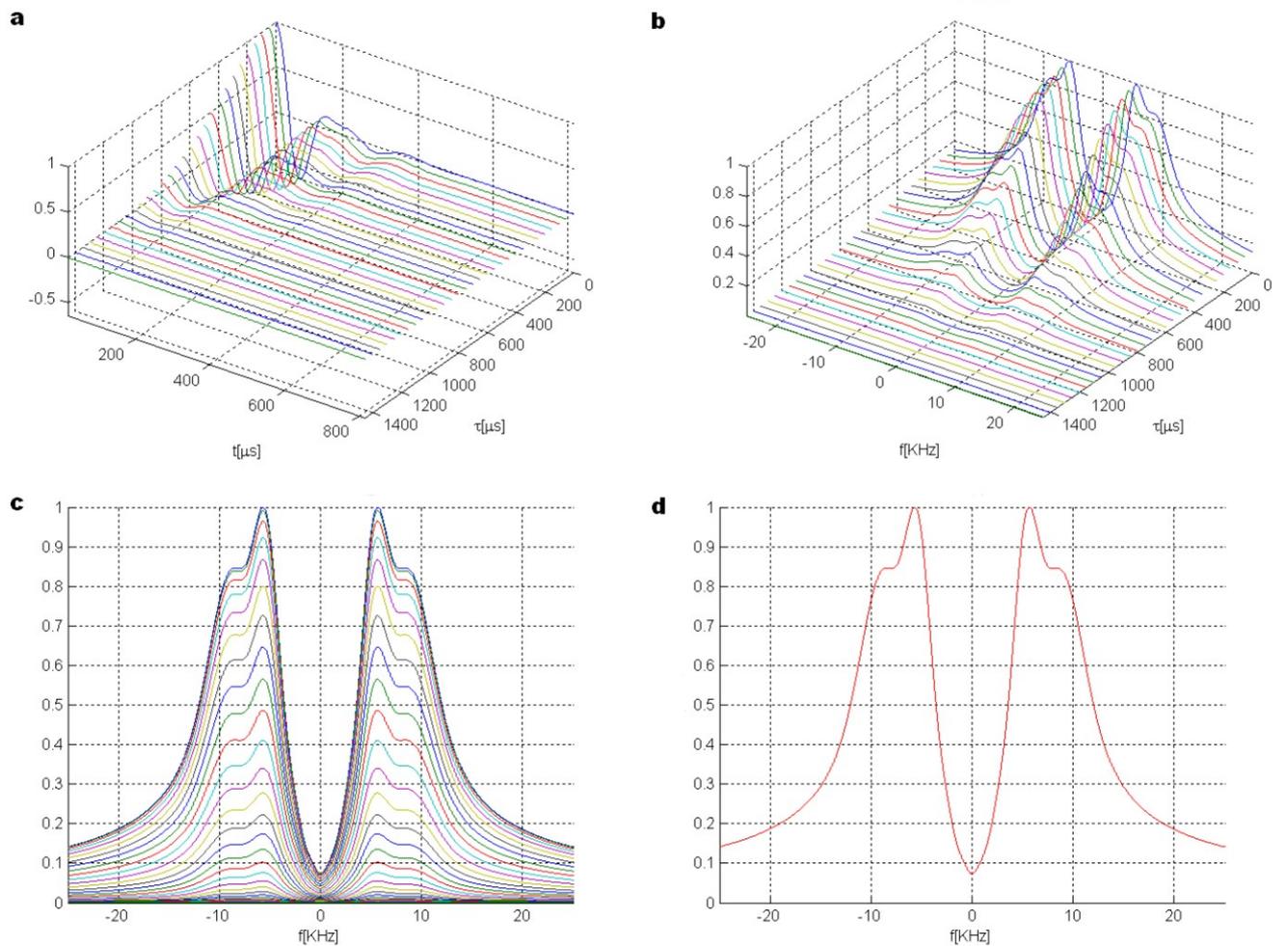


Figura 20: 5CB - Cálculo obtenido por reversión parcial de la evolución de una FID con MREV8 en bloques ('on resonant'), utilizando decoherencia gaussiana selectiva en t y homogénea en τ . Parámetros: $S_{zz} = 0.5403$, $\sigma_t = 0.07$ (desviación estándar en t), $\delta\nu = 1\text{kHz}$ (ancho medio en frecuencia). a: Señales medidas de las FIDs (tiempo t) en función del tiempo de reversión τ . b: Espectros de amplitud para las mediciones dadas en (a). c: Detalle frontal de los espectros mostrados en (b). d: Espectros mostrados en (c) normalizados para comparar su contenido en frecuencia. En (d) no se aprecia variación del espectro dado que no hay eigen-selectividad.

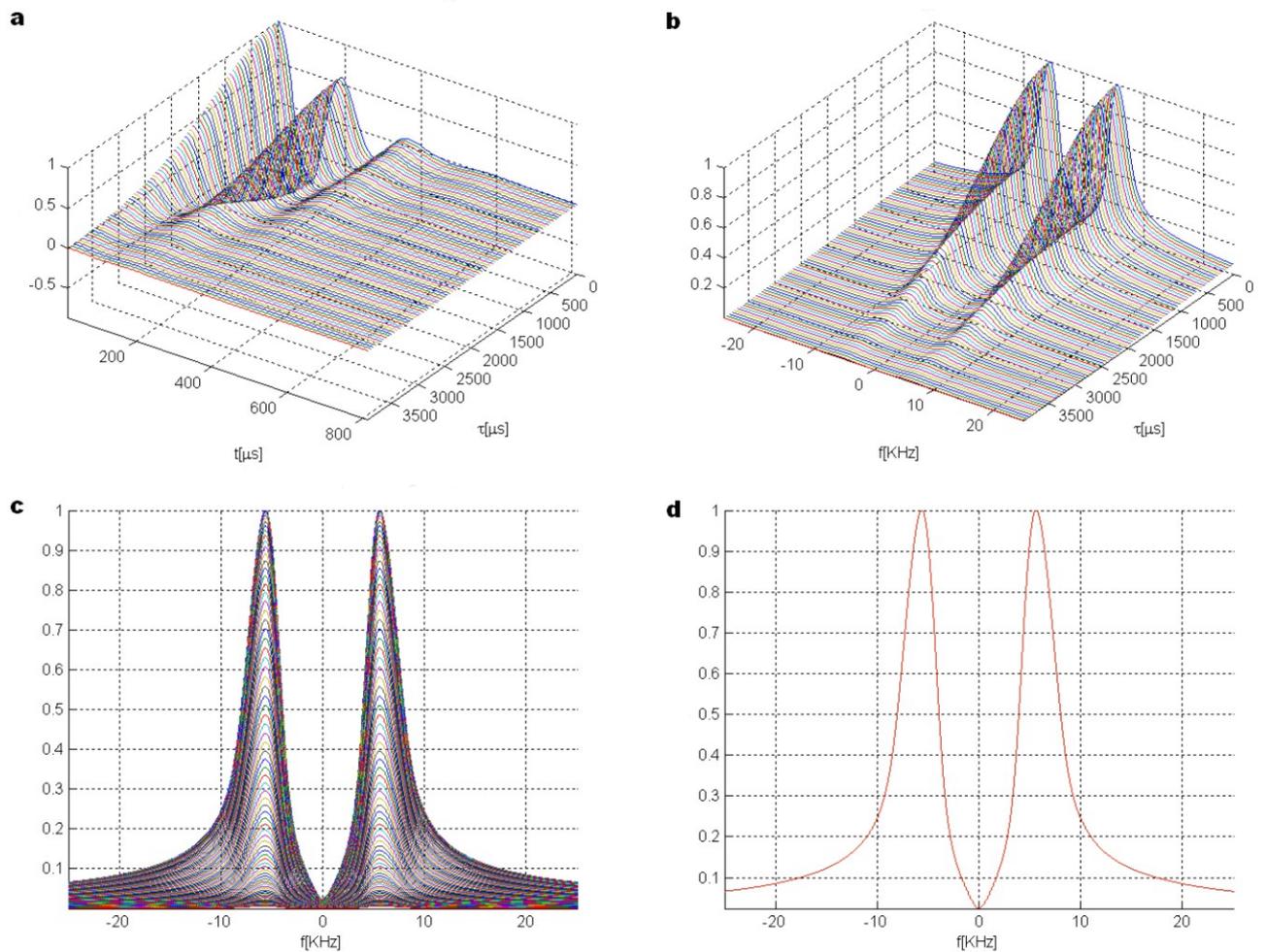


Figura 21: PAA_{d6} - Cálculo obtenido por reversión parcial de la evolución de una FID con MREV8 en bloques ('on resonant'), utilizando decoherencia gaussiana selectiva en t y homogénea en τ . Parámetros: $S_{zz} = 0.53$, $\sigma_t = 0.06$ (desviación estándar en t), $\delta\nu = 0.3\text{KHz}$ (ancho medio en frecuencia). a: Señales medidas de las FIDs (tiempo t) en función del tiempo de reversión τ . b: Espectros de amplitud para las mediciones dadas en (a). c: Detalle frontal de los espectros mostrados en (b). d: Espectros mostrados en (c) normalizados para comparar su contenido en frecuencia. En (d) no se aprecia variación del espectro dado que no hay eigen-selectividad.

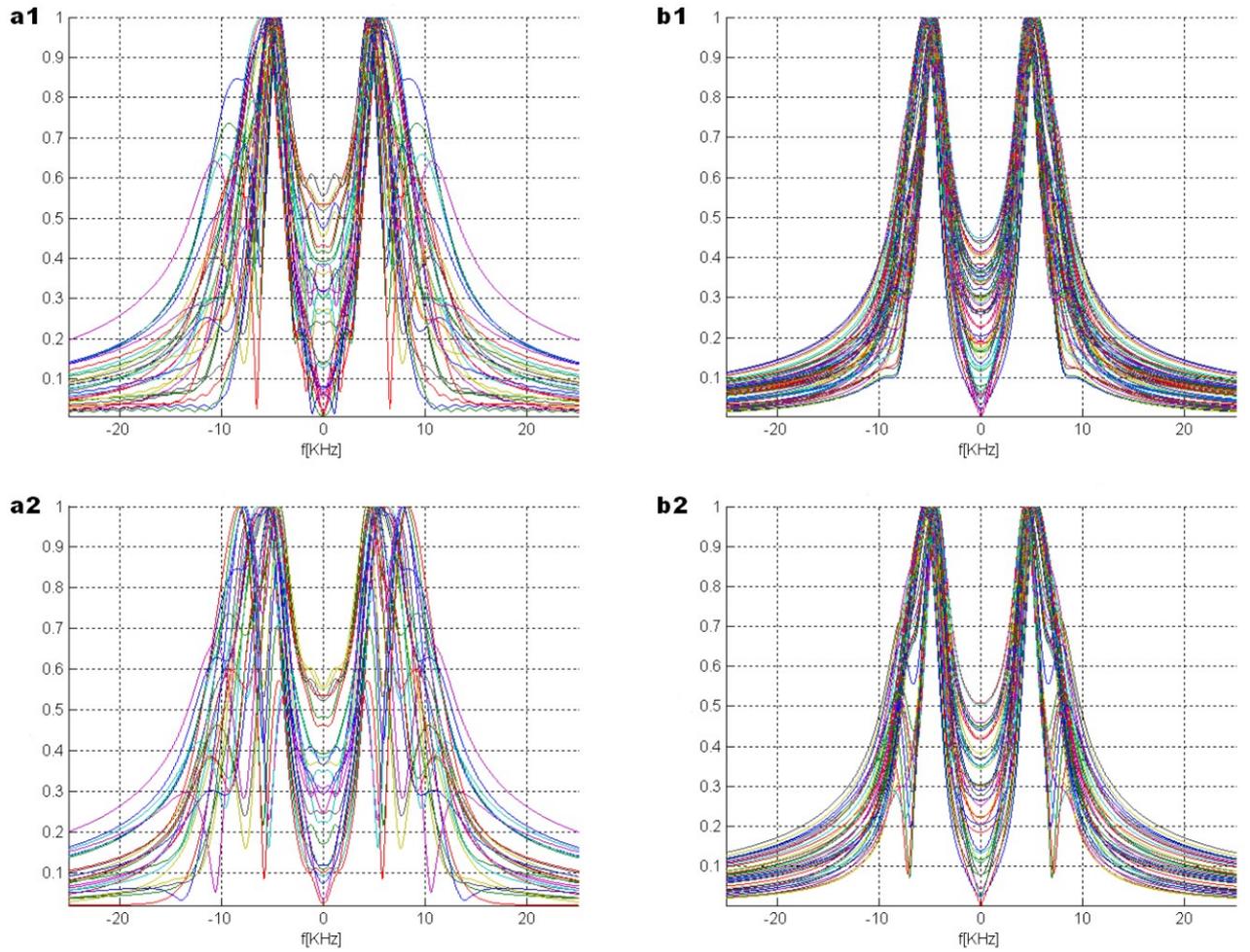


Figura 22: Espectros normalizados para la evolución libre de una FID a tiempo τ , modulando la FID medida a tiempo t . a1: 5CB, decaimiento gaussiano selectivo, $S_{zz} = 0.5403$, $\sigma_\tau = 0.04$. a2: 5CB, decaimiento gaussiano homogéneo, $S_{zz} = 0.5403$, $\delta\nu = 1\text{KHz}$. b1: PAA_{d6}, decaimiento gaussiano selectivo, $S_{zz} = 0.53$, $\sigma_\tau = 0.015$. a2: PAA_{d6}, decaimiento gaussiano homogéneo, $S_{zz} = 0.53$, $\delta\nu = 0.3\text{KHz}$. Se nota la dificultad de discernir si existe o no eigen-selectividad.

6.2.2 Mediciones.

En esta sección se muestran los resultados experimentales obtenidos al aplicar el experimento de reversión Fig. 16 (c) en la dinámica de la FID, el cual se analizó en detalle en Sec. 6.2.1. Los experimentos se realizaron para los compuestos 5CB, PAA_{d6} y PAA en fase de cristal líquido y para el sólido Adamantano. El Adamantano ha sido incluido para comparación, dado que este constituye un arreglo de un número prácticamente ilimitado de espines en contraste con los 'clusters' finitos de espines que conforman la molécula de un CL nemático. En este trabajo se trata en detalle el proceso de decoherencia con el ambiente en CL que puedan ser modelados por el enfoque presentado en Sec. 5.1, sin embargo en un sólido también existirán estos procesos de degradación de las coherencias, por ejemplo: producidos por las oscilaciones de las moléculas, aunque estos escapen de este tratado.

Como referencia, en Fig. 23 se muestran los valores de las FIDs medida y sus espectros, junto con un esquema de la molécula, para los compuestos utilizados. Estas FIDs fueron promediadas 8 veces, excepto para el PAA_{d6} que fue promediada 208 veces para el análisis de la forma de línea en Sec. 6.1. Los protones están indicados como esferas negras. La diferencia entre el PAA_{d6} y el PAA es que el primero posee los grupos metilos deuterados (esferas blancas en el esquema de la molécula). La molécula de Adamantano, aunque está fija en un punto de la red sólida, posee movimientos que hacen que efectivamente pueda ser representada por un solo espín 1/2 y la red consiste en interacciones intermoleculares de espines 1/2[62].

Debe hacerse notar que el espectro Fig. 23 (a2) es diferente del calculado numéricamente con un modelo de 10 espines para el 5CB, usado en Sec. 6.2.1. Se ve que la medición presenta un lomo de mayor amplitud, corrido hacia la alta frecuencia, en forma opuesta que lo obtenido del cálculo. Esto se debe a que en el cálculo no se han tenido en cuenta los acoples dipolares restantes de los pares de la 'cola' de la molécula, los cuales contribuyen al pico de más alta frecuencia y por ende el resultado es un aporte menor que la medición para esa línea espectral. Sin embargo, esto no altera las conclusiones abordadas en Sec. 6.2.1 y la utilidad de ese modelo para apreciar ciertos resultados, como ser la eigen-selectividad.

Las mediciones para el PAA_{d6} son realizadas a una temperatura de $T = 115^\circ\text{C}$ y para el PAA a $T = 110^\circ\text{C}$, el resto de las mediciones son realizadas a temperatura ambiente, es decir $T = 27^\circ\text{C}$. La secuencia MREV8 mostrada en Fig. 16 (a), es configurada de tal forma de mitigar los efectos de los anchos de pulsos finitos, durante los cuales el Hamiltoniano dipolar presenta una evolución. Para ello, tenemos que el tiempo total de cada secuencia es $\tau_c = 2(2\tau_1 + 4\tau_0 + 4t_w)$ [71], de donde obtenemos $\tau_0 = \tau_c/24 - t_w/2$ y $\tau_1 = \tau_c/6 - t_w$. Para un ancho de pulso de $\pi/2$ de $t_w = 6.56\mu\text{s}$ y un tiempo mínimo elegido de $\tau_0 = 0.8\mu\text{s}$, obtenemos $\tau_c = 24(\tau_0 + t_w/2) = 97.92\mu\text{s}$ y $\tau_1 = 9.76\mu\text{s}$. Cabe destacar, comparando la escala de tiempo mostrada por las FIDs en Fig. 23, que en un tiempo de $6.56\mu\text{s}$ la evolución dado el Hamiltoniano dipolar no varía de manera importante.

De manera similar a lo presentado en Sec. 6.2.1, en Fig. 24, Fig. 25, Fig. 26 y Fig. 27, se muestran las mediciones del experimento de reversión de la FID para el 5CB, PAA_{d6}, PAA y el sólido Adamantano, respectivamente. Se observa como el efecto de eigen-selectividad produce una mayor atenuación de las frecuencias más altas y, como consecuencia, una contracción del espectro en la medida que se evoluciona en τ . Esto es notorio en Fig. 24 para dos picos centrados en una frecuencia de 5.55KHz y 10.60KHz. Se aprecia en Fig. 24 (c), como al inicio el pico de más alta frecuencia es mayor que el de baja, igualándose para un valor de $\tau \approx 361.4\mu\text{s}$ y luego haciéndose más pequeño. En Fig. 28 se muestra el detalle de la variación de la amplitud normalizada para un corte en la evolución del espectro para

dos frecuencia distintas, en 5.55KHz y 10.60KHz para el 5CB y 1.60KHz y 7.35KHz para el PAA, donde se aprecia la mayor atenuación para la línea de más alta frecuencia. Las mediciones en Fig. 27 muestran características de eigen-selectividad similares en el comportamiento bajo reversión del sólido Adamantano que en un CL. Esto podría sugerir la existencia de procesos de decoherencia, en un sólido, similares a los de un CL.

El experimento dado en Fig. 16 (c), se podría realizar utilizando un solo bloque MREV8. Independientemente se varía el tiempo τ_1 y se define τ_0 en el valor donde se obtenga la máxima señal, siendo $\tau_0 > \tau_1$. Para estos valores de τ_0 en función de τ_1 se ajusta una recta de variación del máximo, la cual idealmente debería tener pendiente igual a 4. Con esta dependencia se efectúa la reversión a partir de un solo bloque MREV8, de tal manera de minimizar las no idealidades que se dan en la práctica, donde el tiempo de reversión τ es una función lineal de τ_1 . La ventaja de este método es que permite una variación continua de los valores de τ_1 , pero tiene como desventaja que a tiempos largos se aleja más del caso ideal. Los resultados utilizando este método son mostrados en Fig. 29, Fig. 30, Fig. 31 y Fig. 32, para el 5CB, PAA_{d6}, PAA y el sólido Adamantano, respectivamente. Además, en Fig. 33 se muestra la variación normalizada de las amplitudes de dos picos a distintas frecuencias para la medición en Fig. 29, donde se observa el decaimiento selectivo en frecuencia. Debido al ancho de tiempo finito de los pulsos, la primera FID medida ya posee un corrimiento de tiempo en τ y por ende una atenuación dada la decoherencia selectiva. Esto causa que en Fig. 29, las líneas de más alta frecuencia tengan un decaimiento mayor que las de baja frecuencia desde el primer espectro mostrado (para el menor valor de τ), por lo que este primer espectro es distinto del dado en Fig. 24. Con lo cual, junto con alguna no-idealidad en la secuencia de pulsos usada, haría que el espectro sea más consistente con el resultado del cálculo numérico dado en Sec. 6.2.1. Salvo este último detalle, los resultados obtenidos muestran las mismas características que en el experimento de reversión por medio de bloques de MREV8.

Utilizando el experimento de variación continua de la MREV8, se puede obtener un detalle de la evolución de la amplitud máxima que presentan las FIDs a medida que se evoluciona en τ . En Fig. 34 se muestra el resultado obtenido promediando los valores cercanos al máximo de cada FID, donde la relación señal ruido es mayor. Además los gráficos han sido normalizados con respecto a la primer FID obtenida en cada experimento. Puede verse, en Fig. 34, que el tiempo de decaimiento para cada compuesto es mayor que el que presenta su FID correspondiente (ver Fig. 23), esto es consistente con los comentarios hechos en Sec. 5.4.2 en donde el proceso de reversión esta gobernado por aspectos distintos que la FID y presentará una escala de tiempo de evolución mas tardía, ya que está relacionado con operadores de evolución que corresponden a ordenes más altos en el desarrollo de Zassenhaus. Se observa en Fig. 34 que distintos compuestos presentan diferentes valores para el tiempo característico de decoherencia bajo el mismo experimento de reversión. A su vez, este tiempo es independiente de la cantidad de espines de cada molécula (para tiempos menores que $780\mu s$ el PAA_{d6}, con 8 espines, tiene un tiempo de decaimiento similar al valor correspondiente para el PAA, con 14 espines, y el 5CB, con 19 espines, tiene un tiempo de decaimiento similar, para todo τ , que el Adamantano, el cual constituye, en principio, un arreglo mucho mayor de espines), por lo que no es una propiedad asociada con la dimensión del espacio de Hilbert del sistema observado. Se han agregado, en Fig. 34, tres decaimientos gaussianos con distintos valores de la desviación estándar ($\sigma = 350\mu s, 580\mu s, 800\mu s$), a modo de ayuda visual. Debido a que los experimentos fueron normalizados con la primera FID medida, la cual presenta una atenuación por un corrimiento en τ dado por el ancho finito de los pulsos (tiempo muerto en las mediciones), las gaussianas tendrán un mismo

valor inicial mayor que 1. También se observa que para el PAA_{d6} y el PAA el decaimiento tiene un comportamiento más cercano y coincidente que con el 5CB, esto podría entenderse dado que los primeros poseen una molécula prácticamente idéntica (salvo los protones por deuterios en los grupos metilos) y como la decoherencia es generada por las variables mecánicas su decaimiento debería ser muy similar. Para valores de τ mayores que $780\mu s$ los decaimientos del PAA_{d6} y el PAA se apartan en similitud, presentando el PAA mayor atenuación. Esto podría indicar algún otro proceso decoherente en el PAA, como ser alguno incorporado por las interacciones con los grupos metilos, que no existe en el PAA_{d6} y hace más efectivo el decaimiento. Sin embargo, debido a la dificultad de las mediciones en el PAA_{d6} por su baja relación señal-ruido y los artefactos experimentales introducidos por otras fuentes de error, que serán comentados en Sec. 6.2.3, es necesario una mayor cantidad de experimentos para afirmar esta última observación.

Finalmente, como conclusión de lo reportado en esta sección, tenemos que experimentalmente se comprueba:

1. el decaimiento más rápido para las componentes espectrales de más alta frecuencia con respecto a las bajas, debido al efecto de eigen-selectividad,
2. la escala temporal más tardía en el decaimiento para los procesos de reversión que para los procesos de evolución libre,

como es deducido de la teoría anteriormente desarrollada.

En Sec. 6.2.3 se analizarán las fuentes de error que están involucradas y el grado de importancia en las mediciones realizadas.

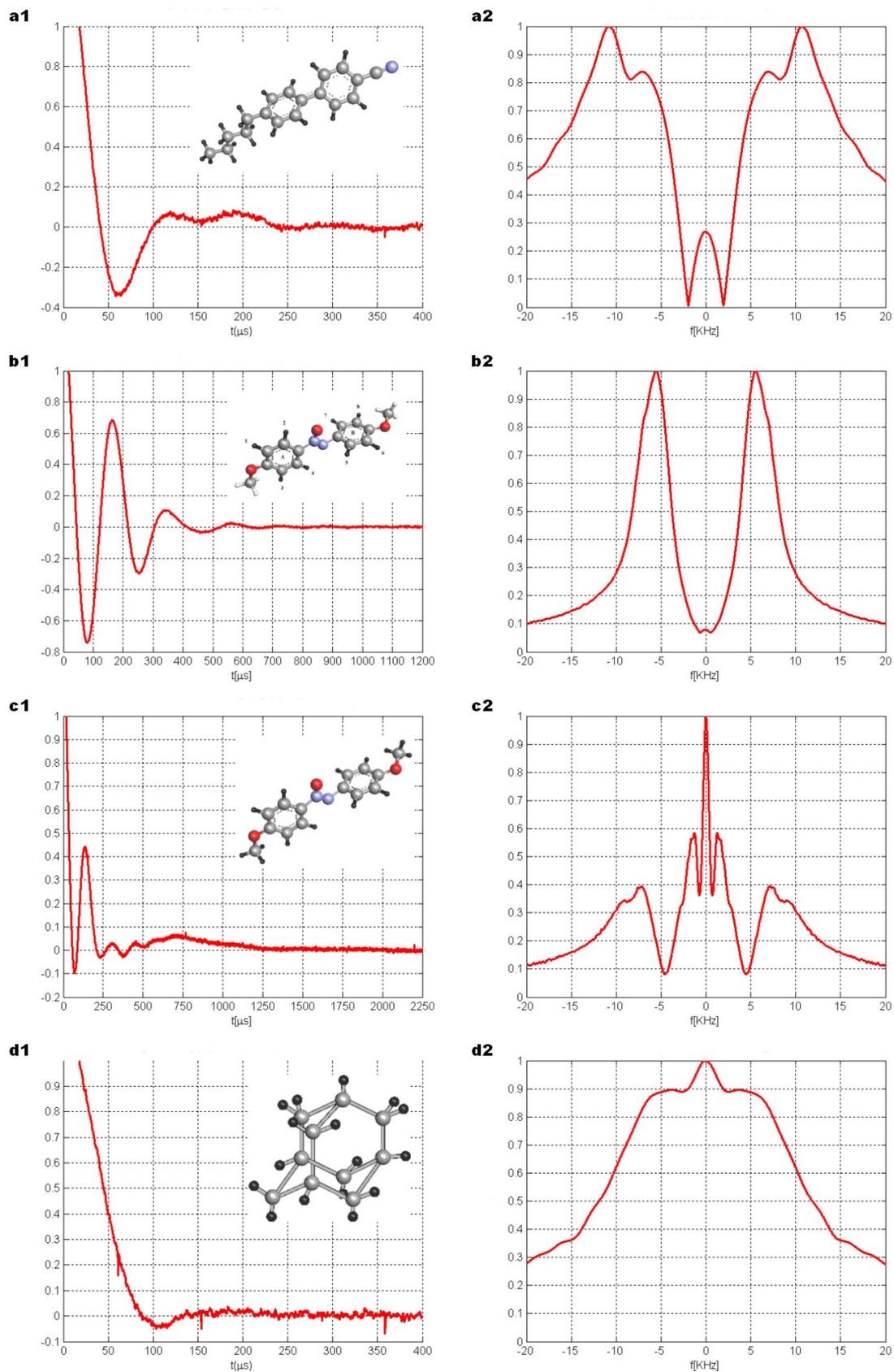


Figura 23: Esquema molecular, respectivamente FID medida y su espectro para 5CB (a1,a2), PAA_{d6} (b1,b2), a $T = 115^\circ\text{C}$, PAA (c1,c2), a $T = 110^\circ\text{C}$, y el sólido Adamantano (d1,d2).

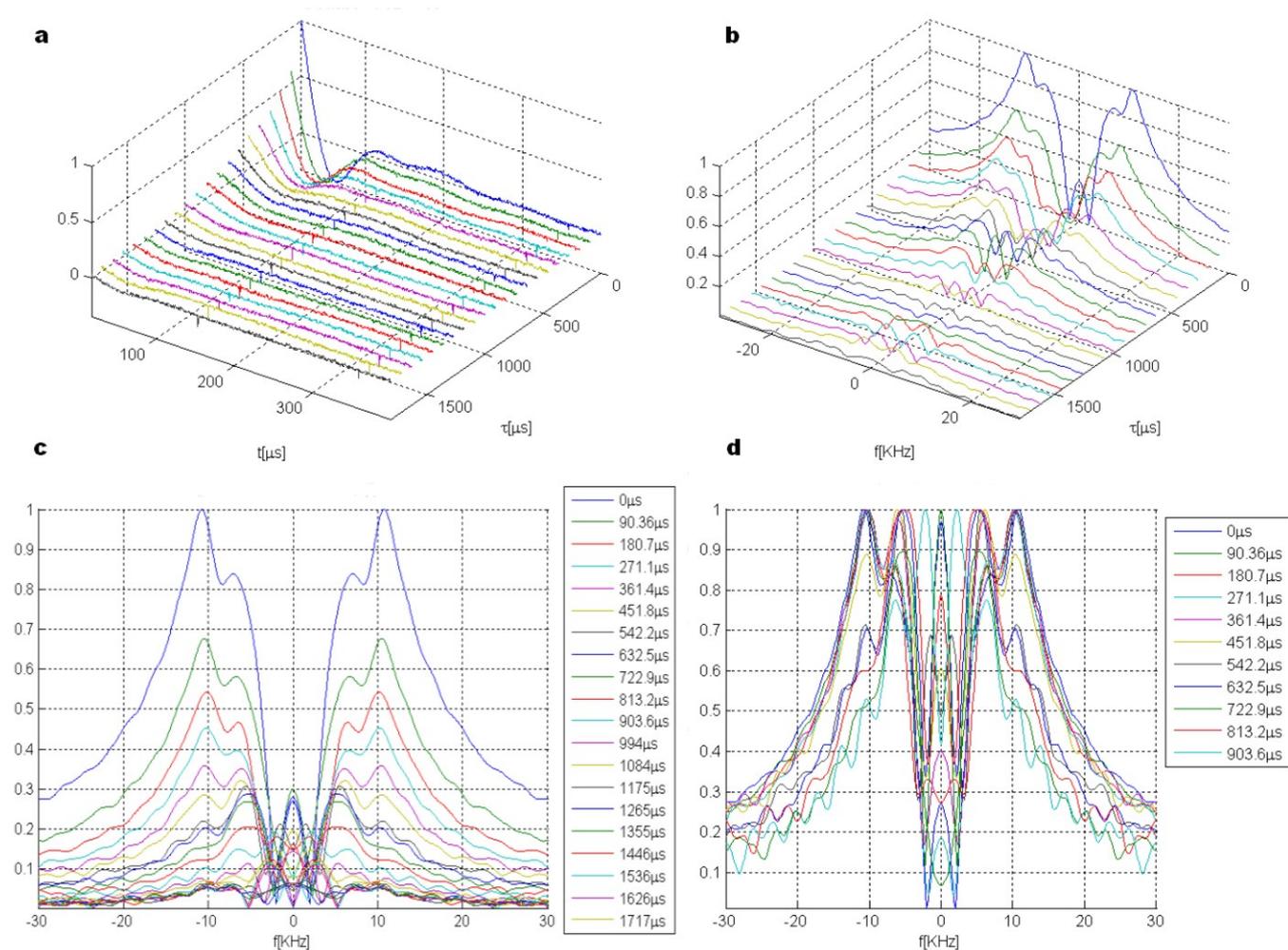


Figura 24: 5CB - Medición obtenida por reversión parcial de la evolución de una FID con MREV8 en bloques ('on resonant'). a: Señales medidas de las FIDs (tiempo t) en función del tiempo de reversión τ . b: Espectros de amplitud para las mediciones dadas en (a). c: Detalle frontal de los espectros mostrados en (b). d: Espectros mostrados en (c) normalizados para comparar su contenido en frecuencia (se muestran los valores iniciales de τ). En (c) y (d), se detalla el tiempo τ de cada espectro.

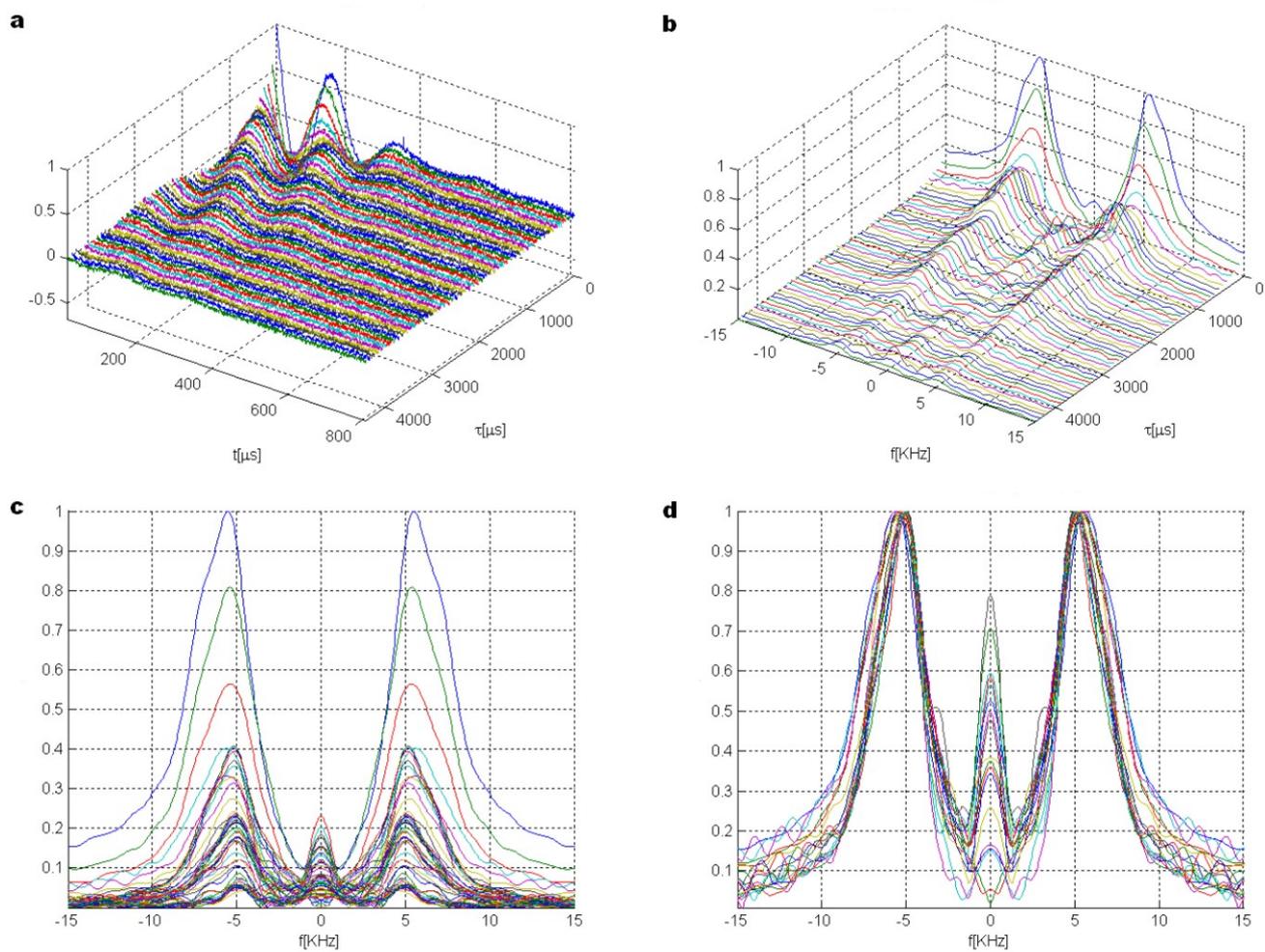


Figura 25: PAA_{d6} (T=115°C) - Medición obtenida por reversión parcial de la evolución de una FID con MREV8 en bloques ('on resonant'). a: Señales medidas de las FIDs (tiempo t) en función del tiempo de reversión τ . b: Espectros de amplitud para las mediciones dadas en (a). c: Detalle frontal de los espectros mostrados en (b). d: Espectros mostrados en (c) normalizados para comparar su contenido en frecuencia (se muestran los valores iniciales de τ).

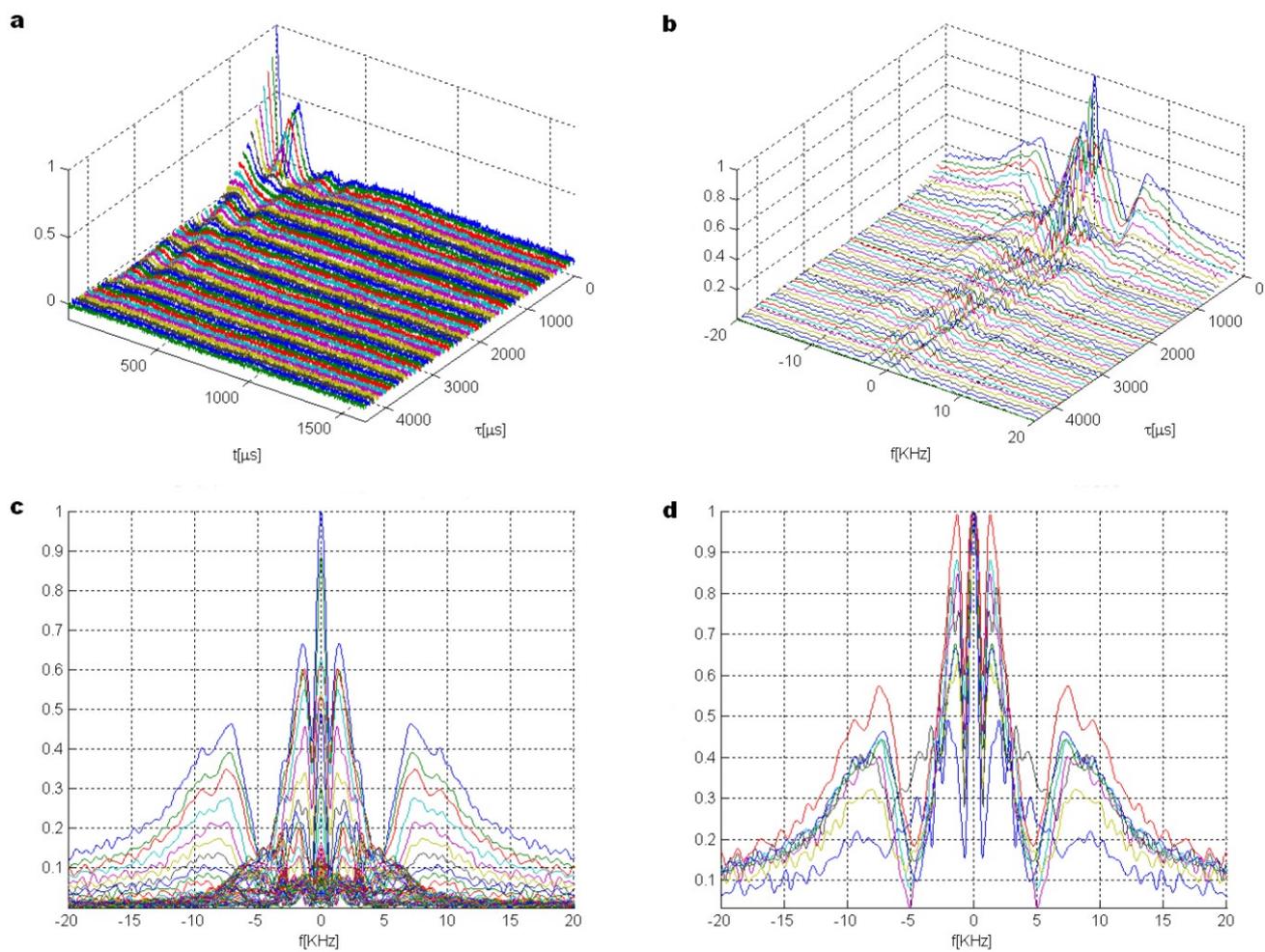


Figura 26: PAA ($T=110^{\circ}\text{C}$) - Medición obtenida por reversión parcial de la evolución de una FID con MREV8 en bloques ('on resonant'). a: Señales medidas de las FIDs (tiempo t) en función del tiempo de reversión τ . b: Espectros de amplitud para las mediciones dadas en (a). c: Detalle frontal de los espectros mostrados en (b). d: Espectros mostrados en (c) normalizados para comparar su contenido en frecuencia (se muestran los valores iniciales de τ).

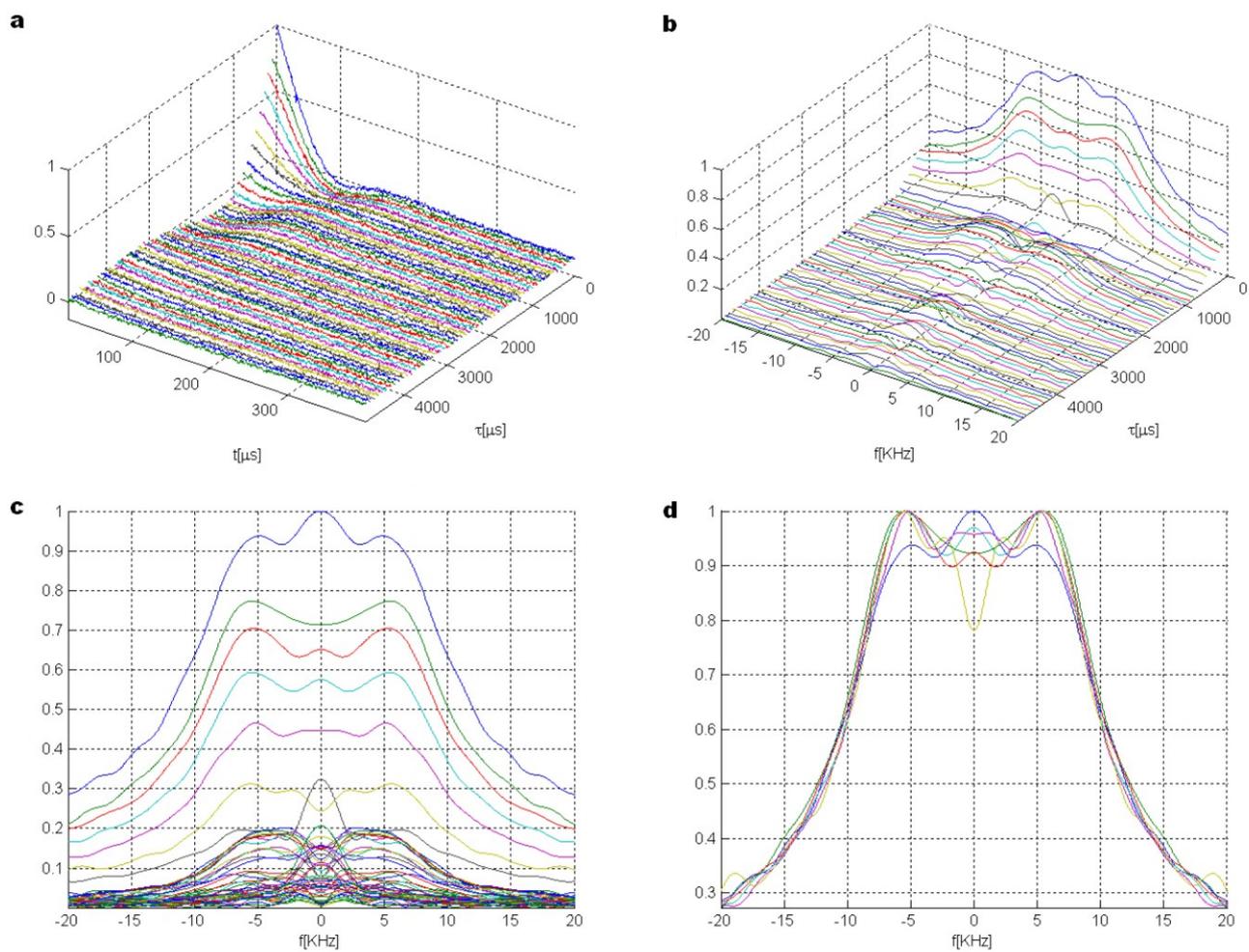


Figura 27: Adamantano - Medición obtenida por reversión parcial de la evolución de una FID con MREV8 en bloques ('on resonant'). a: Señales medidas de las FIDs (tiempo t) en función del tiempo de reversión τ . b: Espectros de amplitud para las mediciones dadas en (a). c: Detalle frontal de los espectros mostrados en (b). d: Espectros mostrados en (c) normalizados para comparar su contenido en frecuencia (se muestran los valores iniciales de τ).

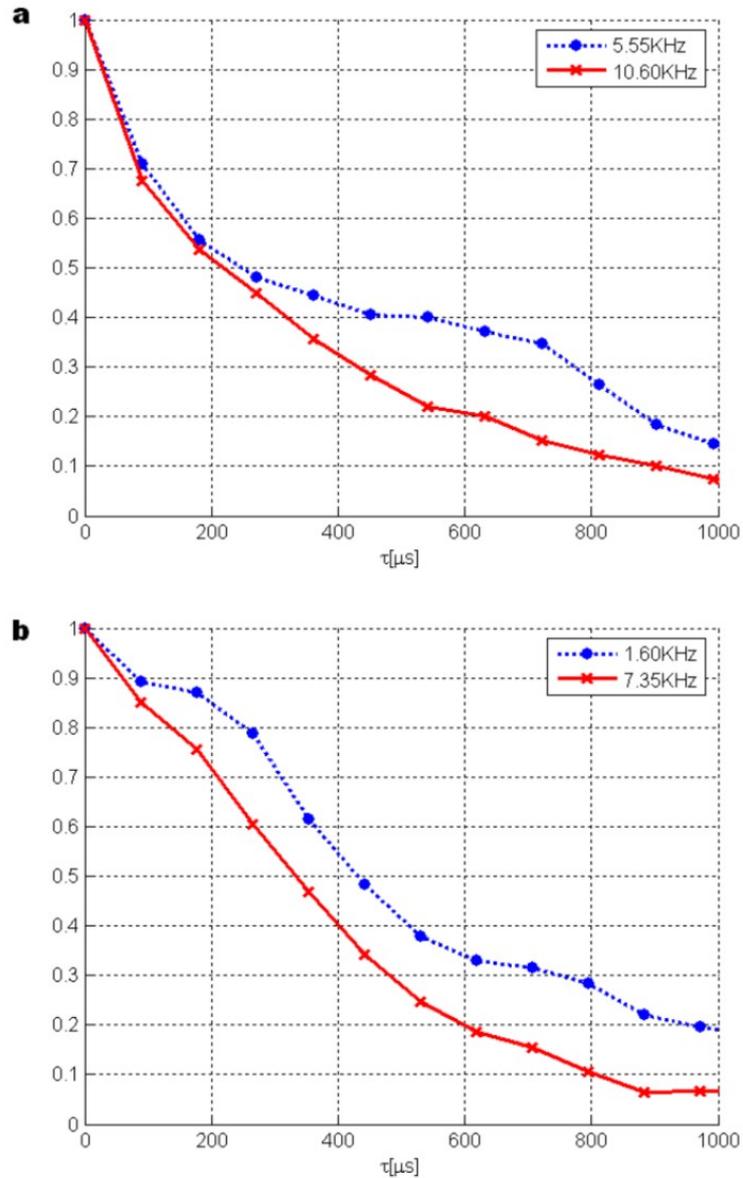


Figura 28: Variación normalizada de la amplitud, en función del tiempo de reversión τ . a: En 5CB, para las líneas espectrales de 5.55KHz y 10.60KHz del espectro dado en Fig. 24 (b). b: En PAA, para las líneas espectrales de 1.60KHz y 7.35KHz del espectro dado en Fig. 26 (b). Se aprecia el decaimiento más rápido de las altas frecuencias debido a la eigen-selectividad

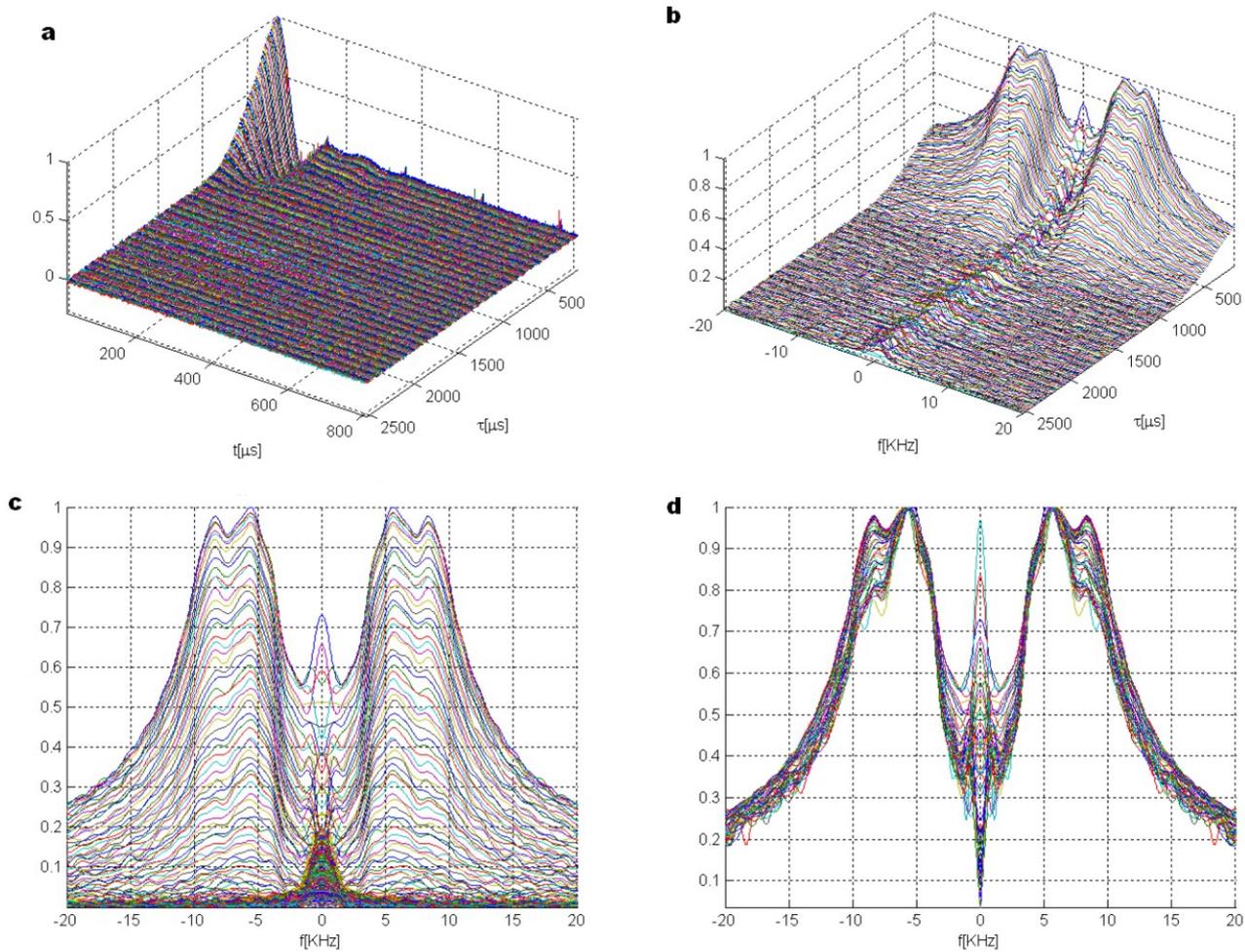


Figura 29: 5CB - Medición obtenida por reversión parcial de la evolución de una FID con una MREV8 continua ('on resonant'). a: Señales medidas de las FIDs (tiempo t) en función del tiempo de reversión τ . b: Espectros de amplitud para las mediciones dadas en (a). c: Detalle frontal de los espectros mostrados en (b). d: Espectros mostrados en (c) normalizados para comparar su contenido en frecuencia (se muestran los valores iniciales de τ). En (c) y (d), se detalla el tiempo τ de cada espectro.

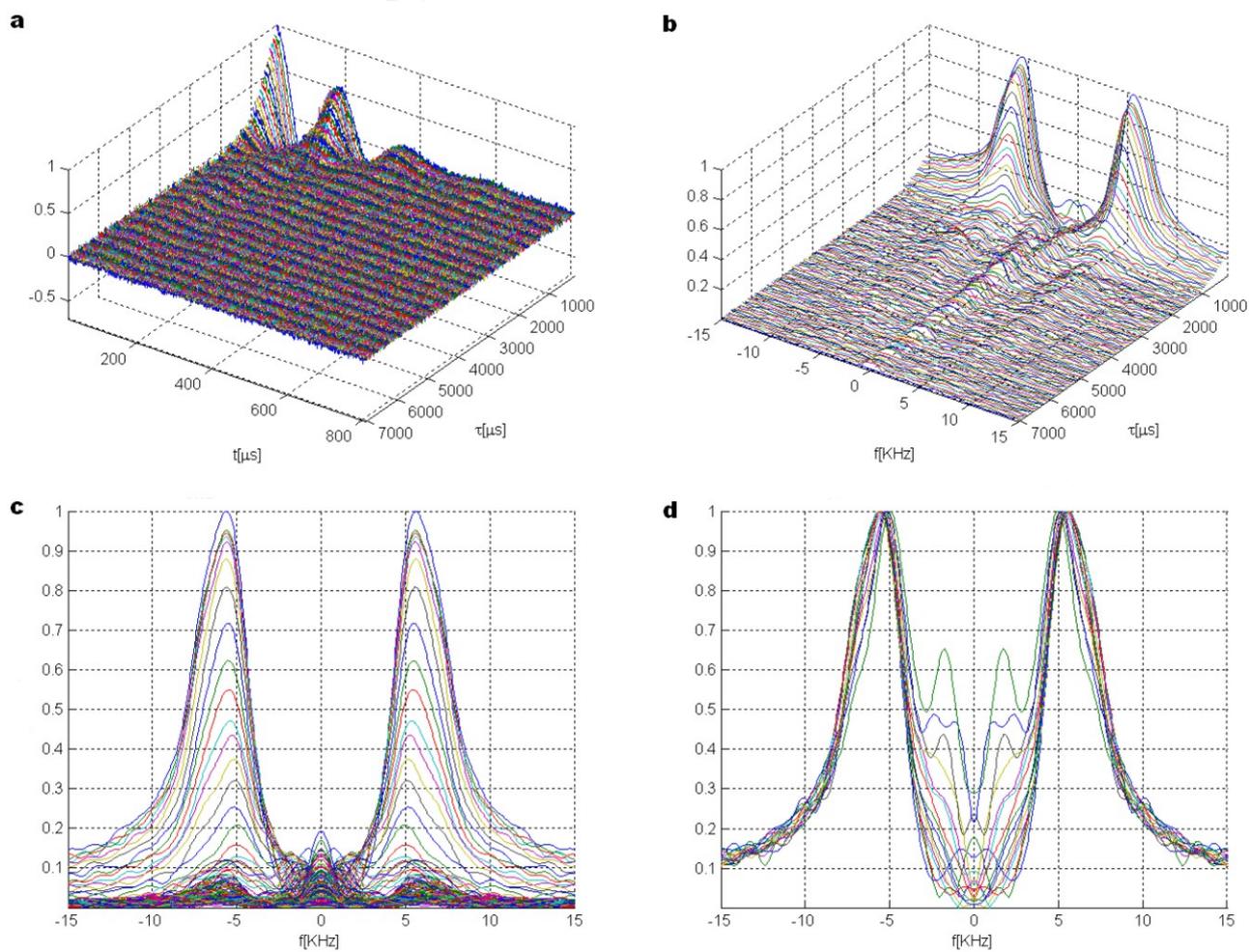


Figura 30: PAA_{d6} (T=115°C) - Medición obtenida por reversión parcial de la evolución de una FID con una MREV8 continua ('on resonant'). a: Señales medidas de las FIDs (tiempo t) en función del tiempo de reversión τ . b: Espectros de amplitud para las mediciones dadas en (a). c: Detalle frontal de los espectros mostrados en (b). d: Espectros mostrados en (c) normalizados para comparar su contenido en frecuencia (se muestran los valores iniciales de τ).

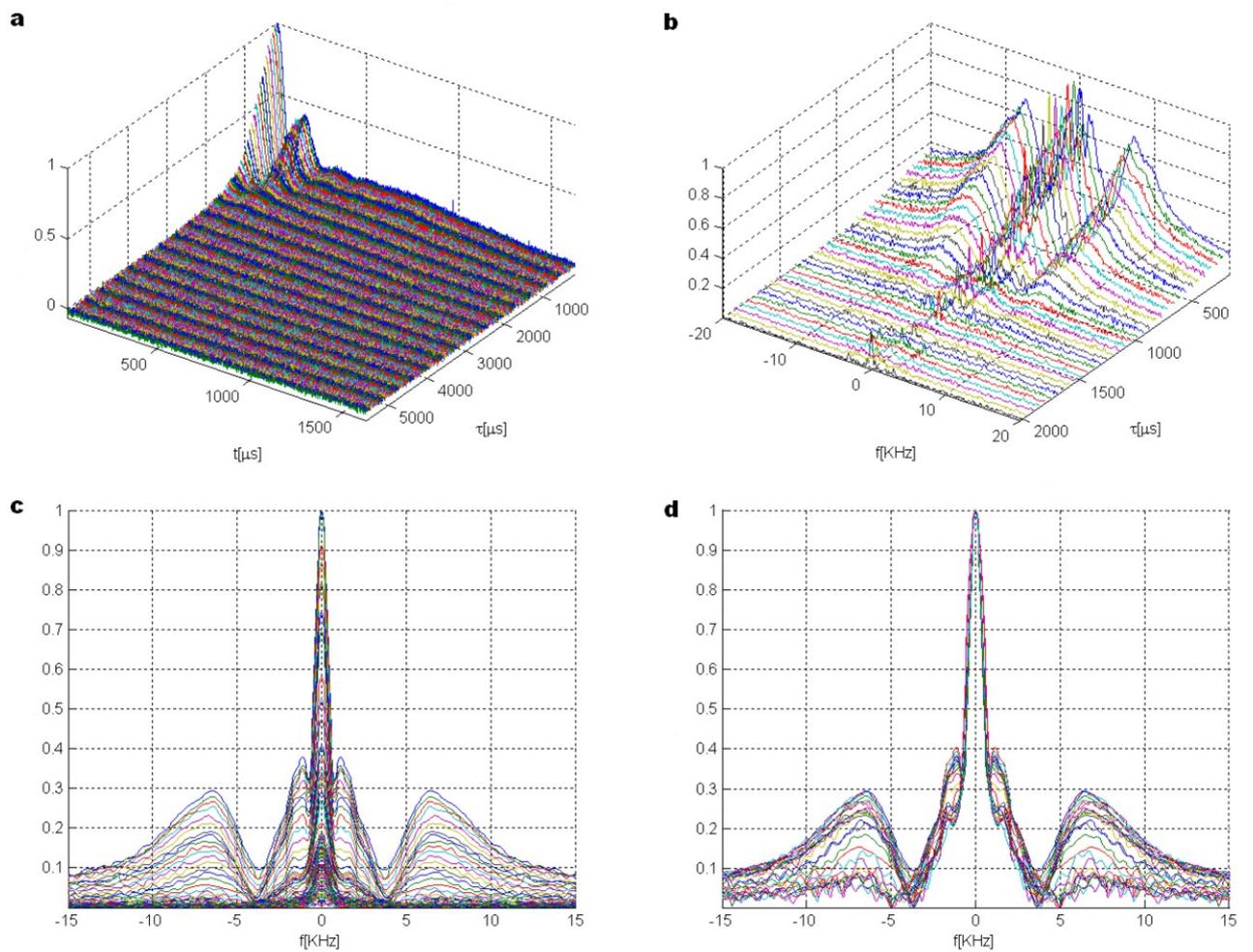


Figura 31: PAA ($T=110^{\circ}\text{C}$) - Medición obtenida por reversión parcial de la evolución de una FID con una MREV8 continua ('on resonant'). a: Señales medidas de las FIDs (tiempo t) en función del tiempo de reversión τ . b: Espectros de amplitud para las mediciones dadas en (a). c: Detalle frontal de los espectros mostrados en (b). d: Espectros mostrados en (c) normalizados para comparar su contenido en frecuencia (se muestran los valores iniciales de τ).

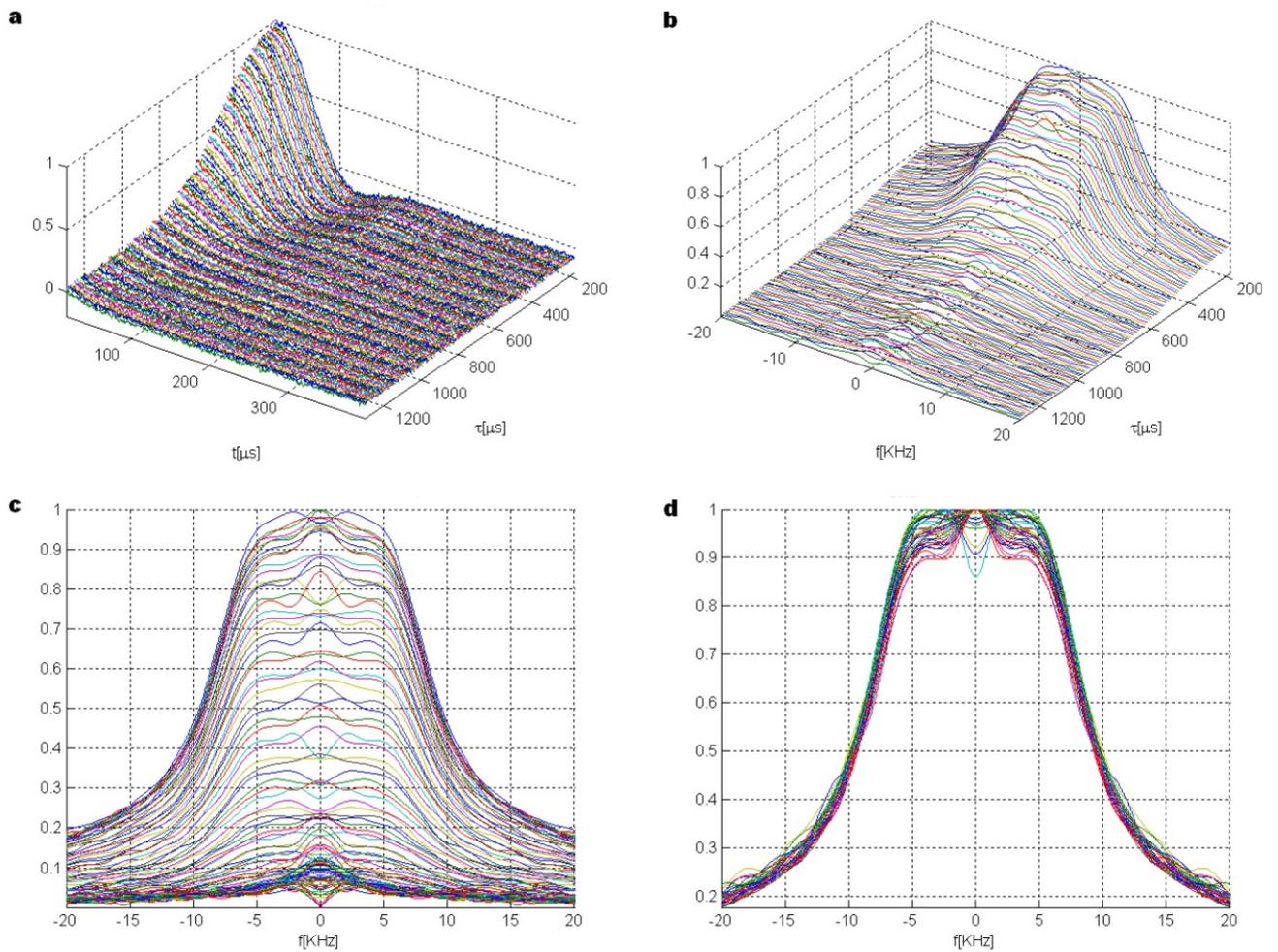


Figura 32: Adamantano - Medición obtenida por reversión parcial de la evolución de una FID con una MREV8 continua ('on resonant'). a: Señales medidas de las FIDs (tiempo t) en función del tiempo de reversión τ . b: Espectros de amplitud para las mediciones dadas en (a). c: Detalle frontal de los espectros mostrados en (b). d: Espectros mostrados en (c) normalizados para comparar su contenido en frecuencia (se muestran los valores iniciales de τ).

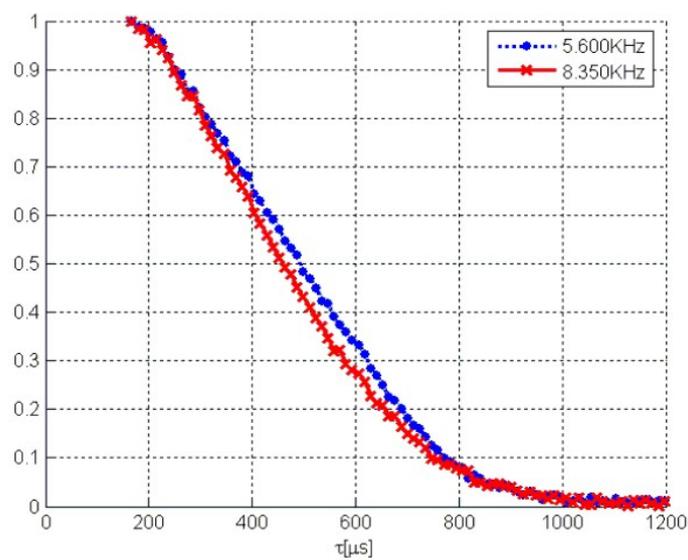


Figura 33: 5CB - Variación normalizada de la amplitud, en función del tiempo de reversión τ , para las líneas espectrales de 5.60KHz y 8.35KHz del espectro dado en Fig. 29 (b). Se aprecia el decaimiento más rápido de las altas frecuencias debido a la eigen-selectividad y una mejor caracterización del decaimiento como una gaussiana con respecto a lo obtenido en Fig. 28 (a).

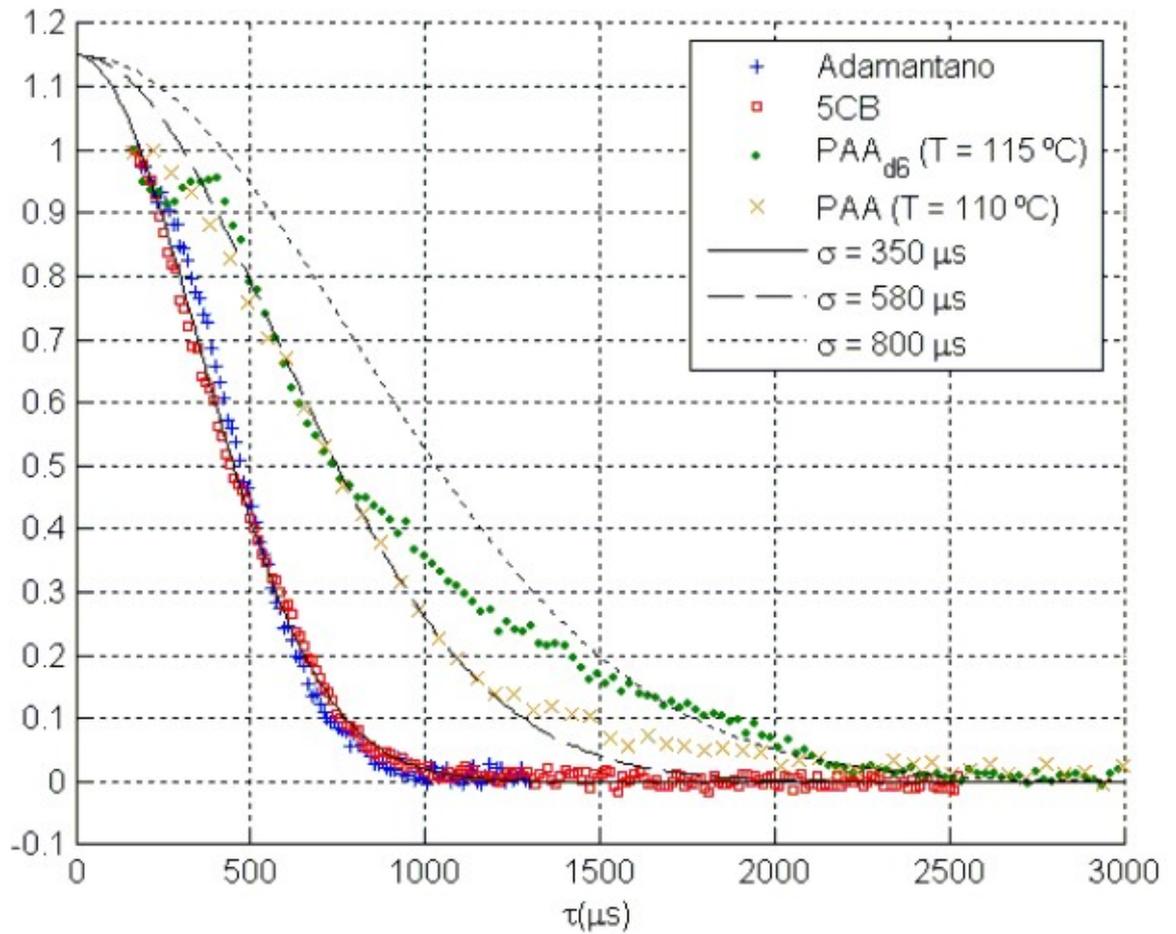


Figura 34: Variación de la amplitud del experimento de reversión para la FID ('on resonant'), con una MREVS8 continua, para el Adamantano y el 5CB a temperatura ambiente ($T = 27^{\circ}\text{C}$), el PAA_{d6} a $T = 115^{\circ}\text{C}$ y el PAA a $T = 110^{\circ}\text{C}$. Se han incluido tres decaimientos gaussianos, a modo de comparación con las mediciones, con diferentes valores de la desviación estándar, σ .

6.2.3 Estudio de la contribución de fuentes de error en las mediciones de las coherencias.

Uno de los errores que se podrían cometer en los experimentos de reversión es la no-idealidad que surge en el control del parámetro de reversión κ (ver (103)), la cual estaría dada por desviaciones del valor 2 exacto, debido a que los pulsos no están perfectamente definidos como $\pi/2$. Esto introduce una dinámica esencialmente aislada no nula, que es generada por el Hamiltoniano dipolar de cada molécula, con lo cual tendremos variaciones de la amplitud de las señales (y por ende de los espectros) en función del tiempo τ . Lo anterior se ve como una especie de FID en la amplitud que es función de τ , cuya velocidad de cambio es proporcional al error cometido. En Fig. 35 (a) se muestra el efecto anteriormente mencionado para una medición en un experimento de reversión en el 5CB, donde se ve en Fig. 35(b) la pseudo-FID obtenida en las variaciones de las amplitudes debido al error en κ . Comparando Fig. 35 con lo obtenido en Fig. 24 (a), se ve como en Fig. 24 (a) el decaimiento en τ es monótono decreciente, lo que indica que el error en κ ha sido corregido o al menos mitigado satisfactoriamente. Esta dinámica, producida por el error en κ , no generará un decaimiento definitivo de las señales, debido a que la cantidad de espines interactuantes en una molécula son pocos y la dimensión del espacio de Hilbert asociados a ellos es finita o, dicho de otra manera, los grados de libertad son limitados. Esto último se cumple para cualquier error en la configuración de los pulsos que desvíe a la dinámica esencialmente aislada de una reversión perfecta. Para mitigar este efecto, en la práctica se puede, por ejemplo, variar el tiempo entre las dos secuencias WHH-4 que conforman la MREV8 (ver Fig. 16 (a)) hasta obtener una condición satisfactoria donde la variación de los espectros no presenten oscilaciones en función de τ y el decaimiento sea monótono. Con este procedimiento se obtiene la medición dada en Fig. 24 (a) y todas aquellas en donde se usan secuencias MREV8 en bloques.

Los decaimientos definitivos que se observan en las señales deben surgir de procesos que tengan una dinámica asociada con un espacio de Hilbert lo suficientemente grande para proveer de la cantidad de grados de libertad necesarios para producirlos. Esto se refleja en efectos que no dependen de una molécula sino de toda la muestra o 'bulk', como ser la dinámica esencialmente adiabática introducida por las variables mecánicas en el Hamiltoniano dipolar, la interacción dipolar residual entre espines de diferentes moléculas, la inhomogeneidad del campo estático y la inhomogeneidad del campo de RF.

Cabe destacar que, de los efectos anteriormente mencionados, la característica de eigenselectividad es presentada por la dinámica esencialmente adiabática, dada por los efectos cuánticos de las variables mecánicas (como se vio en el desarrollo teórico), y por la inhomogeneidad del campo de RF.

La interacción dipolar inter-molecular residual se puede tratar como un campo fluctuante que actúa sobre cada molécula, generando un ancho homogéneo sobre las líneas espectrales dadas por las interacciones dipolares intra-moleculares y por lo tanto un decaimiento igual para todas las componentes de frecuencia. Esta interacción es la responsable del ancho de línea dado en la fase isotrópica (por supuesto, cuando la inhomogeneidad del campo fue anulada) y es explicado, por ejemplo, por medio de la teoría adiabática de forma de línea analizada por Abragam[56].

Por su parte, la inhomogeneidad de campo imposibilita el definir un sistema rotante único, con lo que las señales decaen por los desfases introducidos por la distribución de frecuencias de Larmor dadas por el Hamiltoniano Zeeman de toda la muestra. Evidentemente, este decaimiento es insensible a la frecuencia de la líneas espectral que afecta ya que no

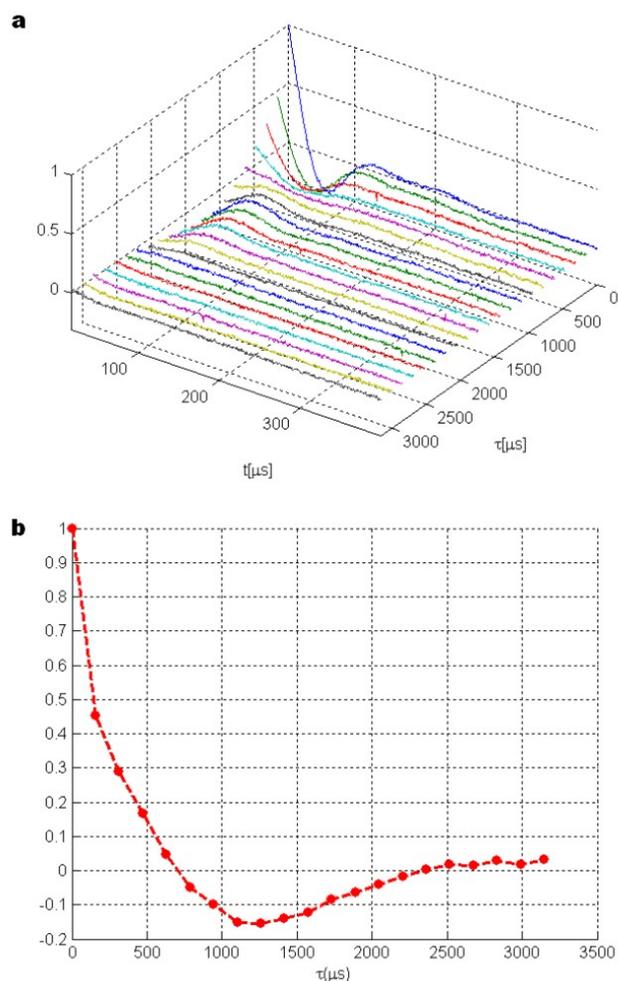


Figura 35: 5CB ($T=27^\circ\text{C}$) - Medición obtenida por reversión parcial de la evolución de una FID con MREV8 en bloques ('on resonant'). Caso en que se comete un error en la configuración del parámetro de reversión κ , en la secuencia de pulsos. a: Señales medidas de las FIDs (tiempo t) en función del tiempo de reversión τ . b: Corte, en función de τ , para $t = 18\mu\text{s}$ de las FIDs en (a), Pseudo-FID. La Pseudo-FID presenta una forma similar a una FID, pero de más baja frecuencia.

depende del Hamiltoniano dipolar.

Con una inhomogeneidad del campo de RF se tendría que un pulso específico, por ejemplo en π , no podría darse por igual en toda la muestra debido a que la intensidad de campo no es constante, por lo que en alguna región se tendrá un pulso de π y en otras desviaciones de ese valor. Esta dispersión de valores genera una distribución de coeficientes en los exponentes de los operadores de evolución que acompañan a un Hamiltoniano determinado. De lo anterior se tendrá, en los valores de expectación de los observables, una distribución de exponenciales complejas con distintos coeficientes que multiplican a los autovalores del Hamiltoniano. Esto último generará un decaimiento que depende de los autovalores del Hamiltoniano dipolar y por lo tanto un efecto de eigen-selectividad en las frecuencias del espectro.

Para cuantificar los efectos de 'bulk' no tenidos en cuenta en el análisis teórico, se realizan los experimentos que a continuación se detallan. Tomando una muestra de 5CB, se la lleva a fase isotrópica (en este caso, $T = 37^\circ C$) y se mide la FID líquida en la condición 'on resonant', obteniendo la señal mostrada en Fig. 36 (a). En ella vemos que los efectos combinados de inhomogeneidad de campo estático y de RF e interacción dipolar inter-molecular generan un rápido decaimiento de la señal, anulándose alrededor de 1.5ms, similar al tiempo de decaimiento de la FID bajo reversión mostrada en Fig. 34. Sin embargo este decaimiento está presente en la evolución libre de la dinámica, por lo que se deberá comparar con el tiempo de atenuación de la FID mostrada en Fig. 23 (a1), la cual decae más rápidamente, atenuándose cerca de los $400\mu s$, donde la FID isotrópica todavía se mantiene cerca del 70% de su valor inicial. Realizando un experimento de reversión solo del Hamiltoniano Zeeman, por medio de los pulsos de π que se muestran en Fig. 16 (d) (los cuales no alteran la dinámica dada por el dipolar), se obtienen FIDs cuyas amplitudes, en función del tiempo de evolución bajo reversión τ , evidencian la calidad del proceso de reversión. En Fig. 36 (b) se muestra la evolución de estas amplitudes en función de τ . Se observa un decaimiento que será dado por algún efecto de no-idealidad en la anulación de la dinámica dada por el Zeeman más la influencia de la inhomogeneidad del campo de RF y las interacciones dipolares inter-moleculares. Dado que a los 10ms la señal todavía se mantiene en más del 85% de su valor inicial, podemos despreciar la influencia de la inhomogeneidad del campo de RF y de las interacciones dipolares inter-moleculares como causantes de los decaimientos en las señales. El experimento de reversión Zeeman dado en Fig. 16 (d) se puede aplicar a la fase nemática, para eliminar los efectos de la inhomogeneidad de campo en la evolución libre. De esta manera, la evolución de la amplitud de las señales obtenidas en función de τ será proporcional a la amplitud de la FID para ese tiempo τ , y por lo tanto obtendremos una FID en la que se ha eliminado (salvo alguna no-idealidad espúrea) la evolución con el Zeeman, con lo que se evitan los efectos de la inhomogeneidad de campo. Resultados de este experimento se muestran en Fig. 37 (a) y (b) para el 5CB y el PAA_{d6} nemáticos, respectivamente. Se observan FIDs (las cuales presentan alguna deformación con respecto a las evoluciones libre, debido a que los pulsos pueden no ser exactamente de π) que a partir de los $600\mu s$ para el 5CB y de los $1000\mu s$ para el PAA_{d6} se muestran prácticamente nulas, similar a lo visto en sus evoluciones libres. Esto último avala el hecho de que, en la dinámica de evolución libre de la FID, las contribuciones de los efectos de 'bulk' de la inhomogeneidad de campo estático y de RF, junto con las interacciones dipolares inter-moleculares, son menos efectivos que los dados por la influencia de las variables mecánicas.

Para cuantificar los efectos de 'bulk' propios de la inhomogeneidad de campo en la dinámica de reversión, se puede aplicar la secuencia MREV8 en la fase isotrópica del 5CB. Esta

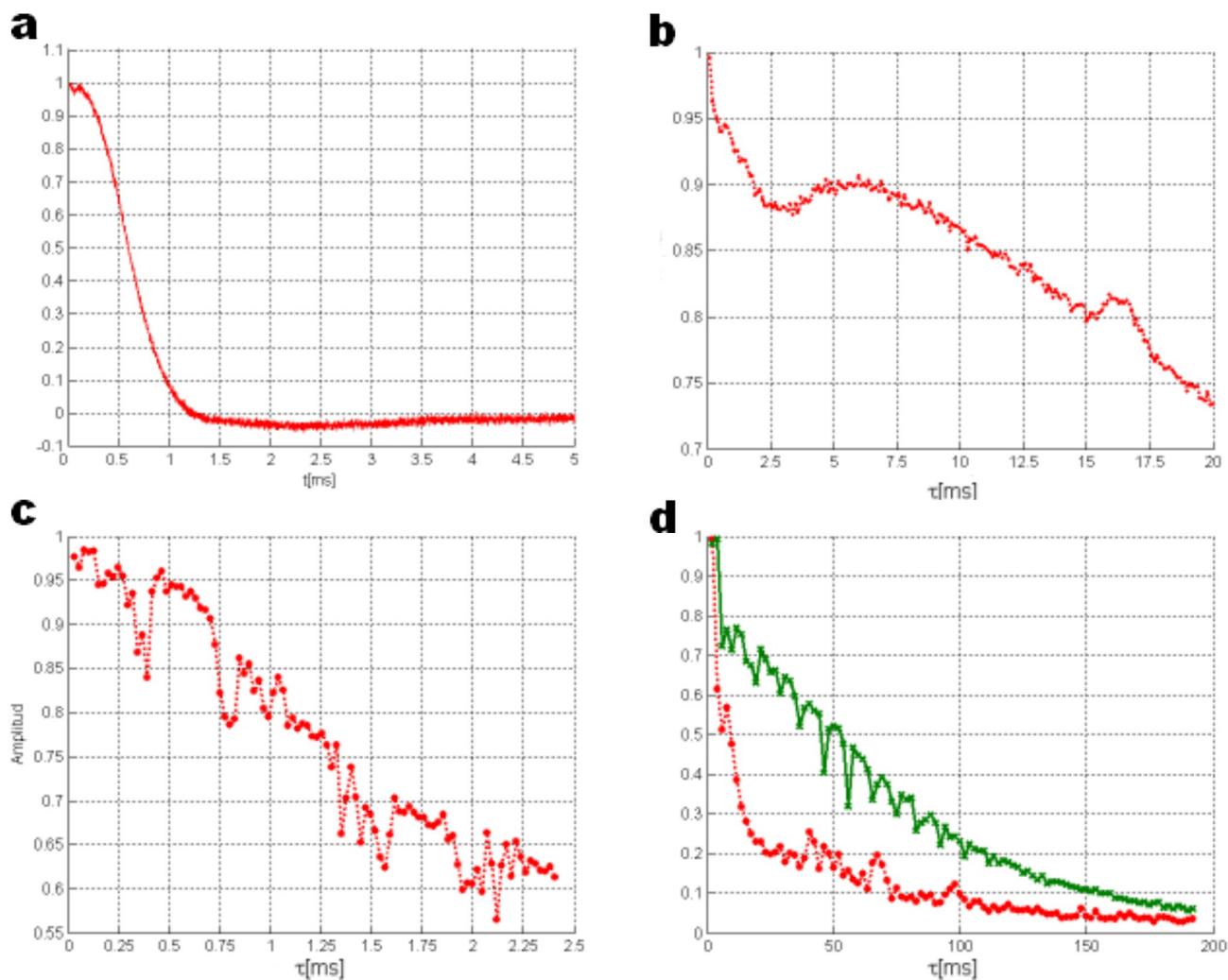


Figura 36: Experimentos realizados en 5CB en fase isotrópica a $T = 37^{\circ}C$ ('on resonant'). a: FID. b: Reversión Zeeman. c: Reversión con MREV8. d: En línea de trazos y círculos, reversión con MREV8, en línea sólida y cruces, reversión mejorada combinando MREV8 y reversión Zeeman.

secuencia revertirá (con alguna no-idealidad espúrea) la dinámicas dadas por las interacciones dipolares residuales, aunque estas ya han sido vistas como despreciables, y mitigará los efectos de la inhomogeneidad de campo estático (sin anularlos). En Fig. 36 (c) se muestra esta evolución de la amplitud de la FID en función del tiempo de reversión τ , bajo una evolución con un bloque MREV8 en el que se ha variado continuamente al tiempo τ . Se observa una mejora significativa del decaimiento, con respecto a la evolución vista en Fig. 36 (a), con un 60% del valor inicial a los 2ms. Comparando este resultado con lo mostrado en Fig. 34, se concluye que, en el decaimiento de las FIDs bajo reversión, los efectos de 'bulk' debido a la inhomogeneidad de campo y a la interacción dipolar intermolecular son menos importantes que los debido a la decoherencia dada por las variables mecánicas. Incluso se podría mejorar aún más la calidad de la reversión con respecto a estos efectos de 'bulk', utilizando una secuencia de reversión que mezcla a la MREV8 con la reversión de la dinámica del Zeeman, la cual se muestra en Fig. 16 (b). Usando esta secuencia se obtiene un decaimiento de la FID en fase isotrópica que se muestra en Fig. 36

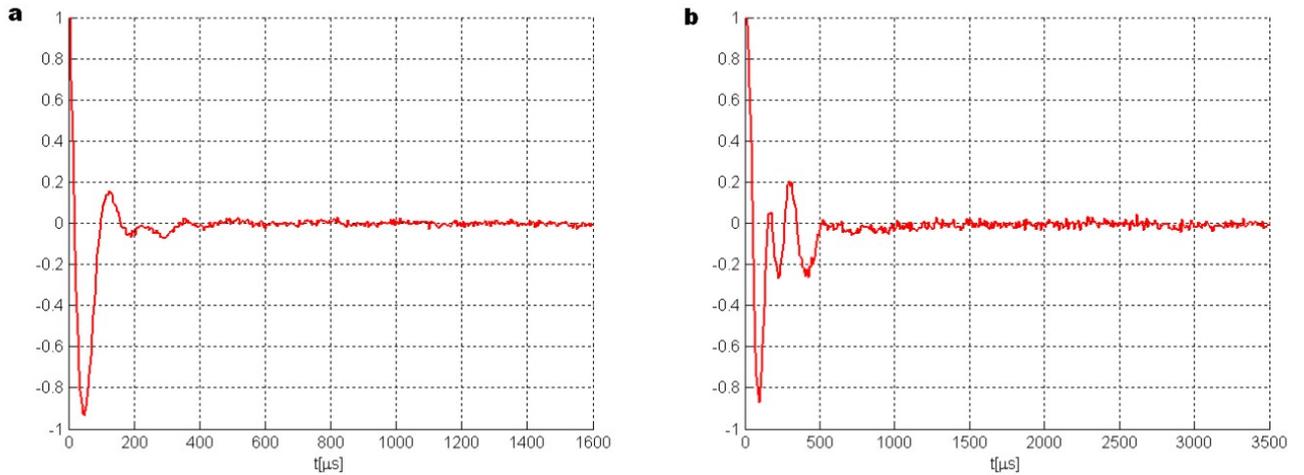


Figura 37: Experimento de reversión Zeeman realizado en fase nemática ('on resonant'). a: 5CB ($T=27^{\circ}\text{C}$). b: PAA_{d6} ($T=115^{\circ}\text{C}$).

(d) en línea continua con cruces, la cual mejora a la secuencia MREV8, cuyo decaimiento se muestra en Fig. 36 (d) en línea de trazos con círculos, a modo de comparación. Sin embargo, la utilización de esta secuencia más eficiente, no genera una mejora apreciable en la dinámica bajo reversión de las señales en el 5CB en fase nemática, debido a que a tiempos cortos ambas secuencias son similarmente efectivas. En Fig. 36 (d), a tiempos largos se producirá una influencia notoria en el decaimiento de las señales por procesos de relajación.

Otro efecto espúreo que no ha sido tenido en cuenta es el efecto del 'chemical shift', el cual no será significativo para el valor de campo de 60MHZ. Además de atenuarse junto con los procesos de reversión Zeeman.

Las líneas de frecuencia 0 en los espectros no deberían atenuarse, debido a que la eigen-selectividad no introduciría decaimiento en ellas. Sin embargo, los procesos de 'bulk' comentados afectan por igual a todo el espectro y generarían su decaimiento. Además, esta línea, que refleja el valor de continua de la señal, está afectada por los truncamientos en las señales medidas debido al tiempo muerto de la medición (que afecta al valor medio de la señal) o por corrimientos no controlados en el offset de la medición. Para evitar este artefacto, se midió fuera de resonancia la FID bajo reversión por un bloque MREV8 de tiempo continuo para el PAA nemático (a $T=110^{\circ}\text{C}$). Este compuesto posee en su espectro una contribución importante a la línea de frecuencia 0 generada por los acoples dipolares de los grupos metilo. Se obtuvo el resultado mostrado en Fig. 38, para una frecuencia fuera de resonancia de 50KHz. Dado que se sigue observando el mismo decaimiento de la línea central de cada ala del espectro, se pueden descartar artefactos de origen electrónico en la línea espectral de frecuencia 0.

Otro proceso que podría afectar a la dinámica de la línea de frecuencia 0 es la existencia de más de un operador intra-molecular de decoherencia, el cual podría introducir una evolución en la escala de tiempo de observación de las señales, sin embargo este es un efecto un tanto más sutil que los analizados en esta sección.

Finalmente, como resumen de lo aquí expuesto, tenemos que, si bien las señales son afectadas por la inhomogeneidad de campo y por las interacciones dipolares inter-moleculares,

la contribución en las distintas escalas de tiempo de la dinámica propia de las variables mecánicas es más importante. Donde los procesos más efectivos en la dinámica libre de la FID son la evolución Liouvilliana y la decoherencia adiabática (la cual es equivalente a la versión cuántica de la forma de línea para cristales líquidos nemáticos dada por Limmer et al[55]). Siendo la decoherencia cuántica el proceso principal en la evolución bajo reversión parcial. Esto último es lo que permite la observación de la eigen-selectividad.

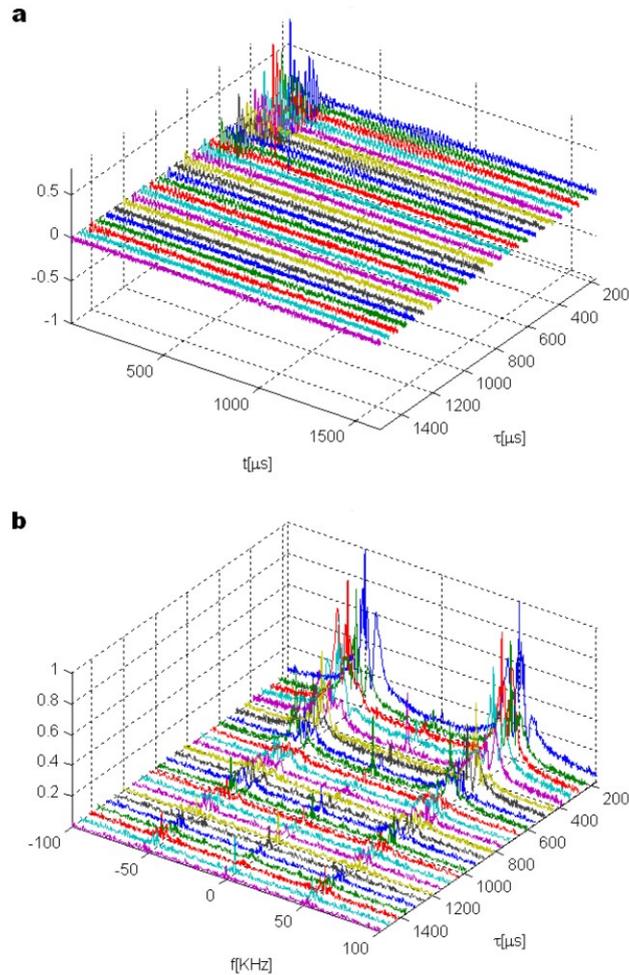


Figura 38: PAA ($T=110^{\circ}\text{C}$) - Medición obtenida por reversión parcial de la evolución de una FID con una MREV8 continua 'off resonant' a 50KHz. a: Señales medidas de las FIDs (tiempo t) en función del tiempo de reversión τ . b: Espectros de amplitud para las mediciones dadas en (a).

6.3 Detección experimental del quasi-equilibrio.

6.3.1 Definición del experimento y medición.

Cuando la matriz densidad reducida presenta una forma de estado de quasi-equilibrio, su representación en el sistema rotante es diagonal en bloque en la base de auto-estados del Hamiltoniano del sistema observado y por lo tanto del Hamiltoniano de interacción (dado que ambos Hamiltonianos conmutan existirá una auto-base que los diagonalice simultáneamente, esto ocurre para el caso de una aproximación en la dinámica donde solo se tendrá en cuenta la decoherencia anterior a los procesos de relajación). Como se vio en Sec. 5.4.1, esto es consecuencia de la eigen-selectividad. Esto último lleva a la conmutación entre la matriz densidad y el Hamiltoniano de interacción, por lo que el operador de evolución libre no generará una variación temporal de la matriz densidad de quasi-equilibrio. Basándonos en lo expresado en el párrafo anterior, se diseñó un experimento para detectar la condición de quasi-equilibrio, el cual se detalla en Fig. 39. Este experimento consiste en

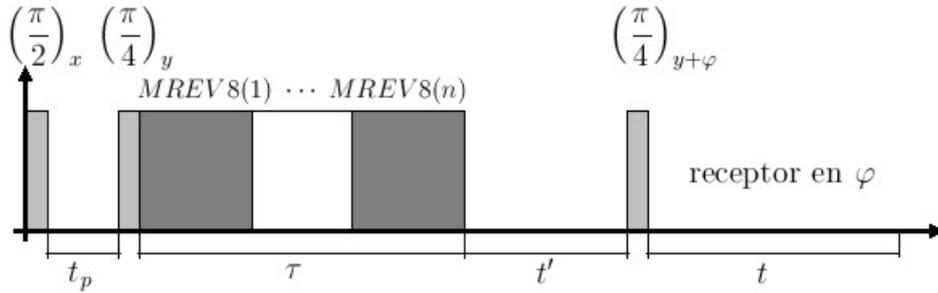


Figura 39: Secuencia de pulsos para el experimento de detección del quasi-equilibrio bajo reversión de la dinámica de las coherencias.

primero dar el par de pulsos del experimento de Jeneer-Broekaert (JB)[1], donde el tiempo de preparación t_p se elige para generar el estado de quasi-equilibrio deseado. Luego se aplica una evolución de la dinámica de las coherencias por medio de bloques de secuencias MREV8 (del tipo que se muestra en Fig. 16 (a)), de esta forma $\tau = n\tau_c$ es el tiempo de evolución bajo reversión. Lo que se pretende es analizar la dinámica irreversible del proceso que lleva al quasi-equilibrio después del 2do. pulso de la secuencia de JB. Para ello, luego del proceso de reversión se realiza una evolución libre en un tiempo t' que servirá para detectar el quasi-equilibrio, dado que si la matriz densidad se encuentra en esta situación no habrá evolución en función de este tiempo. Por último, un pulso de lectura de $(\pi/4)_y$ con corrimiento en fase dado por φ y un corrimiento de fase en el mismo ángulo φ para el receptor, permiten la separación de las coherencias dadas durante el proceso de ida hacia el quasi-equilibrio.

Para entender analíticamente el resultado que obtenemos al aplicar la secuencia de pulsos en Fig. 39, utilizaremos, por razones de síntesis, una representación de la matriz densidad desarrollada en un espacio de operadores sobre los cuales actúan super-operadores de evolución. De esta manera, tenemos para la matriz densidad inmediatamente después del 2do. pulso la forma

$$|\rho(t_p^+)\rangle = \widehat{\mathcal{R}}_y(\pi/4)\widehat{\mathcal{U}}^0(t_p)\widehat{\mathcal{R}}_x(\pi/2)|\rho(0)\rangle, \quad (143)$$

donde $|\cdot\rangle$ indica una representación vectorial del operador y $\widehat{\mathcal{O}}$ expresa un super-operador, siendo $\widehat{\mathcal{R}}_\phi(\beta)$ el super-operador de un pulso con ángulo β en la dirección definida por ϕ y $\widehat{\mathcal{U}}^0(t)$ es el super-operador de evolución libre con el Hamiltoniano dipolar, $\rho(0)$ es la matriz densidad en el equilibrio térmico. Todos los operadores utilizados en esta sección serán definidos en el sistema rotante.

Escribiendo como $\widehat{\mathcal{U}}^{RT}(\tau)$ al super-operador de evolución dado por el proceso de reversión con bloques de MREV8 durante el tiempo τ , obtenemos para la matriz densidad durante la evolución libre en t' :

$$|\rho(t', \tau, t_p)\rangle = \widehat{\mathcal{U}}^0(t') \widehat{\mathcal{U}}^{RT}(\tau) |\rho(t_p^+)\rangle. \quad (144)$$

Por último, al aplicar el pulso de lectura de $\pi/4$ con una fase dada por $\pi/2 + \phi$ (o $y + \phi$) y medir la FID obtenida corriendo la fase del receptor en ϕ , se tiene una señal dada por:

$$\mathcal{S}(\phi, t, t', \tau, t_p) = (\mathbf{I}_{(\mathbf{x}, \mathbf{y})+\phi} | \widehat{\mathcal{U}}^0(t) \widehat{\mathcal{R}}_{y+\phi}(\pi/4) | \rho(t', \tau, t_p^+)\rangle), \quad (145)$$

para una lectura del eje \mathbf{x} o \mathbf{y} del receptor. Utilizando

$$\widehat{\mathcal{R}}_{y+\phi}(\pi/4) = \widehat{\mathcal{R}}_z(-\phi) \widehat{\mathcal{R}}_y(\pi/4) \widehat{\mathcal{R}}_z(\phi), \quad (146a)$$

$$(\mathbf{I}_{(\mathbf{x}, \mathbf{y})+\phi} | = (\mathbf{I}_{(\mathbf{x}, \mathbf{y})} | \widehat{\mathcal{R}}_z(\phi), \quad (146b)$$

en (145), se tiene:

$$\begin{aligned} \mathcal{S}(\phi, t, t', \tau, t_p) &= (\mathbf{I}_{(\mathbf{x}, \mathbf{y})} | \widehat{\mathcal{R}}_z(\phi) \widehat{\mathcal{U}}^0(t) \widehat{\mathcal{R}}_z(-\phi) \widehat{\mathcal{R}}_y(\pi/4) \widehat{\mathcal{R}}_z(\phi) | \rho(t', \tau, t_p)\rangle) \\ &= (\mathbf{I}_{(\mathbf{x}, \mathbf{y})} | \widehat{\mathcal{U}}^0(t) \widehat{\mathcal{R}}_y(\pi/4) \widehat{\mathcal{R}}_z(\phi) | \rho(t', \tau, t_p)\rangle), \end{aligned} \quad (147)$$

donde se usó que $\widehat{\mathcal{R}}_z$ conmuta con $\widehat{\mathcal{U}}^0$.

Utilizando una base ortonormal de tensores irreducibles $\{T_{\lambda\mu}^\Lambda\}$, donde λ es el orden del tensor, μ la componente tensorial y Λ indexa un subespacio vectorial al que pertenece el tensor, es posible representar una matriz densidad como:

$$|\rho\rangle = \sum_{\Lambda} \sum_{\lambda\mu} \xi_{\lambda\mu}^\Lambda |T_{\lambda\mu}^\Lambda\rangle, \quad (148)$$

siendo $\xi_{\lambda\mu}^\Lambda = (T_{\lambda\mu}^\Lambda | \rho) = \text{tr}\{T_{\lambda\mu}^{\Lambda\dagger} \rho\}$ el producto interno del espacio vectorial de operadores. La base $\{T_{\lambda\mu}^\Lambda\}$ cumple con la relación de clausura:

$$\sum_{\Lambda} \sum_{\lambda\mu} |T_{\lambda\mu}^\Lambda\rangle (T_{\lambda\mu}^\Lambda | = 1. \quad (149)$$

Aplicando (149) en (147), obtenemos finalmente

$$\begin{aligned} \mathcal{S}(\phi, t, t', \tau, t_p) &= \sum_{\mu} e^{i\mu\phi} \sum_{\Lambda\lambda} (\mathbf{I}_{(\mathbf{x}, \mathbf{y})} | \widehat{\mathcal{U}}^0(t) \widehat{\mathcal{R}}_y(\pi/4) | T_{\lambda\mu}^\Lambda) \\ &\quad \times (T_{\lambda\mu}^\Lambda | \widehat{\mathcal{U}}^0(t') \widehat{\mathcal{U}}^{RT}(\tau) | \rho(t_p^+)\rangle), \end{aligned} \quad (150)$$

donde se ha utilizado $\widehat{\mathcal{R}}_z(\phi) | T_{\lambda\mu}^\Lambda) = e^{i\mu\phi} | T_{\lambda\mu}^\Lambda)$, propiedad que cumple todo tensor irreducible.

Si se realiza la trasformada de Fourier en ϕ y t' , se obtiene para (150)

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{\phi, t'} \{\mathcal{S}\}(\mu', t, \omega, \tau, t_p) &= \sum_{\mu} \delta(\mu' - \mu) \sum_{\Lambda\lambda} (\mathbf{I}_{(\mathbf{x}, \mathbf{y})} | \widehat{\mathcal{U}}^0(t) \widehat{\mathcal{R}}_y(\pi/4) | T_{\lambda\mu}^\Lambda) \\ &\quad \times \mathcal{F}_{t'} \left\{ (T_{\lambda\mu}^\Lambda | \widehat{\mathcal{U}}^0(t') \widehat{\mathcal{U}}^{RT}(\tau) | \rho(t_p^+)\rangle \right\}(\omega). \end{aligned} \quad (151)$$

Analizando la expresión para (151), vemos que podemos extraer los distintos contenidos en coherencias, para cada orden de coherencia μ originado por la contribución de las distintas componentes $T_{\lambda\mu}^{\Lambda}$ con igual μ . A su vez, para cada coherencia se puede extraer su espectro, con una calidad definida por el paso y la extensión de la evolución en t' . Este contenido espectral puede analizarse en función del tiempo de evolución bajo reversión τ . Además, el contenido espectral de las coherencias dependerá del tiempo de preparación t_p , con el que se puede configurar el desarrollo en quasi-invariantes, de la parte diagonal en bloques, de la matriz densidad inmediatamente después del 2do. pulso, que se obtendrá como matriz de quasi-equilibrio. Una elección particular de t_p podrá obtener un único quasi-invariante o una mezcla de ellos para la matriz de quasi-equilibrio. En resumen, con (151) se puede analizar la evolución irreversible hacia el quasi-equilibrio, por medio de la caracterización espectral de las coherencias para la preparación de distintos quasi-invariantes.

El pulso $\widehat{\mathcal{R}}_y(\pi/4)$ permite rotar a $|T_{\lambda\mu}^{\Lambda}\rangle$ de tal forma que exista alguna proyección en $|\mathbf{I}_{(x,y)}\rangle$ y se pueda medir. Para las señales medidas, se eligen los valores de amplitud para un tiempo dado t (o el promedio de amplitud de un conjunto de valores cercanos a t) donde la relación señal/ruido sea mejor. Este valor característico de cada señal, que será función de ϕ , t' , τ y t_p , conformará la función \mathcal{S} con la que se obtendrá $\mathcal{F}_{\phi,t'}$.

Para la decodificación de las coherencias se varía el ángulo φ en un paso dado por $\Delta\varphi = 360^\circ/(2\mu_{max})$, siendo μ_{max} la coherencia máxima a visualizar, dado que μ_{max} es igual al número máximo de espines en la molécula, tenemos para el PAA_{d6}: $\mu_{max} = 8$, $\Delta\varphi = 22.5^\circ$, para el 5CB: $\mu_{max} = 19$, $\Delta\varphi = 9.47^\circ$, para el PAA, $\mu_{max} = 14$, $\Delta\varphi = 12.86^\circ$, para el Adamantano se codifica hasta un número máximo de coherencias a partir de la cual las coherencias más altas son despreciables. Este valor del paso para φ está asociado con el teorema de Nyquist para generar el muestreo adecuado de la señal a visualizar.

Las mediciones experimentales de la función $\mathcal{F}_{\phi,t'}$, obtenidas a partir de la secuencia de pulsos dada en Fig. 39, son mostradas en Fig. 40, para el 5CB en la condición intra e inter, en Fig. 41, para el PAA_{d6} en la condición intra e inter (T=115°C), en Fig. 42, para el PAA en la condición inter (T=110°C) y en Fig. 43 para el Adamantano en la condición dipolar, donde solo se muestra hasta $\mu = 3$ dado que las coherencias más altas no poseen magnitudes apreciables.

Por los anteriores observaciones sobre (151), sabemos que la transformada de Fourier permite, en ϕ , separar la evolución de cada coherencia y, en t' , generar un espectro para dicha coherencia. De esta forma se puede presentar en un mismo eje gráfico a los espectros de las coherencias separados entre sí. Esto se ve en las mediciones mostradas, donde en el eje μ se indexa cada coherencia y se ubica entre $\mu - 0.5$ y $\mu + 0.5$ al espectro de la coherencia μ . A su vez, se grafica cada eje μ de espectros de coherencias en función del tiempo de evolución τ , bajo reversión de la dinámica, esto genera una caracterización espectral de las coherencias mientras evolucionan sometidas a los procesos irreversibles que llevan al quasi-equilibrio.

En los experimentos se ve que, a medida que se evoluciona en τ , las coherencias van extinguiéndose por los efectos de decoherencia con la red. Para la condición de quasi-equilibrio no debería haber evolución en t' , dada la conmutación entre el Hamiltoniano de interacción y la matriz densidad de quasi-equilibrio. Esto hace que los espectros de coherencias deben presentar solo componente en la frecuencia central de su espectro, es decir una delta en cada valor entero de μ , debido a que las coherencias que sobreviven quedan constantes. Esto último es producido por el efecto de eigen-selectividad, el cual puede verse en el detalle dado en Fig. 40 (c), de la vista frontal del espectro de coherencia simple para la medición mostrada en Fig. 40 (b), donde se aprecia la contracción espectral en la medida

que aumenta τ . Lo que se demuestra, comparando estos resultados con Fig. 34, es que la situación de quasi-equilibrio es obtenida en la escala temporal del decaimiento de las coherencias bajo reversión de la dinámica dipolar. Las deltas mostradas en las mediciones presentan un efecto de función 'sinc' debido al tiempo finito t' .

Como conclusión se tiene que experimentalmente se puede observar la evolución hacia un estado de quasi-equilibrio y detectar el momento de conformación del mismo, el cual es mediado por procesos de decoherencia de carácter irreversible.

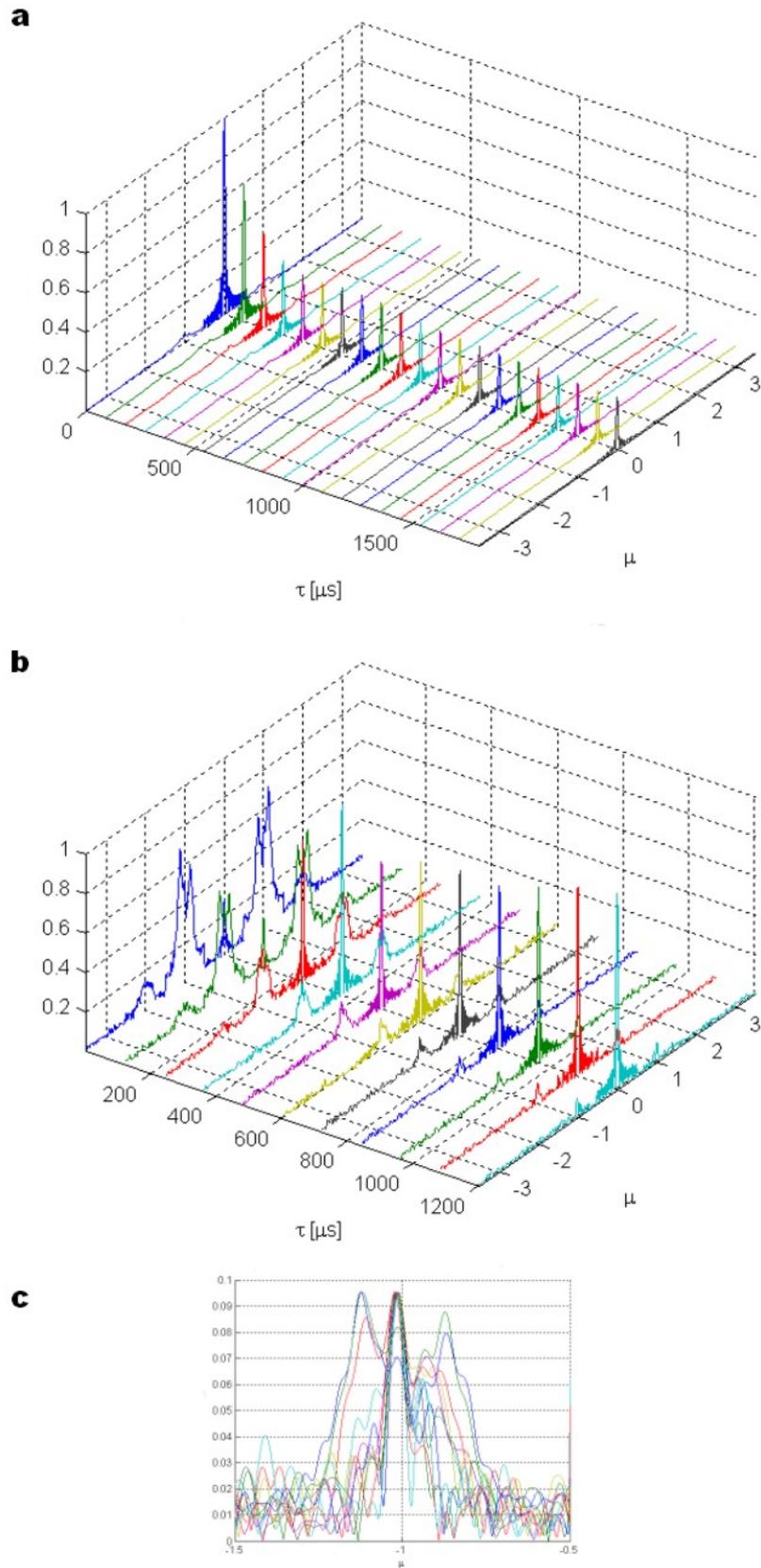


Figura 40: Medición para el 5CB de las coherencias en el experimento en Fig. 39. a: Intra ($t_p = 27\mu s$). b: Inter ($t_p = 69\mu s$). c: Detalle de la evolución del espectro normalizado de coherencias simples dado en (b).

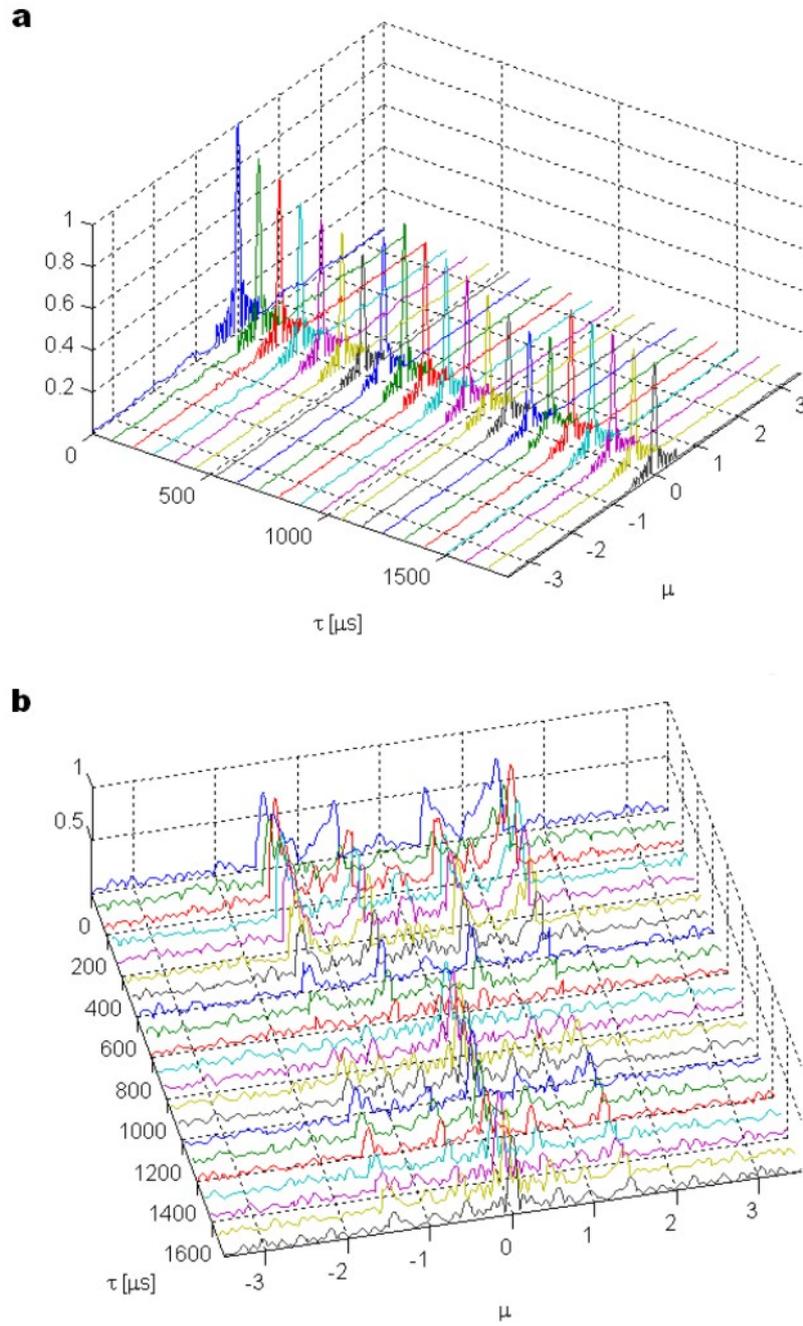


Figura 41: Medición para el PAA_{d6} de las coherencias en el experimento en Fig. 39, $T=115^{\circ}C$. a: Intra ($t_p = 40\mu s$). b: Inter ($t_p = 84\mu s$).

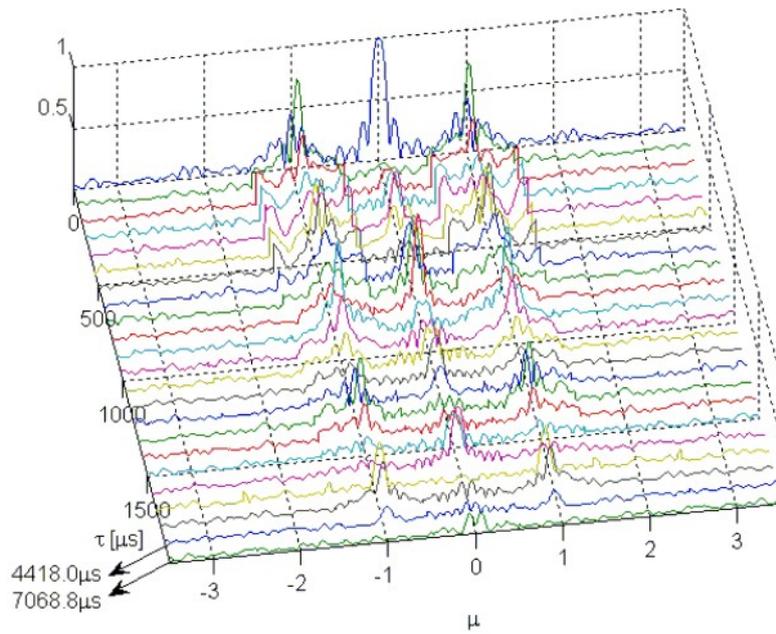


Figura 42: Medición para el PAA de las coherencias en el experimento en Fig. 39, $T=110^{\circ}\text{C}$. Condición inter ($t_p = 76.6\mu s$). Los últimos 2 pasos en τ pertenecen a tiempos distintos de la escala inicial, los cuales son indicados por las flechas.

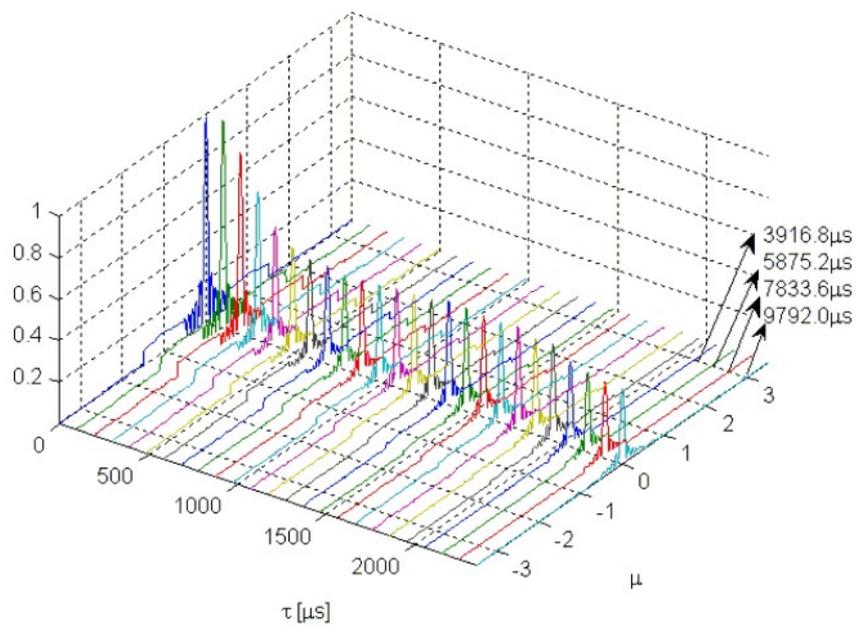


Figura 43: Medición para el Adamantano de las coherencias en el experimento en Fig. 39. Condición dipolar ($t_p = 35.24\mu s$). Los últimos 4 pasos en τ pertenecen a tiempos distintos de la escala inicial, los cuales son indicados por las flechas

6.3.2 Análisis de la no-idealidad en la secuencia de reversión.

Las componentes de frecuencia central no deberían variar en función de τ . Dado que experimentalmente se ve una variación, se procede a realizar un cálculo numérico para observar si este efecto podría ser atribuible a una no-idealidad en la secuencia de reversión.

En Fig. 44 se muestran los resultados obtenidos para el cálculo numérico en el PAA_{d6} (utilizando el modelo molecular dado en Sec. 6.1), donde los bloques de reversión están dados por una secuencia WHH-4, la cual corresponde a una mitad de la Fig. 16 (a). Estos cálculos numéricos no tiene en cuenta los procesos de decoherencia asociados con la red, por lo que solo se tiene dinámica Liouvilliana. Los cálculos se realizaron para diversos tiempos de preparación, t_p , para generar diversos estados de quasi-equilibrio caracterizados por algún quasi-invariante en particular. En la molécula de PAA_{d6}, tenemos $t_p = 0\mu s$ para la condición de FID (Fig. 44 (a1,a2)), $t_p = 47.5\mu s$ para la condición intra (Fig. 44 (b1,b2)), $t_p = 92.5\mu s$ para la condición inter (Fig. 44 (c1,c2)) y $t_p = 195\mu s$ (Fig. 44 (d1,d2)) para una condición de mezcla de quasi-invariantes. También, los cálculos para cada condición de quasi-equilibrio fueron realizados para dos tiempos característicos de la secuencia MREV8 mostrada en Fig. 16 (a), los cuales son: $2\tau_0 = 5\mu s$ (Fig. 44 (a1,b1,c1,d1)) y $2\tau_0 = 20\mu s$ (Fig. 44 (a2,b2,c2,d2)). El objetivo de estos cálculos es el de contemplar los efectos netamente Liouvillianos en la no-idealidad de la secuencia de pulsos, los cuales surgen de una dinámica de reversión que no solo tiene la componente tensorial 0 del Hamiltoniano dipolar (Hamiltoniano de interacción), sino que también aparecen las componentes 1 y 2 del tensor de 2do. orden, debido a que no existe un procedimiento para quitar completamente sus influencias. Por lo tanto a medida que τ_0 es más pequeño la reversión se acerca a lo ideal, esto se ve comparando los gráficos en Fig. 44 (a1,b1,c1,d1) con su respectivo (a2,b2,c2,d2). Se observa que para $2\tau_0 = 5\mu s$ los espectros de las coherencias permanecen constantes, mientras que para $2\tau_0 = 20\mu s$ existe una variación apreciable durante la evolución bajo reversión en τ . Estos cálculos fueron realizados considerando a cada pulso con ancho nulo, es decir $t_w = 0$.

Comparando los cálculos numéricos con las mediciones, se concluye que la variación medida de las componentes centrales de frecuencia, en los espectros de las coherencias, puede ser atribuible a efectos de no-idealidad de la secuencia de reversión. Por ejemplo, comparando Fig. 40 (a), Fig. 43 o Fig. 41 (a) con Fig. 44 (b2) o Fig. 44 (d2), la delta de frecuencia central en la coherencia $\mu = 0$ presenta en estos casos un decaimiento, y comparando Fig. 40 (b) o Fig. 41 (b) con Fig. 44 (c2), se ve que la delta de frecuencia central en la coherencia $\mu = 0$ tiene un comportamiento que crece hasta un valor que tiende a ser constante.

Debido a esta no-idealidad de la secuencia de reversión, la parte diagonal en bloques de la matriz densidad luego del 2do. pulso se ve alterada. Los efectos de la decoherencia producirían una degradación lenta de la diagonal de la matriz, llevando incluso a que se anule, lo cual no ocurriría para un evolución libre. También, la evolución de las coherencias con $\mu \neq 0$ estarán afectadas por las fuentes de error comentadas en Sec. 6.2.3.

Estas no idealidades en la evolución bajo reversión, podrían llevar a un estado de quasi-equilibrio un poco distinto del que se obtendría bajo evolución libre para un mismo tiempo de preparación, sin embargo esto no invalida la detección de dicho estado por medio del experimento propuesto y el establecimiento del quasi-equilibrio.

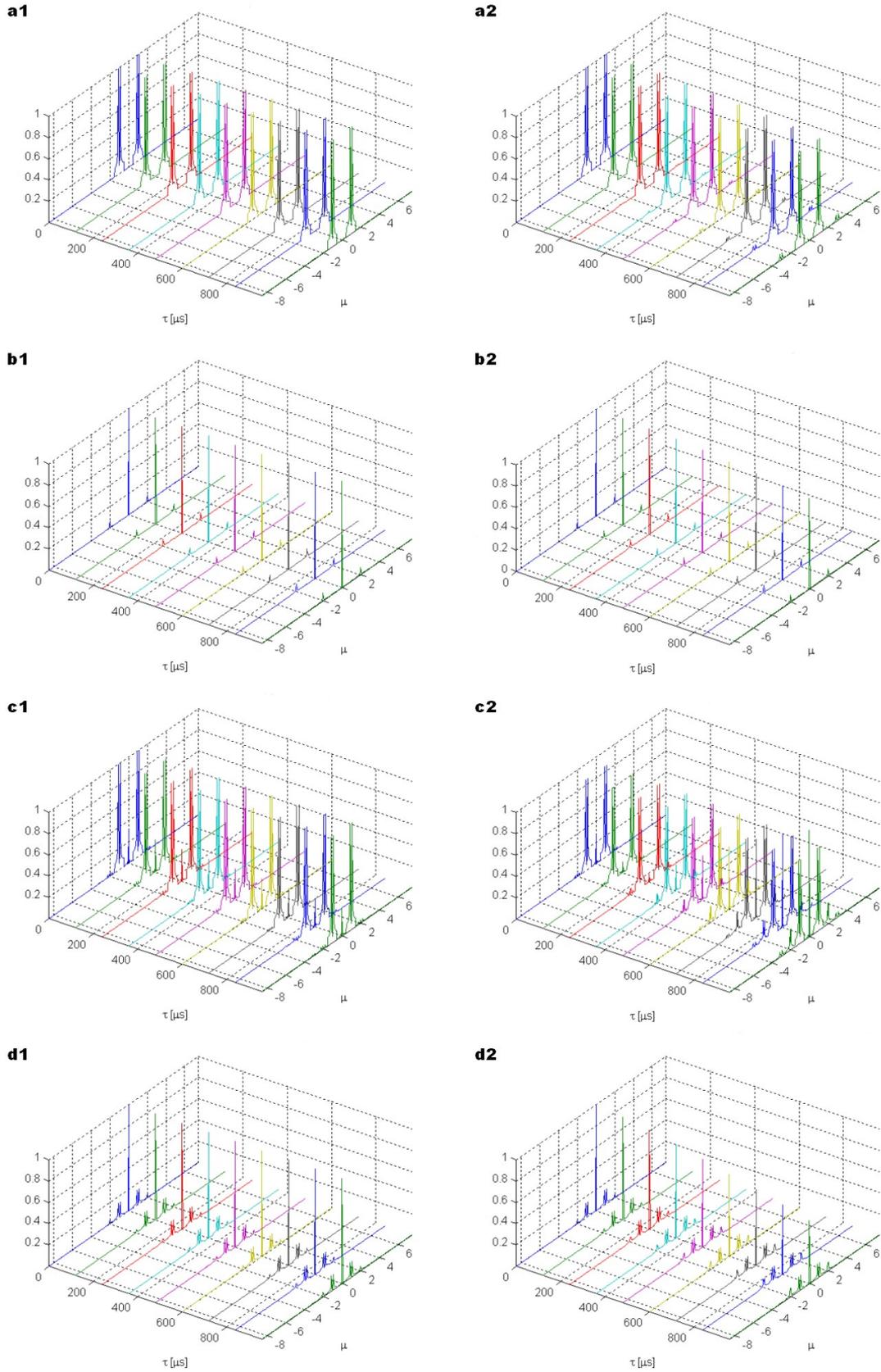


Figura 44: Cálculo para el PAA_{d6} de las coherencias en el experimento en Fig. 39. a1,a2: FID ($t_p = 0\mu s$), a1: $2\tau_0 = 5\mu s$, a2: $2\tau_0 = 5\mu s$. a1,a2: Intra ($t_p = 47.5\mu s$), a1: $2\tau_0 = 5\mu s$, a2: $2\tau_0 = 5\mu s$. a1,a2: Inter ($t_p = 92.5\mu s$), a1: $2\tau_0 = 5\mu s$, a2: $2\tau_0 = 5\mu s$. a1,a2: Mezcla ($t_p = 195\mu s$), a1: $2\tau_0 = 5\mu s$, a2: $2\tau_0 = 5\mu s$.¹⁰⁸

6.4 Análisis de la medición de la señal de RMN proveniente del quasi-equilibrio.

Una vez que el quasi-equilibrio es establecido, como se observa en Sec. 6.3, la matriz densidad presenta una forma diagonal en bloque en la auto-base del Hamiltoniano de interacción, como se detalla en lo visto en Sec. 5.4.1. De esta forma, se puede obtener mediciones de señales que dependen de la conformación de dicho estado. Esto último se

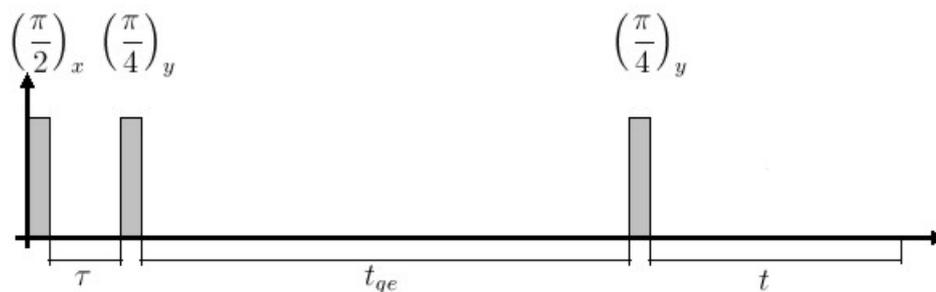


Figura 45: Secuencia de pulsos para la medición de la señal de RMN obtenida en el experimento de JB.

puede realizar a través del experimento de Jeener-Broekaert, que se muestra en Fig. 45, donde t es el tiempo de adquisición, τ es el tiempo de preparación y t_{qe} es un tiempo fijo necesario para asegurar que se ha alcanzado el quasi-equilibrio (del orden de unos ms.). Los resultados de este experimento se muestran en Fig. 46 (a) para el 5CB, en Fig. 46 (b) para el PAA_{d6} (a $T = 115^\circ\text{C}$), en Fig. 46 (c) para el PAA (a $T = 110^\circ\text{C}$) y en Fig. 46 (d) para el sólido Adamantano.

Dado que después del 2do. pulso la evolución hacia el quasi-equilibrio no altera los elementos de la diagonal en bloque de la matriz densidad reducida, debido a la eigen-selectividad, ya en ese instante la parte diagonal en bloques de la matriz densidad posee una forma que puede ser descripta en término de quasi-invariantes. Un cálculo numérico para una molécula de PAA_{d6} de la señal de RMN, obtenida de la parte diagonal en bloques de la matriz densidad después del 2do. pulso de la secuencia de JB bajo evolución Liouvilliana, es decir sin decoherencia, se muestra en Fig. 47 (b1) y Fig. 47 (b2). Comparando con lo obtenido para la medición correspondiente al PAA_{d6}, en Fig. 47 (a1) (este es el mismo resultado que en Fig. 46 (b) rotado para poder comparar con el cálculo) y Fig. 47 (a2), se ve el mismo comportamiento de la señal que en el cálculo. Para mostrar el efecto de los elementos no diagonales de la matriz densidad en la FID a partir de JB, se calcula estas señales para la matriz densidad completa inmediatamente después del 2do. pulso, es decir, sin esperar el tiempo de quasi-equilibrio, en donde las coherencias están fuertemente presentes. Se obtiene el resultado mostrado en Fig. 47 (c1), en Fig. 47 (c2) se tiene una vista lateral de las señales en función del tiempo de preparación τ o pseudo-FIDs. Comparando con el experimento, mostrado en Fig. 47 (a1) y Fig. 47 (a2), y el cálculo numérico a partir de la diagonal en bloques, mostrado en Fig. 47 (b1) y Fig. 47 (b2), se ve que, el cálculo para la matriz densidad completa, predice una amplitud relativa mayor en la señal para valores de τ y t aproximadamente mayores que $100\mu\text{s}$. De lo anterior se demuestra que la diagonal en bloques de la matriz densidad reducida, después del 2do. pulso, ya posee la caracterización del quasi-equilibrio, como teóricamente el proceso de eigen-selectividad predice. Además,

este estado de quasi-equilibrio, que se obtiene en el tiempo de decaimiento irreversible de las coherencias, es alcanzado simultáneamente por todas las moléculas de la muestra y es intrínseco molecular.

Es posible hallar un criterio físico a partir del cual se podrá extraer diversos operadores que sean quasi-invariantes. Para ello notamos que todo quasi-invariante deberá conmutar con el Hamiltoniano dipolar. Sin embargo es factible obtener operadores que 'casi' conmuten con el Hamiltoniano dipolar y que sirvan para representar quasi-invariantes en la práctica. El hecho de que prácticamente conmuten con el Hamiltoniano dipolar significa que el operador de evolución gobernado por el Hamiltoniano dipolar prácticamente no genere variación en ese operador, al menos hasta un tiempo muy tardío en la dinámica. Esto puede lograrse utilizando particiones del Hamiltoniano dipolar, como ser el tomar la parte más intensa del Hamiltoniano dipolar como quasi-invariante, la cual se llamará Hamiltoniano dipolar intra. Si esta elección es adecuada, el quasi-invariante dado por el Hamiltoniano dipolar intra prácticamente conmutará con el Hamiltoniano dipolar completo, por lo que no variará en el tiempo ante la acción del operador de evolución, como es requerido. Otro quasi-invariante puede ser obtenido restando al Hamiltoniano dipolar completo el Hamiltoniano dipolar intra, luego se debe truncar con respecto al Hamiltoniano dipolar dado que debe conmutar con este. Truncar con respecto a un operador significa quedarse con la parte que conmuta con ese operador, esto se verá en más detalle en Sec. 6.5. El quasi-invariante así obtenido se llamará quasi-invariante dipolar inter.

De lo expuesto en el párrafo anterior, se pueden realizar cálculos numéricos de la señal de RMN dada por el experimento de JB para diversos desarrollos de quasi-invariantes, en donde se proyecta la diagonal en bloques de la matriz densidad en estos operadores, y comparar con el resultado que se obtendría a partir de la diagonal en bloques completa de la matriz densidad. Con ello se comprobará la precisión de la aproximación del desarrollo propuesto en quasi-invariantes. Este desarrollo corresponde a lo visto en Sec. 5.4.1, donde se obtiene la expresión

$$\hat{\sigma}_{qe} = -\frac{1}{\mathcal{N}_S} \sum_k \beta_k \hat{\mathbf{H}}_k^{(s)} = -\frac{1}{\mathcal{N}_S} \sum_k \xi_k \hat{\mathbf{Q}}_k^{(s)}. \quad (152)$$

En (152) se ha conservado el desarrollo lineal de $\hat{\sigma}_{qe}$ sin el operador de identidad $\mathbf{1}^{(s)}$, siendo

$$\hat{\mathbf{Q}}_k^{(s)} = \hat{\mathbf{H}}_k^{(s)} / \sqrt{\text{tr}_s \{ (\hat{\mathbf{H}}_k^{(s)})^2 \}}, \quad (153a)$$

$$\xi_k = \beta_k \sqrt{\text{tr}_s \{ (\hat{\mathbf{H}}_k^{(s)})^2 \}} = -\mathcal{N}_S \text{tr}_s \{ \hat{\mathbf{Q}}_k^{(s)} \hat{\sigma}_{qe} \}, \quad (153b)$$

donde β_k son las temperaturas inversas de espín y $\hat{\mathbf{H}}_k^{(s)}$ son los operadores Hamiltonianos que constituyen los quasi-invariantes, además $\text{tr}_s \{ \hat{\mathbf{Q}}_k^{(s)} \hat{\mathbf{Q}}_{k'}^{(s)} \} = \delta_{k,k'}$.

En Fig. 47 (a2) y Fig. 47 (b2) se muestra, respectivamente, la vista lateral del experimento y el cálculo numérico para la diagonal en bloques completa de la matriz densidad. Comparando experimento y cálculo, se puede concluir que la señal es la obtenida por la diagonal en bloques, sin considerar efectos de atenuación de las señales experimentales. Por lo tanto, un desarrollo adecuado en quasi-invariantes deberá reproducir la señal mostrada en Fig. 47 (b2). Para un desarrollo con un solo quasi-invariante (solo tenemos en (152) el operador $\hat{\mathbf{H}}_1^{(s)}$) dado por el Hamiltoniano dipolar en la aproximación de campo alto, \mathcal{H}_d^0 , se obtiene Fig. 48 (b). Comparando con Fig. 48 (a) (que es el resultado obtenido de la

diagonal en bloques) vemos que son necesarios más quasi-invariantes en el desarrollo de la parte diagonal de la matriz densidad. Utilizando un desarrollo en dos quasi-invariantes, dados por el Hamiltoniano intra, \mathcal{H}_{intra}^0 , y el inter truncado, $\mathcal{H}_{inter}^{0'}$, en donde se consideran las 4 interacciones más fuertes entre los pares de espines del Hamiltoniano dipolar (ver Tabla 1), se obtiene Fig. 48 (c). Agregando otro quasi-invariante al desarrollo anterior, el cual se genera restando a la diagonal en bloques de la matriz densidad el desarrollo en los quasi-invariantes intra e inter, y luego al resultado truncarlo con respecto a cada uno de estos quasi-invariantes, se obtiene Fig. 48 (d) a partir de este desarrollo en tres quasi-invariantes. Comparando Fig. 48 (c) y Fig. 48 (d) con Fig. 48 (a), vemos que si bien mejora la reproducción de la señal con respecto al desarrollo solo en el quasi-invariante dipolar, a tiempos largos la aproximación se aleja del resultado buscado. Es necesario buscar otra partición, para el intra, de la energía del Hamiltoniano dipolar que pueda reproducir la señal de JB. Para ello, si consideramos interacciones con intensidad hasta el 3% del máximo acople dipolar (dado en Tabla 1) como parte del Hamiltoniano intra, el desarrollo en los tres quasi-invariantes antes mencionados lleva a Fig. 48 (e), la cual reproduce la señal mostrada en Fig. 48 (a). Si consideramos la anterior partición de la energía dipolar, pero con un desarrollo en dos quasi-invariantes, intra e inter, obtenemos Fig. 48 (f). Esto último muestra que el desarrollo de la matriz densidad de quasi-equilibrio, para el experimento de JB, necesita de más de dos quasi-invariantes. Sin embargo, otras particiones de la energía dipolar llevan a una señal idéntica a Fig. 48 (a), por lo que no hay una manera unívoca de determinar la conformación de los quasi-invariantes por este método de comparación numérica. En Sec. 6.5 se analizará un experimento a partir del cual se puede inferir algún detalle mayor sobre la estructura de los quasi-invariantes dipolares.

Es interesante calcular el comportamiento de la temperatura inversa de espín β_k , asociada con el quasi-invariante $\widehat{\mathbf{H}}_k^{(s)}$ (dados en la expresión (152)), en función del tiempo de preparación τ , en la secuencia de JB. Estas temperaturas inversas están relacionada con la proyecciones ξ_k , de los operadores Hermíticos normalizados $\widehat{\mathbf{Q}}_k^{(s)}$, por medio de la relación (153b). Realizando el cálculo para el desarrollo en tres quasi-invariantes que llevan al resultado mostrado en Fig. 48 (e), se obtienen los resultados que se muestran en Fig. 49 (a) y para tiempos más cortos en Fig. 50 (a). Las temperaturas inversas en unidades de K^{-1} están dadas por $T_k^{-1} = k_B \beta_k$, siendo k_B la constante de Boltzmann. De los gráficos puede apreciarse que reservorios energéticamente pequeños, como el inter o el término residual, poseen altas temperaturas inversas de espín (o bajas temperaturas de espín). Esto hace posible la medición de los mismos, y que sean relevantes en el desarrollo de la matriz densidad en comparación con otros reservorios energéticamente más grandes, como el intra. Se observa, en Fig. 49 (a), que para tiempos mayores que aproximadamente $600\mu s$ el quasi-invariante residual presenta una temperatura muy baja, de aproximadamente menos que $1\mu K$, frente a los quasi-invariantes intra e inter, los cuales presentan temperaturas más elevadas (de aproximadamente más que $180mK$, para el intra y $6mK$, para el inter), estas temperaturas son los valores inversos de los que se muestran en las figuras.

Otro análisis interesante, para el desarrollo en tres quasi-invariantes comentado, es el que deriva del cálculo de los coeficientes de transferencia de orden, ζ_k . Este cálculo se realiza para los distintos quasi-invariantes, durante la evolución después del 2do. pulso, en función del tiempo de preparación τ entre el 1er. y 2do. pulso de la secuencia de JB. Estos coeficientes están definidos como[72]:

$$\zeta_k = \frac{|\xi_k|^2}{\sum_k |\xi_k|^2}, \quad (154)$$

con ξ_k dado en (153b). El coeficiente dado por (154) mide el grado de transferencia, esto es de relevancia, para cada orden o quasi-invariante en el desarrollo de la matriz densidad diagonal. Se obtiene como resultado lo mostrado en Fig. 49 (b), y en detalle para tiempos menores que $600\mu s$ en Fig. 50 (b). Puede observarse, de Fig. 49 (b), como el quasi-invariante residual cobra importancia para tiempos aproximadamente mayores a $600\mu s$, prácticamente desarrolla a la matriz densidad en forma completa, mientras que el intra y el inter pierden importancia. Que la transferencia al intra se minimice mientras se incrementa la transferencia de otros ordenes, es importante para posibilitar la medición de otros quasi-invariantes de mayor dificultad experimental que el intra y que pueden ser ocultados por este último. Con motivo de lograr la medición del quasi-invariante representado por la parte residual, se puede ver en Fig. 50 (b) la existencia de una meseta entre $360\mu s$ y $430\mu s$ donde el intra desaparece y el inter es pequeño (menos del 15% del desarrollo), siendo la parte residual de gran intensidad (más del 90% del desarrollo). Incluso para un valor de τ de $392\mu s$ se anulan el intra y el inter. Además, en Fig. 50 (b) se ve el primer mínimo para ζ_{intra} para un valor de τ de $89\mu s$, que coincide con el primer máximo de ζ_{inter} y ζ_{res} , siendo el valor experimental para el tiempo de preparación del quasi-invariante inter de aproximadamente $84\mu s$, el cual se obtiene en el punto donde la señal intra cruza por cero. Se menciona que los resultados aquí obtenidos y el motor de cálculo numérico usado formó parte de la base de la tesis de licenciatura de la Lic. Belén Sainz[72], en donde se analiza numéricamente la transferencia del orden Zeeman a otros ordenes dados por los quasi-invariantes de diversos desarrollos de la matriz densidad, para cadenas de espines. Por último, se concluye en esta sección que el quasi-equilibrio, de un sistema de espines en un cristal líquido nemático, es un estado de carácter intrínseco molecular, el cual es alcanzado simultáneamente por todas las moléculas de la muestra en el tiempo de decaimiento irreversible de las coherencias. Esta simultaneidad molecular en la manifestación del quasi-equilibrio es una consecuencia de la decoherencia eigen-selectiva irreversible. La importancia de estas conclusiones radica en la posibilidad de realizar experimentos y cálculos sobre una descripción del 'tipo termodinámico', con pocos quasi-invariantes obtenidos de un espacio finito y manipulable de espines, lo que facilita su uso práctico y analítico.

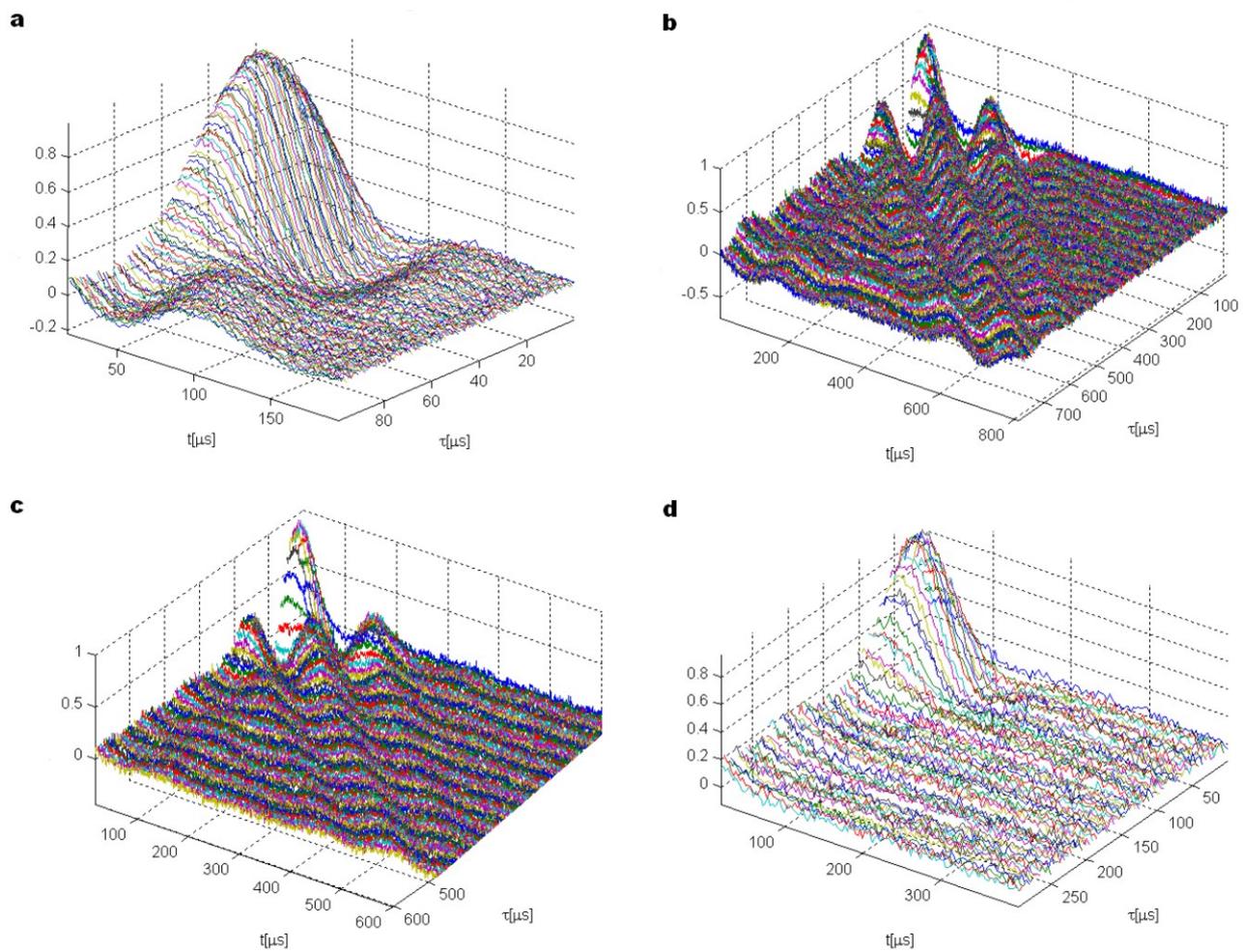


Figura 46: Medición de la señal de RMN del experimento de JB. a: 5CB. b: PAA_{d6} (T = 115°C). c: PAA (T = 110°C). d: Adamantano, sólido.

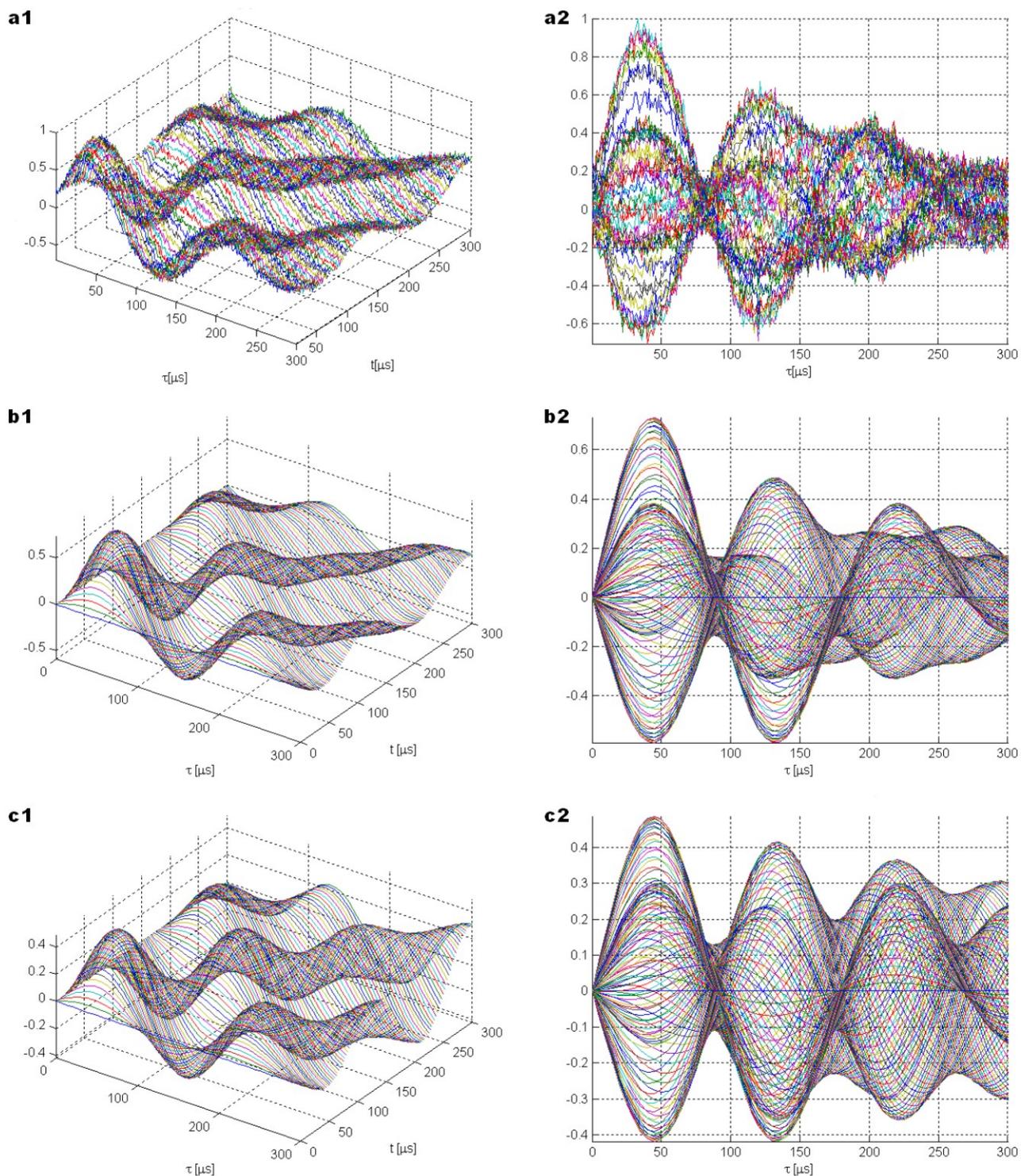


Figura 47: Comparación entre el cálculo numérico molecular, sin decoherencia, y la medición para la señal de quasi-equilibrio del experimento de JB en el PAA_{d6} ($T = 115^{\circ}\text{C}$). t : tiempo de medición de la FID, τ : tiempo de preparación (pseudo-FID). a1: Medición. a2: Vista desde el eje τ de (a1), pseudo-FIDs. b1: Cálculo numérico con la matriz diagonal en bloques. b2: Vista desde el eje τ de (a2), pseudo-FIDs. c1: Cálculo numérico con la matriz completa. c2: Vista desde el eje τ de (c2), pseudo-FIDs.

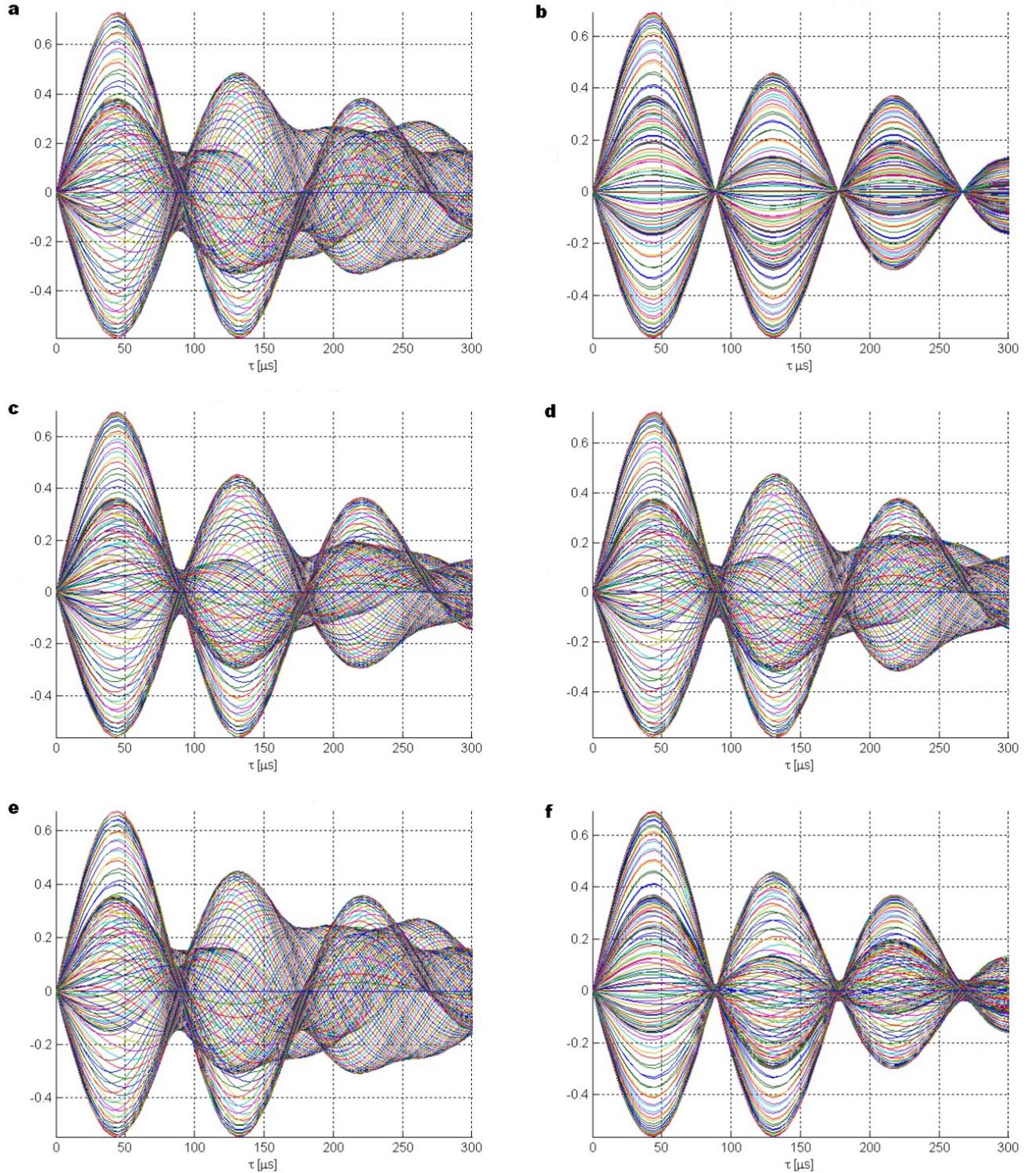


Figura 48: Comparación entre cálculos numéricos de la señal de quasi-equilibrio del experimento de JB para el PAA_{d6}, para distintos desarrollos en quasi-invariantes dipolares de la matriz diagonal en bloques. a: Matriz diagonal en bloques. b: Desarrollo con \mathcal{H}_d^0 . c: Desarrollo con \mathcal{H}_{intra}^0 y \mathcal{H}_{inter}^0 , para el intra con los acoplos dipolares fuertes. d: Desarrollo con \mathcal{H}_{intra}^0 , \mathcal{H}_{inter}^0 y la parte residual truncada, para el intra con los acoplos dipolares fuertes. e: Desarrollo con \mathcal{H}_{intra}^0 y \mathcal{H}_{inter}^0 y la parte residual truncada, para el intra con los acoplos dipolares hasta el 3% de la interacción más fuerte. f: Desarrollo con \mathcal{H}_{intra}^0 y \mathcal{H}_{inter}^0 , para el intra con los acoplos dipolares hasta el 3% de la interacción más fuerte.

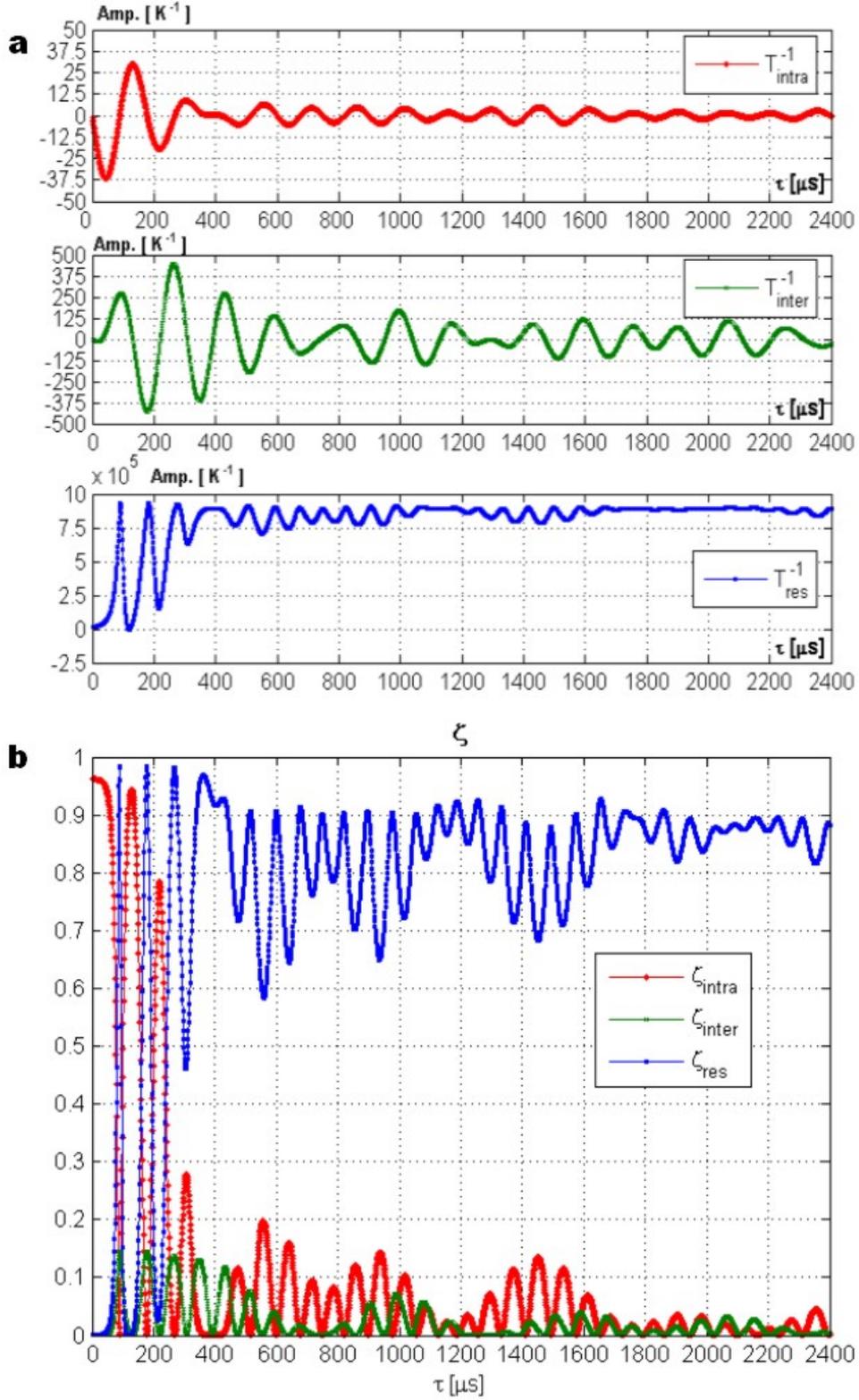


Figura 49: Cálculo numérico en el PAA_{d6} de las temperaturas inversas de espín y de los coeficientes de transferencia de orden, después del 2do. pulso del experimento de JB en función del tiempo de preparación τ , entre el 1er. y 2do. pulso, para el desarrollo en quasi-invariantes dipolares \mathcal{H}_{intra}^0 , \mathcal{H}_{inter}^0 mas la parte residual truncada, para el intra con acoples dipolares hasta el 3% de la interacción más fuerte. a: Temperaturas inversas de espín, T^{-1} . b: Coeficientes de transferencia de orden, ζ .

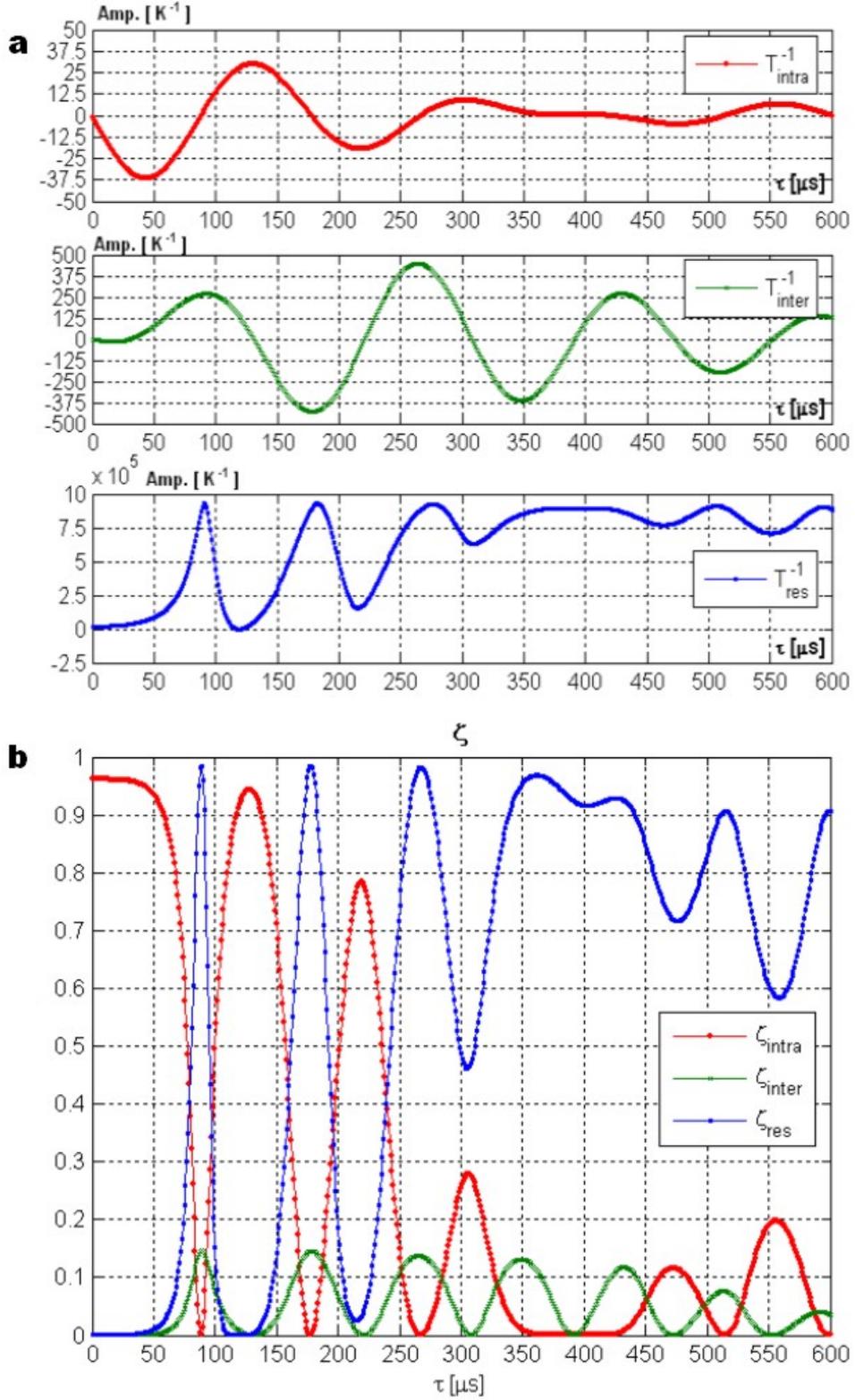


Figura 50: Cálculo numérico en el PAA_{d6} de las temperaturas inversas de espín y de los coeficientes de transferencia de orden, después del 2do. pulso del experimento de JB en función del tiempo de preparación τ , entre el 1er. y 2do. pulso, para el desarrollo en quasi-invariantes dipolares $\mathcal{H}_{\text{intra}}^0, \mathcal{H}_{\text{inter}}^0$ mas la parte residual truncada, para el intra con acoples dipolares hasta el 3% de la interacción más fuerte. Detalle a tiempos iniciales en τ de lo mostrado en Fig. 49. a: Temperaturas inversas de espín, T^{-1} . b: Coeficientes de transferencia de orden, ζ .

6.5 Obtención y caracterización de quasi-invariantes a partir del Hamiltoniano dipolar.

6.5.1 Medición de los acoples dipolares que contribuyen al Intra.

De las mediciones hechas y cálculos numéricos en Sec. 6.4 y el análisis teórico visto en Sec. 5.4.1 se concluye que en el quasi-equilibrio la matriz densidad reducida puede ser desarrollada en operadores que constituyen los denominados quasi-invariantes.

Para analizar los resultados de experimentos en que se parte de un estado de quasi-equilibrio, es necesario comprender la forma matemática que poseen estos quasi-invariantes. En el trabajo publicado en la referencia [15] se analiza la constitución del quasi-invariante intra, y de esta forma del inter, para el 5CB, haciendo al análisis extensivo para otros cristales líquidos. Este análisis surge extrayendo a los quasi-invariantes del Hamiltoniano dipolar, donde el intra está conformado por las interacciones más fuertes que forman al Hamiltoniano dipolar y el inter por las interacciones más débiles del Hamiltoniano. Para que el inter conmute con el intra es necesario truncar, es decir, quedarse con la parte del Hamiltoniano dipolar de las interacciones que conforman al inter que conmuta con el intra. De lo visto en Sec. 6.4 surge la necesidad de tener un método que permita detectar cual es la partición adecuada de la energía dipolar para el quasi-invariante intra, para ello se propuso un experimento en donde se analizan las coherencias dobles generadas a partir de la condición de quasi-equilibrio intra, que consiste en una versión generalizada del experimento de Emid et al [8]. La secuencia de pulsos del experimento se muestra en Fig. 51, el tiempo t_p es configurado para la condición intra en el 5CB, $t_p = 30\mu s$, y $t_{qe} = 2ms$, el cual garantiza que se ha obtenido el estado de quasi-equilibrio. El 3er. pulso produce las

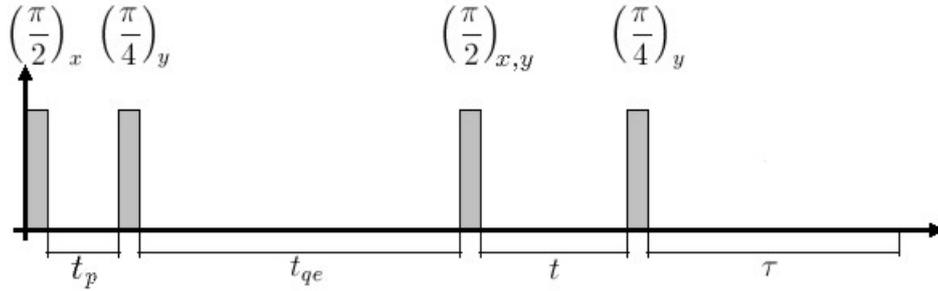


Figura 51: Secuencia de pulsos para la medición 2D-DQC del estado de quasi-equilibrio generado en el experimento de JB.

coherencias dobles que son leídas por las señales de coherencias simples obtenidas luego del 4to. pulso de lectura. La señal medida está dada por

$$\begin{aligned} \mathcal{S}(t, \tau) = \sum_{\Lambda} \sum_{\lambda\mu} (\mathbf{I}_{(x,y)} | \hat{U}^0(\tau) \hat{\mathcal{R}}_y(\pi/4) | T_{\lambda\mu}^{\Lambda}) \\ \times (T_{\lambda\mu}^{\Lambda} | \hat{U}^0(t) \hat{\mathcal{R}}_{x,y}(\pi/2) | \hat{\sigma}_{qe}), \end{aligned} \quad (155)$$

i	j	D_{ij} (Hz)	i	j	D_{ij} (Hz)	i	j	D_{ij} (Hz)
1	2	5482.1	4	6	395.5	4	10	-120.2
5	6	-4477.9	7	9	395	5	7	-119.3
3	4	-4418.3	1	6	-383 †	6	8	-119.3
7	8	-4396.8	2	4	-383 †	2	5	100.5
9	10	-4391.5	2	7	-228.9	2	8	-90.6
4	7	-1741 *	1	4	-212	5	8	-89.5
6	9	-1741 *	2	6	-192.1	3	10	-89.4
1	5	-1121 †	6	7	173	1	8	-76.9
2	3	-1121 †	1	7	-170.7	4	5	74.7
3	7	-414.5	4	9	170.1	1	10	-74.6
6	10	-409.7	1	9	-161.3	8	9	72.4
4	8	-407.7	3	8	-156.8	3	6	71
5	9	-406.6	5	10	-156.3	7	10	70.8
3	5	401.9	2	9	-125.2	2	10	-65.4
8	10	399.8	3	9	-120.5	1	3	42

Tabla 2: Acoples dipolares para la molécula de 5CB con $S_{zz} = 0.54$, correspondiente a 27°C.

donde se usó la misma escritura en super-operadores que en Sec. 6.3.1. La transformada de Fourier en el tiempo de evolución de las coherencias dobles, t , es

$$\mathcal{F}_t \{ \mathcal{S} \} (\nu_2, \tau) = \sum_{\Lambda} \sum_{\lambda\mu} (\mathbf{I}_{(x,y)} | \hat{U}^0(\tau) \hat{\mathcal{R}}_y(\pi/4) | T_{\lambda\mu}^{\Lambda}) \times \mathcal{F}_t \left\{ (T_{\lambda\mu}^{\Lambda} | \hat{U}^0(t) \hat{\mathcal{R}}_{x,y}(\pi/2) | \hat{\sigma}_{qe}) \right\} (\nu_2). \quad (156)$$

Dado que la conformación del quasi-invariante intra es el Hamiltoniano dipolar intra y este posee la estructura de un tensor de 2do. orden, las coherencias dobles son las de grado más alto que se pueden obtener para este quasi-invariante. Realizando un gráfico de los contornos del espectro de amplitud con la transformada de Fourier en el tiempo t , de evolución de las coherencias dobles, para todo tiempo de evolución de las coherencias simples τ , obtenemos un gráfico en dos dimensiones (2D) donde los espectros de las coherencias dobles (DQC) son modulados por las coherencia simples (SQC). La medición de los espectros 2D-DQC, así obtenidos, es mostrado en Fig. 52 donde se aprecian los detalles que se obtienen a diferentes tiempo τ debido a la modulación de DQC por SQC. Se observan dos cortes a diferentes valores de τ .

La determinación de las interacciones que conforman al quasi-invariante intra se realizó por medio de comparar el resultado experimental con cálculos numéricos obtenidos para diferentes particiones del intra. Para ello se utilizó el modelo de 10 espines de la molécula de 5CB mostrado en Fig. 53 cuyos acoples dipolares están dados en Tabla 2. Los acoples dipolares dados tanto en Tabla 1 como en Tabla 2 son logrados por medio de la construcción de cada molécula en programas de química y el posterior análisis de la señal obtenida en una FID, que lleva a los ajustes necesarios en la estructura mecánica de la molécula en cuestión. Los modelos de interacciones dadas por el intra que se comparan están dados en Tabla 3.

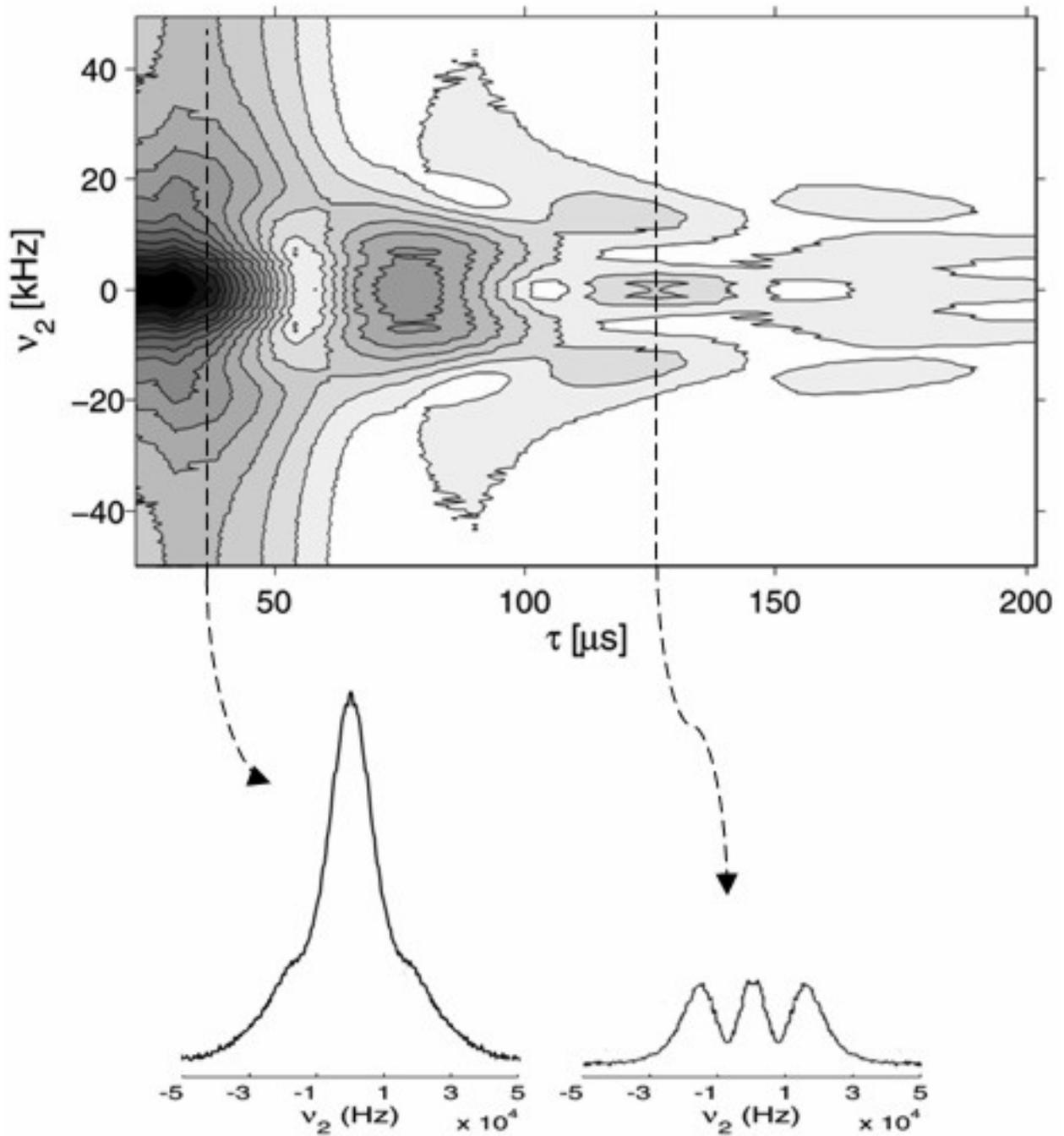


Figura 52: Gráfico de contorno del espectro de amplitud en resonancia de la evolución de las coherencia dobles en el 5CB, en función del tiempo de observación τ , a 27°C , en un espectrómetro Bruker Avance II a 300MHz . Cortes de los espectros a $\tau = 27\mu\text{s}$ (izquierda) y $\tau = 127\mu\text{s}$ (derecha).

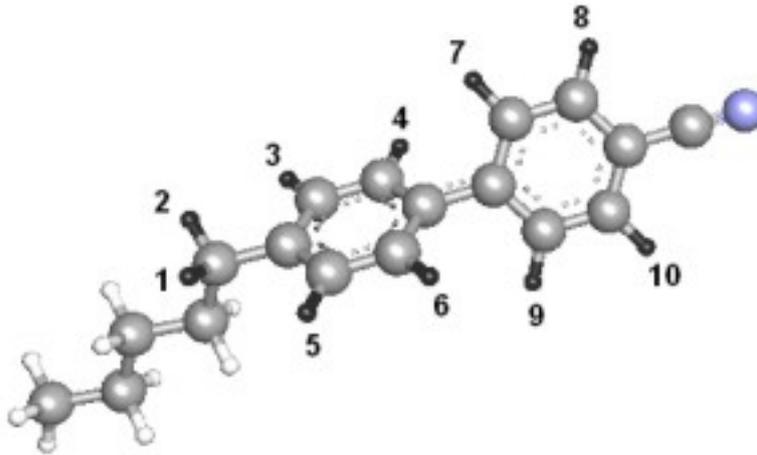


Figura 53: Esquema de la molécula de 5CB donde se han marcado los 10 espines que constituyen el 'core' y el primer grupo CH, denominado α .

modelo	espines interactuantes
<i>i</i>	7-8, 9-10, 5-6, 3-4, 1-2
<i>ii</i>	7-8, 9-10, 5-6, 3-4, 1-2, 6-9, 4-7, 1-5, 2-3

Tabla 3: Modelos de interacciones de espín ^1H usadas para definir \mathcal{H}_{intra} en 5CB.

La medición y cálculo numérico de las señales de JB obtenidas a partir de la secuencia de pulsos vista en Fig. 45, como se obtuvo en Sec. 6.4 para el PAA_{d6} , son mostradas en Fig. 54. Usando el modelo (i) o (ii) se obtienen señales similares para Fig. 54 (b), por lo que no es posible distinguir cual es el modelo adecuado, sin embargo la comparación con el experimento muestra que las señales experimentales se reproducen para un desarrollo en dos quasi-invariantes, intra e inter, sin considerar el decaimiento propio de las señales del experimento. Utilizando un operador de evolución con el Hamiltoniano intra en vez del dipolar completo se obtiene Fig. 54 (c), lo cual muestra que la sensibilidad de las señales no está dada por las intensidades de las interacciones que conforman los quasi-invariantes sino por la relación de conmutación con el Hamiltoniano que gobierna la dinámica.

Para poder discernir cual es el modelo más adecuado de interacciones que conforman al intra, se relaciona una buena elección del intra y un buen truncamiento del inter con la indistinguible evolución de la dinámica utilizando al Hamiltoniano dipolar completo o al Hamiltoniano truncado. Los cálculos numéricos son mostrados en Fig. 55. Donde se observa que el modelo (ii), de pares correlacionados, es menos susceptible a cambios si se evoluciona con el Hamiltoniano dipolar completo o con el truncado. Esto lleva a concluir que el modelo de pares no correlacionados no puede ser el constituyente de quasi-invariante intra, donde una elección más adecuada es la de constituirlo con los acoples dipolares de los pares correlacionados, al menos conservando las interacciones más fuertes entre pares. Se concluye que experimentos, como el presentado en esta sección, llevan a un análisis más detallado de la conformación del quasi-invariante intra, y por ende del inter. Experimentos de naturaleza similar serán adecuados para lograr una inspección de la conformación de los quasi-invariantes.

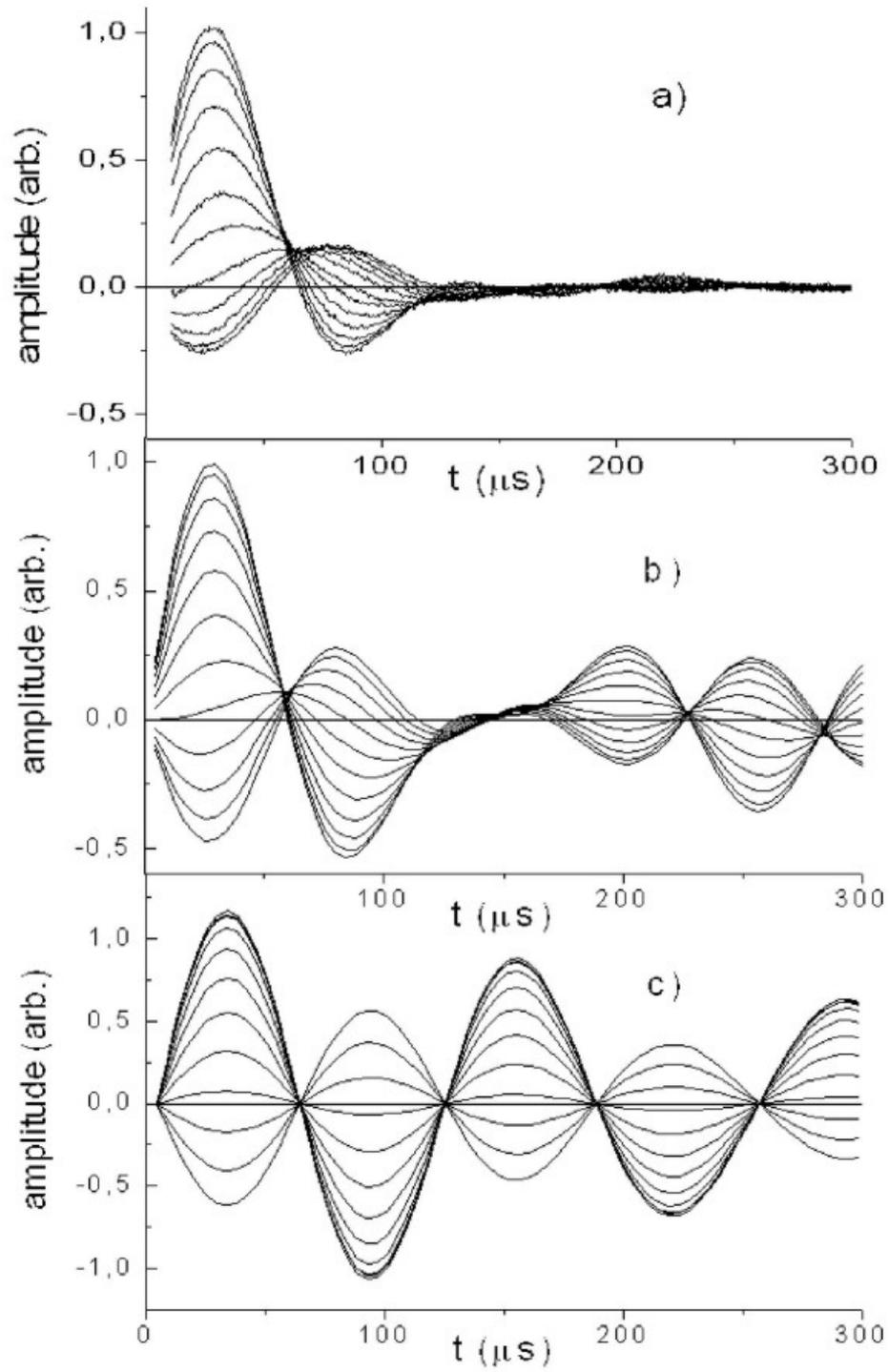


Figura 54: Señal dipolar de la secuencia de JB para tiempos de preparación desde $t_p = 30\mu s$ hasta $t_p = 80\mu s$, (a) experimento, (b) cálculo con el modelo (ii) para una evolución con \mathcal{H}_d^0 , (c) cálculo con el modelo (ii) para una evolución con \mathcal{H}_{intra}^0 .

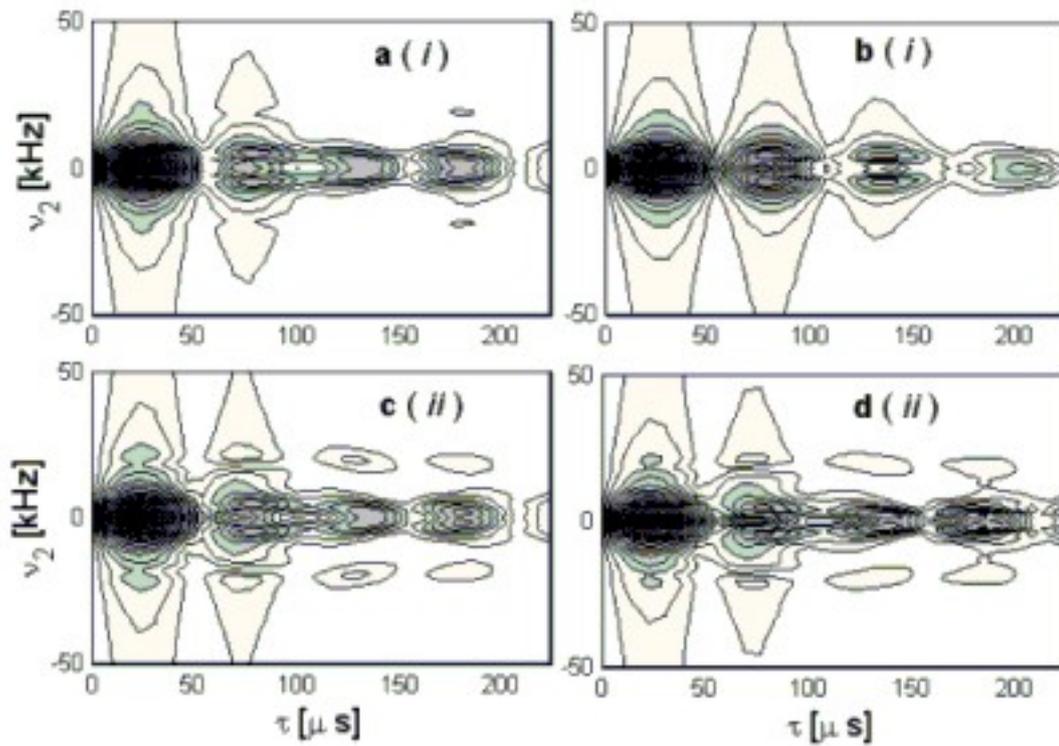


Figura 55: Gráfico de contorno de los espectros de amplitud de las coherencias dobles calculados en función del tiempo de observación para los modelos (i) y (ii) de los espines indicados en Tabla 3. (a),(b): pares débilmente acoplados; (c),(d): espines correlacionados; (a),(c): evolución con el Hamiltoniano completo; (b),(d): evolución con el Hamiltoniano truncado. $S_{zz} = 0.75$.

6.5.2 Desarrollo analítico del quasi-invariante Inter.

De lo comentado en Sec. 6.5.2, el intra tiene una forma matemática describable con un tensor de segundo orden, pero el inter, debido al truncamiento, no posee una forma matemática simple. Con motivo de esto, se trabajó en encontrar un desarrollo matemático para el inter que permitiera extraer conclusiones en las aplicaciones con este quasi-invariante. Esto condujo a una expresión matemática cerrada para el truncamiento de un operador en función de su conmutación con otro, en término de conmutadores, la cual se detalla en el apéndice F. Utilizando el resultado obtenido en ese apéndice, se tiene que, dado el truncamiento, el inter puede escribirse como:

$$\mathcal{H}_{inter}^d = \mathcal{H}_{inter} + \sum_{n=1}^M K_n \mathbf{C}_{2n}, \quad (157)$$

donde

$$\mathbf{C}_{2n} = [\mathcal{H}_{intra}, \dots, [\mathcal{H}_{intra}, \mathcal{H}_{inter}] \dots], \quad (158)$$

se obtiene aplicando $2n$ veces el conmutador con el operador \mathcal{H}_{intra} . \mathcal{H}_{intra} es la parte de las interacciones del Hamiltoniano dipolar que conforman el intra y \mathcal{H}_{inter} la parte de las interacciones del Hamiltoniano dipolar que conforman el inter.

A continuación se utilizará (157) para obtener la expresión del Hamiltoniano dipolar truncado para el caso de tener pares de espines fuertemente acoplados, donde estos pares están lo suficientemente alejados entre sí como para considerar al vector distancia del acople de espines inter-par como el mismo para todos los espines que involucran a dos pares. Este modelo de sistema de pares de espines es el utilizado por Keller[12] para representar al compuesto POMH (Potassium Oxalate MonoHydrate).

Bajo el modelo mencionado para el POMH, tenemos que el Hamiltoniano dipolar intra-par, en la aproximación de campo estático alto, está dado por:

$$\mathcal{H}_{intra}^0 = \sqrt{6} D \sum_A \mathbf{T}_{20}^A, \quad (159)$$

siendo:

$$D \equiv \frac{\mu_0 \gamma^2 \hbar}{4\pi} \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta)}{2r^3}, \quad (160)$$

donde θ y r son el ángulo y el módulo del vector distancia entre pares fuertes, los cuales son indicados en (159) con el índice A . \mathbf{T}_{20}^A es la componente 0 del tensor de 2do. orden definido como:

$$\mathbf{T}_{20}^A = \frac{1}{\sqrt{6}} \left[2\mathbf{I}_z^{A1} \mathbf{I}_z^{A2} - \frac{1}{2} (\mathbf{I}_+^{A1} \mathbf{I}_-^{A2} + \mathbf{I}_-^{A1} \mathbf{I}_+^{A2}) \right], \quad (161)$$

con \mathbf{I}_α^{Ak} la componente angular α del espín k dentro del par A . Además se tienen las siguientes definiciones:

$$\mathbf{T}_{10}^A = \mathbf{I}_z^A = \mathbf{I}_z^{A1} + \mathbf{I}_z^{A2}, \quad (162a)$$

$$\mathbf{T}_{11}^A = -\frac{1}{\sqrt{2}} \mathbf{I}_+^A = -\frac{1}{\sqrt{2}} (\mathbf{I}_+^{A1} + \mathbf{I}_+^{A2}), \quad (162b)$$

$$\mathbf{T}_{1-1}^A = \frac{1}{\sqrt{2}} \mathbf{I}_-^A = \frac{1}{\sqrt{2}} (\mathbf{I}_-^{A1} + \mathbf{I}_-^{A2}), \quad (162c)$$

$$\mathbf{T}_{21}^A = -\frac{1}{2} (\mathbf{I}_z^{A1} \mathbf{I}_+^{A2} + \mathbf{I}_+^{A1} \mathbf{I}_z^{A2}), \quad (162d)$$

$$\mathbf{T}_{2-1}^A = \frac{1}{2} (\mathbf{I}_z^{A1} \mathbf{I}_-^{A2} + \mathbf{I}_-^{A1} \mathbf{I}_z^{A2}). \quad (162e)$$

El Hamiltoniano dipolar inter-par está dado por:

$$\mathcal{H}_{inter}^0 = \sqrt{6} \sum_{A < B} D_{AB} \mathbf{T}_{20}^{AB}, \quad (163)$$

siendo:

$$D_{AB} \equiv \frac{\mu_0 \gamma^2 \hbar (1 - 3 \cos^2 \theta_{AB})}{4\pi 2r_{AB}^3}, \quad (164)$$

donde θ_{AB} y r_{AB} son el ángulo y el módulo del vector distancia entre cualquier espín del par A con cualquier espín del par B . Los ángulos y distancias entre espines de distintos pares son iguales debido a la aproximación de que los pares están lo suficientemente alejados como para que cada par pueda ser considerado un punto en la red de moléculas. En (163), se define:

$$\mathbf{T}_{20}^{AB} = \frac{1}{\sqrt{6}} \left[2\mathbf{I}_z^A \mathbf{I}_z^B - \frac{1}{2} (\mathbf{I}_+^A \mathbf{I}_-^B + \mathbf{I}_-^A \mathbf{I}_+^B) \right]. \quad (165)$$

Para obtener el desarrollo del Hamiltoniano dipolar inter-par truncado, se deben calcular los conmutadores dados en (158). Es útil tener presente las siguientes relaciones de conmutación:

$$[\mathbf{I}_z^A, \mathbf{T}_{20}^A] = 0, \quad (166a)$$

$$[\mathbf{I}_+^A, \mathbf{T}_{20}^A] = \sqrt{6} \mathbf{T}_{21}^A, \quad (166b)$$

$$[\mathbf{I}_-^A, \mathbf{T}_{20}^A] = \sqrt{6} \mathbf{T}_{2-1}^A, \quad (166c)$$

$$[\mathbf{T}_{20}^A, \mathbf{T}_{20}^{AB}] = \frac{1}{2} (\mathbf{T}_{21}^A \mathbf{I}_-^B + \mathbf{T}_{2-1}^A \mathbf{I}_+^B), \quad (166d)$$

$$[\mathbf{T}_{20}^B, \mathbf{T}_{20}^{AB}] = \frac{1}{2} (\mathbf{I}_+^A \mathbf{T}_{2-1}^B + \mathbf{I}_-^A \mathbf{T}_{21}^B), \quad (166e)$$

$$[\mathbf{T}_{20}^A, \mathbf{T}_{21}^A] = \frac{\sqrt{3}}{8} \mathbf{T}_{11}^A = -\frac{1}{8} \sqrt{\frac{3}{2}} \mathbf{I}_+^A, \quad (166f)$$

$$[\mathbf{T}_{20}^A, \mathbf{T}_{2-1}^A] = -\frac{\sqrt{3}}{8} \mathbf{T}_{1-1}^A = -\frac{1}{8} \sqrt{\frac{3}{2}} \mathbf{I}_-^A. \quad (166g)$$

Además se tiene que conmutadores entre operadores de diferentes pares de espines se anulan. Siendo el operador:

$$\mathbf{C}_n = [\mathcal{H}_{intra}^0, \dots, [\mathcal{H}_{intra}^0, \mathcal{H}_{inter}^0] \dots], \quad (167)$$

el que se obtiene aplicando n veces el conmutador con el Hamiltoniano \mathcal{H}_{intra}^0 , tenemos:

$$\mathbf{C}_1 = 3D \sum_{A \neq B} D_{AB} \sum_{A'} [\mathbf{T}_{20}^{A'}, \mathbf{T}_{20}^{AB}] = \sqrt{\frac{3}{2}} \sqrt{6} D \sum_{A \neq B} D_{AB} [\mathbf{T}_{20}^A + \mathbf{T}_{20}^B, \mathbf{T}_{20}^{AB}], \quad (168a)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{C}_2 &= \sqrt{\frac{3}{2}} (\sqrt{6} D)^2 \sum_{A \neq B} D_{AB} \sum_{A'} [\mathbf{T}_{20}^{A'}, [\mathbf{T}_{20}^A + \mathbf{T}_{20}^B, \mathbf{T}_{20}^{AB}]] \\ &= \sqrt{\frac{3}{2}} (\sqrt{6} D)^2 \sum_{A \neq B} D_{AB} [\mathbf{T}_{20}^A + \mathbf{T}_{20}^B, [\mathbf{T}_{20}^A + \mathbf{T}_{20}^B, \mathbf{T}_{20}^{AB}]], \end{aligned} \quad (168b)$$

donde se usó que en la sumatoria con A' solo no se anulan los conmutadores con $A' = A$ y $A' = B$. En general se obtiene

$$\mathbf{C}_n = \sqrt{\frac{3}{2}} (\sqrt{6} D)^n \sum_{A \neq B} D_{AB} \mathbf{C}_n^{AB} \quad (169)$$

siendo:

$$\mathbf{C}_n^{AB} = [\mathbf{T}_{20}^A + \mathbf{T}_{20}^B, \dots, [\mathbf{T}_{20}^A + \mathbf{T}_{20}^B, \mathbf{T}_{20}^{AB}] \dots], \quad (170)$$

el conmutador al aplicar n veces $\mathbf{T}_{20}^A + \mathbf{T}_{20}^B$ en \mathbf{T}_{20}^{AB} .

Utilizando las relaciones de conmutación dadas en (166), se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} [\mathbf{T}_{20}^A, [\mathbf{T}_{20}^A, \mathbf{T}_{20}^{AB}]] &= [\mathbf{T}_{20}^B, [\mathbf{T}_{20}^B, \mathbf{T}_{20}^{AB}]] = -\frac{1}{16} \sqrt{\frac{3}{2}} (\mathbf{I}_+^A \mathbf{I}_-^B + \mathbf{I}_-^A \mathbf{I}_+^B) \\ &= \frac{1}{8} \sqrt{\frac{3}{2}} (\mathbf{T}_{11}^A \mathbf{T}_{1-1}^B + \mathbf{T}_{1-1}^A \mathbf{T}_{11}^B), \end{aligned} \quad (171a)$$

$$[\mathbf{T}_{20}^A, [\mathbf{T}_{20}^B, \mathbf{T}_{20}^{AB}]] = [\mathbf{T}_{20}^B, [\mathbf{T}_{20}^A, \mathbf{T}_{20}^{AB}]] = -\sqrt{\frac{3}{2}} (\mathbf{T}_{21}^A \mathbf{T}_{2-1}^B + \mathbf{T}_{2-1}^A \mathbf{T}_{21}^B). \quad (171b)$$

Aplicando las expresiones (171) en (170), se obtiene:

$$\mathbf{C}_2^{AB} = -\sqrt{6} (\mathbf{T}_{21}^A \mathbf{T}_{2-1}^B + \mathbf{T}_{2-1}^A \mathbf{T}_{21}^B) - \frac{1}{8} \sqrt{\frac{3}{2}} (\mathbf{I}_+^A \mathbf{I}_-^B + \mathbf{I}_-^A \mathbf{I}_+^B). \quad (172)$$

Además es posible demostrar que los conmutadores a partir de \mathbf{C}_4^{AB} se anulan. Usando estos últimos resultados en (157), se obtiene la expresión para el Hamiltoniano dipolar inter-par truncado

$$\mathcal{H}_{inter}^0 = \sqrt{\frac{3}{2}} \sum_{A \neq B} D_{AB} (\mathbf{T}_{20}^{AB} + 6D^2 K_2 \mathbf{C}_2^{AB}). \quad (173)$$

Para calcular la constante K_2 en (173), se puede usar que el truncamiento debe cumplir la condición:

$$[\mathcal{H}_{inter}^{0'}, \mathcal{H}_{intra}^0] = 0, \quad (174)$$

la cual es equivalente a:

$$[\mathbf{T}_{20}^A + \mathbf{T}_{20}^B, \mathbf{T}_{20}^{AB} + K_2' \mathbf{C}_2^{AB}] = 0 \quad \forall A, B, \quad (175)$$

con $K_2' = 6D^2 K_2$. Desarrollando (175) se obtiene:

$$\left(\frac{1}{2} + \frac{3}{8} K_2' \right) (\mathbf{T}_{21}^A \mathbf{I}_-^B + \mathbf{T}_{2-1}^A \mathbf{I}_+^B + \mathbf{I}_+^A \mathbf{T}_{2-1}^B + \mathbf{I}_-^A \mathbf{T}_{21}^B) = 0 \quad \forall A, B, \quad (176)$$

de lo que se tiene $\frac{1}{2} + \frac{3}{8} K_2' = 0$, $\forall A, B$ y el valor $K_2' = -2/3$.

Utilizando este último resultado en (173) y las expresiones (162a), (162b) y (162c), finalmente se obtiene el Hamiltoniano dipolar inter-par truncado del modelo de red molecular dado por Keller[12], el cual es:

$$\mathcal{H}_{inter}^{0'} = \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} D_{AB} \left\{ 2\mathbf{T}_{10}^A \mathbf{T}_{10}^B + \frac{1}{2} (\mathbf{T}_{11}^A \mathbf{T}_{1-1}^B + \mathbf{T}_{1-1}^A \mathbf{T}_{11}^B) + 4 (\mathbf{T}_{21}^A \mathbf{T}_{2-1}^B + \mathbf{T}_{2-1}^A \mathbf{T}_{21}^B) \right\}. \quad (177)$$

En el texto de Keller[12] no se muestra como se obtiene el resultado (177). Es a partir de la expresión (157), deducida en este tratado, que se demuestra que (177) representa todo el espacio conmutativo del Hamiltoniano dipolar inter-par con respecto al Hamiltoniano dipolar intra-par y que garantiza que el truncamiento está correctamente realizado.

Por último se comenta que debido al carácter invariante de \mathcal{H}_{intra}^0 y $\mathcal{H}_{inter}^{0'}$ ante un pulso de π , se demuestra directamente, a partir de la expresión (157), que $\mathcal{H}_{inter}^{0'}$ también poseerá esta invariancia.

6.6 Aplicación al cálculo de tiempos de relajación bajo la teoría markovina de Abragam-Redfield de alta temperatura.

En lo visto en las secciones anteriores la dinámica era descrita en el régimen temporal de la evolución de la decoherencia. Para extender al caso en que se incluyen a los procesos de relajación, se tienen en cuenta los efectos producidos por la decoherencia como los que se desarrollan en la escala microscópica, en donde se genera y mantiene a la matriz densidad reducida en su forma de quasi-equilibrio.

En la referencia [51] se calcula la evolución de los quasi-invariantes obtenidos para el PAA_{d6} bajo la teoría markovina de Abragam-Redfield de alta temperatura. Para esta molécula, bajo la hipótesis de pares débilmente interactuantes, tenemos como quasi-invariantes al Zeeman, al intra, al inter y al singlete.

La dependencia temporal del valor de expectación de algún quasi-invariante $\mathcal{H}_{\mathcal{O}}$ (con $\mathcal{O} = Z, \textit{intra}, \textit{inter}$ o \textit{sing}) del sistema de espines está dada por

$$\frac{d\langle \mathcal{H}_{\mathcal{O}} \rangle}{dt} = \frac{d}{dt} \text{Tr}_s \{ \mathcal{H}_{\mathcal{O}} \sigma \}, \quad (178)$$

donde Tr_s es la traza en las variables de espín y $\sigma \equiv \text{Tr}_R \{ \rho \}$ es la matriz densidad reducida. En el límite de altas temperaturas, la matriz densidad reducida de los espines, en el sistema rotante, cumple con la ecuación

$$\frac{d\sigma^*(t)}{dt} = -\frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dt' \overline{[\mathcal{H}_{SL}^*(t), [\mathcal{H}_{SL}^*(t'), \Delta\sigma^*(t)]]}, \quad (179)$$

donde $\Delta\sigma^*(t) \equiv \sigma^*(t) - \sigma_{eq}$, σ_{eq} es la matriz densidad reducida en el equilibrio térmico y la barra significa promedio en el ensamble de la red. Esta ecuación representa a la dinámica en la escala temporal de grano grueso o 'coarse-grained'.

La descripción de $\sigma^*(t)$ como un estado de quasi-equilibrio, se obtiene por medio de la expresión:

$$\sigma^*(t) = [\mathcal{I} - \sum_{\mathcal{O}} \beta_{\mathcal{O}}(t) \mathcal{H}_{\mathcal{O}}] / \text{Tr} \{ \mathcal{I} \}, \quad (180)$$

donde $\beta_{\mathcal{O}}$ puede ser β_Z , $\beta_{\textit{intra}}$ o $\beta_{\textit{inter}}$, las cuales se denominan temperaturas inversas de espín de los reservorios Zeeman and dipolares, sienso \mathcal{I} el operador identidad.

Aplicando (180) en (179), se obtiene las ecuaciones de la dinámica de las temperaturas inversas de espín, las cuales pueden escribirse como:

$$\frac{dx_{\mathcal{O}}(t)}{dt} = - \sum_{\mathcal{P}} T_{\mathcal{OP}}^{-1} [x_{\mathcal{P}}(t) - x_{\mathcal{P}}^0], \quad (181)$$

donde $x_{\mathcal{O}}(t) = \beta_{\mathcal{O}}(t) \sqrt{\text{tr}_s \{ \mathcal{H}_{\mathcal{O}}^2 \}}$, y los índices \mathcal{O} y \mathcal{P} toman los valores: $Z, \textit{intra}, \textit{inter}$ y \textit{sing} . Los coeficientes $T_{\mathcal{OP}}^{-1}$ son los coeficientes de relajación espín-red de cada quasi-invariante directamente con la red (cuando $\mathcal{O} = \mathcal{P}$) o los coeficientes de relajación cruzada entre los diferentes reservorios (cuando $\mathcal{O} \neq \mathcal{P}$). Estos parámetros son escritos en término de las densidades espectrales de los movimientos moleculares, J_{kl}^q , y los coeficientes de espín $c_{kl(\mathcal{OP})}^q$, como:

$$T_{\mathcal{OP}}^{-1} = \sum_{q=-2}^2 \sum_{kl} c_{kl(\mathcal{OP})}^q J_{kl}^q(q\omega_o). \quad (182)$$

Los coeficientes de espín, que involucran a los operadores de espín del Hamiltoniano de interacción, para cada par de espines k y l son:

$$\begin{aligned} c_{kl(\mathcal{OP})}^q &= \frac{\text{tr}_s \{ [\mathcal{H}_{\mathcal{O}}, \mathbf{A}_k^q] [\mathbf{A}_l^{-q}, \mathcal{H}_{\mathcal{P}}] \}}{2 \sqrt{\text{tr}_s \{ \mathcal{H}_{\mathcal{O}}^2 \}} \sqrt{\text{tr}_s \{ \mathcal{H}_{\mathcal{P}}^2 \}}} \\ &= c_{lk(\mathcal{PO})}^{-q}. \end{aligned} \quad (183)$$

Donde las densidades espectrales se definen como:

$$J_{kl}^q(\omega) = (-1)^q \int_{-\infty}^{\infty} G_{kl}^q(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau, \quad (184)$$

las cuales tienen la propiedad $J_{kl}^q(q\omega_o) = J_{lk}^{-q}(-q\omega_o)$, dentro de la aproximación de alta temperatura. La función de correlación $G_{kl}^q(\tau) = \overline{\Delta F_k^{q*} \Delta F_l^q(\tau)}$ solo depende del intervalo

de tiempo τ , dado que esta es calculada en el equilibrio térmico donde la función de densidad de probabilidades es estacionaria. Con lo que tenemos:

$$T_{\mathcal{OP}}^{-1} = T_{\mathcal{PO}}^{-1}. \quad (185)$$

El conjunto de coeficientes de relajación dados en (182) pueden ser acomodados en una matriz simétrica, \mathbf{R} . Para el PAA d_6 se encuentra que esta matriz puede escribirse de forma simple, debido a que, por la característica de sus interacciones dipolares, no existe acople entre los quasi-invariantes Zeeman y el singlete, ni entre cada uno de ellos con los dipolares. Usando los índices repetidos ($\mathcal{O} = \mathcal{P}$) solo una vez en (182) y reemplazando $T_{intra,inter}^{-1}$ por T_{mix}^{-1} , la matriz \mathbf{R} se puede escribir como:

$$\mathbf{R} = \begin{bmatrix} T_Z^{-1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & T_{intra}^{-1} & T_{mix}^{-1} & 0 \\ 0 & T_{mix}^{-1} & T_{inter}^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & T_{sing}^{-1} \end{bmatrix}. \quad (186)$$

Para resolver las ecuaciones (181) se encuentran los auto-valores de (186):

$$T_a^{-1} = T_Z^{-1}, \quad (187)$$

$$\begin{aligned} T_b^{-1} &= \frac{(T_{intra}^{-1} + T_{inter}^{-1})}{2} + k \frac{(T_{intra}^{-1} - T_{inter}^{-1})}{2} \\ &= T_{intra}^{-1} \frac{1}{1 - \mu} - T_{inter}^{-1} \frac{\mu}{1 - \mu}, \end{aligned} \quad (188)$$

$$\begin{aligned} T_c^{-1} &= \frac{(T_{intra}^{-1} + T_{inter}^{-1})}{2} - k \frac{(T_{intra}^{-1} - T_{inter}^{-1})}{2} \\ &= -T_{intra}^{-1} \frac{\mu}{1 - \mu} + T_{inter}^{-1} \frac{1}{1 - \mu}, \end{aligned} \quad (189)$$

$$T_d^{-1} = T_{sing}^{-1}, \quad (190)$$

donde se definen

$$k = \sqrt{1 + 4 \frac{(T_{mix}^{-1})^2}{(T_{intra}^{-1} - T_{inter}^{-1})^2}}, \quad \text{con } 1 \leq k \leq \infty$$

y

$$\mu = \frac{k - 1}{k + 1}, \quad \text{con } 0 \leq \mu \leq 1.$$

Usando estas definiciones, las soluciones de las ecuaciones acopladas de primer orden, dadas por (181), pueden ser escritas como:

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} \beta_Z(t) \\ \beta_{intra}(t) \\ \beta_{inter}(t) \\ \beta_{sing}(t) \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} e^{-T_a^{-1}t} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & C_{11}(e^{-T_b^{-1}t} + \mu e^{-T_c^{-1}t}) & C_{12}(e^{-T_b^{-1}t} - e^{-T_c^{-1}t}) & 0 \\ 0 & C_{21}(e^{-T_b^{-1}t} - e^{-T_c^{-1}t}) & C_{11}(\mu e^{-T_b^{-1}t} + e^{-T_c^{-1}t}) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-T_d^{-1}t} \end{bmatrix} \\ &\times \begin{bmatrix} \beta_Z(0) \\ \beta_{intra}(0) \\ \beta_{inter}(0) \\ \beta_{sing}(0) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} (1 - e^{-T_a^{-1}t}) \\ \frac{T_{11}^{-1}}{T_b^{-1}}(1 - e^{-T_b^{-1}t}) + \frac{T_{12}^{-1}}{T_c^{-1}}(1 - e^{-T_c^{-1}t}) \\ \frac{T_{21}^{-1}}{T_b^{-1}}(1 - e^{-T_b^{-1}t}) + \frac{T_{22}^{-1}}{T_c^{-1}}(1 - e^{-T_c^{-1}t}) \\ (1 - e^{-T_d^{-1}t}) \end{bmatrix} \beta_{eq}, \end{aligned} \quad (191)$$

donde $\beta_{eq} = \frac{1}{K_B T}$, K_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura. Las otras constantes usadas en (191) son definidas como:

$$\begin{aligned}
C_{11} &= \frac{k+1}{2k} = (\mu + 1)^{-1} \\
C_{12} &= \sqrt{\mu} C_{11} \frac{\sqrt{\text{tr}_s\{H_{inter}^2\}}}{\sqrt{\text{tr}_s\{H_{intra}^2\}}} = \sqrt{\mu} C_{11} C, \\
C_{21} &= \sqrt{\mu} C_{11} C^{-1} \\
T_{11}^{-1} &= C_{11} (T_{intra}^{-1} + C T_{mix}^{-1}) + C_{12} (T_{inter}^{-1} + C^{-1} T_{mix}^{-1}), \\
T_{12}^{-1} &= \mu C_{11} (T_{intra}^{-1} + C T_{mix}^{-1}) - C_{12} (T_{inter}^{-1} + C^{-1} T_{mix}^{-1}), \\
T_{21}^{-1} &= C_{21} (T_{intra}^{-1} + C T_{mix}^{-1}) + \mu C_{11} (T_{inter}^{-1} + C^{-1} T_{mix}^{-1}), \\
T_{22}^{-1} &= -C_{21} (T_{intra}^{-1} + C T_{mix}^{-1}) + C_{11} (T_{inter}^{-1} + C^{-1} T_{mix}^{-1}),
\end{aligned} \tag{192}$$

donde se tiene que $\frac{T_{11}^{-1}}{T_b^{-1}} + \frac{T_{12}^{-1}}{T_c^{-1}} = 1$ y $\frac{T_{21}^{-1}}{T_b^{-1}} + \frac{T_{22}^{-1}}{T_c^{-1}} = 1$.

En [51] se calcula la matriz \mathbf{R} para el PAA_{d6}, obteniéndose:

$$\mathbf{R} = \begin{bmatrix} 0.3496 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0.9995 & 0.2133 & -0.0023 \\ 0 & 0.2133 & 0.7178 & 0 \\ 0 & -0.0023 & 0 & 0.0128 \end{bmatrix}, \tag{193}$$

donde los coeficientes están en unidades de s^{-1} .

Comparando con los experimentos, se encuentra que hay una diferencia marcada con los tiempos de relajación obtenidos a partir del cálculo con (193). Esto podría sugerir que la aproximación de procesos markovianos no es aplicable al caso de cristales líquidos, debido a la existencia de las fluctuaciones del orden director. Esto será reflejado en el hecho de que efectos en la escala microscópica, donde la decoherencia domina a la dinámica, deberán ser trasladados a la escala de la relajación. Lo anterior lleva a la necesidad de extender la teoría de relajación para el caso no markoviano.

6.7 Extensión de la teoría de relajación para procesos no markovianos. Utilización de la técnica de proyectores dependientes del tiempo.

De los resultados obtenidos en Sec. 6.6, se encuentra que es necesario extender la teoría de relajación para incorporar efectos no markovianos que surgen de la escala microscópica de la dinámica. En esta sección se busca presentar una visión preliminar sobre las herramientas necesarias para establecer el vínculo entre los conceptos desarrollados para la teoría que gobierna a la dinámica a tiempos tempranos con la dinámica de relajación. Para ello se utilizará la descripción de los procesos de relajación utilizando la técnica de proyectores dependientes del tiempo desarrollada en las referencias [73] y [74].

Como primer paso, vemos que a partir de la expresión (232) el efecto del operador evolución $U_C^{(L)}(t)$ sobre la dinámica, para la escala de tiempo de la decoherencia, dada por el operador

$\mathbf{U}(t)$ puede ser representada como una variación temporal del Hamiltoniano de interacción \mathcal{H}_{SL} . Analizando la expresión desarrollada del operador de evolución $\mathbf{U}^{(f)}(\zeta, t)$ dada por (118), observamos que la podemos expresar como:

$$\mathbf{U}^{(f)}(\zeta, t) \cong e^{-i\mathcal{H}_{Ri}^{(f)}(\zeta)t} e^{-i\zeta_i\mathcal{H}_{SLi}^{(f)}(t)t}, \quad (194)$$

siendo:

$$\mathcal{H}_{SLi}^{(f)}(t) = \mathcal{H}_{Ri}^{(f)}(\zeta) + i \left(\mathbf{C}_{i,SL}^{(f)}(\zeta) + \mathbf{C}_{i,L}^{(f)} \right) t/2. \quad (195)$$

De la misma forma, podemos obtener una expresión más completa de (195) agregando conmutadores que no han sido incluidos en la aproximación dada por (194).

La variación temporal de $\mathcal{H}_{SLi}^{(f)}$ puede interpretarse como una variación en el valor medio de los autovalores de este Hamiltoniano, la cual es generada por los valores medios de los conmutadores en el desarrollo de $\mathcal{H}_{SLi}^{(f)}(t)$. Con lo cual la función de decoherencia $G_{\zeta, \zeta'}^{\zeta_i \neq \zeta'_i}$, como ser para el caso particular mostrado en (122), contendrá funciones de decaimiento de los elementos fuera de la diagonal en bloques de la matriz densidad así como también exponenciales complejas con la variación temporal del valor medio de los autovalores de $\mathcal{H}_{SLi}^{(f)}$. Esta variación temporal solo afectará a los elementos fuera de la diagonal en bloques de la matriz $\hat{\sigma}_i(t)$, debido a que la eigen-selectividad mantiene invariante a su diagonal en bloques (ver ecuación (85)). Esto último es cierto para el desarrollo del operador de evolución en la escala de tiempo de la decoherencia, definida por $[\mathcal{H}_S, \mathcal{H}_{SL}] = 0$ y $[\mathcal{H}_L, \mathcal{H}_{SL}] \neq 0$. Para la escala de tiempo más tardía de la relajación, definida por $[\mathcal{H}_S, \mathcal{H}_{SL}] \neq 0$ y $[\mathcal{H}_L, \mathcal{H}_{SL}] \neq 0$, deja de ser cierto que la diagonal en bloques de la matriz densidad se conserva, dado que el operador de evolución completo (cuya expresión es dada en (8)) mezcla al espacio diagonal con el no diagonal. La mezcla del espacio diagonal con el no diagonal hará que la variación temporal de $\mathcal{H}_{SLi}^{(f)}$ afecte también a la diagonal en bloques, para la escala de tiempo de la relajación.

De lo discutido anteriormente, se puede realizar un intento por unir las escalas de tiempo de la decoherencia con la de relajación. La escala de la decoherencia puede considerarse como la escala microscópica de la dinámica, la cual permite el desarrollo en quasi-invariantes, eliminando irreversiblemente a los elementos fuera de la diagonal en bloques de la matriz densidad. Sin embargo, esta diagonal en bloques irá cambiando debido a la variación temporal de la parte que incluye a las variables de la red en el Hamiltoniano de interacción (operadores $\mathcal{H}_{SLi}^{(f)}$). Utilizando la técnica de proyectores dependientes del tiempo [73][74], es posible generar expresiones para la parte diagonal y no diagonal de la dinámica de la matriz densidad en la escala de la relajación. Estos proyectores serán escritos en el espacio completo del sistema, es decir incorporando proyectores en el espacio observado (por ej, el espacio de Hilbert definido por los espines) y en el no observado (por ej, el espacio de Hilbert definido por las variables mecánicas), para luego destilar la dinámica de los quasi-invariantes definidos por el sistema observado incorporando las correcciones debidas a la variación temporal de los operadores definidos en el sistema no observado. De esta manera, dado que los proyectores son los que poseen la variación temporal, la dinámica es equivalente a la que se desarrolla con técnicas de proyectores independientes del tiempo, en donde se mueve temporalmente el sistema de referencia que define a estos proyectores. La expresión para la parte diagonal y no diagonal de la matriz densidad, puede expresarse en forma matricial como[74]:

$$\frac{d}{dt} \left[\begin{array}{c} |\mathcal{P}\rho(t)\rangle \\ |\mathcal{Q}\rho(t)\rangle \end{array} \right] = -i \left[\begin{array}{cc} \mathcal{P}\hat{\mathcal{L}}\mathcal{P}(t) + i\dot{\mathcal{P}}(t) & \mathcal{P}\hat{\mathcal{L}}\mathcal{Q}(t) + i\dot{\mathcal{P}}(t) \\ \mathcal{Q}\hat{\mathcal{L}}\mathcal{P}(t) - i\dot{\mathcal{P}}(t) & \mathcal{Q}\hat{\mathcal{L}}\mathcal{Q}(t) - i\dot{\mathcal{P}}(t) \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} |\mathcal{P}\rho(t)\rangle \\ |\mathcal{Q}\rho(t)\rangle \end{array} \right], \quad (196)$$

donde los kets definen un espacio vectorial de operadores y los operadores que actúan sobre este espacio se denominan super-operadores. En (196), $\hat{\mathcal{L}}$ es el super-operador Liouvilliano, definido por:

$$\frac{d}{dt} |\rho(t)\rangle = -i\hat{\mathcal{L}}(t)|\rho(t)\rangle = -i|[H(t), \rho(t)]\rangle, \quad (197)$$

siendo $H(t)$ el Hamiltoniano que gobierna la dinámica. Además, $\mathcal{P}(t)$ y $\mathcal{Q}(t)$ definen los proyectores en el espacio diagonal y no diagonal de $\rho(t)$ a tiempo t , respectivamente. En (196) todos los operadores dependen del tiempo, por síntesis solo se indicó una dependencia temporal con (t) .

Resolviendo formalmente (196), se obtienen:

$$|\mathcal{P}\rho(t)\rangle = \hat{\mathcal{S}}'(t, 0)|\mathcal{P}\rho(0)\rangle - i \int_0^t d\tau \hat{\mathcal{S}}'(t, \tau) \left[\mathcal{P}\hat{\mathcal{L}}\mathcal{Q}(\tau) + i\dot{\mathcal{P}}(\tau) \right] |\mathcal{Q}\rho(\tau)\rangle, \quad (198a)$$

$$|\mathcal{Q}\rho(t)\rangle = \hat{\mathcal{S}}(t, 0)|\mathcal{Q}\rho(0)\rangle - i \int_0^t d\tau \hat{\mathcal{S}}(t, \tau) \left[\mathcal{Q}\hat{\mathcal{L}}\mathcal{P}(\tau) - i\dot{\mathcal{P}}(\tau) \right] |\mathcal{P}\rho(\tau)\rangle, \quad (198b)$$

siendo:

$$\hat{\mathcal{S}}'(t, u) = \hat{T} \exp \left\{ -i \int_{t_0}^t du \left[\mathcal{P}\hat{\mathcal{L}}\mathcal{P}(u) + i\dot{\mathcal{P}}(u) \right] \right\}, \quad (199a)$$

$$\hat{\mathcal{S}}(t, u) = \hat{T} \exp \left\{ -i \int_{t_0}^t du \left[\mathcal{Q}\hat{\mathcal{L}}\mathcal{Q}(u) - i\dot{\mathcal{P}}(u) \right] \right\}, \quad (199b)$$

donde $\hat{T} \exp$ define un super-operador exponencial ordenado temporalmente.

Las expresiones (198a) y (198b), que constituyen respectivamente a la dinámica de la parte diagonal y no diagonal de $|\rho(t)\rangle$, contienen integrales para todo tiempo. Esto permite incorporar efectos no-markoviano en los procesos de relajación, que no están presentes en teorías como la de Abragam-Redfield de alta temperatura, vista en Sec. 6.6.

Por último, se comenta que el operador $\dot{\mathcal{P}}(t)$, el cual es el elemento nuevo que agrega la teoría de proyectores dependientes del tiempo (además, por supuesto, de la dependencia temporal de los operadores de proyección), proveerá de la principal corrección en el desarrollo de una teoría no-markoviana de relajación. Además, dado que la dependencia temporal está dada en el Hamiltoniano de interacción, las correcciones afectarán a los coeficientes de relajación que provengan de los quasi-invariantes dipolares en vez del quasi-invariante Zeeman. Esto último es importante en el agregado de efectos no-markovianos para la explicación de las observaciones experimentales obtenidas en la tesis del Dr. Oscar Mensio[5].

7 Discusión y Conclusiones.

La motivación principal para el desarrollo de esta tesis fue la descripción de los procesos que llevan a un sistema de partículas cuánticas interactuantes a un estado de equilibrio interno

o semi-equilibrio, a partir de un estado cuántico (no térmico) inicial. Esta pregunta, de carácter general en la mecánica estadística de no equilibrio, tiene vigencia en el campo de la RMN de sólidos y cristales líquidos. Su respuesta es de importancia, no sólo desde el punto de vista básico, sino también en aplicaciones de la RMN en áreas incipientes, tales como el procesamiento cuántico de la información, donde se demanda el control de estados coherentes de muchos espines interactuantes durante tiempos suficientemente largos como para poder realizar operaciones con ellos. Este objetivo requiere conocer en profundidad la naturaleza de los mecanismos de decoherencia debidos al ambiente [75, 76, 77, 78], así como la caracterización de los estados [15]. Otro campo, donde se requiere la manipulación de estados cuánticos de espines interactuantes, es la relajación de estados quasi-invariantes en cristales líquidos [14, 51, 79, 80, 81, 82], de gran potencialidad para el estudio de dinámica molecular colectiva en mesofases y sistemas biológicos.

La hipótesis fundamental de este análisis pudo ser introducida naturalmente, haciendo uso del formalismo basado en el desarrollo de Zassenhaus para los operadores de evolución [53]. Con este procedimiento se pudieron identificar distintas escalas de tiempo asociadas con una jerarquía de conmutadores anidados que involucran a los operadores de espín, de la red y de interacción espin-red. En una primera instancia de aproximaciones, hemos supuesto que los procesos que gobiernan la decoherencia definen una escala de tiempos para la dinámica de espin muy anterior a la escala asociada a la relajación espin-red, y a la vez distinguible de los tiempos característicos (tempranos) asociados al decaimiento aparente debido a la interferencia cuántica del sistema cerrado. Esta consideración está motivada en que las escalas de energía asociadas a la interacción entre espines y a la red están bien separadas *y además* por que en CL hay movimientos moleculares lentos y ultralentos que garantizan la existencia de una distribución de autovalores distinta de las de los líquidos. Esto es, en CL se tendrá un comportamiento dinámico diferente del esperable en el régimen de "motional narrowing".

Durante esta escala de tiempo intermedia, que no debe ser confundida con la escala correspondiente a la relajación espin-red, procesos de naturaleza cuántica producen la decoherencia irreversible del estado inicial, permitiendo que el sistema alcance un verdadero estado de quasi-equilibrio descrito mediante una temperatura de espín. Esta dinámica de establecimiento de los estados quasi-invariantes, y la simultaneidad de la pérdida irreversible de las coherencias (decoherencia cuántica) es consecuencia de lo que en este trabajo ha sido denominado como eigen-selectividad, y puede considerarse como la "huella digital" de los procesos de decoherencia de espines.

La hipótesis puesta a prueba y demostrada en este trabajo es útil para aclarar la controversia planteada acerca del origen del comportamiento irreversible de la decoherencia en CL. Los resultados, que surgen al explicar las evidencias experimentales, nos llevan a considerar a los espines como un sistema cuántico abierto en todas las etapas de la evolución, en contraposición con otro enfoque que considera que el comportamiento irreversible sería una propiedad intrínseca de la red dipolar molecular promedio y que no depende de otros grados de libertad fuera de los de espin [83, 84, 85]. Este último enfoque sería una extensión de la aproximación utilizada tradicionalmente en sólidos, en que la irreversibilidad no surge como consecuencia del tratamiento, sino que es asumida.

En resumen, los resultados principales obtenidos en este trabajo son:

- Se muestra que la dinámica de los sistemas cuánticos de pocos espines presenta diferentes escalas de tiempo que pueden ser caracterizadas por procesos que empiezan a ser significativos en la evolución para dichas escalas. La diferenciación entre escalas

viene dada por la conmutatividad entre los Hamiltonianos del sistema observado, \mathcal{H}_S y de la red, \mathcal{H}_L , con el Hamiltoniano de interacción, \mathcal{H}_{SL} . Los procesos y las escalas de tiempo, ordenadas para tiempos crecientes, se han clasificado en:

1. $[\mathcal{H}_S, \mathcal{H}_{SL}] = 0$, $[\mathcal{H}_L, \mathcal{H}_{SL}] = 0$. Evolución de Liouville y decoherencia adiabática ($\|[\mathcal{H}_S, \mathcal{H}_{SL}]\| \tau \ll 1$, $\|[\mathcal{H}_L, \mathcal{H}_{SL}]\| \tau \ll 1$, sistema esencialmente aislado).
2. $[\mathcal{H}_S, \mathcal{H}_{SL}] = 0$, $[\mathcal{H}_L, \mathcal{H}_{SL}] \neq 0$. Decoherencia ($\|[\mathcal{H}_S, \mathcal{H}_{SL}]\| \tau \ll 1$, sistema esencialmente adiabático).
3. $[\mathcal{H}_S, \mathcal{H}_{SL}] \neq 0$, $[\mathcal{H}_L, \mathcal{H}_{SL}] \neq 0$. Relajación (Sistema en contacto térmico).

Para una caracterización del sistema físico que permita ganar intuición sobre la evolución en las distintas etapas, se han introducido las definiciones de *sistema esencialmente aislado*, cuando los procesos de intercambio de energía deben conservar la energía propia del sistema observado y de la red ($[\mathcal{H}, \mathcal{H}_S] = 0$, $[\mathcal{H}, \mathcal{H}_L] = 0$, $[\mathcal{H}, \mathcal{H}_{SL}] = 0$), ver Fig. 1 a), *sistema esencialmente adiabático*, cuando los procesos de intercambio de energía deben conservar la energía propia del sistema observado ($[\mathcal{H}, \mathcal{H}_S] = 0$, $[\mathcal{H}, \mathcal{H}_L] \neq 0$, $[\mathcal{H}, \mathcal{H}_{SL}] \neq 0$; es importante advertir que en este caso los cambios de energía están asociados a variables no observadas en forma directa), pero que tienen profunda influencia en la evolución del sistema observado, ver Fig. 1 b), y *sistema en contacto térmico*, cuando los procesos de intercambio de energía no conservan la energía propia del sistema observado ($[\mathcal{H}, \mathcal{H}_S] \neq 0$, $[\mathcal{H}, \mathcal{H}_L] \neq 0$, $[\mathcal{H}, \mathcal{H}_{SL}] \neq 0$), ver Fig. 1 c).

En todas las escalas de tiempo la red está influyendo de alguna manera en la dinámica del sistema. Esto se debe a la existencia del Hamiltoniano de interacción \mathcal{H}_{SL} , que actúa en el espacio de Hilbert del sistema observado y de la red, el cual no permite que exista una visión en donde se pueda considerar al sistema como perfectamente aislado, el cual se muestra en Fig. 1 d), siendo esta última una idealización ficticia.

- Para una escala de tiempo temprana, dada por la evolución de las coherencias en los CL nemáticos, donde la influencia de la dinámica esta regida por la evolución Liouvilliana y la Decoherencia Cuántica Adiabática, tendremos que:
 - en líquidos, no hay evolución Liouvilliana dada por la interacción dipolar y la decoherencia adiabática no produce cambios apreciables,
 - en sólidos, hay evolución Liouvilliana dada por la interacción dipolar pero no presentan decoherencia adiabática,
 - en CL nemáticos, existe tanto evolución Liouvilliana dipolar y de decoherencia adiabática.

En esta escala temprana, la Decoherencia Cuántica Adiabática es la principal responsable de la forma de línea de los espectros de coherencias obtenidos en los CL nemáticos y está relacionada con una descripción de la dinámica molecular asociada con teorías de campo medio, las cuales no introducen procesos que tengan un comportamiento irreversible.

- En una escala de tiempo más tardía que la caracterizada por la Decoherencia Adiabática, los aspectos generales de la decoherencia introducen procesos que contienen comportamientos irreversibles, aún cuando la dinámica de relajación no afecta a la evolución de los sistemas.

- La eigen-selectividad es la responsable de la conformación de un estado de quasi-equilibrio aún cuando se detectan extinciones rápidas de las coherencias, las cuales decaen de manera irreversible. Esta descripción de la matriz densidad reducida en quasi-invariantes, para tiempos tempranos, donde los procesos de intercambio de energía con la red están ausentes, es igual para los espacios de Hilbert de los espines de cada molécula. Esto genera una especie de termalización entre las moléculas, que conforman a la muestra completa, sin la existencia de intercambio de energía entre espines y red. Es decir, el quasi-equilibrio es un estado intrínseco de cada molécula.
- Se ha verificado experimentalmente el efecto de selectividad en frecuencias predicho por la teoría desarrollada en esta tesis. Esta concordancia a su vez deja comprobada la validez de las hipótesis iniciales.
- La conformación del estado de quasi-equilibrio, bajo extinción de las coherencias y eigen-selectividad, y la escala de tiempo en que se genera, fueron verificadas a través de un experimento original que se diseñó para tal fin.
- Métodos de destilación de quasi-invariantes de origen dipolar, por medio de particiones de la energía dipolar, y la obtención de una expresión analítica para el proceso matemático de truncamiento de un operador.
- Se encuentra que hay una diferencia marcada entre los tiempos de relajación obtenidos a partir del cálculo por medio de la teoría no markoviana de Abragam-Redfield de alta temperatura y las mediciones experimentales. Lo anterior podría sugerir que la aproximación de procesos markovianos no es aplicable al caso de CL nemáticos, debido a la existencia de las fluctuaciones del orden director. Esto deberá estar reflejado en el hecho de que efectos en la escala microscópica, donde la decoherencia es el principal proceso que afecta a la dinámica, deberán ser trasladados a la escala de la relajación. De lo expresado, se llega a la necesidad de extender la teoría de relajación para el caso no markoviano.

Una serie de láminas, anexadas al final, permiten una vista rápida sobre desarrollos y conclusiones obtenidas en este trabajo. En Fig. 56 se expone la evolución de la dinámica irreversible de los sistemas aquí tratados, junto con los procesos involucrados en las distintas instancias de esa evolución y la evidencia experimental que presentan. En Fig. 57 se ve la evidencia numérico/experimental sobre la característica intrínseca molecular del estado de quasi-equilibrio en un CL, junto con el cálculo de temperaturas inversas de espín y coeficientes de transferencia de orden de los distintos quasi-invariantes que conforman el quasi-equilibrio. Por último, en Fig. 58 se expone el análisis numérico/experimental, por medio de un experimento 2D-DQC, enfocado a visualizar la conformación de acoples dipolares del quasi-invariante intra, al menos con algún grado de aproximación.

Como conclusiones finales, se tiene:

- La decoherencia cuántica, generada por la influencia de la red, es la responsable de conformar un estado de quasi-equilibrio, en un tiempo que es del orden de 1ms en CL nemáticos. Este proceso es irreversible, aún cuando el sistema todavía no se considera en contacto térmico.

- El desarrollo en quasi-invariantes surge de la diagonal en bloques de la matriz densidad, obtenida, por ejemplo, luego del 2do. pulso de la secuencia de JB, y es consecuencia de la eigen-selectividad.
- La hipótesis de temperatura de espín deja de ser una hipótesis, propiamente, para convertirse en un estado característico de la matriz densidad reducida, representativo de una escala de tiempo de la dinámica del sistema.

El estudio realizado en esta tesis incluyó de manera explícita los operadores cuánticos de las variables del ambiente y su interacción con el sistema observado, lo que nos ha permitido describir los mecanismos que conducen al sistema de espines a un estado de semi-equilibrio termodinámico, descrito por un operador densidad diagonal en la base del Hamiltoniano de interacción dipolar. Considerar los espines como un sistema cuántico abierto, acoplado con un ambiente con alto grado de correlación “mecánica” e infinitos de grados de libertad, ha permitido justificar de manera natural el concepto de temperatura de espín en cristales líquidos. De esta manera ha sido posible salvar la aparente contradicción inducida por una línea de razonamiento tradicional inspirada en la RMN de sólidos, que considera al cristal líquido como un conjunto de pequeños clusters de espines, aislados entre sí, que serían incapaces de establecer un estado de semi-equilibrio interno. Hemos mostrado que es posible describir la “termalización” característica del quasi-equilibrio a través de procesos de naturaleza estrictamente cuántica, formalmente gobernados por el conmutador entre los hamiltonianos que representan la interacción espin-red y la red. Estos procesos contienen como ingrediente fundamental la correlación de un gran número de moléculas. Como consecuencia surge la evolución irreversible en una escala de tiempo mucho más corta que la que caracteriza a la relajación. Este mecanismo de decoherencia es también responsable del decaimiento de las coherencias, como la FID y otras señales de RMN.

Desde el punto de vista teórico, la importancia del estudio de la decoherencia en CL reside en el hecho que en estos sistemas es posible, bajo ciertas aproximaciones justificables, escribir de forma específica los hamiltonianos relevantes del problema y obtener intuición física sobre la dinámica irreversible de clusters de espines. Sin embargo, a pesar de que las conclusiones obtenidas en este trabajo se refieren a CL, no debe perderse de vista que el análisis es extensible a otros sistemas tales como los sólidos ordinarios, en donde el origen de la decoherencia irreversible podría estar asociado con modos de la red (fonones) o electrones [37, 39].

En el plano experimental, tanto la escala de tiempo como el perfil de las atenuaciones irreversibles observadas en esta tesis mediante experimentos de refocalización de las interacciones dipolares, resultaron muy similares a los reportados en otros experimentos realizados en otros cristales líquidos (8CB, MBBA) y adamantano, partiendo de condiciones iniciales diferentes y otros Hamiltonianos efectivos [85, 83, 86]. Esta concordancia, junto con el análisis detallado de las fuentes de error experimental, confirma que la decoherencia refleja la naturaleza de la muestra analizada y no es una mera consecuencia de los procedimientos utilizados para observarla.

8 Perspectivas.

De la labor realizada en este trabajo surgen perspectivas sobre nuevas actividades o trabajos de extensión de las ideas aquí desarrolladas. De las posibles tareas futuras, entre las más importantes, tenemos:

- De lo expuesto en Sec. 6.6 surge la necesidad de extender la teoría de relajación de manera que incluya procesos no-markovianos. Con el objetivo de entender las discrepancias entre las mediciones experimentales de los tiempos de relajación de los quasi-invariantes dipolares y las predicciones con la teoría markoviana de Abgragam-Redfield. Dado que los procesos de decoherencia aquí tratados afectan al Hamiltoniano dipolar, las correcciones que se obtengan afectaran a los quasi-invariantes dipolares y no al quasi-invariante Zeeman. Esto es algo que de las comparaciones entre experimento y teoría se necesita para mejorar la discrepancia de la teoría.
- Otro trabajo interesante es el hallar un método unívoco para encontrar las particiones de la energía dipolar que conformarán a los quasi-invariantes. Para ello el concepto de super-adiabaticidad parecería ser de gran utilidad. Con el cual se podría lograr una subdivisión óptima de sistemas de interacción en donde la dinámica, debido a la interacción dipolar, es la más lenta posible.
- Si bien la irreversibilidad termina ganando en la dinámica de las coherencias, es posible configurar secuencias de pulsos que mejoren la reversión parcial de la dinámica dipolar hasta un determinado límite. La clave de estas secuencias es que estarían enfocadas en la anulación de los factores exponenciales de la dinámica que surge de la interacción con la red o ambiente, a diferencia de las técnicas de reversión tradicionalmente utilizadas que apuntan a la dinámica propia de los espines. En estas secuencias se buscará la anulación o disminución de los factores que gobiernan la velocidad de la dinámica dada por los nuevos operadores de decoherencia, los cuales surgen del desarrollo de Zassenhaus del operador de evolución. Las nuevas condiciones que deben cumplir las secuencias son similares a las que se muestran en (123) en Sec. 5.4.2.
- Por último, se observa que el quasi-invariante residual del desarrollo del quasi-equilibrio para el PAA_{d6}, visto en Sec. 6.4, logra temperaturas de espín del orden del μK . Con lo cual será interesante analizar si el estado representado por este quasi-invariante presenta situaciones de entrelazamiento cuántico. Se hace notar que los cálculos obtenidos en Sec. 6.4 predicen una anulación del Intra e Inter para un tiempo de preparación de $392\mu\text{s}$, en donde toda la matriz de quasi-equilibrio está generada por el quasi-invariante residual, haciendo posible una buena medición del mismo.

9 Agradecimientos.

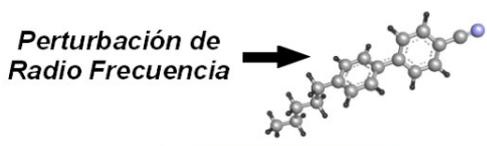
Al CONICET, por financiar mi beca doctoral. A los integrantes del laboratorio de electrónica y del taller mecánico de la FaMAF, en particular al Ing. Walter Zaninetti.

Al Ing. Fernando Zuriaga, quien nos brindó su asistencia y conocimiento.

Al Dr. Mario Passeggi, quien facilitó que el imán permanente y la electrónica original de un VARIAN EM360 fueran cedidos por la Fac. de Ing. Química de la U. N. del Litoral.

A los miembros de la comisión asesora, Dr. Guido Raggio y Dr. Clemar Schürer, quienes siempre estuvieron atentos al seguimiento de mi tesis.

A los integrantes del laboratorio 428 de Resonancia Magnética Nuclear: Oscar, Belén, Claudio, Cecilia y Ricardo, que contribuyeron a mi formación académica y personal, siendo fundamental el trabajo en conjunto con Claudio BONIN para la concreción del espectrómetro.



Viaje al quasi-equilibrio

Un relato molecular cuántico-irreversible

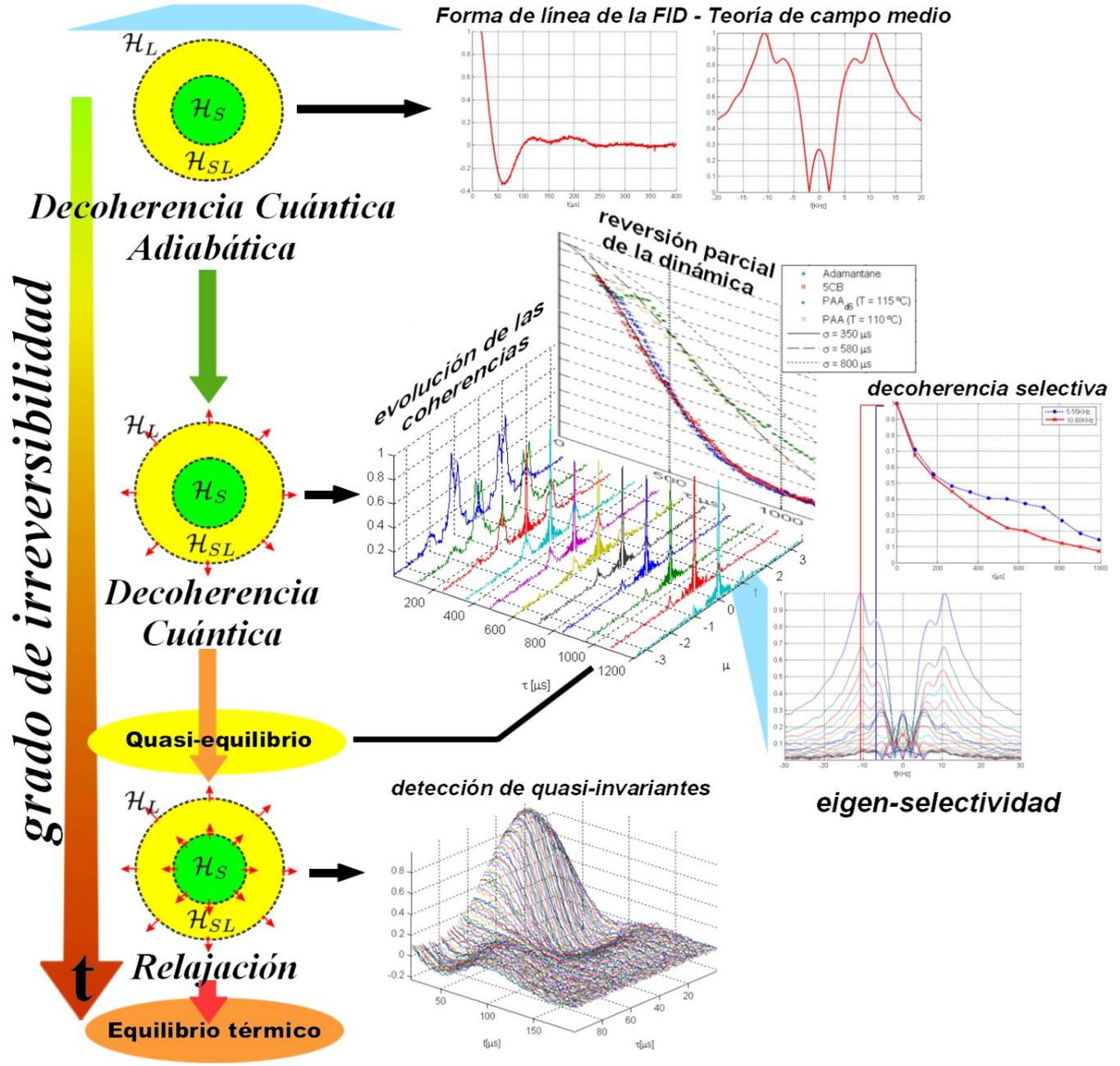


Figura 56: Representación de los procesos en la dinámica hacia el quasi-equilibrio.

Caracterización molecular del quasi-equilibrio

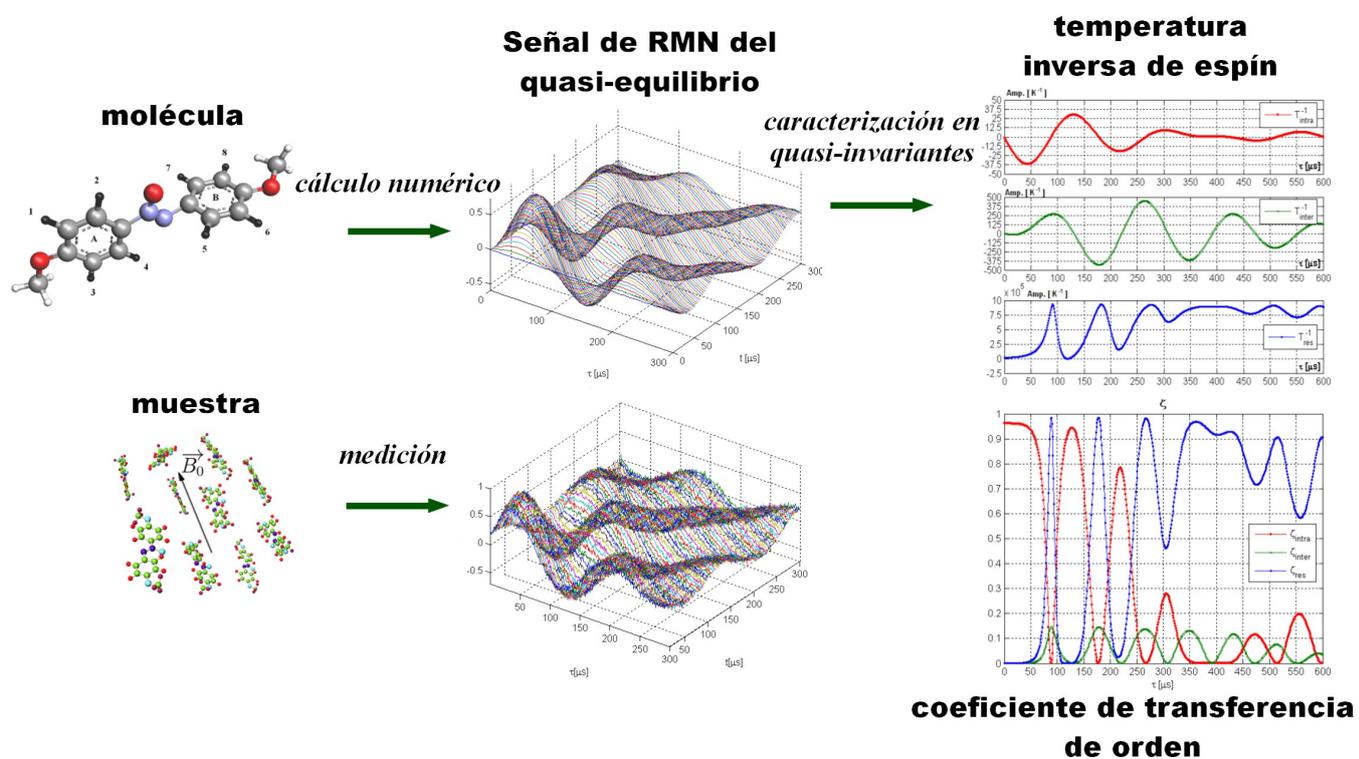
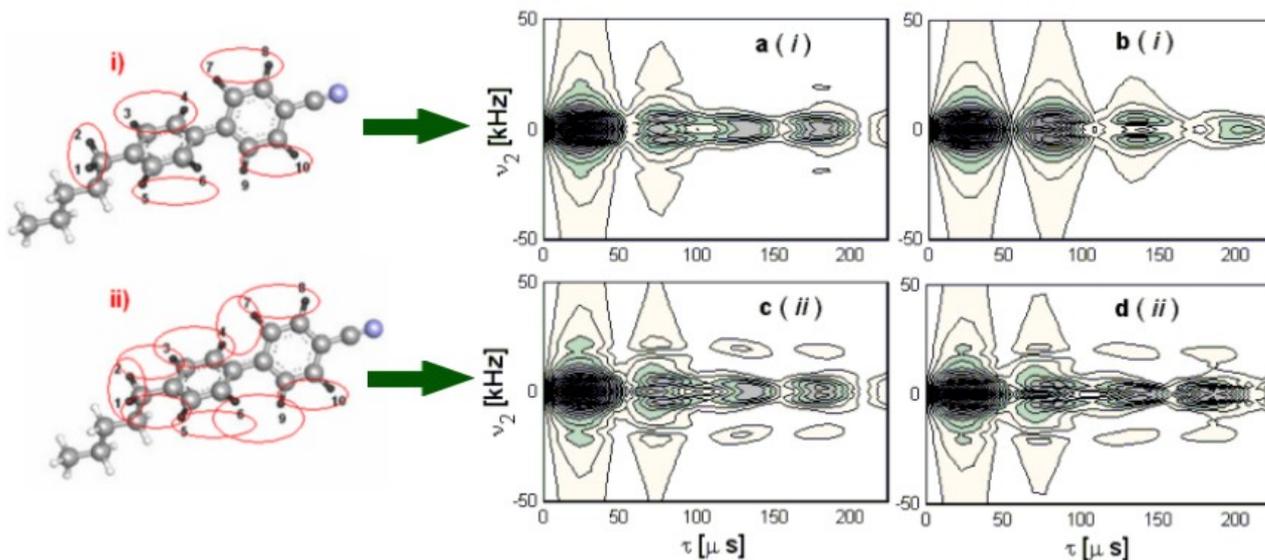


Figura 57: Comparación entre la señal del quasi-equilibrio medida y la calculada a partir de los espines de una molécula en el PAA_{d6} .

Caracterización del quasi-invariante Intra por medio de 2D-DQC

Cálculo numérico



Medición

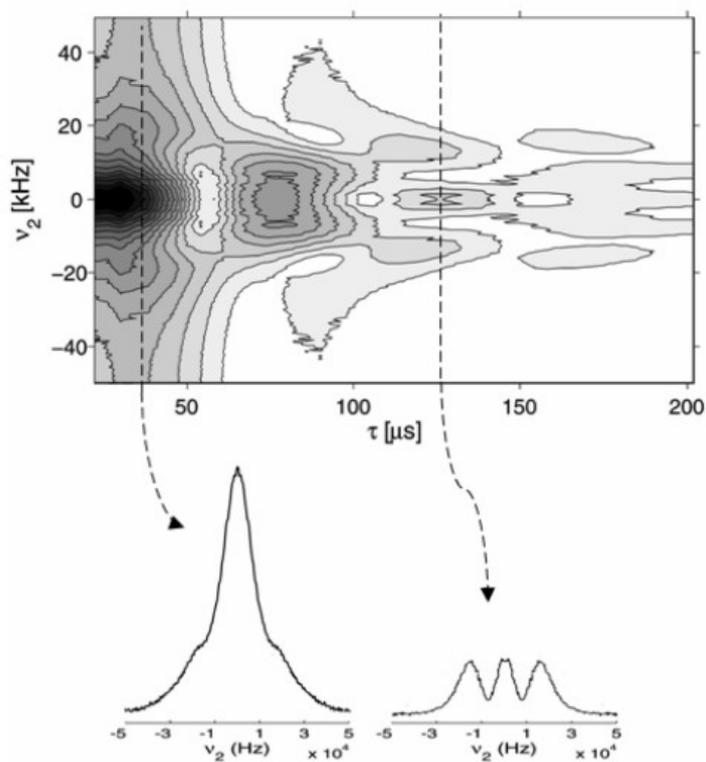


Figura 58: Comparación entre cálculo y medición para caracterizar los acoples dipolares asociados al quasi-invariante Intra en el 5CB.

10 Referencias.

Referencias

- [1] J. Jeener, P. Broekaert, Phys. Rev. 157 (1967) 232.
- [2] H. Schmiedel, S. Grande, B. Hillner, Phys. Lett. 91A (1982) 365.
- [3] O. Mensio, C.E. González, R.C. Zamar, Phys. Rev. E 71 (2005) 011704.
- [4] O. Mensio, C.E. González, R.C. Zamar, D.J. Pusiol, R.Y. Dong, Physica B 320 (2002) 416.
- [5] O. Mensio, Tesis Doctoral, FaMAF, Universidad Nacional de Córdoba (2002)
- [6] J. Jeener, Advances in Magnetic Resonance, 3, 205, (1968).
- [7] S. Emid, A. Bax, J. Konijnendijk, J. Smidt, A. Pines, Physica **96B**, 333(1979).
- [8] S. Emid, J. Schmidt and A. Pines, Chem. Phys. Lett. **73**, 496 (1980).
- [9] S. Emid, J. Konijnendijk, J. Smidt, A. Pines, Physica **100B**, 215 (1980).
- [10] H. Eisendrath, W. Stone, J. Jeener, Phys. Rev. B 17 (1978) 47.
- [11] H. Eisendrath and J. Jeener, Phys. Rev. B 17 (1978) 54.
- [12] A. Keller, Adv. Magn. Reson. 12 (1988) 183.
- [13] E. Dumont, J. Jeener, P. Broekaert, Phys. Rev. B 49 (1994) 6763.
- [14] L. Buljubasich, G.A. Monti, R.H. Acosta, C.J. Bonin, C.E. Gonzalez, R.C. Zamar, J.Chem. Phys. 130 (2009) 024501.
- [15] H.H. Segnorile, C.J. Bonin, C.E. González, R.H. Acosta and R.C. Zamar, Solid State Nuclear Magnetic Resonance 36, 77(2009).
- [16] S. Sinton, A. Pines, Chem. Phys. Lett. **76** 263(1980).
- [17] S.W. Sinton, D.B. Zax, J.B. Murdoch, A. Pines, Mol. Phys. **53** 333(1984).
- [18] Advances in Magnetic Resonance, 11, 111, (1983).
- [19] J. Baum, M. Munowitz, A.N. Garroway, A. Pines, J. Chem. Phys. **83**, 2015(1985).
- [20] E.E. Burnell and C.A. de Lange, Solid State Nuclear Magnetic Resonance, **28**, 73 (2005)
- [21] R. G. C. Mc. Elroy, R. T. Thompson, and M. M. Pintar, Phys.Rev. A 10, 403 1974.
- [22] A. Abragam, The Principles of Nuclear Magnetism Oxford University Press, London, 1961.
- [23] A. A. Nevzorov and J.H. Freed, J. Chem. Phys., **112**, 1413 (2000)

- [24] A. A. Nevzorov and J. H. Freed, *J. Chem. Phys.*, **112**, 1425 (2000)
- [25] L.C. Hebel, *Solid State Physics*, 15, 409 (1963)
- [26] M. Goldman, *Spin Temperature and NMR in Solids* (Clarendon Press, Oxford, 1970)
- [27] A. Abragam and M. Goldman, *Nuclear Magnetism: Order and Disorder*, International Series of Monographs in Physics Clarendon, Oxford, (1982).
- [28] J.D. Walls, Y. Lin, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, 22 **29** (2006) .
- [29] D. Sakellariou, P. Hodgkinson, L. Emsley, *Chem. Phys. Lett.* **293** 110 (1998)
- [30] R. Bruschi, R.R. Ernst, *Chem. Phys. Lett.* **264**, 393 (1997)
- [31] R.R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun, *Principles of nuclear magnetic resonance in one and two dimensions*, Clarendon Press, Oxford (1989) .
- [32] M. Nielsen and I. Chuang *Quantum Computation and Quantum Information* (Cambridge: Cambridge University Press)(2000).
- [33] W.H. Zurek, *Rev. of Mod. Phys.* **75**, 715 (2003).
- [34] H.P. Breuer and F. Petruccione *The theory of open quantum systems*, Oxford University Press (2002).
- [35] Ph. Jacquod and C. Petitjean, arXiv:0806.0987v2[quant-ph](2009)
- [36] E. Joos, H.D. Zeh, C. Kiefer, D. Giulini, J. Kupsch, I.O. Stamatescu, *Decoherence and the Appearance of a Classical World*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2005)
- [37] A Fedorov and L Fedichkin, *J. Phys.: Condens. Matter* **18** 321 (2006)
- [38] H.G. Krojanski and D. Suter *Phys. Rev. Lett.* **93** 090501 (2004)
- [39] H. Cho, P. Cappellaro, D.G. Cory, and Ch. Ramanathan, *Phys. Rev. B* **74**, 224434 (2006)
- [40] D. Mozyrsky and V.Privman, *J. Stat. Phys.* **91**, 787 (1998).
- [41] V. Privman, *Proc. SPIE* 5115, 345-355 (2003). E-print cond-mat/0303157 at www.arxiv.org
- [42] W. G. Unruh, *Phys. Rev. A* 51, 992 1995
- [43] Caldeira, A. O., and A. J. Leggett,, *Phys. Rev. Lett.* 46, 211 (1981).
- [44] G. M. Palma, K.-A. Suominen, and A. K. Ekert, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 452, 567 1996
- [45] P. De Gennes, J. Proust, *The Physics of Liquid Crystals*, second ed., Oxford University Press, Oxford, 1993.

- [46] D.N. Shykind, J. Baum, S.B. Liu, A. Pines, A.N. Garroway, J. Magn. Reson. 76 (1988) 149.
- [47] J. Baum, A. Pines, J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 7447.
- [48] P.S. Hubbard, Rev. Mod. Phys., **33**, 249 (1961).
- [49] F. Bloch, Phys. Rev. **105**, 1206(1957).
- [50] A. G. Redfield, Advances in Magnetic Resonance, 1, 1, (1965).
- [51] H.H. Segnorile, L. Barberis, C.E. González, R.C. Zamar, Phys. Rev. E **74** 051702 (2006).
- [52] C. Petitjean and Ph. Jacquod, Phys. Rev. Lett., **97**, 124103 (2006)
- [53] Kailash Kumar, Journal of Mathematical Physics, 6(12):1928–1934, 1965.
- [54] R.C. Tolman, The principles of Statistical Mechanics, Oxford University Press, (1938).
- [55] St. Limmer, H. Schmiedel, B. Hillner, A. Lösche, and S. Grande, J. Physique, 41:869–878, 1980.
- [56] A. Abragam., The principles of NUCLEAR MAGNETISM, chapter X, Oxford University Press, 1961.
- [57] Michael J. Stephen and Joseph P. Straley, Reviews of Modern Physics, 46(4):622–624, 1974.
- [58] Yozo Chatani W. R. Krigbaum and Patrick G. Barber, Acta Cryst., B26:97–102, 1970.
- [59] J. B. Ferreira, D. Galland A. F. Martins, and F. Volino, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 151:283–301, 1987.
- [60] Shen Jen, Noel A. Clark, P. S. Pershan, and E. B. Priestley, Physical Review Letters, 31(26):1552–1556, 1973.
- [61] Shen Jen, Noel A. Clark, P. S. Pershan, and E. B. Priestley, The Journal of Chemical Physics, 66(10):4635–4661, 1977.
- [62] Ingo Schnell and Hans Wolfgang Spiess, Journal of Magnetic Resonance, 151:153–227,2001.
- [63] Mansfield, P., J. Phys. C, 4:1444, 1971.
- [64] Rhim, W. K., Elleman, D. D., and Vaughan, R. W., J. Chem. Phys., 58:1772, 1973.
- [65] Rhim, W. K., Elleman, D. D., and Vaughan, R. W., J. Chem. Phys., 59:3740, 1973.
- [66] W. K., Rhim, A., Pines, J. S., Waugh, Phys. Rev. Lett, 25:218, 1970.
- [67] W. K., Rhim, A., Pines, J. S., Waugh, Phys. Rev., B3:684, 1971.

- [68] W. K., Rhim, H., Kessemeier, Phys. Rev., B3:3655, 1971.
- [69] H., Kessemeier, W. K., Rhim, Phys. Rev., B5:761, 1972.
- [70] Waugh, J. S., Huber, L. M., and Haeberlen, U., Phys. Rev. Lett., 20:180, 1968.
- [71] A. Abragam and M. Goldman, NUCLEAR MAGNETISM: Orden an Disorden, chapter 2, Clarendon Press - Oxford, 1982.
- [72] Belén Sainz, Trabajo Final de Licenciatura, FaMAF, Universidad Nacional de Córdoba (2009)
- [73] Thibault Charpentier Fridrikh Dzheparov Jacques-François Jacquinet Joseph Virlet., C. R. Physique, 5:387–392, 2004.
- [74] T. Charpentier D. Sakellariou and J.-F. Jacquinet J. Virlet, F. S. Dzheparov, The Journal of Chemical Physics, 127:224506–1 224506–9, 2007.
- [75] D. Suter and T.S. Mahesh, J. Chem.Phys. **128**, 052206 (2009)
- [76] J.S. Lee and K. Khitrin, J. Chem. Phys., **122**, 041101 (2005).
- [77] G.B. Furman and S.D. Goren, J. Phys.: Condens. Matter, **17**, 4501 (2005)
- [78] S.I. Doronin, E.I. Kunetsova, E.B. Feldman, S.D. Goren, G.B. Furman, Magnetic Resonance in Solids, **8**, 10 (2006)
- [79] R.Y. Dong, Nuclear Magnetic Resonance of liquid crystals (Springer-Verlag, New York 1997)
- [80] R.Y. Dong, Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy **41**, 115 (2002)
- [81] R. C. Zamar, E. Anoardo, O. Mensio, D. J. Pusiol, S. Becker, and F. Noack, J. Chem. Phys. **109**, 1120 (1998)..
- [82] O. Mensio, R.C. Zamar, E. Anoardo, R.H. Acosta, R.Y. Dong, J. Chem. Phys. **123** 204911 (2005).
- [83] P. R. Levstein, A. K. Chattah, H. M. Pastawski, J. Raya and J. Hirschinger, J. Chem. Phys. 121, 7313 (2004).
- [84] W. H. Zurek, F. M. Cucchiatti, and J. P. Paz, Acta Phys. Pol. B **38**, 1685 (2007).
- [85] C. M. Sánchez, P. R. Levstein, R. H. Acosta, and A. K. Chattah, Phys. Rev. A, **80**, 012328 (2009).
- [86] H.H. Segnorile, C.E. González, C.J. Bonin y R.C. Zamar Decoherencia de estados cuánticos en el transitorio hacia el cuasi-equilibrio dipolar en cristales líquidos. Reunión Nacional de Física, Rosario (2009)

A Desarrollo del operador de evolución a partir de la fórmula de Zassenhaus.

Siendo \mathbf{A} y \mathbf{B} dos operadores que no conmutan entre sí, la exponencial:

$$\mathbf{U}(t) = e^{-i(\mathbf{A}+\mathbf{B})t}, \quad (200)$$

es posible desarrollarla, a partir de la fórmula de Zassenhaus[53], de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \mathbf{U}(t) &= e^{-it\mathbf{A}} e^{-it\mathbf{B}} e^{t^2\mathbf{C}_2} e^{t^3\mathbf{C}_3} \dots e^{t^n\mathbf{C}_n} \dots \\ &= \dots e^{-(-t)^n\mathbf{C}_n} \dots e^{t^3\mathbf{C}_3} e^{-t^2\mathbf{C}_2} e^{-it\mathbf{B}} e^{-it\mathbf{A}}, \end{aligned} \quad (201)$$

siendo:

$$\mathbf{C}_2 = \frac{1}{2} [\mathbf{A}, \mathbf{B}], \quad (202a)$$

$$\mathbf{C}_3 = \frac{i}{6} [\mathbf{A}, [\mathbf{A}, \mathbf{B}]] + \frac{i}{3} [\mathbf{B}, [\mathbf{A}, \mathbf{B}]], \quad (202b)$$

en general, \mathbf{C}_n es una suma de conmutadores entre \mathbf{A} y \mathbf{B} anidados $n-1$ veces. Además, si \mathbf{A} y \mathbf{B} son operadores hermíticos, \mathbf{C}_n es un operador anti-hermítico, es decir, $\mathbf{C}_n = -\mathbf{C}_n^\dagger$, por lo que sus auto-valores son imaginarios puros.

De manera similar que (200), es posible desarrollar a las exponenciales con los operadores \mathbf{C}_n . Tomando como ejemplo a \mathbf{C}_3 y escribiendo (202b) como:

$$\mathbf{C}_3 = \mathbf{C}_3^{aab} + \mathbf{C}_3^{bab}, \quad (203)$$

con $\mathbf{C}_3^{aab} = \frac{i}{6} [\mathbf{A}, [\mathbf{A}, \mathbf{B}]]$ y $\mathbf{C}_3^{bab} = \frac{i}{3} [\mathbf{B}, [\mathbf{A}, \mathbf{B}]]$, se tiene:

$$e^{t^3\mathbf{C}_3} = e^{t^3\mathbf{C}_3^{aab}} e^{t^3\mathbf{C}_3^{bab}} e^{t^6\hat{\mathbf{C}}_2} e^{t^9\hat{\mathbf{C}}_3} \dots e^{t^{3n}\hat{\mathbf{C}}_n} \dots, \quad (204)$$

siendo:

$$\hat{\mathbf{C}}_2 = -\frac{1}{2} [\mathbf{C}_3^{aab}, \mathbf{C}_3^{bab}], \quad (205a)$$

$$\hat{\mathbf{C}}_3 = \frac{1}{6} [\mathbf{C}_3^{aab}, [\mathbf{C}_3^{aab}, \mathbf{C}_3^{bab}]] + \frac{1}{3} [\mathbf{C}_3^{bab}, [\mathbf{C}_3^{aab}, \mathbf{C}_3^{bab}]]. \quad (205b)$$

De las propiedades:

$$[\mathbf{A}, [\mathbf{B} + \mathbf{C}]] = [\mathbf{A}, \mathbf{B}] + [\mathbf{A}, \mathbf{C}], \quad (206a)$$

$$[\mathbf{A}, \mathbf{BC}] = [\mathbf{A}, \mathbf{B}]\mathbf{C} + \mathbf{B}[\mathbf{A}, \mathbf{C}], \quad (206b)$$

se puede ver que:

$$[[\mathbf{A}, \mathbf{B}], [\mathbf{C}, \mathbf{D}]] = [\mathbf{D}, [\mathbf{C}, [\mathbf{A}, \mathbf{B}]]] - [\mathbf{C}, [\mathbf{D}, [\mathbf{A}, \mathbf{B}]]], \quad (207)$$

esto es, del conmutador entre dos conmutadores se obtiene una suma de conmutadores anidados 3 veces. En general se puede concluir que el conmutador entre dos conmutadores anidados n_1 y n_2 veces, respectivamente, se obtiene una suma de conmutadores anidados

$n_1 + n_2 + 1$ veces. Con estas consideraciones es fácil ver, a partir de (207) y de las expresiones como (205), que los conmutadores $\widehat{\mathbf{C}}_n$ en (204) son sumas de conmutadores de los operadores \mathbf{A} y \mathbf{B} de la expresión (201), anidados $3n - 1$ veces. De esta manera, es posible seguir aplicando el desarrollo de Zassenhaus a las exponenciales con $\widehat{\mathbf{C}}_n$ en (204) y obtener exponenciales con conmutadores anidados individuales en vez de sumas de ellos. Este mismo criterio puede ser aplicado a los conmutadores \mathbf{C}_n en (201) y desarrollar a (200) como producto de exponenciales cuyos exponentes poseen conmutadores anidados individuales entre los operadores \mathbf{A} y \mathbf{B} . Estos son multiplicados por algún factor numérico que ajusta la anti-hermiticidad del conjunto (similar a lo que se ve en las expresiones (202)) y cuya única dependencia temporal esta contenida en el factor numérico que es una potencia del tiempo, la cual posee un orden más alto que el orden de anidamiento del conmutador. Es posible encontrar un criterio que nos permita truncar el desarrollo de Zassenhaus y conservar solo las exponenciales con conmutadores hasta algún orden en el anidamiento. Para ello calcularemos los elementos de matriz del operador de evolución (201) en una base de auto-estados de un conmutador anidado que posee un orden m de anidamiento. Sea

$$\{ |c^{(m)}\rangle \} / \mathbf{C}_m |c^{(m)}\rangle = \epsilon(c^{(m)}) |c^{(m)}\rangle, \quad (208)$$

dicha base de auto-estados de \mathbf{C}_m . El cálculo de los elementos de matriz de (201) en esta base, puede escribirse como:

$$\begin{aligned} \langle c_0^{(m)} | \mathbf{U}(t) | c_s^{(m)} \rangle &= \sum \langle c_0^{(m)} | e^{-it\mathbf{A}} | c_1^{(m)} \rangle \\ &\times \langle c_1^{(m)} | e^{-it\mathbf{B}} | c_2^{(m)} \rangle \langle c_2^{(m)} | e^{t^2\mathbf{C}_2} | c_3^{(m)} \rangle \dots \\ &\times e^{t^m \epsilon(c^{(m)})} \langle c_m^{(m)} | e^{t^{m+1}\mathbf{C}_{m+1}} | c_{m+1}^{(m)} \rangle \dots, \end{aligned} \quad (209)$$

donde la suma corre sobre los distintos índices de $c_i^{(m)}$ siendo $i \neq 0 \wedge i \neq s$. Además, se usaron relaciones de clausura de la forma: $\sum c_i^{(m)} |c_i^{(m)}\rangle \langle c_i^{(m)}| = \mathbf{1}$ y la condición de auto-valores (208). Los conmutadores con anidamiento de orden más alto que m , en general serán de la forma:

$$\mathbf{C}_n = \sum_k \alpha_k [\mathbf{O}_1, [\mathbf{O}_2, \dots, [\mathbf{O}_l, \mathbf{C}_m] \dots]], \quad (210)$$

donde k indica un término específico del desarrollo y α_k es un coeficiente asignado a ese término, similar al desarrollo de \mathbf{C}_3 en (202b), los operadores \mathbf{O}_j pueden ser \mathbf{A} o \mathbf{B} y $n = l + m$. Para los elementos de matriz de los conmutadores (210), escritos en la base (208), tenemos:

$$\begin{aligned} \langle c_0^{(m)} | \mathbf{C}_n | c_s^{(m)} \rangle t^n &= \sum \alpha_k \dots \langle c_p^{(m)} | \mathbf{O}_q | c_q^{(m)} \rangle t \\ &\times \dots \epsilon(c_r^{(m)}) t^m, \end{aligned} \quad (211)$$

donde la suma corre sobre los distintos índices k y $c_i^{(m)}$ (siendo $i \neq 0 \wedge i \neq s$), además se usaron relaciones de clausura de manera similar a (209). En (210) la parte diagonal en bloques de \mathbf{O}_l , escrita en la base (208), conmuta con \mathbf{C}_m , por lo que estos elementos no contribuyen a la suma en (211). Lo anterior lleva a que cada término de (211) al menos

tenga un factor $\langle c_p^{(m)} | \mathbf{O}_q | c_q^{(m)} \rangle t$ que involucra elementos no diagonales. Si es posible hallar una escala de tiempo en donde se cumpla:

$$|\langle c_p^{(m)} | \mathbf{A} | c_q^{(m)} \rangle| t \ll 1, \quad (212a)$$

$$|\langle c_p^{(m)} | \mathbf{B} | c_q^{(m)} \rangle| t \ll 1, \quad (212b)$$

para los elementos fuera de la diagonal en bloques de \mathbf{A} y \mathbf{B} (escritos en la base (208)), entonces para esos valores de t es factible despreciar los términos dados por (211) frente a los generados por los conmutadores de menor orden de anidamiento en la expresión (209), ya que estos últimos poseen términos iguales que (211) pero con la unidad en vez de los factores (212). Esto último es equivalente a poner un operador identidad en lugar de las exponenciales con \mathbf{C}_n para $n > m$, en la expresión para (201), válido para una escala de tiempo en donde se cumplan las relaciones (212). También es equivalente a considerar que los conmutadores anidados de mayor orden que m son nulos, para esa misma escala de tiempo.

Como resumen de lo anteriormente expresado, se tiene que:

$$\mathbf{U}(t) \approx e^{-it\mathbf{A}} e^{-it\mathbf{B}} e^{t^2\mathbf{C}_2} e^{t^3\mathbf{C}_3} \dots e^{t^m\mathbf{C}_m}, \quad (213)$$

para una escala de tiempo donde se cumpla:

$$|\langle c_p^{(m)} | \mathbf{O} | c_q^{(m)} \rangle| t \ll 1, \quad (214)$$

siendo \mathbf{O} el operador \mathbf{A} o \mathbf{B} , para todo elemento fuera de la diagonal en bloques, donde: $\mathbf{C}_m | c^{(m)} \rangle = \epsilon(c^{(m)}) | c^{(m)} \rangle$, lo cual es equivalente a considerar que:

$$[\mathbf{A}, \mathbf{C}_m] = 0, \quad [\mathbf{B}, \mathbf{C}_m] = 0, \quad [\mathbf{C}_i, \mathbf{C}_m] = 0 \quad \forall i, \quad (215)$$

con: $[\mathbf{A}, \mathbf{B}] \neq 0$. La condición para poder realizar la aproximación (213) estará dada por la situación física a resolver. Otra forma de expresar la condición (214) es por medio del uso de la norma del conmutador, donde se define como norma de un operador al máximo valor absoluto de los auto-valores del mismo, además se tiene que el valor absoluto de cualquier elemento de matriz del operador es menor o igual a la norma de este. Para lograr lo mencionado, escribiremos el conmutador que sigue en orden de anidamiento al conmutador de orden m , donde se quiere cortar el desarrollo de Zassenhaus, lo definiremos como:

$$\mathbf{C}_{m+1} = [\mathbf{O}, \mathbf{C}_m]. \quad (216)$$

Usando el elemento de matriz de (216) en la base (208), obtenemos:

$$\begin{aligned} \langle c_p^{(m)} | [\mathbf{O}, \mathbf{C}_m] | c_q^{(m)} \rangle t^{m+1} = \\ [\epsilon(c_q^{(m)}) - \epsilon(c_p^{(m)})] t^m \langle c_p^{(m)} | \mathbf{O} | c_q^{(m)} \rangle t, \end{aligned} \quad (217)$$

esta igualdad vale cero para el caso en que se asocien elementos de matriz que pertenecen a la diagonal en bloques de \mathbf{O} . Por lo anterior, en (217) utilizaremos elementos de matriz fuera de la diagonal en bloques para nuestro análisis de validez de la aproximación (213). Utilizando (217) y el concepto de norma, se tiene:

$$\begin{aligned}
\|\mathbf{C}_{m+1}\|t^{m+1} &= \|[\mathbf{O}, \mathbf{C}_m]\|t^{m+1} \\
&= \max |\langle c_p^{(m)} | [\mathbf{O}, \mathbf{C}_m] | c_q^{(m)} \rangle| t^{m+1} \\
&\leq 2 \max \{ \epsilon(c_q^{(m)}), \epsilon(c_p^{(m)}) \} t^m \max |\langle c_p^{(m)} | \mathbf{O} | c_q^{(m)} \rangle| t \\
&\leq 2 \|\mathbf{C}_m\| t^m \max |\langle c_p^{(m)} | \mathbf{O} | c_q^{(m)} \rangle| t,
\end{aligned} \tag{218}$$

de la cual se extrae la relación:

$$\frac{\|\mathbf{C}_{m+1}\|}{2\|\mathbf{C}_m\|} t \leq \max |\langle c_p^{(m)} | \mathbf{O} | c_q^{(m)} \rangle| t. \tag{219}$$

Aplicando (214) en (219), se obtiene:

$$\|\mathbf{C}_n\| \tau \ll 1, \tag{220}$$

siendo \mathbf{C}_n el conmutador a partir del cual su exponencial y la de los conmutadores de mayor orden de anidamiento pueden ser reemplazadas por la identidad en el desarrollo de Zassenhaus, $\tau = t / (2\|\mathbf{C}_{n-1}\|)$ es el tiempo normalizado con respecto a la norma del último conmutador que se conserva en el desarrollo (si $n = 2$, entonces \mathbf{C}_{n-1} es \mathbf{A} o \mathbf{B}). Si consideramos una distribución general y arbitraria para los auto-valores de \mathbf{C}_m , entonces que se cumpla (220) también llevará a que deba cumplirse (214), como se aprecia a partir de (217). De esta manera, (220) puede ser utilizada para justificar el desarrollo truncado (213) y es equivalente a (214), la cual también es equivalente a las relaciones (215).

A continuación se extenderá el desarrollo de Zassenhaus para el caso en que el operador de evolución dado en (200) tiene más de dos términos, esto es:

$$\mathbf{U}(t) = e^{-it \sum_{q=1}^N \mathbf{A}_q}. \tag{221}$$

La expresión (221) puede separarse en dos términos, como ser \mathbf{A}_1 y $\sum_{q=2}^N \mathbf{A}_q$, los cuales se pueden asociar a \mathbf{A} y \mathbf{B} en (200), respectivamente. Esto lleva a:

$$\mathbf{U}(t) = e^{-it\mathbf{A}_1} e^{-it \sum_{q=2}^N \mathbf{A}_q} \mathbf{U}_C^{(1)}(t), \tag{222}$$

con:

$$\mathbf{U}_C^{(1)}(t) = e^{t^2 \mathbf{C}_2^{(1)}} e^{t^3 \mathbf{C}_3^{(1)}} \dots e^{t^n \mathbf{C}_n^{(1)}} \dots, \tag{223}$$

el supra-índice (1) en los conmutadores, indica que corresponden al desarrollo donde se ha apartado el término con \mathbf{A}_1 . Los conmutadores en (223) son los obtenidos en las expresiones (202), usando $\mathbf{A} = \mathbf{A}_1$ y $\mathbf{B} = \sum_{q=2}^N \mathbf{A}_q$. Aplicando el mismo procedimiento, se puede seguir separando las exponenciales con sumas de operadores y obtener:

$$\mathbf{U}(t) = \overleftarrow{\prod}_{q=1}^N e^{-it\mathbf{A}_q} \overrightarrow{\prod}_{q'=1}^{N-1} \mathbf{U}_C^{(q')}(t), \tag{224}$$

donde $\overleftarrow{\prod}_q$ y $\overrightarrow{\prod}_q$ representan un producto de operadores ordenados de derecha a izquierda a medida de que disminuye o aumenta el índice q , respectivamente. Además se tiene que:

$$\mathbf{U}_C^{(q)}(t) = e^{t^2 \mathbf{C}_2^{(q)}} e^{t^3 \mathbf{C}_3^{(q)}} \dots e^{t^n \mathbf{C}_n^{(q)}} \dots, \tag{225}$$

con los conmutadores obtenidos a partir de las expresiones (202), usando $\mathbf{A} \equiv \mathbf{A}_q$ y $\mathbf{B} \equiv \sum_{k=q+1}^N \mathbf{A}_k$.

Como última reseña, se tiene que el desarrollo completo en conmutadores anidados individuales de (201), puede ser ordenado de tal manera que un mismo conmutador, el cual aparece en distintas exponenciales, pueda agruparse para dar un solo operador exponencial. También podrían agruparse las exponenciales que comparten un mismo exponente en la potencia del tiempo. Para ello se puede hacer uso de la siguiente expresión:

$$e^{\mathbf{A}t} e^{\mathbf{B}t} = e^{\mathbf{B}t} e^{-\mathbf{B}t} e^{\mathbf{A}t} e^{\mathbf{B}t} = e^{\mathbf{B}t} e^{\mathbf{A}'t}, \quad (226)$$

siendo $\mathbf{A}' = e^{-\mathbf{B}t} \mathbf{A} e^{\mathbf{B}t} = \mathbf{A} - t[\mathbf{B}, \mathbf{A}] + \frac{t^2}{2}[\mathbf{B}, [\mathbf{B}, \mathbf{A}]] + \dots$, luego la exponencial con la suma de operadores que conforman \mathbf{A}' se puede factorizar de manera similar al operador (221).

B Aplicaciones de la fórmula de Zassenhaus a los Hamiltonianos del sistema.

Esta sección utiliza las conclusiones extraídas en el apéndice A, para aplicarlas al caso particular de los Hamiltonianos descritos en el texto.

B.1 Desarrollo general para el operador de Evolución.

El operador de evolución bajo la acción del Hamiltoniano \mathcal{H} en (1), puede descomponerse como:

$$\begin{aligned} \mathbf{U}(t) &= e^{-i(\mathcal{H}_S + \mathcal{H}_{SL} + \mathcal{H}_L)t} \\ &= e^{-i(\mathcal{H}_S + \mathcal{H}_L)t} e^{-i\mathcal{H}_{SL}t} \mathbf{U}_C^{(SL)}(t). \end{aligned} \quad (227)$$

En (227) se ha utilizado el desarrollo en (201) para factorizar al operador, siendo $\mathbf{A} \equiv \mathcal{H}_S + \mathcal{H}_L$ y $\mathbf{B} \equiv \mathcal{H}_{SL}$, además:

$$\mathbf{U}_C^{(SL)}(t) = e^{t^2 \mathbf{C}_2^{(SL)}} e^{t^3 \mathbf{C}_3^{(SL)}} \dots e^{t^n \mathbf{C}_n^{(SL)}} \dots, \quad (228)$$

donde el supra-índice (SL) indica que los conmutadores involucran las definiciones de \mathbf{A} y \mathbf{B} anteriormente mencionadas. De una manera similar, podemos desarrollar al operador exponencial con \mathcal{H}_{SL} utilizando la descomposición de (221) dada por la expresión (224), se tiene:

$$\begin{aligned} e^{-i\mathcal{H}_{SL}t} &= e^{-it \sum_{q=1}^N \mathbf{F}_q \mathbf{A}_q} \\ &= e^{-it \mathbf{F}_1 \mathbf{A}_1} e^{-it \sum_{q=2}^N \mathbf{F}_q \mathbf{A}_q} \mathbf{U}_C^{(FA,1)}(t), \\ &= e^{-it \mathbf{F}_1 \mathbf{A}_1} e^{-it \mathbf{F}_2 \mathbf{A}_2} e^{-it \sum_{q=3}^N \mathbf{F}_q \mathbf{A}_q} \mathbf{U}_C^{(FA,2)}(t) \mathbf{U}_C^{(FA,1)}(t) \\ &= \overleftarrow{\prod}_{q=1}^N e^{-it \mathbf{F}_q \mathbf{A}_q} \overrightarrow{\prod}_{q'=1}^{N-1} \mathbf{U}_C^{(FA,q')}(t), \end{aligned} \quad (229)$$

donde el supra-índice (FA) indica relaciones de conmutación entre operadores que involucran a distintos $\mathbf{F}_q \mathbf{A}_q$.

Finalmente, el operador de evolución (227) puede ser expresado como:

$$\mathbf{U}(t) = e^{-i(\mathcal{H}_S + \mathcal{H}_L)t} \overleftarrow{\prod}_{q=1}^N e^{-it\mathbf{F}_q\mathbf{A}_q} \mathbf{U}_C^{(FA)}(t) \mathbf{U}_C^{(SL)}(t), \quad (230)$$

con: $\mathbf{U}_C^{(FA)}(t) = \overrightarrow{\prod}_{q'=1}^{N-1} \mathbf{U}_C^{(FA,q')}(t)$.

Para el caso en que se pueda aproximar haciendo $[\mathcal{H}_S, \mathcal{H}_{SL}] = 0$, entonces tendremos $\mathbf{U}_C^{(SL)}(t) \approx \mathbf{U}_C^{(L)}(t)$, con lo cual (230) se escribirá:

$$\mathbf{U}(t) \approx e^{-i(\mathcal{H}_S + \mathcal{H}_L)t} \overleftarrow{\prod}_{q=1}^N e^{-it\mathbf{F}_q\mathbf{A}_q} \mathbf{U}_C^{(FA)}(t) \mathbf{U}_C^{(L)}(t). \quad (231)$$

La expresión (231) es útil para extraer resultados analíticos, dentro de la escala de tiempo de evolución de las coherencias, ya que los operadores exponenciales poseen exponentes con operadores que no dependen del tiempo. Otra forma de escribir (231) es:

$$\mathbf{U}(t) \approx e^{-i(\mathcal{H}_S + \mathcal{H}_L)t} \mathbf{U}_C^{(L)}(t) e^{-it\sum_{q=1}^N \mathbf{F}_q(t)\mathbf{A}_q(t)}, \quad (232)$$

siendo $\mathbf{F}_q(t) = \mathbf{U}_C^{\dagger(L)}(t) \mathbf{F}_q \mathbf{U}_C^{(L)}(t)$ y $\mathbf{A}_q(t) = \mathbf{U}_C^{\dagger(L)}(t) \mathbf{A}_q \mathbf{U}_C^{(L)}(t)$. De esta manera puede considerarse a la evolución dada por el operador $\mathbf{U}_C^{(L)}(t)$ como una variación temporal del Hamiltoniano de interacción \mathcal{H}_{SL} .

B.2 Cálculo de los elementos de la matriz densidad reducida del sistema observado. Función general de decoherencia inducida por la red.

A continuación se calcularán los elementos de matriz de la matriz densidad reducida para el espacio de Hilbert de las variables del sistema observado, que surge a partir de la evolución temporal dada por el operador (230). Para ello comenzaremos con la matriz densidad completa:

$$\rho(t) = \mathbf{U}(t) \rho(0) \mathbf{U}^\dagger(t), \quad (233)$$

siendo $\rho(0) = \rho_S(0)\rho_{L(eq)}$, donde: $\rho_S(0) = \rho_S^{(s)}(0) \otimes 1^{(f)}$, es la matriz densidad inicial para el sistema observado, $\rho_{L(eq)} = 1^{(s)} \otimes \rho_{L(eq)}^{(f)}$, es la matriz densidad de la red en el equilibrio térmico. El cálculo de un elemento de matriz de $\sigma(t)$ será:

$$\begin{aligned} \langle s | \sigma(t) | s' \rangle &= \sigma_{s,s'}(t) = tr_f \left\{ \langle s | \rho(t) | s' \rangle \right\} \\ &= \sum_{s_1, s_2} tr_f \left\{ \langle s | \mathbf{U}(t) | s_1 \rangle \langle s_1 | \rho(0) | s_2 \rangle \langle s_2 | \mathbf{U}^\dagger(t) | s' \rangle \right\} \\ &= \sum_{s_1, s_2} \rho_S^{s_1, s_2}(0) tr_f \left\{ \mathbf{U}_{s_2, s'}^{\dagger(f)}(t) \mathbf{U}_{s, s_1}^{(f)}(t) \rho_{L(eq)}^{(f)} \right\}, \end{aligned} \quad (234)$$

donde se definió $\rho_S^{s_1, s_2}(0) \equiv \langle s_1 | \rho_S^{(s)}(0) | s_2 \rangle$ y se usaron relaciones de clausura del tipo $\sum_s |s\rangle \langle s| = \mathbf{1}$, además de la propiedad $tr_f \{A^{(f)} B^{(f)}\} = tr_f \{B^{(f)} A^{(f)}\}$. En (234), los operadores de evolución de la forma $\mathbf{U}(t)_{s, s'}^{(f)} = \langle s | \mathbf{U}(t) | s' \rangle$ son operadores que actúan en el espacio de Hilbert de las variables de la red, pero que dependen también de los estados $|s\rangle$ y $|s'\rangle$ de las variables del sistema observado. Utilizando (230) se puede calcular el operador $\mathbf{U}(t)_{s, s'}^{(f)}$, de lo que se obtiene:

$$\begin{aligned} \mathbf{U}(t)_{s,s'}^{(f)} &= e^{-iEt} e^{-i\mathcal{H}_L^{(f)}t} \langle s | \overleftarrow{\prod}_{q=1}^N e^{-it\mathbf{F}_q\mathbf{A}_q} \\ &\times \mathbf{U}_C^{(FA)}(t) \mathbf{U}_C^{(SL)}(t) | s' \rangle, \end{aligned} \quad (235a)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{U}_{s,s'}^{\dagger(f)}(t) &= e^{iE't} \langle s | \mathbf{U}_C^{\dagger(SL)}(t) \mathbf{U}_C^{\dagger(FA)}(t) \\ &\times \overrightarrow{\prod}_{q=1}^N e^{it\mathbf{F}_q\mathbf{A}_q} | s' \rangle e^{i\mathcal{H}_L^{(f)}t}, \end{aligned} \quad (235b)$$

donde $\{|s\rangle\}$ es una base de auto-estados de $\mathcal{H}_S^{(s)}$, con $\mathcal{H}_S^{(s)}|s\rangle = E|s\rangle$. Los operadores de evolución que conforman las expresiones (235) actúan únicamente en el espacio de espines, pero dependen de los estados $|s\rangle$ y $|s'\rangle$, como se verá en lo siguiente.

Siendo $\{|a^q\rangle\}$ una base de auto-estados de los operadores $\mathbf{A}_q^{(s)}$, esto es: $\mathbf{A}_q^{(s)}|a^q\rangle = \zeta_q|a^q\rangle$, y utilizando $\sum_{a^q}|a^q\rangle\langle a^q| = \mathbf{1}$, tenemos:

$$\begin{aligned} \langle s | \overleftarrow{\prod}_{q=1}^N e^{-it\mathbf{F}_q\mathbf{A}_q} | s' \rangle &= \sum_{a^1, \dots, a^N} \langle s | e^{-it\mathbf{F}_1\mathbf{A}_1} | a^1 \rangle \\ &\times \langle a^1 | e^{-it\mathbf{F}_2\mathbf{A}_2} | a^2 \rangle \dots \langle a^{N-1} | e^{-it\mathbf{F}_N\mathbf{A}_N} | a^N \rangle \langle a^N | s' \rangle \\ &= \sum_{a^1, \dots, a^N} e^{-it\zeta_1\mathbf{F}_1^{(f)}} e^{-it\zeta_2\mathbf{F}_2^{(f)}} \dots e^{-it\zeta_N\mathbf{F}_N^{(f)}} \\ &\times \langle s | a^1 \rangle \langle a^1 | a^2 \rangle \dots \langle a^N | s' \rangle \\ &= \sum_{a^1, \dots, a^N} \overleftarrow{\prod}_{q=0}^N e^{-it\zeta_q\mathbf{F}_q^{(f)}} \langle a^q | a^{q+1} \rangle, \end{aligned} \quad (236)$$

con: $|s\rangle \equiv |a^0\rangle$, $|s'\rangle \equiv |a^{N+1}\rangle$, $\zeta_0 = 0$ y $\mathbf{F}_0^{(f)} = \mathbf{0}$, una expresión similar se obtiene para $\overrightarrow{\prod}_{q=1}^N e^{it\mathbf{F}_q\mathbf{A}_q}$. Como se ve en (236), la dependencia con $|s\rangle$ y $|s'\rangle$ está dada por los factores $\langle s | a^1 \rangle$ y $\langle a^N | s' \rangle$, y por los auto-valores ζ_1 y ζ_N . En general toda dependencia con las variables observadas está dada por los factores $\langle a^q | a^{q+1} \rangle$ y los auto-valores ζ_q , donde los operadores exponenciales actúan únicamente en el espacio de la red.

De manera similar a (236), podemos desarrollar a $\langle s | \mathbf{U}_C^{(FA)}(t) \mathbf{U}_C^{(SL)}(t) | s' \rangle$, de lo que se tiene:

$$\begin{aligned} \langle s | \mathbf{U}_C^{(FA)}(t) \mathbf{U}_C^{(SL)}(t) | s' \rangle &= \sum_{s_1} \langle s | \mathbf{U}_C^{(FA)}(t) | s_1 \rangle \\ &\times \langle s_1 | \mathbf{U}_C^{(SL)}(t) | s' \rangle = \sum_{s_1, \dots, s_{N-1}} \overrightarrow{\prod}_{q'=1}^{N-1} \\ &\langle s_{q'-1} | \mathbf{U}_C^{(FA,q')}(t) | s_{q'} \rangle \langle s_{N-1} | \mathbf{U}_C^{(SL)}(t) | s' \rangle, \end{aligned} \quad (237)$$

con $|s_0\rangle \equiv |s\rangle$. Los operadores $\mathbf{U}_C^{(FA,q)}$ y $\mathbf{U}_C^{(SL)}$ están conformados por productos de exponenciales que tienen conmutadores anidados, como exponente, entre los operadores $\mathbf{F}_q\mathbf{A}_q$, para el primero (ver (229)), y entre estos y los Hamiltonianos \mathcal{H}_S y \mathcal{H}_L , para el segundo (ver (227)). Con lo cual, los operadores de evolución dados en (237) tendrán

asociados conmutadores de productos de operadores que involucran variables del sistema observado y de la red. Tomando como ejemplo el siguiente desarrollo:

$$[\mathbf{F}_1 \mathbf{A}_1, \mathbf{F}_2 \mathbf{A}_2] = \mathbf{A}_1 \mathbf{A}_2 [\mathbf{F}_1, \mathbf{F}_2] + [\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2] \mathbf{F}_2 \mathbf{F}_1, \quad (238)$$

donde se han aplicado las relaciones (206), vemos que será posible escribir a los conmutadores anidados como suma de producto de operadores que actúan individualmente en el espacio observado y de la red. De esta manera, utilizando desarrollos para operadores similares a (221) y expresiones del tipo (238) y (206), se pueden obtener los siguientes resultados:

$$e^{t^n \mathbf{C}_n} = e^{t^n \sum_r \tilde{\mathbf{F}}_r^{(X)} \tilde{\mathbf{A}}_r^{(X)}} = \overleftarrow{\prod}_r e^{f_r^{(X)}(t) \tilde{\mathbf{F}}_r^{(X)} \tilde{\mathbf{A}}_r^{(X)}}, \quad (239)$$

donde $\tilde{\mathbf{F}}_r^{(X)}$ y $\tilde{\mathbf{F}}_r^{(X)}$, por un lado, $\tilde{\mathbf{A}}_r^{(X)}$ y $\tilde{\mathbf{A}}_r^{(X)}$, por otro lado, son operadores que actúan en el espacio de Hilbert de las variables de la red y del sistema observado, respectivamente, $f_r^{(X)}(t)$ es una función del tiempo (por ejemplo, una potencia del tiempo). Dado el carácter anti-hermítico de \mathbf{C}_n , si se eligen los $\tilde{\mathbf{A}}_r^{(X)}$ para que sean hermíticos y las funciones $f_r^{(X)}(t)$ para que sean reales, entonces los operadores $\tilde{\mathbf{F}}_r^{(X)}$ deberán ser anti-hermíticos, es decir $\tilde{\mathbf{F}}_r^{\dagger(X)} = -\tilde{\mathbf{F}}_r^{(X)}$. En (239), el índice (X) define algún desarrollo particular, donde $(X) \equiv (FA, q)$ o $(X) \equiv (SL)$, para los casos en (237). En la relación (239), se aplicó recursivamente este mismo desarrollo para las exponenciales con conmutadores en los operadores de evolución $\mathbf{U}_C^{(q)}$ en (224). Además, el uso intensivo de la ecuación (226) permite agrupar exponenciales con iguales operadores. El símbolo $\overleftarrow{\prod}$ indica que el producto de operadores es ordenado, de manera similar que en (224), para algún conjunto particular de operadores obtenidos en las exponenciales. Aplicando el desarrollo (239) a todas las exponenciales con conmutadores anidados en el operador de evolución, obtenemos al juntar todas las expresiones:

$$\mathbf{U}_C^{(X)}(t) = \overleftarrow{\prod}_r e^{f_r^{(X)}(t) \tilde{\mathbf{F}}_r^{(X)} \tilde{\mathbf{A}}_r^{(X)}} = \overleftarrow{\prod}_r \left[e^{f_r(t) \tilde{\mathbf{F}}_r \tilde{\mathbf{A}}_r} \right]^{(X)}, \quad (240)$$

donde el índice r toma los valores de todos los desarrollos (239) y la notación $[\cdot]^{(X)}$ es utilizada para indicar que lo encerrado entre corchetes corresponde al desarrollo asociado con los operadores (X) . La expresión (240) muestra que todo operador de evolución puede descomponerse en producto de operadores exponenciales, con exponentes que son productos de operadores que actúan en espacios de Hilbert distintos. Al aplicar sobre (240) estados asociados con las variables del sistema observado, se tiene:

$$\begin{aligned} \langle s | \mathbf{U}_C^{(X)}(t) | s' \rangle &= \sum_{\tilde{a}^{1,(X)}, \dots} \overleftarrow{\prod}_r \left[e^{\eta_r f_r(t) \tilde{\mathbf{F}}_r^{(f)}} \right]^{(X)} \\ &\times \langle \tilde{a}^r | \tilde{a}^{r+1} \rangle^{(X)} = \mathbf{U}_{C(s,s')}^{(X)(f)}(t) \end{aligned} \quad (241)$$

siendo $\{ | \tilde{a}^{r,(X)} \rangle \}$ una base de auto-estados del operador hermítico $\tilde{\mathbf{A}}_r^{(X)}$, esto es: $\tilde{\mathbf{A}}_r^{(X)} | \tilde{a}^{r,(X)} \rangle = \eta_r^{(X)} | \tilde{a}^{r,(X)} \rangle$, donde $\eta_r^{(X)}$ es un número real, de aquí que al sumar sobre los índices $\tilde{a}^{r,(X)}$ se está sumando también sobre distintos valores $\eta_r^{(X)}$. Además se usó $\langle \tilde{a}^{r,(X)} | \tilde{a}^{r+1,(X)} \rangle \equiv$

$\langle \tilde{a}^r | \tilde{a}^{r+1} \rangle^{(X)}$. En (241) el super-índice (f) señala que el operador actúa solo sobre el espacio de Hilbert de la red, el índice r comienza en 0 y se utilizaron relaciones de clausura del tipo $\sum_{\tilde{a}^r, (X)} | \tilde{a}^r, (X) \rangle \langle \tilde{a}^r, (X) | = \mathbf{1}$. Además se definen $|s\rangle \equiv | \tilde{a}^{0, (X)} \rangle$, $|s'\rangle \equiv | \tilde{a}^{N_r+1, (X)} \rangle$, $\eta_0 = 0$, $f_0^{(X)}(t) = 0$ y $\tilde{\mathbf{F}}_0^{(X)(f)} = \mathbf{0}$, siendo N_r el máximo valor que toma el índice r . El desarrollo (240) involucra, en general, infinitos términos, por lo que el valor máximo N_r en (241) es infinito, con lo que el índice $N_r + 1$ es solo indicativo de un estado que no está incluido en la suma.

La expresión (241) permite escribir (237) como:

$$\begin{aligned}
& \langle s | \mathbf{U}_C^{(FA)}(t) \mathbf{U}_C^{(SL)}(t) | s' \rangle = \\
& \sum_{s_1, \dots, s_{N-1}} \prod_{q=1}^{\overleftarrow{N-1}} \mathbf{U}_{C(s_{q-1}, s_q)}^{(FA, q)(f)}(t) \mathbf{U}_{C(s_{N-1}, s')}^{(SL)(f)}(t) \\
& = \sum_{s_1, \dots, s_{N-1}} \sum_{\tilde{a}^1, (SL), \dots} k_{\{\tilde{a}^{r'}\}, s', s_{N-1}}^{(SL)} \sum_{\tilde{a}^1, (FA, 1), \dots} k_{\{\tilde{a}^{l'}\}, s, \{s_{q'}\}}^{(FA)} \\
& \times \prod_{q=1}^{\overleftarrow{N-1}} \prod_l \left[e^{\eta_l(\tilde{a}^l) f_l(t) \tilde{\mathbf{F}}_l^{(f)}} \right]^{(FA, q)} \prod_r \left[e^{\eta_r(\tilde{a}^r) f_r(t) \tilde{\mathbf{F}}_r^{(f)}} \right]^{(SL)},
\end{aligned} \tag{242}$$

donde se definen:

$$k_{\{\tilde{a}^{l'}\}, s, \{s_{q'}\}}^{(FA)} = \prod_{l', q'=1}^{q'=N-1} \langle \tilde{a}^{l'} | \tilde{a}^{l'+1} \rangle^{(FA, q')}, \tag{243a}$$

$$k_{\{\tilde{a}^{r'}\}, s', s_{N-1}}^{(SL)} = \prod_{r'} \langle \tilde{a}^{r'} | \tilde{a}^{r'+1} \rangle^{(SL)}, \tag{243b}$$

además $|s\rangle \equiv | \tilde{a}^{0, (FA, 1)} \rangle$, $|s'\rangle \equiv | \tilde{a}^{N_l+1, (SL)} \rangle$, $|s_q\rangle \equiv | \tilde{a}^{N_r+1, (FA, q)} \rangle$, $|s_{N-1}\rangle \equiv | \tilde{a}^{N_r+1, (FA, N-1)} \rangle \equiv | \tilde{a}^{0, (SL)} \rangle$, $\eta_0 = 0$, $f_0^{(X)}(t) = 0$ y $\tilde{\mathbf{F}}_0^{(X)(f)} = \mathbf{0}$, siendo N_r y N_l los máximos valores que toman los índices r (o r') y l (o l'), respectivamente. La suma $\sum_{\tilde{a}^1, (FA, 1), \dots}$ se realiza a través de todos los índices $\tilde{a}^r, (FA, q)$ con q desde 1 hasta $N - 1$. En (242) se han separado los factores $\langle \tilde{a}^r | \tilde{a}^{r+1} \rangle^{(X)}$ de los productos ordenados $\overleftarrow{\prod}$. Debido a esto, se hizo explícita la dependencia de los auto-valores η_q de los estados $|\tilde{a}^q\rangle$, en las exponenciales dentro de los productos ordenados, para evitar confusiones. De forma similar a (242), la ecuación (236) puede escribirse como:

$$\begin{aligned}
& \langle s | \overleftarrow{\prod}_{p=1}^N e^{-it \mathbf{F}_p \mathbf{A}_p} | s' \rangle = \\
& \sum_{a^1, \dots, a^N} k_{\{a^{p'}\}, s, s'} \prod_{p=0}^{\overleftarrow{N}} e^{-it \zeta_p(a^p) \mathbf{F}_p^{(f)}},
\end{aligned} \tag{244}$$

siendo:

$$k_{\{a^{p'}\}, s, s'} = \prod_{p'=0}^N \langle a^{p'} | a^{p'+1} \rangle. \tag{245}$$

Utilizando los resultados (242) y (244), se pueden escribir las relaciones (235) como:

$$\begin{aligned}
\mathbf{U}(t)_{s,s'}^{(f)} &= e^{-iEt} \sum_{a^1, \dots, a^N} k_{\{a^{p'}\}, s, s'} \\
&\times \sum_{s_1, \dots, s_{N-1}} \sum_{\tilde{a}^1, (FA, 1), \dots} k_{\{\tilde{a}^{l'}\}, s, \{s_{q'}\}}^{(FA)} \\
&\times \sum_{\tilde{a}^1, (SL), \dots} k_{\{\tilde{a}^{r'}\}, s', s_{N-1}}^{(SL)} e^{-i\mathcal{H}_L^{(f)} t} \prod_{p=0}^{\overleftarrow{N}} e^{-it\zeta_p(a^p) \mathbf{F}_p^{(f)}} \\
&\times \prod_{q=1}^{\overrightarrow{N-1}} \prod_l \left[e^{\eta_l(\tilde{a}^l) f_l(t) \tilde{\mathbf{F}}_l^{(f)}} \right]^{(FA, q)} \prod_r \left[e^{\eta_r(\tilde{a}^r) f_r(t) \tilde{\mathbf{F}}_r^{(f)}} \right]^{(SL)},
\end{aligned} \tag{246a}$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{U}_{s,s'}^{\dagger(f)}(t) &= e^{iE't} \sum_{a^1, \dots, a^N} k_{\{a^{p'}\}, s, s'}^* \\
&\times \sum_{s_1, \dots, s_{N-1}} \sum_{\tilde{a}^1, (FA, 1), \dots} k_{\{\tilde{a}^{l'}\}, s, \{s_{q'}\}}^{*(FA)} \\
&\times \sum_{\tilde{a}^1, (SL), \dots} k_{\{\tilde{a}^{r'}\}, s', s_{N-1}}^{*(SL)} \prod_r \left[e^{-\eta_r(\tilde{a}^r) f_r(t) \tilde{\mathbf{F}}_r^{(f)}} \right]^{(SL)} \\
&\times \prod_{q=1}^{\overleftarrow{N-1}} \prod_l \left[e^{-\eta_l(\tilde{a}^l) f_l(t) \tilde{\mathbf{F}}_l^{(f)}} \right]^{(FA, q)} \prod_{p=0}^{\overrightarrow{N}} e^{it\zeta_p(a^p) \mathbf{F}_p^{(f)}} e^{i\mathcal{H}_L^{(f)} t},
\end{aligned} \tag{246b}$$

siendo $k^{*(X)}$ el valor complejo conjugado de $k^{(X)}$. Agrupando los distintos desarrollos para los operadores de evolución indicados con (FA, q) y (SL) , así como los coeficientes k que de ellos se extraen, en una misma notación de operadores, podemos escribir a las expresiones (246) más sintéticamente:

$$\begin{aligned}
\mathbf{U}(t)_{s,s'}^{(f)} &= e^{-iEt} \sum_{a^1, \dots, a^N} k_{\{a^{p'}\}, s, s'} \sum_{\tilde{a}^1, \dots} k_{\{\tilde{a}^{r'}\}, s, s'} \\
&\times e^{-i\mathcal{H}_L^{(f)} t} \prod_{p=0}^{\overleftarrow{N}} e^{-it\zeta_p(a^p) \mathbf{F}_p^{(f)}} \prod_r \left[e^{\eta_r(\tilde{a}^r) f_r(t) \tilde{\mathbf{F}}_r^{(f)}} \right],
\end{aligned} \tag{247a}$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{U}_{s,s'}^{\dagger(f)}(t) &= e^{iE't} \sum_{a^1, \dots, a^N} k_{\{a^{p'}\}, s, s'}^* \sum_{\tilde{a}^1, \dots} k_{\{\tilde{a}^{r'}\}, s, s'}^* \\
&\times \prod_r \left[e^{-\eta_r(\tilde{a}^r) f_r(t) \tilde{\mathbf{F}}_r^{(f)}} \right] \prod_{p=0}^{\overrightarrow{N}} e^{it\zeta_p(a^p) \mathbf{F}_p^{(f)}} e^{i\mathcal{H}_L^{(f)} t},
\end{aligned} \tag{247b}$$

donde se han agrupado los factores $k_{\{\tilde{a}^{l'}\}, s, \{s_{q'}\}}^{(FA)}$ y $k_{\{\tilde{a}^{r'}\}, s', s_{N-1}}^{(SL)}$ para ser representados por un mismo factor $k_{\{\tilde{a}^{r'}\}, s, s'}$, a su vez, los índices $\{\tilde{a}^{l'}\}$, $\{s_{q'}\}$ y $\{\tilde{a}^{r'}\}$ son integrados en el índice único $\{\tilde{a}^{r'}\}$ y los índices $\tilde{a}^{l, (FA, q)}$ y $\tilde{a}^{r, (SL)}$, en las sumas, son tenidos en cuenta por medio del índice \tilde{a}^r . Los exponentes con $\eta_l(\tilde{a}^l) f_l(t) \tilde{\mathbf{F}}_l^{(f)}$ para los distintos desarrollos (FA, q) y $\eta_r(\tilde{a}^r) f_r(t) \tilde{\mathbf{F}}_r^{(f)}$ para (SL) son representados por un único exponente $\eta_r(\tilde{a}^r) f_r(t) \tilde{\mathbf{F}}_r^{(f)}$.

Usando las expresiones (247), se puede obtener una forma para el producto de operadores $\mathbf{U}_{s_2, s'}^{\dagger(f)}(t) \mathbf{U}(t)_{s, s_1}^{(f)}$ en (234), esta es:

$$\begin{aligned}
\mathbf{U}_{s_2, s'}^{\dagger(f)}(t) \mathbf{U}(t)_{s, s_1}^{(f)} &= e^{-i(E-E')t} \\
&\times \sum_{\substack{a^1, \dots, a^N \\ a'^1, \dots, a'^N}} K_{\{a^{p'}\}, \{a'^{q'}\}}^{s, s', s_1, s_2} \sum_{\substack{\tilde{a}^1, \dots \\ \tilde{a}'^1, \dots}} K_{\{\tilde{a}^{r'}\}, \{\tilde{a}'^{l'}\}}^{s, s', s_1, s_2} \\
&\times \overrightarrow{\prod}_l e^{-\eta_l(\tilde{a}^{l'}) f_l(t) \tilde{\mathbf{F}}_l^{(f)}} \overrightarrow{\prod}_{q=0}^N e^{it \zeta_q(a'^q) \mathbf{F}_q^{(f)}} \\
&\times \overleftarrow{\prod}_{p=0}^N e^{-it \zeta_p(a^p) \mathbf{F}_p^{(f)}} \overleftarrow{\prod}_r e^{\eta_r(\tilde{a}^r) f_r(t) \tilde{\mathbf{F}}_r^{(f)}},
\end{aligned} \tag{248}$$

con:

$$K_{\{a^{p'}\}, \{a'^{q'}\}}^{s, s', s_1, s_2} = k_{\{a^{p'}\}, s, s_1} k_{\{a'^{q'}\}, s_2, s'}^* \tag{249a}$$

$$K_{\{\tilde{a}^{r'}\}, \{\tilde{a}'^{l'}\}}^{s, s', s_1, s_2} = k_{\{\tilde{a}^{r'}\}, s, s_1} k_{\{\tilde{a}'^{l'}\}, s_2, s'}^* \tag{249b}$$

Aplicando intensivamente desarrollos de la forma (226) y expresiones del tipo dado en (224) para operadores como (221), en (248) será posible ordenar los operadores exponenciales de tal manera de juntar aquellos que tienen el mismo operador en el exponente. Esto lleva a poder escribir (248) como:

$$\begin{aligned}
\mathbf{U}_{s_2, s'}^{\dagger(f)}(t) \mathbf{U}(t)_{s, s_1}^{(f)} &= e^{-i(E-E')t} \\
&\times \sum_{\substack{a^1, \dots, a^N \\ a'^1, \dots, a'^N}} K_{\{a^{p'}\}, \{a'^{q'}\}}^{s, s', s_1, s_2} \sum_{\substack{\tilde{a}^1, \dots \\ \tilde{a}'^1, \dots}} K_{\{\tilde{a}^{r'}\}, \{\tilde{a}'^{l'}\}}^{s, s', s_1, s_2} \\
&\times \overleftarrow{\prod}_{u=0}^N e^{-it[\zeta_u(a^u) - \zeta_u(a'^u)] \mathbf{F}_u^{(f)}} \overleftarrow{\prod}_v e^{[g_v(t) - g'_v(t)]_{\{a^p\}, \{a'^q\}}^{\{\tilde{a}^r\}, \{\tilde{a}'^l\}} \widehat{\mathbf{F}}_v^{(f)}},
\end{aligned} \tag{250}$$

donde los operadores anti-hermíticos $\widehat{\mathbf{F}}_v^{(f)}$ ($\widehat{\mathbf{F}}_v^{\dagger(f)} = -\widehat{\mathbf{F}}_v^{(f)}$) y las funciones reales g_v , g'_v se obtienen luego de ordenar y agrupar operadores iguales. Tanto g_v como g'_v dependen del tiempo, t , y de los estados indexados por $\{a^p\}$, $\{a'^q\}$, $\{\tilde{a}^r\}$ y $\{\tilde{a}'^l\}$, es decir $g_v \equiv g_v(t, \{a^p\}, \{a'^q\}, \{\tilde{a}^r\}, \{\tilde{a}'^l\})$ y de manera similar para g'_v . Para representar esto último de manera sintética, se optó por expresar la diferencia entre estas funciones como $[g_v(t) - g'_v(t)]_{\{a^p\}, \{a'^q\}}^{\{\tilde{a}^r\}, \{\tilde{a}'^l\}}$. Los símbolos $\overleftarrow{\prod}_v$, representan algún ordenamiento elegido, a partir del cual se extraerá el conjunto de $\widehat{\mathbf{F}}_v^{(f)}$, g_v y g'_v , como ser una elección particular de orden de los $\mathbf{F}_u^{(f)}$. El operador dado por (250), el cual se denominará operador de decoherencia, presenta el conjunto de operadores $\mathbf{F}_u^{(f)}$ separados como factores exponenciales individuales, esto es conveniente para extraer conclusiones que involucran a la influencia de la red en los procesos asociados con el sistema observado.

Finalmente, utilizando (250) podemos obtener una expresión para (234) desarrollada en operadores exponenciales que actúan sobre el espacio de la red, esto es:

$$\begin{aligned}
\sigma_{s,s'}(t) &= e^{-i(E-E')t} \sum_{s_1,s_2} \rho_S^{s_1,s_2}(0) \sum_{\substack{a^1,\dots,a^N \\ a'^1,\dots,a'^N}} K_{\{a^{p'}\},\{a'^{q'}\}}^{s,s',s_1,s_2} \\
&\times \sum_{\substack{\tilde{a}^1,\dots \\ \tilde{a}'^1,\dots}} K_{\{\tilde{a}^{r'}\},\{\tilde{a}'^{l'}\}}^{s,s',s_1,s_2} G_{s,s',\{a^p\},\{a'^q\}}^{s_1,s_2,\{\tilde{a}^r\},\{\tilde{a}'^l\}}(t),
\end{aligned} \tag{251}$$

siendo

$$\begin{aligned}
G_{s,s',\{a^p\},\{a'^q\}}^{s_1,s_2,\{\tilde{a}^r\},\{\tilde{a}'^l\}}(t) &= \text{tr}_f \left\{ \prod_{u=0}^{\overleftarrow{N}} e^{-it[\zeta_u(a^u) - \zeta_u(a'^u)] \mathbf{F}_u^{(f)}} \right. \\
&\times \left. \prod_v \overleftarrow{e}^{[g_v(t) - g'_v(t)] \{\tilde{a}^r\}, \{\tilde{a}'^l\}} \widehat{\mathbf{F}}_v^{(f)} \rho_{L(eq)}^{(f)} \right\}.
\end{aligned} \tag{252}$$

La función (252), la cual será denominada función de decoherencia, puede calcularse a partir de un conjunto de auto-estados de los operadores en los exponentes. Para ello, de manera similar a (244), obtendremos las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned}
\langle f | \prod_{u=0}^{\overleftarrow{N}} e^{-it[\zeta_u(a^u) - \zeta_u(a'^u)] \mathbf{F}_u^{(f)}} | f'' \rangle &= \\
\int df^1 \dots df^N k_{\{f^{u'}\}} \prod_{u=0}^N e^{-it[\zeta_u(a^u) - \zeta_u(a'^u)] \Gamma_u(f^u)},
\end{aligned} \tag{253a}$$

$$\begin{aligned}
\langle f'' | \prod_v \overleftarrow{e}^{[g_v(t) - g'_v(t)] \{\tilde{a}^r\}, \{\tilde{a}'^l\}} \widehat{\mathbf{F}}_v^{(f)} | f' \rangle &= \\
\int d\hat{f}^1 \dots k_{\{\hat{f}^{v'}\}} \prod_v e^{i[g_v(t) - g'_v(t)] \{\tilde{a}^r\}, \{\tilde{a}'^l\}} \widehat{\Gamma}_v(\hat{f}^v),
\end{aligned} \tag{253b}$$

donde:

$$k_{\{f^{u'}\}} = \prod_{u'=0}^N \langle f^{u'} | f^{u'+1} \rangle, \tag{254a}$$

$$k_{\{\hat{f}^{v'}\}} = \prod_{v'} \langle \hat{f}^{v'} | \hat{f}^{v'+1} \rangle, \tag{254b}$$

siendo $\{|f^u\rangle\}$ y $\{|\hat{f}^u\rangle\}$ bases de auto-estados asociadas a los operadores $\mathbf{F}_u^{(f)}$ y $\widehat{\mathbf{F}}_v^{(f)}$, respectivamente, es decir: $\mathbf{F}_u^{(f)} |f^u\rangle = \Gamma_u(f^u) |f^u\rangle$ y $\widehat{\mathbf{F}}_v^{(f)} |\hat{f}^v\rangle = i \widehat{\Gamma}_v(\hat{f}^v) |\hat{f}^v\rangle$. Los auto-valores $\Gamma_u(f^u)$ serán reales o imaginarios puros dependiendo si los auto-valores $\zeta_u(a^u)$ son reales o imaginarios puro, respectivamente. Como se ha elegido que los operadores $\widehat{\mathbf{F}}_v^{(f)}$ son anti-hermíticos, g_v y g'_v funciones reales, entonces los valores $\widehat{\Gamma}_v(\hat{f}^v)$ son reales. De esta manera, las funciones exponenciales son complejas con exponentes imaginarios puros. Dado el carácter de red, los estados asociados a ella describen un espacio de Hilbert denso y continuo, por lo que tendremos integrales en vez de sumas tanto en la traza como

en las relaciones de clausura. En (253), se utilizaron relaciones de clausura de la forma $\int df^u |f^u\rangle\langle f^u| = \mathbf{1}$ y $\int df^v |f^v\rangle\langle f^v| = \mathbf{1}$, además se define $|f^0\rangle \equiv |f\rangle$, $|f^{N+1}\rangle \equiv |f''\rangle$, $|\hat{f}^0\rangle \equiv |f''\rangle$, $|f^{N_v+1}\rangle \equiv |f'\rangle$, $\Gamma_0 = 0$ y $\hat{\Gamma}_0 = 0$, con N_v el máximo número de operadores en el desarrollo de (253b). Debido a que, en general, (253b) es un desarrollo infinito de operadores, entonces N_v es infinito y $N_v + 1$ solo es indicador de un estado que no se encuentra en la integral.

Utilizando las relaciones (253) en (252), se obtiene:

$$\begin{aligned}
G_{s,s',\{a^p\},\{a'^q\}}^{s_1,s_2,\{\tilde{a}^r\},\{\tilde{a}'^l\}}(t) &= \int df^0 df^1 \dots df^N \int d\hat{f}^0 d\hat{f}^1 \dots \\
&\times \int d\hat{f}^{N_v+1} k_{\{f^{u'}\}} k_{\{\hat{f}^{v'}\}} \prod_{u=0}^N e^{-it[\zeta_u(a^u) - \zeta_u(a'^u)]\Gamma_u(f^u)} \\
&\times \prod_v e^{i[g_v(t) - g'_v(t)]\{\tilde{a}^r\},\{\tilde{a}'^l\}\hat{\Gamma}_v(\hat{f}^v)} \rho_{L(eq)}^{\hat{f}^{N_v+1},f^0},
\end{aligned} \tag{255}$$

donde $|f^{N+1}\rangle \equiv |\hat{f}^0\rangle$ y

$$\rho_{L(eq)}^{\hat{f}^{N_v+1},f^0} \equiv \langle \hat{f}^{N_v+1} | \rho_{L(eq)}^{(f)} | f^0 \rangle.$$

Se define la siguiente función:

$$\begin{aligned}
p(\{\Gamma_u\}, \{\hat{\Gamma}_v\}) &= \left[\int df^0 df^1 \dots df^N \int d\hat{f}^0 d\hat{f}^1 \dots \right. \\
&\times \left. \int d\hat{f}^{N_v+1} k_{\{f^{u'}\}} k_{\{\hat{f}^{v'}\}} \rho_{L(eq)}^{\hat{f}^{N_v+1},f^0} \right]_{\{\Gamma_u\},\{\hat{\Gamma}_v\}},
\end{aligned} \tag{256}$$

donde $[\cdot]_{\{\Gamma_u\},\{\hat{\Gamma}_v\}}$ indica que las integrales se realizan para todos los estados que comparten los mismos valores en los conjuntos de auto-valores dados por $\{\Gamma_u\}$ y $\{\hat{\Gamma}_v\}$. Como resultado final de este apéndice, usando (256) es posible hacer un cambio de variables en (255) y cambiar las integrales para que se realicen en los auto-valores en vez de los auto-estados, de lo que se obtiene la función de decoherencia:

$$\begin{aligned}
G_{s,s',\{a^p\},\{a'^q\}}^{s_1,s_2,\{\tilde{a}^r\},\{\tilde{a}'^l\}}(t) &= \int d\Gamma_1 \dots d\Gamma_N \int d\hat{\Gamma}_v \dots \\
&\times p(\{\Gamma_u\}, \{\hat{\Gamma}_v\}) \prod_{u=1}^N e^{-it[\zeta_u(a^u) - \zeta_u(a'^u)]\Gamma_u} \\
&\times \prod_v e^{i[g_v(t) - g'_v(t)]\{\tilde{a}^r\},\{\tilde{a}'^l\}\hat{\Gamma}_v},
\end{aligned} \tag{257}$$

donde $p(\{\Gamma_u\}, \{\hat{\Gamma}_v\})$ cumple con

$$\int d\Gamma_1 \dots d\Gamma_N \int d\hat{\Gamma}_v \dots p(\{\Gamma_u\}, \{\hat{\Gamma}_v\}) = 1,$$

por lo que puede interpretarse como una función de distribución de probabilidades de los auto-valores dados por $\{\Gamma_u\}$ y $\{\hat{\Gamma}_v\}$.

C Relaciones entre los Hamiltonianos y la base de representación.

Se define la base $\{|E_s\rangle\}$, la cual genera el espacio de Hilbert de las variables observadas o de espín, como el conjunto de auto-estados del Hamiltoniano \mathcal{H}_S , siendo E el auto-valor y s un índice que se incluye para tener en cuenta su degeneración. La acción de esta base sobre \mathcal{H}_S se expresa de la siguiente manera:

$$\mathcal{H}_S^{(s)}|E_s\rangle = E|E_s\rangle. \quad (258)$$

Debido a que las interacciones intermoleculares son despreciadas en la escritura del Hamiltoniano de espín, la base de auto-estados para \mathcal{H}_S puede escribirse como el producto tensorial de las bases de auto-estados para los Hamiltonianos dipolares intramoleculares, esto es:

$$\{|E_s\rangle\} \equiv \{|E_1s_1\rangle \otimes \cdots \otimes |E_Ns_N\rangle\}, \quad (259)$$

donde $|E_1s_1\rangle$ corresponde a la base de auto-estados del Hamiltoniano de espín $\mathcal{H}_{S_i}^{(s)}$ de la molécula i , siendo $\mathcal{H}_S^{(s)} = \sum_i \mathcal{H}_{S_i}^{(s)}$ y $E = \sum_i E_i$.

Para CL nemáticos, tenemos:

$$\mathcal{H}_{S_i}^{(s)} = -\omega_0 \mathbf{I}_{\mathbf{z}i}^{(s)} + \langle \mathcal{H}_{di} \rangle_f^{(s)}, \quad (260)$$

donde se cumple $[\mathbf{I}_{\mathbf{z}i}^{(s)}, \langle \mathcal{H}_{dj} \rangle_f^{(s)}] = 0, \forall i, j$.

Utilizando las relaciones:

$$\mathbf{I}_{\mathbf{z}i}^{(s)}|E_s\rangle = m_{zi}|E_s\rangle, \quad (261)$$

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{H}_{di} \rangle_f^{(s)}|E_s\rangle &= -\frac{3}{2}\gamma^2\hbar S_{zz} \sum_{j \neq k} \frac{1}{r_{jk}^3} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \beta_{jk} - \frac{1}{2} \right) \\ &\times \left(\mathbf{I}_{\mathbf{j}z} \mathbf{I}_{\mathbf{k}z} - \frac{1}{3} \vec{\mathbf{I}}_j \cdot \vec{\mathbf{I}}_k \right)_i^{(s)} |E_s\rangle \\ &= S_{zz} \zeta_i |E_s\rangle, \end{aligned} \quad (262)$$

se obtiene:

$$\mathcal{H}_{S_i}^{(s)}|E_s\rangle = (-\omega_0 m_{zi} + S_{zz} \zeta_i) |E_s\rangle, \quad (263)$$

de lo que se extrae:

$$E_i = -\omega_0 m_{zi} + S_{zz} \zeta_i. \quad (264)$$

Se puede proceder de una manera similar, y así obtener una base en el espacio de las variables mecánicas útil para el cálculo. Considerando el caso en que los $\mathbf{S}_{\mathbf{z}zi}$ entre moléculas conmuten, será posible encontrar una base de estados $\{|f\rangle\}$ conformada por el producto tensorial de la base de auto-estados de cada $\mathbf{S}_{\mathbf{z}zi}^{(f)}$, esto es:

$$\{|f\rangle\} \equiv \{|f_1\rangle \otimes \cdots \otimes |f_N\rangle\}, \quad (265)$$

donde se define:

$$\mathbf{S}_{\mathbf{z}zi}^{(f)}|f\rangle = S_i(f_i)|f\rangle. \quad (266)$$

Los auto-valores en (266) están asociados a todas las posibles orientaciones del eje principal de la molécula i con respecto al campo estático aplicado \vec{B}_0 . Siendo θ dicho ángulo, escribiremos $S_i(f_i) = \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta(f_i) - \frac{1}{2}\right)$. Dado que las variables mecánicas describen una red o reservorio térmico, la base (265) es lo suficientemente densa como para conformar un conjunto continuo e ilimitado de estados.

Por último consideraremos el espacio de Hilbert completo, tanto para las variables de espín como para las mecánicas. Este será desarrollado por el producto tensorial de las bases (259) y (265), esto es:

$$\{|Esf\rangle\} \equiv \{|Es\rangle \otimes |f\rangle\}. \quad (267)$$

Finalmente observamos que, bajo las consideraciones hechas, los estados $|Esf\rangle$ son auto-estados de \mathcal{H}_{SLi} , es decir:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{SLi}|Esf\rangle &= \left\{ \sum_{j \neq k} -\frac{3}{2} \frac{\gamma^2 \hbar}{r_{jk}^3} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \beta_{jk} - \frac{1}{2} \right) \right. \\ &\times \left(\mathbf{I}_{zj} \mathbf{I}_{zk} - \frac{1}{3} \vec{\mathbf{I}}_j \cdot \vec{\mathbf{I}}_k \right)_i^{(s)} \otimes \left(\mathbf{S}_{zzi}^{(f)} - S_{zz} \mathbf{1}^{(f)} \right) \left. \right\} \\ &\times \left\{ |Es\rangle \otimes |f\rangle \right\} \\ &= \left\{ \sum_{j \neq k} -\frac{3}{2} \frac{\gamma^2 \hbar}{r_{jk}^3} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \beta_{jk} - \frac{1}{2} \right) \left(\mathbf{I}_{zj} \mathbf{I}_{zk} - \frac{1}{3} \vec{\mathbf{I}}_j \cdot \vec{\mathbf{I}}_k \right)_i^{(s)} \right. \\ &\times \left. |Es\rangle \right\} \otimes \left\{ \left(\mathbf{S}_{zzi}^{(f)} - S_{zz} \mathbf{1}^{(f)} \right) |f\rangle \right\} \\ &= \mathcal{H}_{SLi}^{(s)} |Es\rangle \otimes \mathcal{H}_{SLi}^{(f)} |f\rangle \\ &= \zeta_i |Es\rangle \otimes [S_i(f_i) - S_{zz}] |f\rangle = \zeta_i \Delta S_i(f_i) |Esf\rangle, \end{aligned} \quad (268)$$

donde ζ_i es el valor obtenido al aplicar $\mathcal{H}_{SLi}^{(s)}$ en $|Es\rangle$ y $\Delta S_i(f_i) = [S_i(f_i) - S_{zz}]$ al aplicar $\mathcal{H}_{SLi}^{(f)}$ en $|f\rangle$.

D Condición inicial general para la matriz densidad en el espacio de espín.

Si se parte de una situación donde el sistema de espines está en equilibrio térmico y luego se aplica alguna perturbación, podemos expresar a $\rho_S(0)$ como:

$$\rho_S(0) = \mathbf{R} \rho_{S(eq)} \mathbf{R}^\dagger, \quad (269)$$

siendo \mathbf{R} el operador que representa dicha perturbación y $\rho_{S(eq)}$ la matriz densidad para el sistema de espines en equilibrio térmico. En el equilibrio térmico, tenemos

$$\begin{aligned}\rho_{S(eq)} &= \frac{1}{\mathcal{N}_S} e^{-\beta_T \mathcal{H}_S} = \frac{1}{\mathcal{N}_S} e^{-\beta_T (\mathcal{H}_Z + \langle \mathcal{H}_d \rangle_f)} \\ &\approx \frac{1}{\mathcal{N}_S} e^{\beta_T \omega_0 \mathbf{I}_z},\end{aligned}\quad (270)$$

en donde $\mathcal{N}_S = \text{tr}_s \left\{ e^{\beta_T \omega_0 \mathbf{I}_z^{(s)}} \right\}$ y $\beta_T = \frac{\hbar}{k_B T}$, siendo k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta. En (270) se usó que $\|\mathcal{H}_Z\| \gg \|\langle \mathcal{H}_d \rangle_f\|$, es decir que la norma del Hamiltoniano Zeeman es mucho mayor que la del Hamiltoniano dipolar promediado, por lo que despreciaremos este último frente al primero. Utilizando (270) en (269) y la aproximación de alta temperatura $\beta_T \omega_0 = \frac{\hbar \omega_0}{k_B T} \ll 1$, obtenemos:

$$\rho_S(0) = \frac{1}{\mathcal{N}_S} e^{\beta_T \omega_0 \mathbf{I}} \approx \frac{1}{\mathcal{N}_S} (\mathbf{1} + \beta_T \omega_0 \mathbf{I}), \quad (271)$$

con $\mathbf{I} = \mathbf{R} \mathbf{I}_z \mathbf{R}^\dagger$ y $\mathcal{N}_S \approx \text{tr}_s \{ \mathbf{1}^{(s)} \} = \mathcal{N}_{S_1}^N$. Para la técnica de RMN la perturbación \mathbf{R} no es otra cosa más que pulsos de RF, por lo que actúa sobre cada espín individualmente y por lo tanto sobre cada molécula en forma independiente. De lo anterior tenemos que $\mathbf{I} = \sum_i \mathbf{R} \mathbf{I}_{z_i} \mathbf{R}^\dagger = \sum_i \mathbf{I}_i$, si además consideramos que se calcularán valores de expectación de observables cuyos operadores tienen traza nula, entonces se puede evitar escribir el operador identidad en (271) y obtenemos finalmente:

$$\rho_S(0) = \frac{1}{\mathcal{N}_{S_1}^{N-1}} \sum_i \frac{\beta_T \omega_0}{\mathcal{N}_{S_i}} \mathbf{I}_i^{(s)} \otimes \mathbf{1}^{(f)}, \quad (272)$$

con $\mathbf{I}_i^{(s)} = \mathbf{1}^{(s_1)} \otimes \dots \otimes \mathbf{I}^{(s_i)} \otimes \dots \otimes \mathbf{1}^{(s_N)}$. La expresión (272) demuestra la validez de la representación (51), donde $\rho^{(s_i)}(0) = \frac{\beta_T \omega_0}{\mathcal{N}_{S_i}} \mathbf{I}^{(s_i)} = \frac{\beta_T \omega_0}{\mathcal{N}_{S_i}} \mathbf{R}^{(s_i)} \mathbf{I}_z^{(s_i)} \mathbf{R}^{\dagger(s_i)}$. Es conveniente notar que (272) es la parte, de la matriz densidad en el espacio de espines, que da la principal contribución en el cálculo de valores de expectación de observables con traza nula. En sí misma no constituye una matriz densidad ya que la traza en el espacio de espín es nula.

E Análisis de los auto-valores de $i\mathbf{C}_{i,L}^{(f)}$.

En este apéndice se analizará el significado de los auto-valores del operador $i\mathbf{C}_{i,L}^{(f)}$ y la validez de truncar el desarrollo de Zassenhaus conservando hasta este conmutador. Se define $\{ |c^{(i)}\rangle \}$ como la base de auto-estados del operador $i\mathbf{C}_{i,L}^{(f)}$, es decir:

$$i\mathbf{C}_{i,L}^{(f)} |c^{(i)}\rangle = \epsilon(c^{(i)}) |c^{(i)}\rangle, \quad (273)$$

donde $\epsilon(c^{(i)})$ son auto-valores reales. Además, tendremos a $\{ |f^{(i)}\rangle \}$ como la base de auto-estados del operador $\mathcal{H}_{SLi}^{(f)}$. A partir de las definiciones dadas en el apéndice C, se obtiene:

$$\mathcal{H}_{SLi}^{(f)} |f^{(i)}\rangle = \Delta S_i(f) |f^{(i)}\rangle, \quad (274)$$

siendo $\Delta S_i(f) = [S_i(f) - S_{zz}]$.

Utilizando (274), se pueden calcular los elementos de matriz de $i\mathbf{C}_{i,L}^{(f)}$ escritos en esa base

de estados, se tiene:

$$\begin{aligned}\langle f_1^{(i)} | i\mathbf{C}_{i,L}^{(f)} | f_2^{(i)} \rangle &= i \langle f_1^{(i)} | \mathcal{H}_L^{(f)} \mathcal{H}_{SLi}^{(f)} - \mathcal{H}_{SLi}^{(f)} \mathcal{H}_L^{(f)} | f_2^{(i)} \rangle \\ &= [S_i(f_2) - S_i(f_1)] i \langle f_1^{(i)} | \mathcal{H}_L^{(f)} | f_2^{(i)} \rangle.\end{aligned}\quad (275)$$

De (275) se observa que, en la base $\{|f^{(i)}\rangle\}$, el operador $i\mathbf{C}_{i,L}^{(f)}$ tiene la diagonal en bloques nula. Dado que $S_i(f)$ representa el valor del acople con la red del Hamiltoniano de interacción para el estado $|f^{(i)}\rangle$ y $\langle f_1^{(i)} | \mathcal{H}_L^{(f)} | f_2^{(i)} \rangle$ es el elemento de matriz del Hamiltoniano asociado a la energía de la red, el valor (275) puede interpretarse como una fluctuación de la energía vinculada con el acople de la parte mecánica de la molécula (i) con la red, entre los estados $|f_1^{(i)}\rangle$ y $|f_2^{(i)}\rangle$.

La base $\{|c^{(i)}\rangle\}$ pueden relacionarse a la base $\{|f^{(i)}\rangle\}$ por medio de una transformación unitaria. De esta manera, podemos desarrollar un estado $|c^{(i)}\rangle$ como:

$$|c^{(i)}\rangle = \int df^{(i)} a(f^{(i)}, c^{(i)}) |f^{(i)}\rangle, \quad (276)$$

siendo $a(f^{(i)}, c^{(i)})$ los coeficientes complejos del desarrollo.

Utilizando (276), se obtiene para los auto-valores de $i\mathbf{C}_{i,L}^{(f)}$ la siguiente expresión:

$$\begin{aligned}\epsilon(c^{(i)}) &= \langle c^{(i)} | i\mathbf{C}_{i,L}^{(f)} | c^{(i)} \rangle = \int df_1^{(i)} \int df_2^{(i)} \\ &\quad \times a^*(f_1^{(i)}, c^{(i)}) a(f_2^{(i)}, c^{(i)}) \langle f_1^{(i)} | i\mathbf{C}_{i,L}^{(f)} | f_2^{(i)} \rangle \\ &= \int df_1^{(i)} \int df_2^{(i)} a^*(f_1^{(i)}, c^{(i)}) a(f_2^{(i)}, c^{(i)}) \\ &\quad \times [S_i(f_2) - S_i(f_1)] i \langle f_1^{(i)} | \mathcal{H}_L^{(f)} | f_2^{(i)} \rangle.\end{aligned}\quad (277)$$

Observando (277), podemos considerar a los auto-valores de $i\mathbf{C}_{i,L}^{(f)}$ como un promedio correlacionado, por medio de los factores $a^*(f_1^{(i)}, c^{(i)}) a(f_2^{(i)}, c^{(i)})$, entre las fluctuaciones del acople mecánico entre la molécula y la red. De esto se concluye que la función de distribución de probabilidades, para estos auto-valores, relaciona a las posibles fluctuaciones de la energía de acople entre la molécula y la red. Esto es de carácter más general que la distribución para los auto-valores $S_i(f)$, propios de la parte mecánica del Hamiltoniano de interacción, ya que la estadística de estas fluctuaciones es independiente, a priori, de la conformación líquida, sólida o de CL del sistema molecular. Conclusiones similares puede extenderse a conmutadores de mayor orden de anidamiento.

Por último se analizará la validez de truncar al desarrollo de Zassenhaus manteniendo hasta el primer conmutador. Para ello se calcularán los elementos de matriz de $\mathcal{H}_{SLi}^{(f)}$ y $\mathcal{H}_L^{(f)}$ en la base dada por (273). De esta forma, tenemos:

$$\begin{aligned}\langle c_1^{(i)} | \mathcal{H}_{SLi}^{(f)} | c_2^{(i)} \rangle &= \int df_1^{(i)} \int df_2^{(i)} \\ &\quad \times a^*(f_1^{(i)}, c_1^{(i)}) a(f_2^{(i)}, c_2^{(i)}) \langle f_1^{(i)} | \mathcal{H}_{SLi}^{(f)} | f_2^{(i)} \rangle \\ &= \int df_1^{(i)} a^*(f_1^{(i)}, c_1^{(i)}) a(f_1^{(i)}, c_2^{(i)}) \Delta S_i(f_1),\end{aligned}\quad (278)$$

$$\begin{aligned}
\langle c_1^{(i)} | \mathcal{H}_L^{(f)} | c_2^{(i)} \rangle &= \int df_1^{(i)} \int df_2^{(i)} \\
&\times a^*(f_1^{(i)}, c_1^{(i)}) a(f_2^{(i)}, c_2^{(i)}) \langle f_1^{(i)} | \mathcal{H}_L^{(f)} | f_2^{(i)} \rangle \\
&\times \left[\left(1 - \delta_{f_1^{(i)}, f_2^{(i)}} \right) + \delta_{f_1^{(i)}, f_2^{(i)}} \right] \\
&= \int df_1^{(i)} a^*(f_1^{(i)}, c_1^{(i)}) a(f_1^{(i)}, c_2^{(i)}) \langle f_1^{(i)} | \mathcal{H}_L^{(f)} | f_1^{(i)} \rangle \\
&+ \int df_1^{(i)} \int df_2^{(i)} a^*(f_1^{(i)}, c_1^{(i)}) a(f_2^{(i)}, c_2^{(i)}) \\
&\times \langle f_1^{(i)} | \mathcal{H}_L^{(f)} | f_2^{(i)} \rangle \left(1 - \delta_{f_1^{(i)}, f_2^{(i)}} \right),
\end{aligned} \tag{279}$$

donde en (279) se introdujeron deltas de Krönecker para obtener un resultado separado para los elementos de la diagonal, en la base $\{|f^{(i)}\rangle\}$, de aquellos fuera de ella.

Se hará la siguiente suposición:

$$\begin{aligned}
a^*(f_1^{(i)}, c_1^{(i)}) a(f_2^{(i)}, c_2^{(i)}) &= \\
&a^*(f_1^{(i)}, c_1^{(i)}) a(f_2^{(i)}, c_1^{(i)}) \delta_{c_1^{(i)}, c_2^{(i)}},
\end{aligned} \tag{280}$$

la cual puede interpretarse como una no correlación entre las fluctuaciones de la energía de la red asociadas al estado $|c_1^{(i)}\rangle$ y aquellas asociadas al estado $|c_2^{(i)}\rangle$. De esta forma, obtendremos para (278) y (279):

$$\langle c_1^{(i)} | \mathcal{H}_{SLi}^{(f)} | c_1^{(i)} \rangle = \overline{\Delta S_i}(c_1^{(i)}) \delta_{c_1^{(i)}, c_2^{(i)}}, \tag{281}$$

$$\langle c_1^{(i)} | \mathcal{H}_L^{(f)} | c_1^{(i)} \rangle = \left[\overline{H_L}(c_1^{(i)}) + \overline{\Delta H_L}(c_1^{(i)}) \right] \delta_{c_1^{(i)}, c_2^{(i)}}, \tag{282}$$

siendo:

$$\overline{\Delta S_i}(c_1^{(i)}) = \int df_1^{(i)} \left| a(f_1^{(i)}, c_1^{(i)}) \right|^2 \Delta S_i(f_1),$$

el valor medio del acople mecánico de la interacción para la molécula i ,

$$\overline{H_L}(c_1^{(i)}) = \int df_1^{(i)} \left| a(f_1^{(i)}, c_1^{(i)}) \right|^2 \langle f_1^{(i)} | \mathcal{H}_L^{(f)} | f_1^{(i)} \rangle,$$

el valor medio de la energía de la red, y

$$\begin{aligned}
\overline{\Delta H_L}(c_1^{(i)}) &= \int df_1^{(i)} \int df_2^{(i)} \left(1 - \delta_{f_1^{(i)}, f_2^{(i)}} \right) \\
&\times a^*(f_1^{(i)}, c_1^{(i)}) a(f_2^{(i)}, c_1^{(i)}) \langle f_1^{(i)} | \mathcal{H}_L^{(f)} | f_2^{(i)} \rangle,
\end{aligned}$$

el valor medio de las fluctuaciones de la energía de la red, todos estos valores asociados al estado $|c_1^{(i)}\rangle$.

Las expresiones (281) y (282) reflejan que en la base $\{|c^{(i)}\rangle\}$ los operadores $\mathcal{H}_{SLi}^{(f)}$ y $\mathcal{H}_L^{(f)}$ tienen elementos no diagonales nulos. Esto último lleva a que la condición (214) se cumpla para todo tiempo, es más, $\mathcal{H}_{SLi}^{(f)}$ y $\mathcal{H}_L^{(f)}$ conmutarían con $\mathbf{C}_{i,L}^{(f)}$, por lo que en el desarrollo de Zassenhaus solo queda el primer conmutador y el resto se anula. En la medida en que no se cumpla la condición de decorrelación (280), la aproximación del truncamiento mencionado será menos válida o determinará la escala de tiempo en que se puede usar dicho desarrollo.

F Desarrollo en conmutadores para el truncamiento de un operador.

Sea un operador \mathbf{A} con una base ortogonal de eigen-vectores $\{|a_i\rangle\}$, esto es: $\mathbf{A}|a_i\rangle = \alpha_i|a_i\rangle$, en esta base la forma matricial de \mathbf{A} es diagonal en bloques, si hay degeneración en los auto-valores, bajo un adecuado ordenamiento de la base. Se tendrá un operador \mathbf{B} el cual no conmuta con \mathbf{A} . Definiendo:

$$\begin{aligned}\mathbf{C}_1 &= [\mathbf{A}, \mathbf{B}], \mathbf{C}_2 = [\mathbf{A}, [\mathbf{A}, \mathbf{B}]], \dots, \\ \mathbf{C}_n &= [\mathbf{A}, \dots, [\mathbf{A}, \mathbf{B}] \dots] \text{ (n veces } \mathbf{A}),\end{aligned}$$

se obtiene:

$$\begin{aligned}\langle a_i | \mathbf{C}_1 | a_j \rangle &= \langle a_i | \mathbf{A}\mathbf{B} - \mathbf{B}\mathbf{A} | a_j \rangle \\ &= (\alpha_i - \alpha_j) \langle a_i | \mathbf{B} | a_j \rangle, \\ \langle a_i | \mathbf{C}_2 | a_j \rangle &= \langle a_i | \mathbf{A}\mathbf{C}_1 - \mathbf{C}_1\mathbf{A} | a_j \rangle \\ &= (\alpha_i - \alpha_j) \langle a_i | \mathbf{C}_1 | a_j \rangle \\ &= (\alpha_i - \alpha_j)^2 \langle a_i | \mathbf{B} | a_j \rangle \\ &\vdots \\ \langle a_i | \mathbf{C}_n | a_j \rangle &= (\alpha_i - \alpha_j)^n \langle a_i | \mathbf{B} | a_j \rangle,\end{aligned}\tag{283}$$

donde \mathbf{C}_n tiene elementos nulos fuera de la diagonal en bloques escrita en $\{|a_i\rangle\}$ y $\text{tr}\{\mathbf{C}_n\} = 0$. De esta forma, los conmutadores presentan elementos fuera del espacio diagonal en bloques de \mathbf{A} . Luego, nos preguntamos si es posible escribir:

$$\mathbf{B}_{\text{nd}} = - \sum_{n=1}^N k_n \mathbf{C}_n,\tag{284}$$

donde \mathbf{B}_{nd} es la parte de la matriz \mathbf{B} fuera del espacio diagonal en bloques (se llamará parte no diagonal) definido por \mathbf{A} , con ambos operadores escritos en la base $\{|a_i\rangle\}$. Usando (283) en (284), la expansión (284) es posible si:

$$\begin{aligned}\langle a_i | \mathbf{B}_{\text{nd}} | a_j \rangle &= - \sum_{n=1}^N k_n (\alpha_i - \alpha_j)^n \langle a_i | \mathbf{B} | a_j \rangle \\ &= \langle a_i | \mathbf{B} | a_j \rangle \forall (\alpha_i, \alpha_j) / \alpha_i \neq \alpha_j.\end{aligned}\tag{285}$$

La condición en (285) es obtenida si:

$$\begin{aligned}\sum_{n=1}^N k_n (\alpha_i - \alpha_j)^n &= -1 \\ \Rightarrow \sum_{n=0}^N k_n (\alpha_i - \alpha_j)^n &= 0,\end{aligned}\tag{286}$$

con $k_0 = 1$. La ecuación (286) establece que k_n son los coeficientes de un polinomio característico, donde $(\alpha_i - \alpha_j)$ son las raíces. Los coeficientes k_n pueden ser obtenidos por la expresión:

$$\begin{aligned} k_N(p - \Delta_1)(p - \Delta_2) \dots (p - \Delta_N) = \\ k_N \prod_{n=1}^N (p - \Delta_n) = \sum_{n=0}^N k_n p^n = 0, \end{aligned} \quad (287)$$

donde $\Delta_n = \alpha_i - \alpha_j$, n indexa diferentes valores de (i, j) (N en total) y $k_N = (-1)^N / \prod_{n=1}^N \Delta_n$. Debido a que $(\alpha_i - \alpha_j)$ y $(\alpha_j - \alpha_i)$ deben ambos ser raíces de (287), aparecerán factores de la forma: $(p - \Delta_n)(p + \Delta_n) = (p^2 - \Delta_n^2)$, y (287) es escrita como:

$$\begin{aligned} K_M(p^2 - \Delta_1^2)(p^2 - \Delta_2^2) \dots (p^2 - \Delta_M^2) = \\ K_M \prod_{n=1}^M (p^2 - \Delta_n^2) = \sum_{n=0}^M K_n p^{2n} = 0, \end{aligned} \quad (288)$$

con $M = N/2$ y $K_M = (-1)^M / \prod_{n=1}^M \Delta_n^2$, $K_0 = 1$, $K_1 = -(1/\Delta_1^2 + 1/\Delta_2^2 + \dots + 1/\Delta_M^2) = -\sum_{n=1}^M \Delta_n^{-2}$, $K_2 = [1/(\Delta_1^2 \Delta_2^2) + 1/(\Delta_1^2 \Delta_3^2) + \dots + 1/(\Delta_{M-1}^2 \Delta_M^2)]$, en general (para $n \neq 0$): $K_n = \sum_{\{m\}, n} (\prod \Delta_m^2)^{-1}$, donde la suma se desarrolla en todos los posibles productos de Δ_m^2 tomados n juntos. Comparando (287) y (288), se obtiene que $k_n = 0$ con n impar, y $k_{2n} = K_n$. Luego, en (284) solo los índices n pares están presentes, esto es:

$$\mathbf{B}_{\text{nd}} = - \sum_{n=1}^M K_n \mathbf{C}_{2n}. \quad (289)$$

Los valores de M son dados por los diferentes Δ_n^2 . Si N_a es el número de distintos eigenvalores α_i , con $N_a \leq \dim(\mathbf{B})$, $M = N_a(N_a - 1)/2$ es el máximo número posible de conmutadores (alguna degeneración en Δ_n^2 decrementará el valor de M). Usando (286), se calcula $(\alpha_i - \alpha_j)^{N+r}$:

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^N k_n (\alpha_i - \alpha_j)^{n+r} &= 0, \\ \Rightarrow (\alpha_i - \alpha_j)^{N+r} &= - \sum_{n=0}^{N-1} \frac{k_n}{k_N} (\alpha_i - \alpha_j)^{n+r} \\ &= \sum_{n=r}^{N+r-1} h_n (\alpha_i - \alpha_j)^n, \end{aligned} \quad (290)$$

con $h_n = -k_{n-r}/k_N$. Para $r = 1$, (290) es:

$$(\alpha_i - \alpha_j)^{N+1} = - \sum_{n=1}^N h_n (\alpha_i - \alpha_j)^n. \quad (291)$$

La ecuación (291) señala que $(\alpha_i - \alpha_j)^{N+1}$ es una combinación lineal de $(\alpha_i - \alpha_j)^n$ con $n \leq N$. Con (290) este concepto es extendido para otros valores de r . De esta forma, usando (283), se obtiene que C_{N+r} es una combinación lineal de C_n , con $n \leq N$ y solo existen N conmutadores diferentes en la expansión (284) o M en (289).

Finalmente, se obtiene para la parte diagonal de \mathbf{B} , \mathbf{B}_d :

$$\mathbf{B}_d = \mathbf{B} - \mathbf{B}_{nd} = \mathbf{B} + \sum_{n=1}^M K_n \mathbf{C}_{2n}. \quad (292)$$

G Desarrollo de circuitos electrónicos y programas de control del equipo de Resonancia Magnética Nuclear construido.

En esta sección se detallan los circuitos electrónicos diseñados y los programas desarrollados para el equipo de resonancia magnética nuclear, construido junto con el Lic. Claudio J. BONIN como parte de la tesis doctoral. También se muestran fotos del equipamiento armado.

G.1 Características del equipo.

El espectrómetro de RMN construido utiliza un imán permanente de un equipo VARIAN EM360 de 60MHz para protones, con un 'probe' adaptado para aplicaciones de RMN pulsada. Las capacidades de la electrónica permite técnicas de pulsos con control completo de fase con una precisión de 0.022° , con un paso de tiempo de 40ns y con un mínimo de tiempo configurable de 240ns. La potencia de RF usada permite un pulso de $\pi/2$ de unos $5.5\mu s$ (dependiendo de la muestra usada). El campo magnético posee corrección de la inhomogeneidad por medio de bobinas de 'shimming' con un mínimo ancho medio de unos 470Hz para las líneas espectrales (modeladas con gaussianas para cristales líquidos en fase isotrópica). El tiempo muerto en la adquisición de la señal es a lo sumo de $18\mu s$. El control de temperatura funciona con aire comprimido y permite un rango entre los $25^\circ C$ y $150^\circ C$, con una exactitud media en el valor absoluto de $\pm 2^\circ C$ y una precisión en la estabilidad de $\pm 0.1^\circ C$.

G.2 Circuitos electrónicos.

G.2.1 Malla de acople.

Malla de acople, la cual permite eficientemente la transmisión de los pulsos de RF a la muestra y recepción de la señal de RMN desde la muestra. La impedancia característica de la malla es de 50Ω . En Fig. 59 se muestra el circuito esquemático de la malla. La construcción de la malla en el 'probe' se muestra en Fig. 60. En Fig. 61 (a) y (b) se ve el detalle de las partes que componen el 'probe' y su ensamblado en el imán, respectivamente. Se realiza una simulación de la malla de acople, como referencia para su construcción, donde los resultados de los cálculos se muestran en Fig. 62 (a,b,c,d). En Fig. 62 (e) se muestra

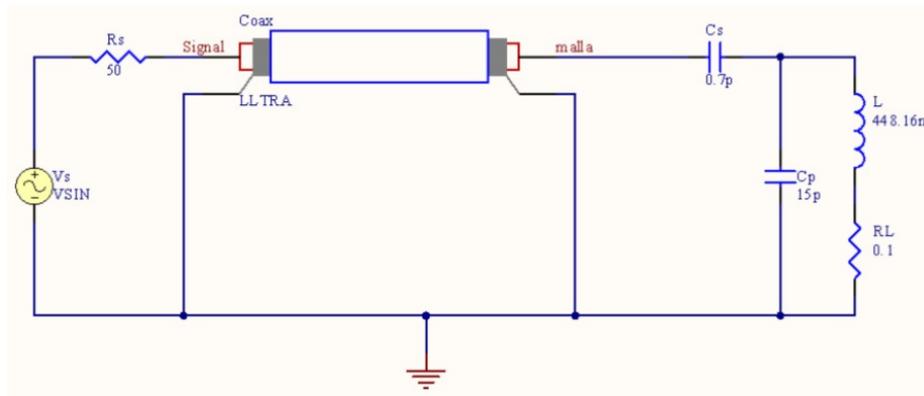


Figura 59: Circuito de la malla de acople con el cable coaxial de conexión entre la malla y el amplificador de salida de potencia.



Figura 60: Construcción de la malla de acople en el 'probe'. Pueden verse el capacitor de sintonía (de mayor tamaño) y el de 'matching' (de menor tamaño) junto con la bobina de RF (de color rojo, dentro del tubo).

la variación de la tensión, en función de la frecuencia, durante la sintonización de la malla de acople con un osciloscopio.

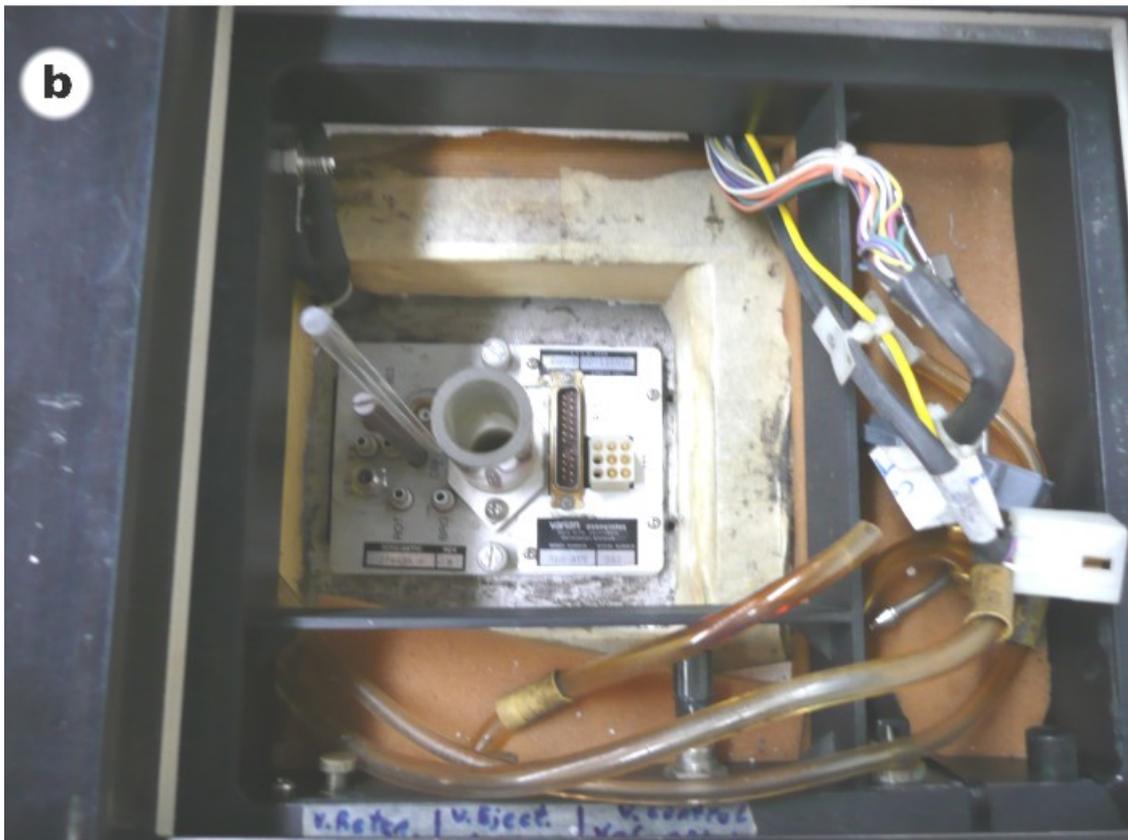
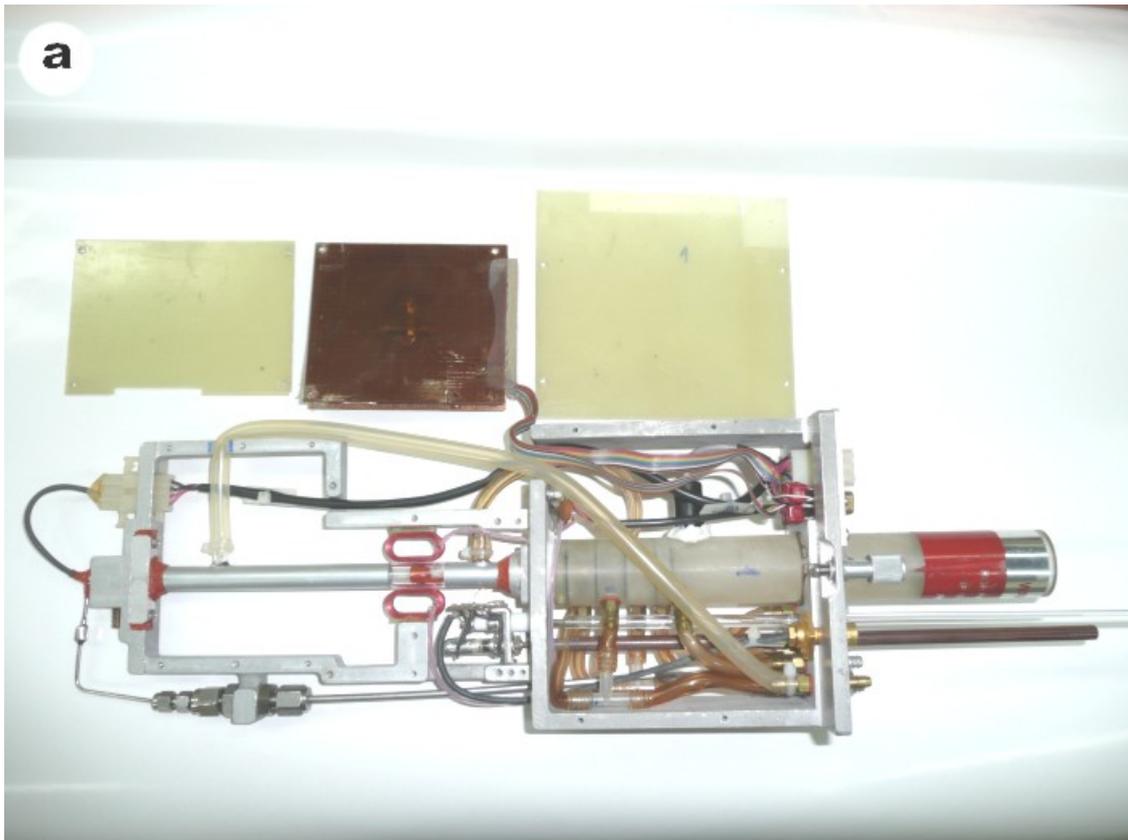


Figura 61: a: Detalle del 'probe' donde se encuentran la malla de acople, las bobinas de 'shimming', y el sistema de tubos, mangueras, resistencia calefactora y de medición del control de temperatura. b: Probe ensamblado en el imán.

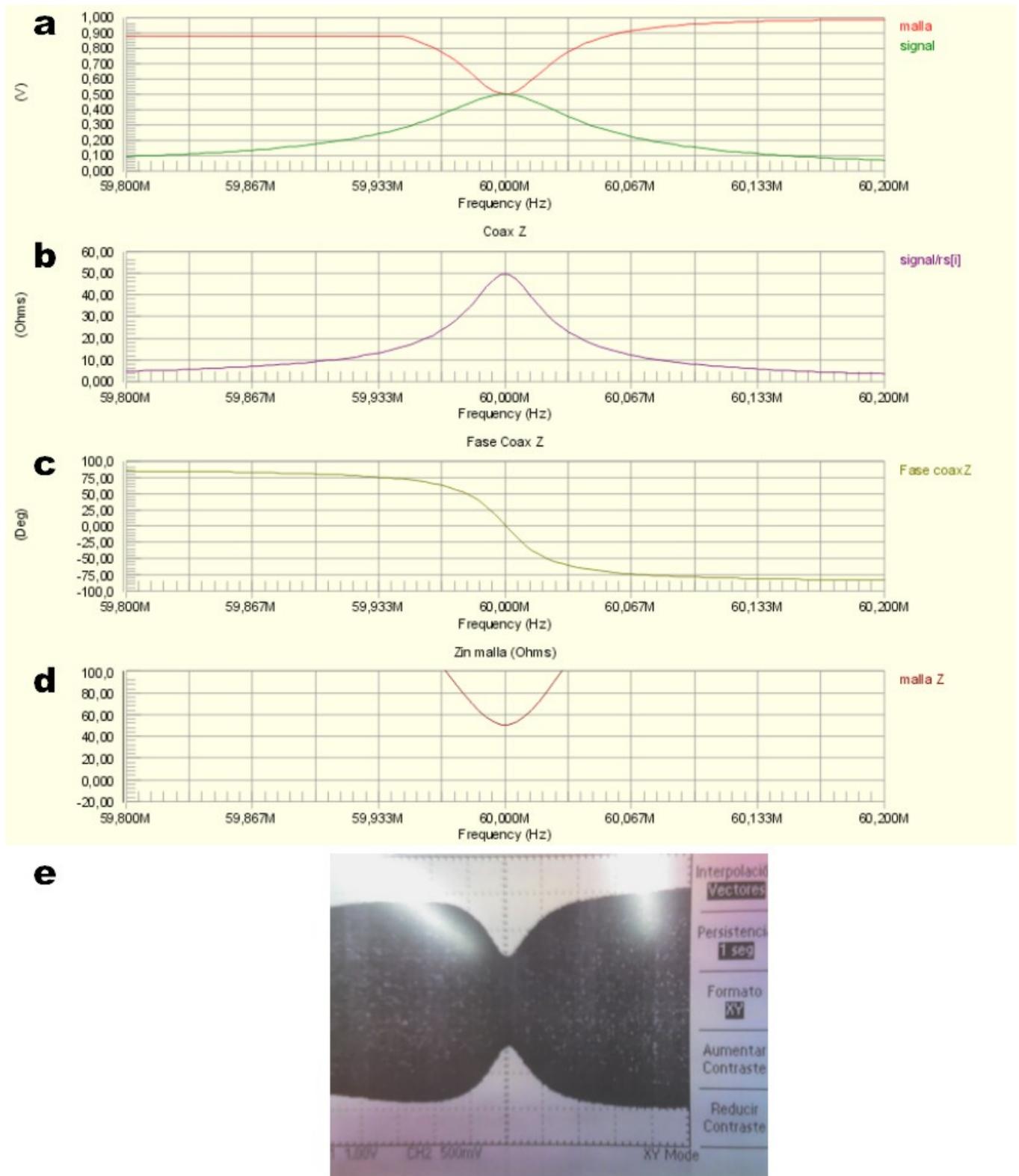


Figura 62: Càlcul de una simulació i sintonització de la malla de acople. Variació de magnituds en funció de la freqüència. a: Amplitud de la tensió per a l'entrada del cable coaxial ('signal', en verd) i l'entrada de la malla d'acople ('malla', en roig). b: Impedància d'entrada del cable coaxial. c: Desfasaje en l'entrada del cable coaxial. d: Impedància en l'entrada de la malla d'acople. e: Sintonització amb un oscil·loscopi.

G.2.2 Módulo de la fuente de alimentación de 3A.

Uno de los módulos de 3A que forma parte de la fuente de alimentación del equipo. En Fig. 63 se muestran la placa circuita. En Fig. 64 y Fig. 65 se ve su construcción. En Fig. 66 se muestran el esquema circuita.

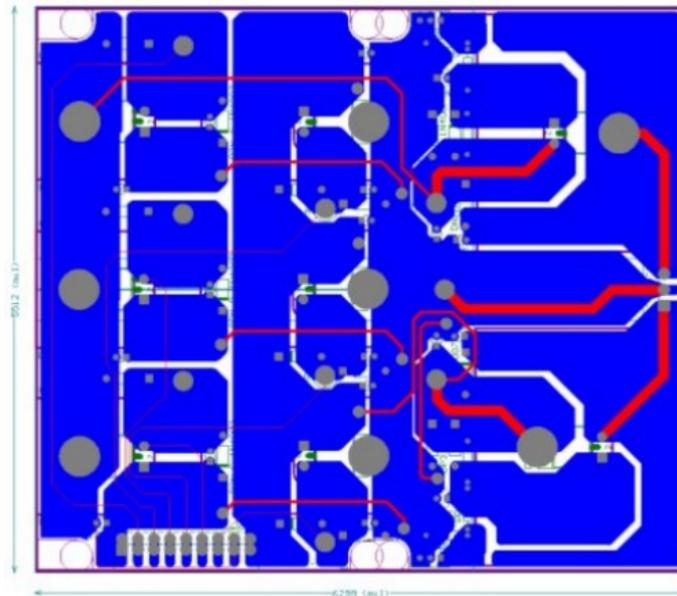


Figura 63: Placa de un módulo de 3A de la fuente de alimentación.

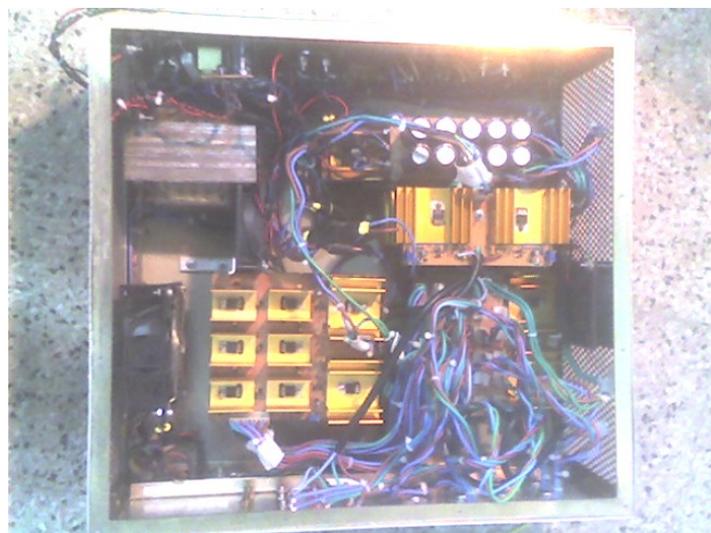


Figura 64: Construcción fuente de alimentación.

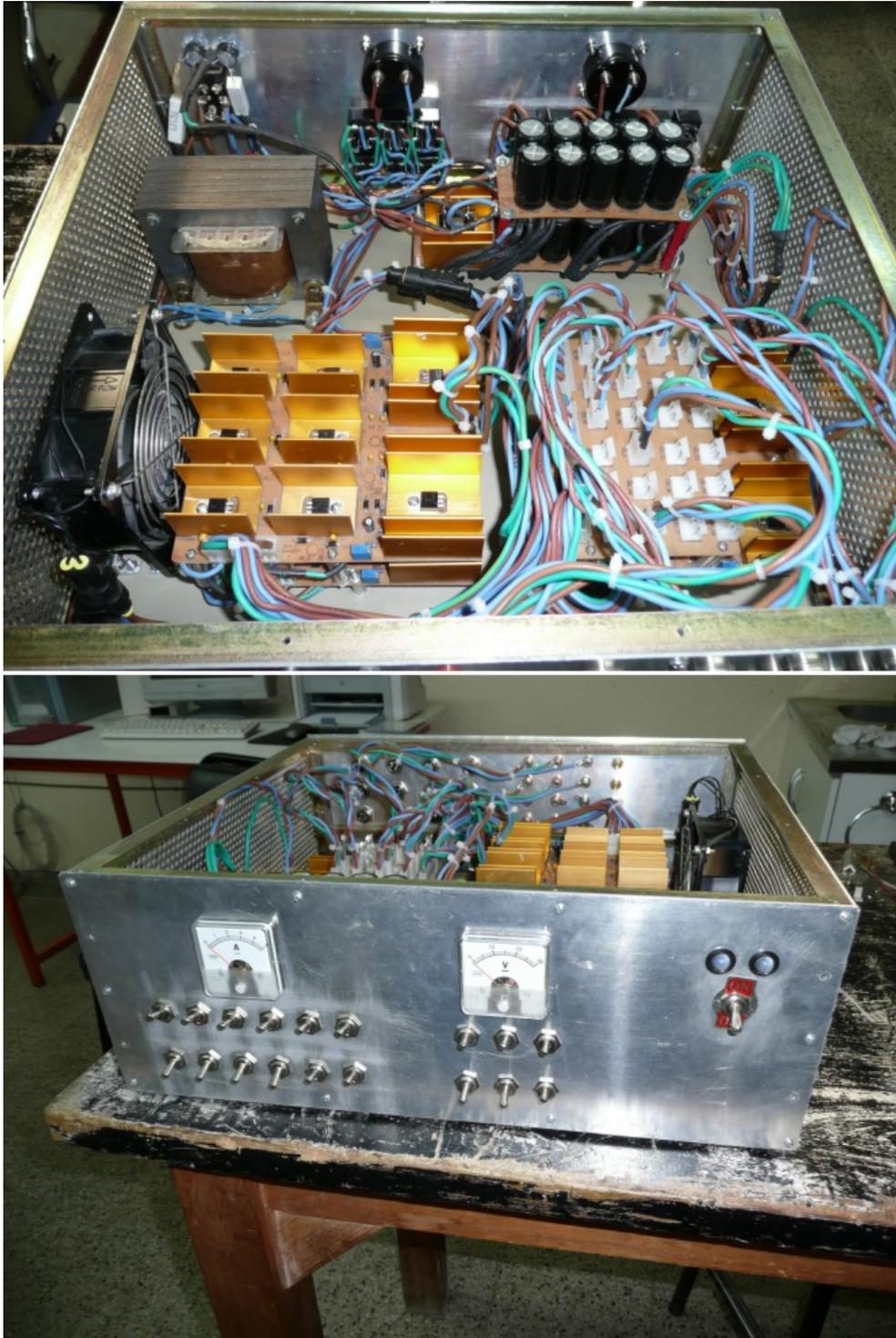


Figura 65: Construcción fuente de alimentación.

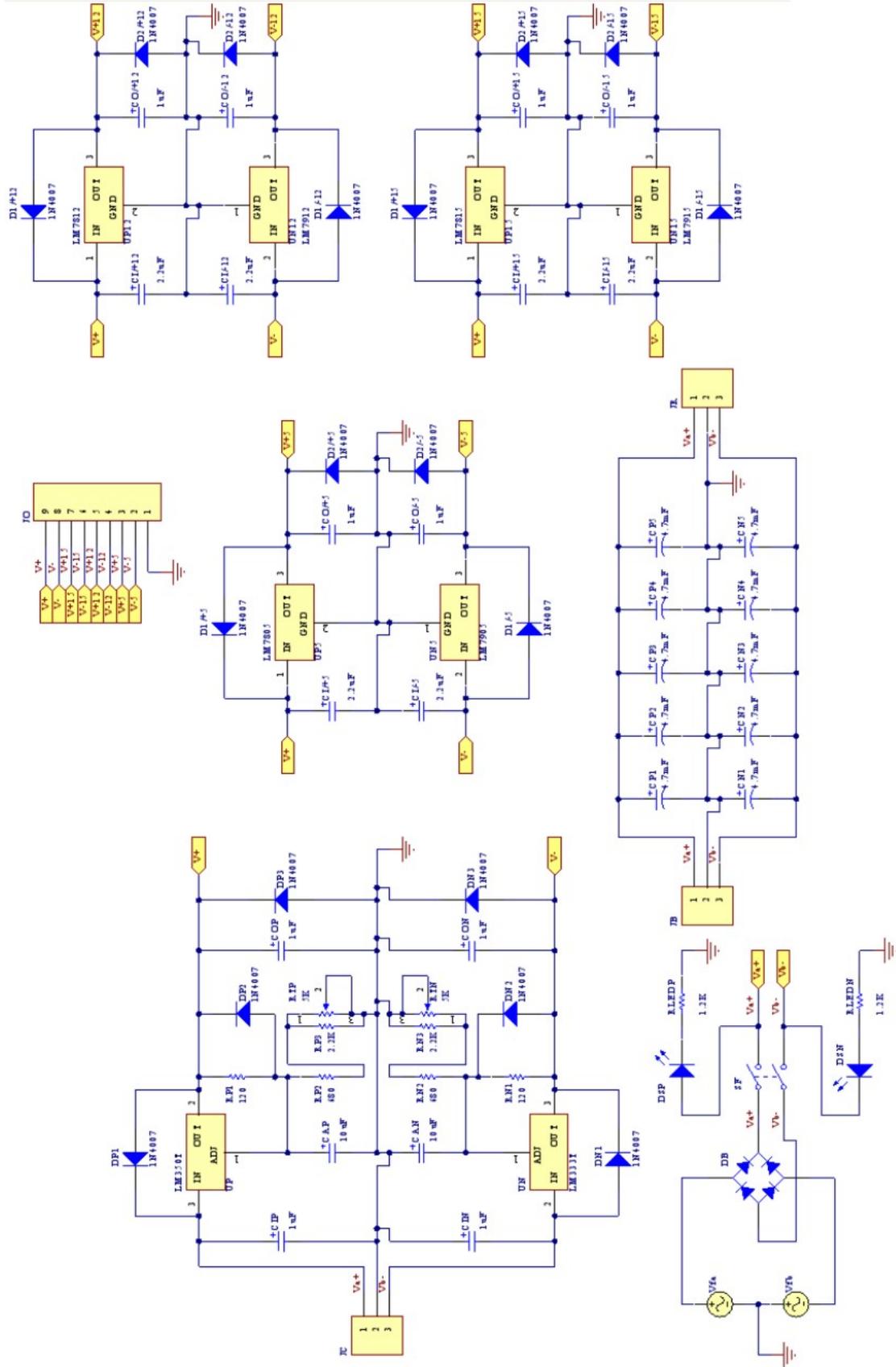


Figura 66: Esquema de un módulo de 3A de la fuente de alimentación.

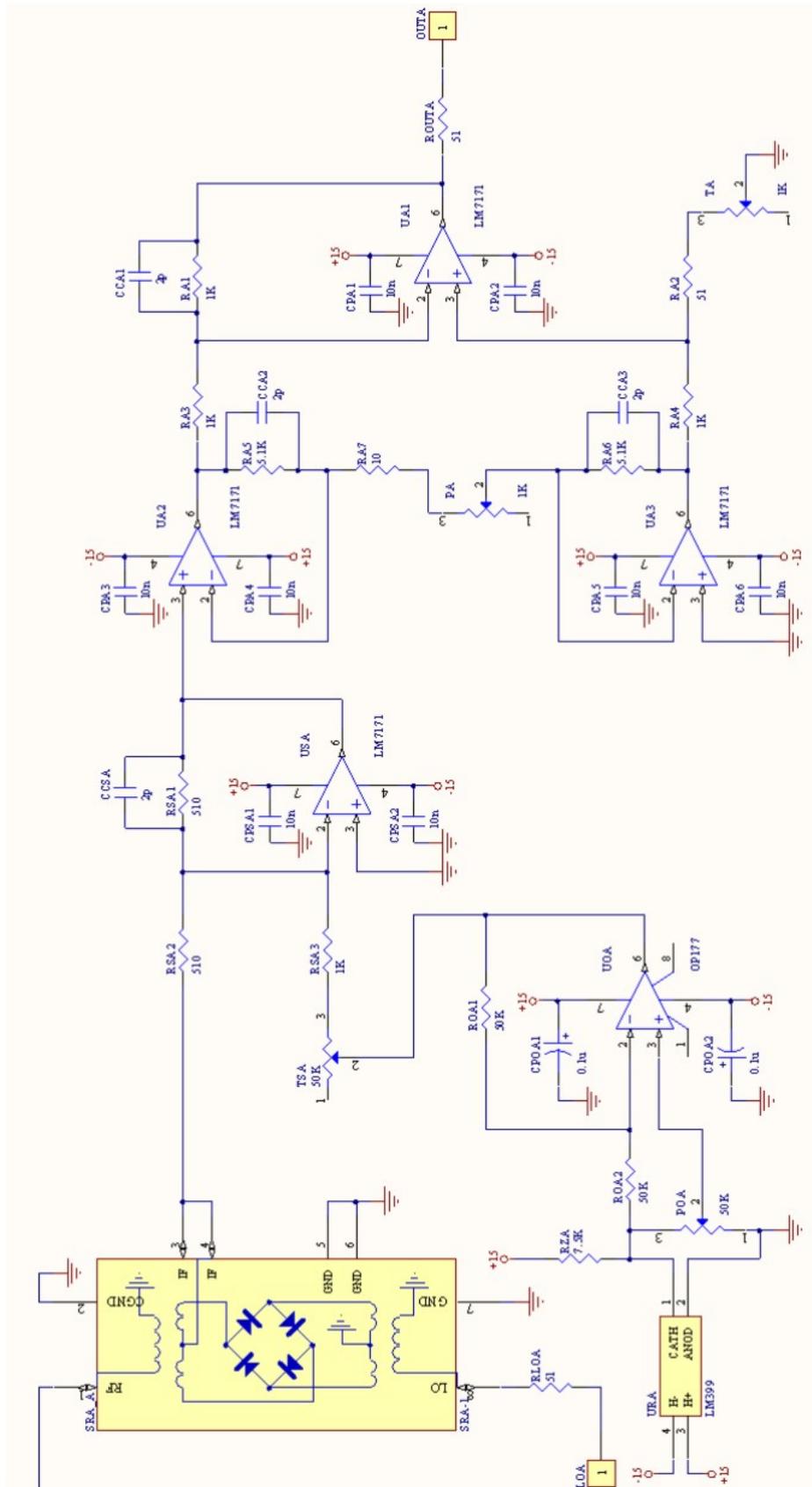


Figura 68: Esquema de un canal del demodulador/amplificador de instrumentación (audio) mostrado en Fig. 67.

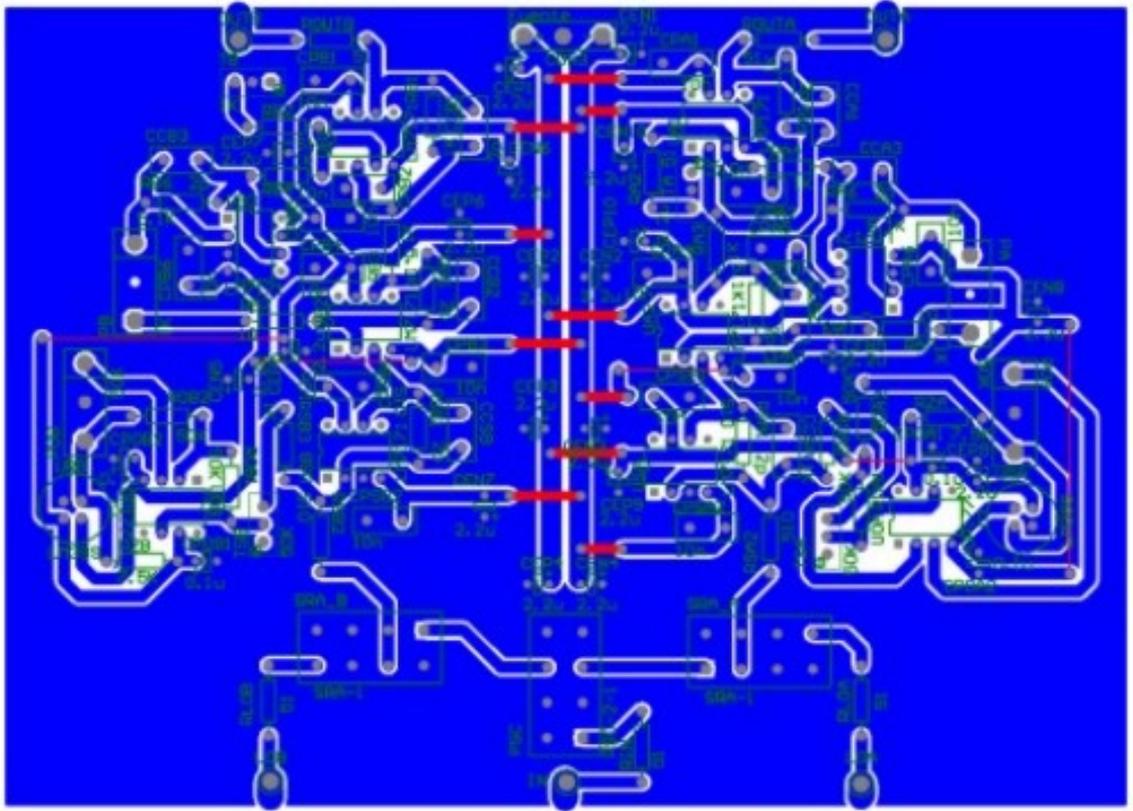


Figura 69: Placa del demodulador/amplificador de instrumentación (audio).

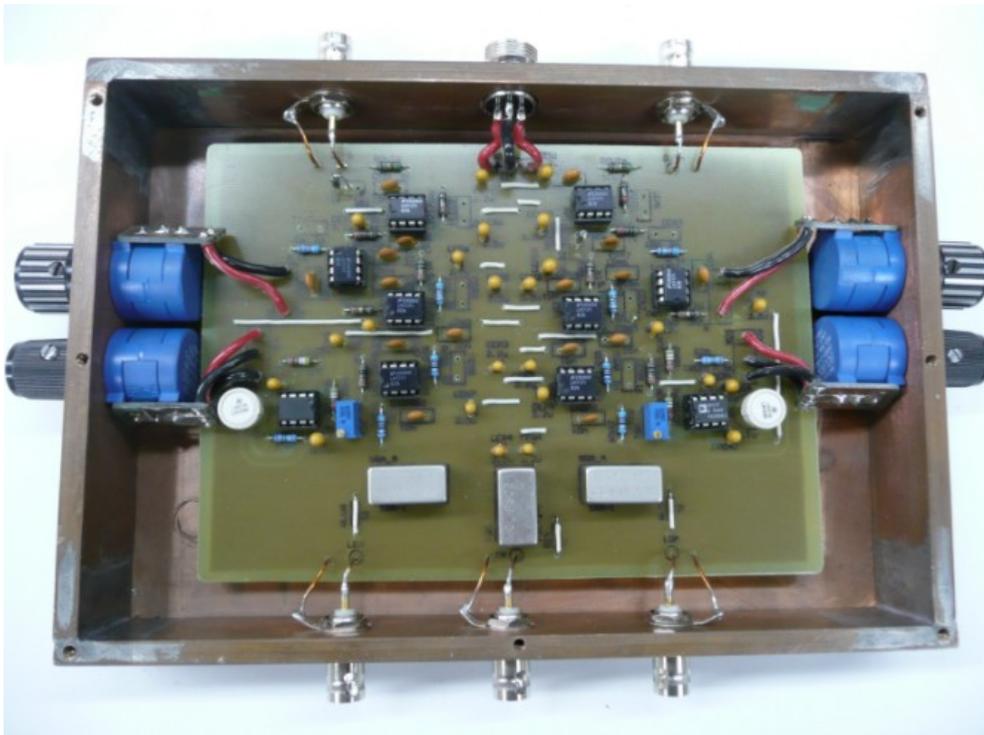


Figura 70: Construcción del Demodulador/Amplificador de instrumentación.

G.2.4 Pre-Amplificador de RF.

El Pre-Amplificador de RF es el que suministra la primera ganancia a la señal de RF medida, por lo cual este amplificador debe tener la menor figura de ruido posible y ganancia elevada. En Fig. 71 se muestra la placa circuital. En Fig. 72 se ve su construcción, y en Fig. 76(b) el armado junto con la del circuito $\lambda/4$. En Fig. 73 se ve el esquema del circuito.

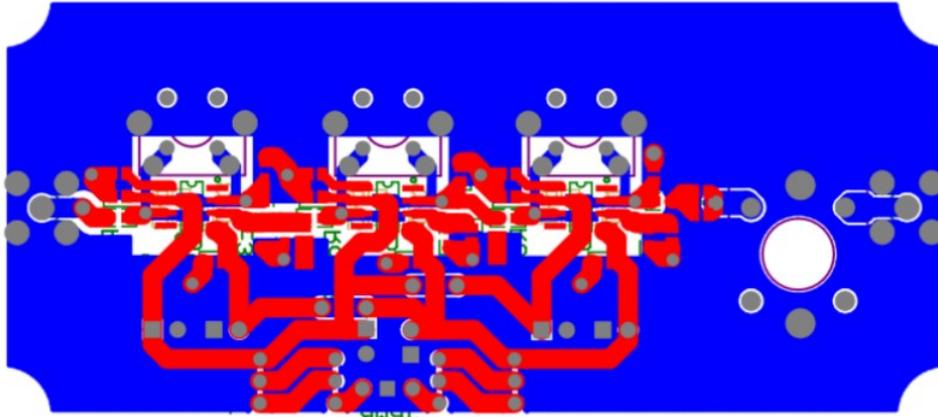


Figura 71: Placa del Pre-Amplificador de RF.

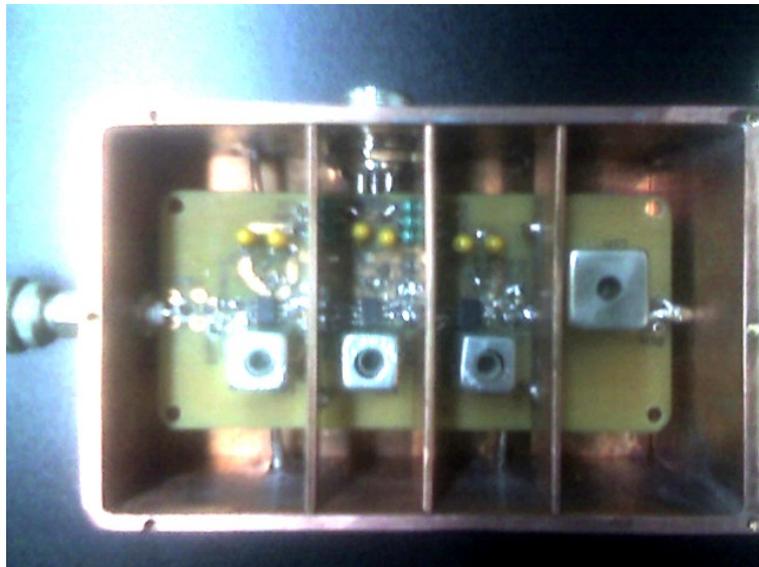


Figura 72: Construcción del Pre-Amplificador de RF.

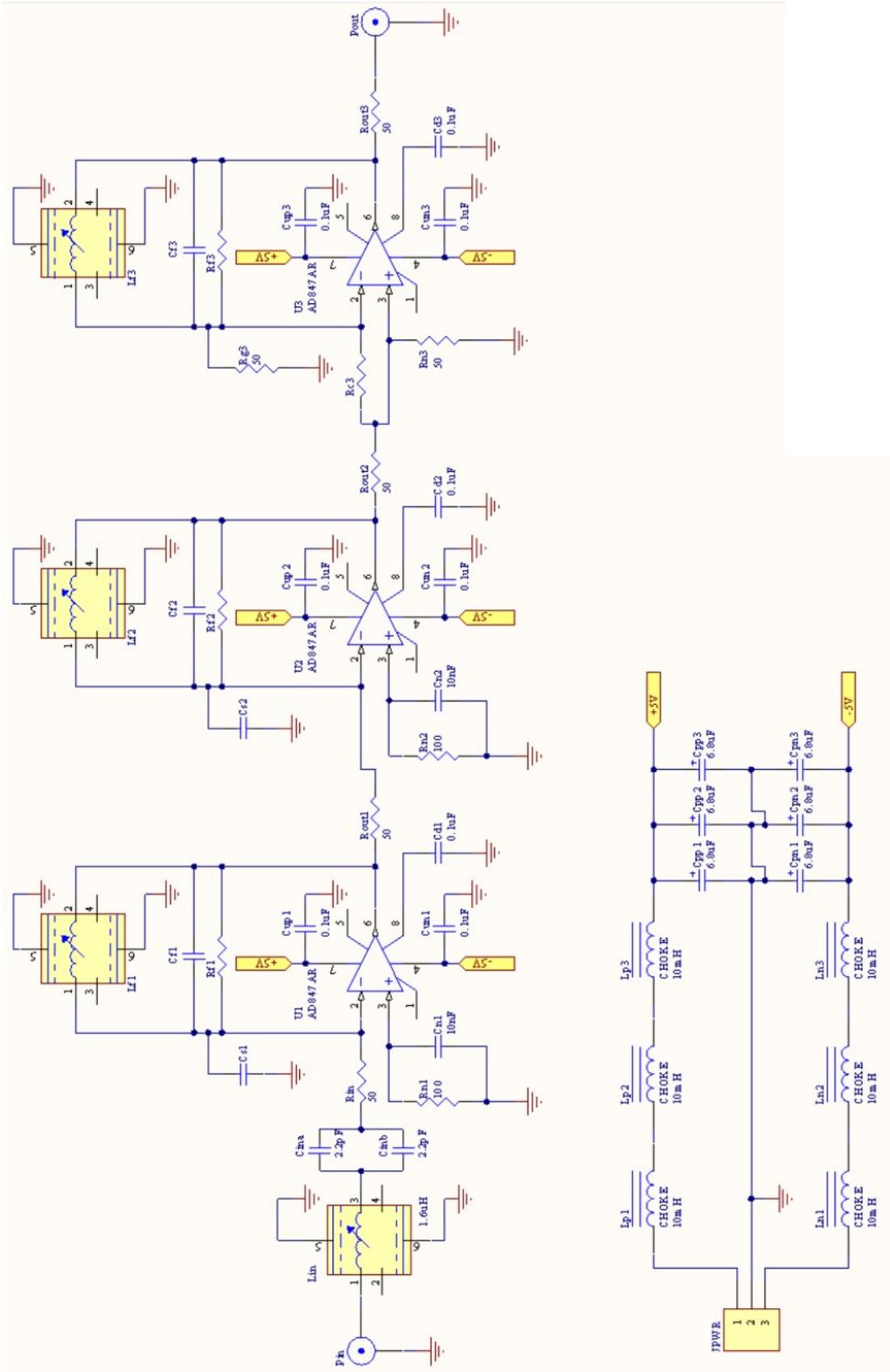


Figura 73: Esquema del Pre-Amplificador de RF.

G.2.5 Circuito $\lambda/4$ con diodos.

El siguiente circuito cumple la función de proveer el efecto de un cable $\lambda/4$ para la frecuencia de 60MHz. Además, posee un conjunto de diodos que se conectan en paralelo a la entrada del receptor y otros en serie para conectar la salida del amplificador de potencia. De esta forma permite desacoplar la etapa de potencia de la recepción en el momento en que se aplica un pulso de RF, y adaptar la impedancia de entrada del receptor a la malla de acople en el momento de la medición. En Fig. 74 y Fig. 75 se muestran el esquema y la placa del circuito $\lambda/4$ junto con los diodos, respectivamente. La construcción del circuito puede verse en Fig. 76 (a). En Fig. 76 (b) puede verse el ensamble junto con el Pre-Amplificador de RF.

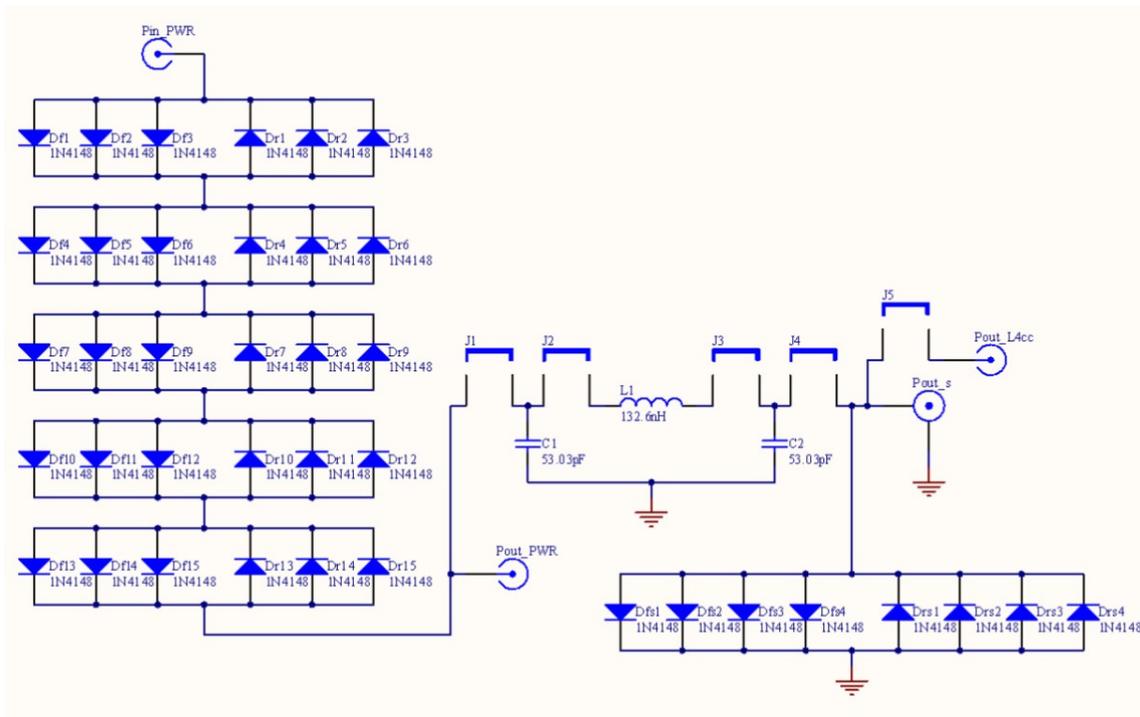


Figura 74: Esquema del circuito $\lambda/4$ con diodos.

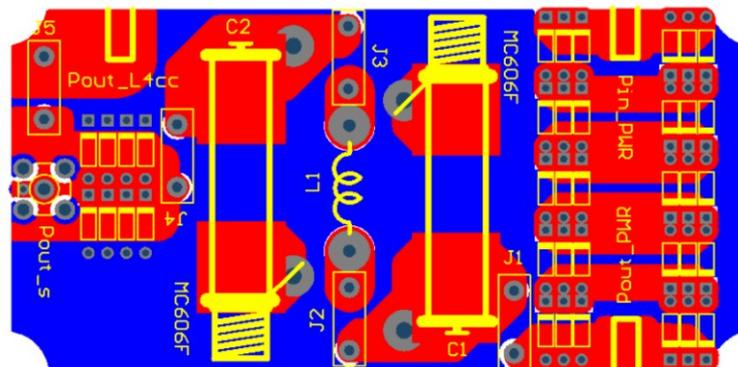


Figura 75: Placa del circuito $\lambda/4$ con diodos.

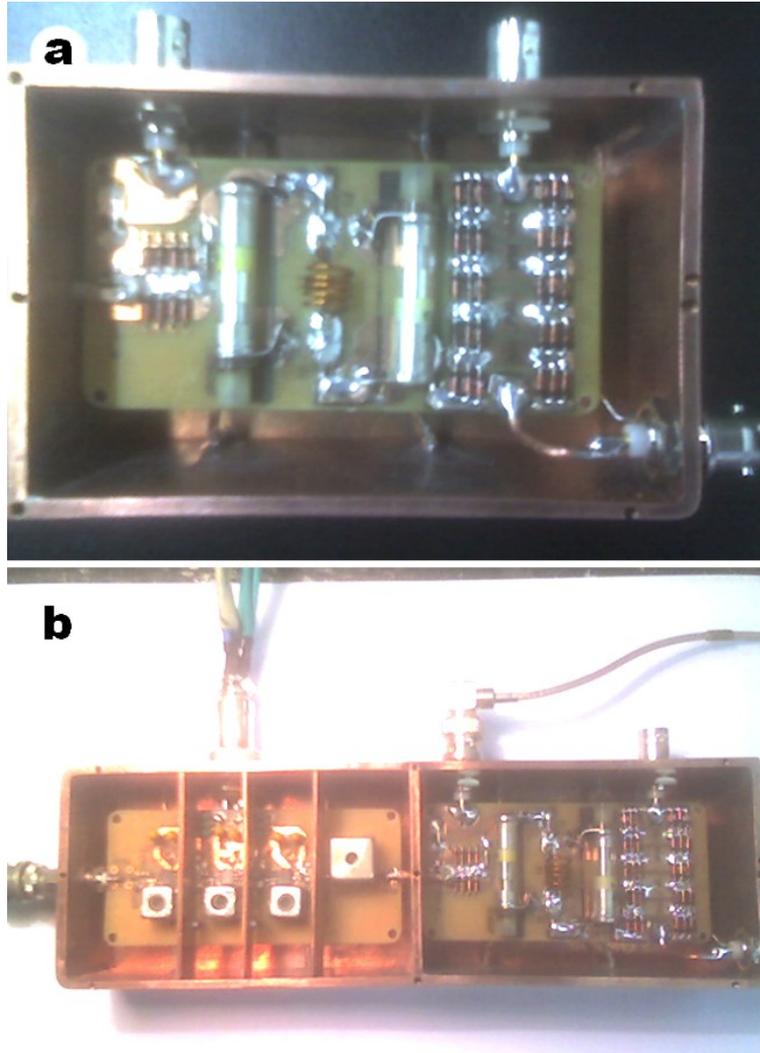


Figura 76: a: Construcción del circuito $\lambda/4$ con diodos. b: Armado en conjunto del Pre-Amplificador de RF y del circuito $\lambda/4$.

G.2.6 Amplificador de RF de adaptación.

Amplificador de RF, el cual forma parte de un conjunto de amplificadores que adaptan la señal de referencia del DDS con los circuitos de RF. En Fig. 77 se muestra la placa del circuito. La construcción y conexión con el DDS se ve en Fig. 78. En Fig. 79 se muestra el esquema circuital.

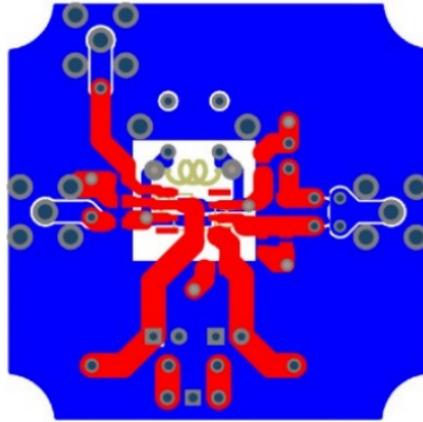


Figura 77: Placa de un amplificador de RF de adaptación.



Figura 78: Construcción de 2 amplificador de RF de adaptación y un filtro, detalle de conexión con el DDS.

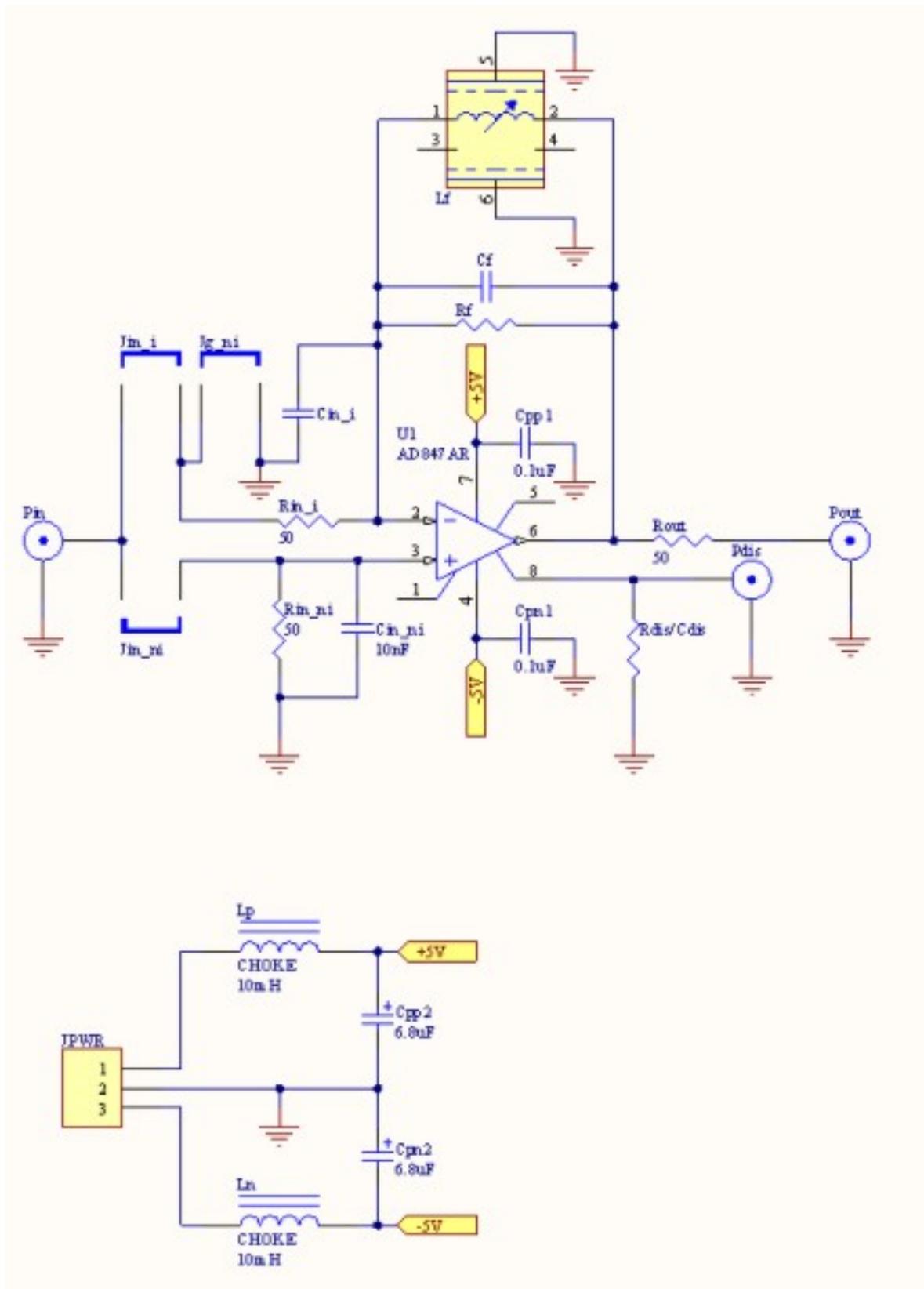


Figura 79: Esquema de un amplificador de RF de adaptación.

G.2.7 Desfasador activo de RF.

Desfasador activo, el cual sirve para desfasar la señal de referencia del DDS y ajustar la ortogonalidad entre los ejes de medición. En Fig. 81 y Fig. 82 se muestran el esquema y la placa circuital, respectivamente. Para una simulación del amplificador y de la red desfasadora LR de entrada, se obtiene los valores mostrados en Fig. 80 en función de la frecuencia de la señal de entrada. La red LR de realimentación cumple la función de filtro sintonizado en 60MHz. En la entrada del amplificador se conecta un mini-circuito pasivo PSCQ-2 que provee una salida de 0° y 90° , aproximadamente. El amplificador corrige las desviaciones del PSCQ-2 para obtener señales en cuadratura, generando un desfase que se puede configurar alrededor de los 180° por medio de ajustes en la bobina L_r . La salida del amplificador provee la señal del eje 'x' (0°) y una salida del PSCQ-2 la señal del eje 'y' (90°).

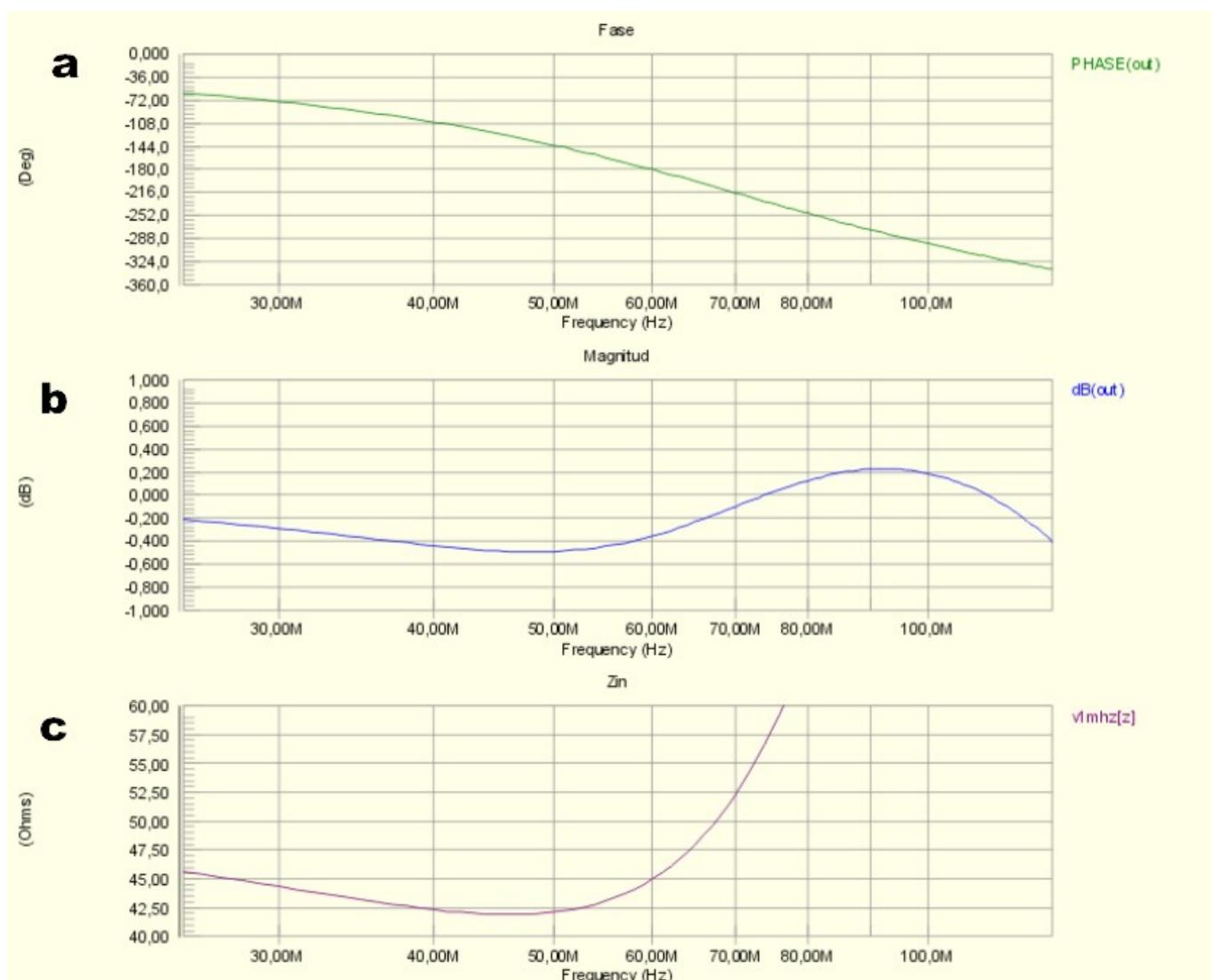


Figura 80: Cálculo de la simulación de magnitudes, en función de la frecuencia, para el amplificador del circuito desfasador. Con la red LR de entrada configurada en los valores: $C_r=39\text{pF}$, $L_r=126\text{nH}$. a: Fase de salida. b: Magnitud en dB de la salida. c: Impedancia de entrada

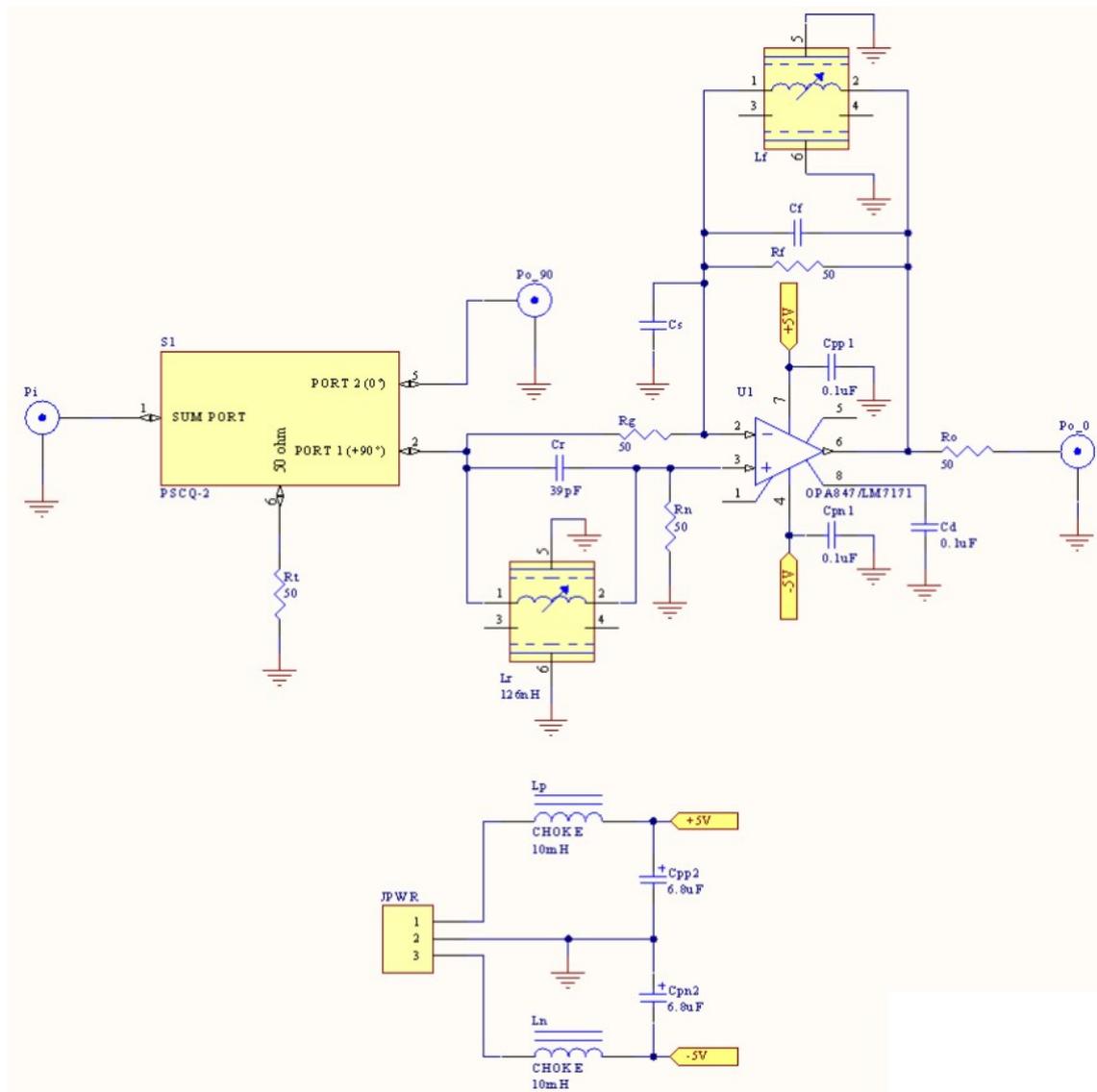


Figura 81: Esquema del desfasador activo de RF.

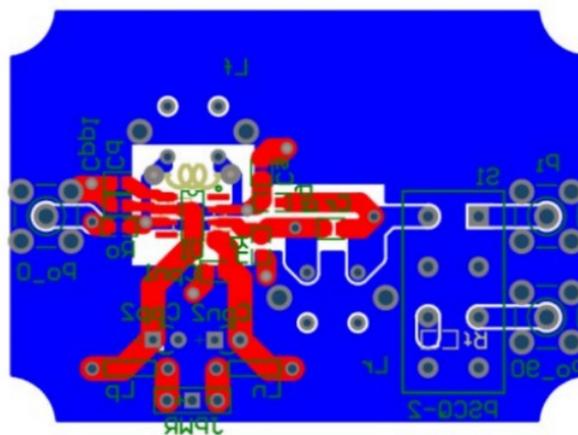


Figura 82: Placa del desfasador activo de RF.

G.2.8 Filtro activo de RF.

Filtro activo pasa-banda, de banda estrecha sintonizable, de alto Q. En Fig. 83 y Fig. 84 se muestran el esquema y la placa circuital, respectivamente. Se sintoniza la red LR a la frecuencia deseada ajustando el valor de L. La construcción del filtro se ve en Fig. 85.

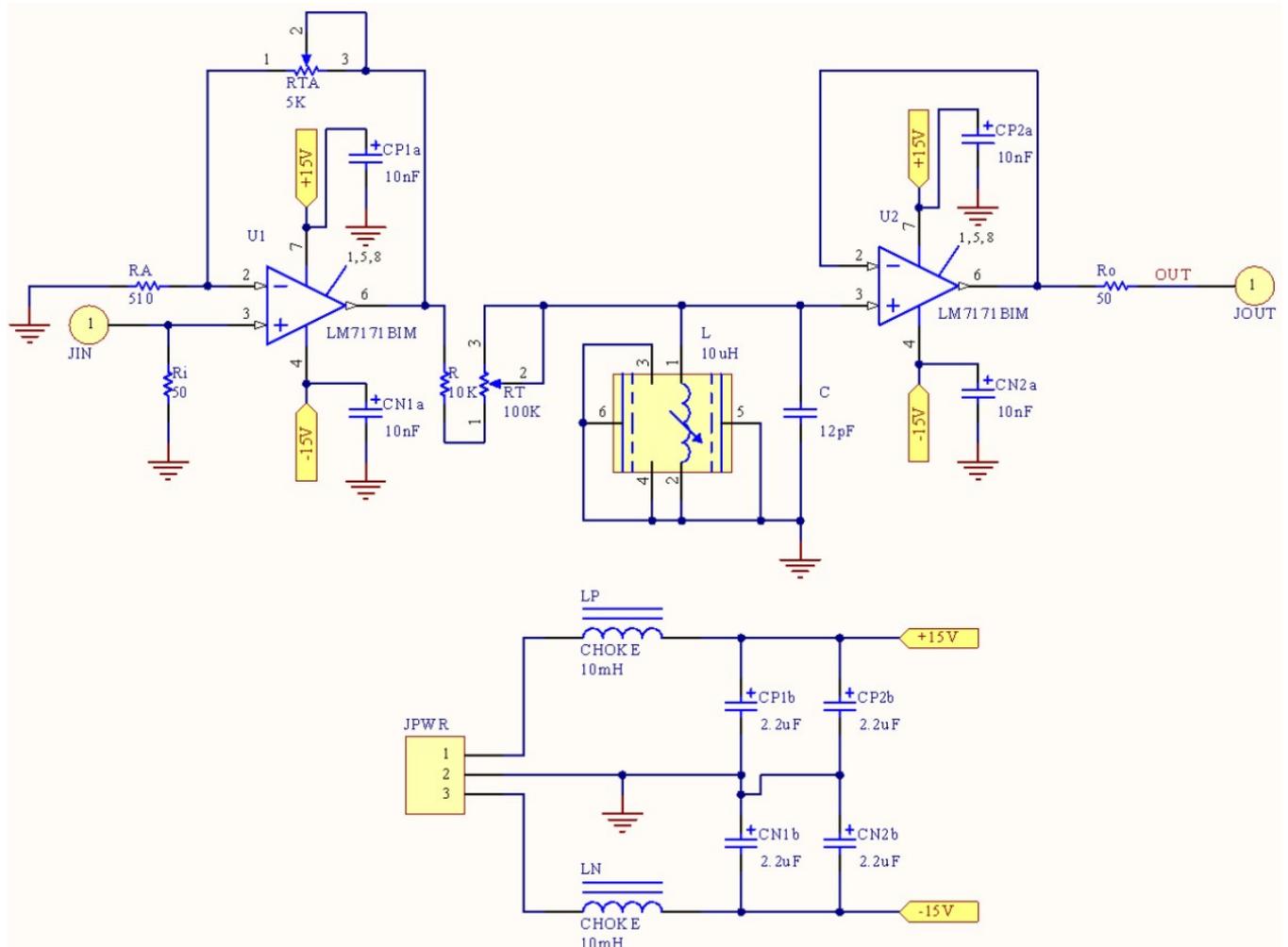


Figura 83: Esquema del filtro activo de RF.

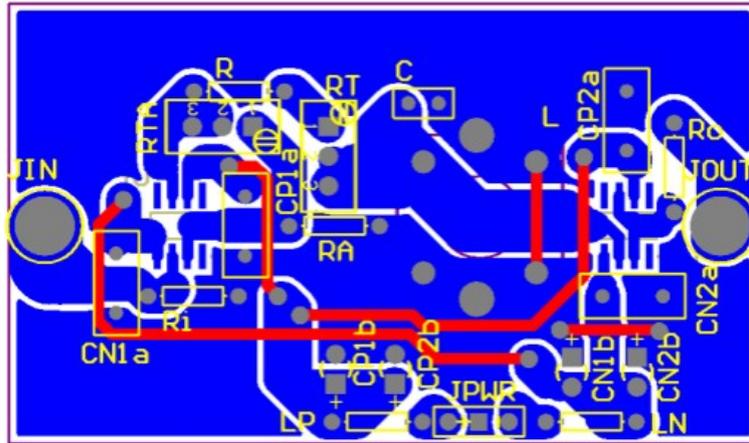


Figura 84: Placa del filtro activo de RF.



Figura 85: Construcción del Filtro activo.

G.2.9 Llave de RF con 'Blanking'.

Llave de RF, a la cual se le incorporó un 'relay' para desconectar mecánicamente la excitación de la potencia cuando se realiza la medición, actuando como 'blanking', de tal manera de mejorar la relación señal/ruido de la adquisición. En Fig. 86 y Fig. 87 se muestran el esquema y la placa circuital, respectivamente.

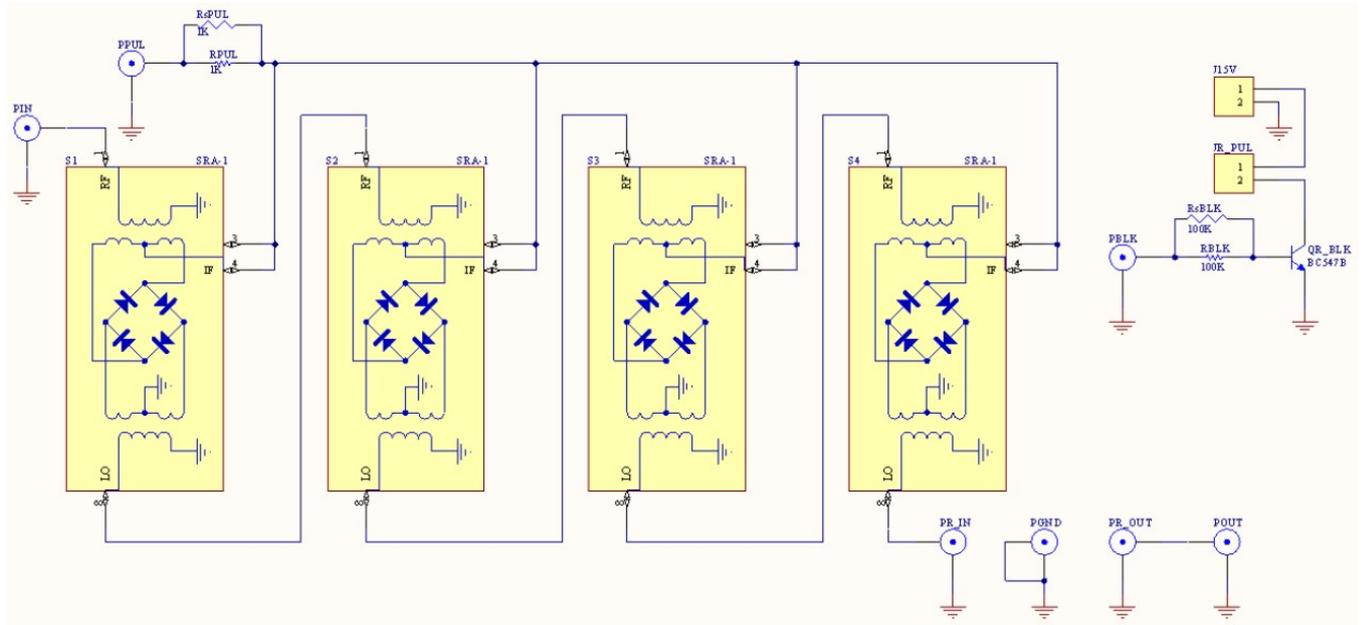


Figura 86: Esquema de la llave de RF con 'Blanking'.

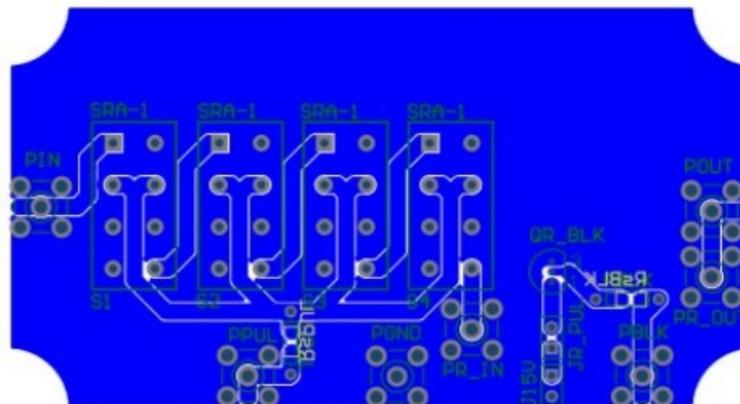


Figura 87: Placa de la llave de RF con 'Blanking'.

G.2.10 Filtro pasivo de RF @60MHz.

Se diseña un filtro pasa-banda de banda angosta, de unos 5MHz de ancho de banda, centrado en 60MHz, para mejorar la relación señal/ruido de la recepción. En Fig. 88 se muestran el esquema del circuito y los valores calculados para los componentes. La construcción del filtro puede verse en Fig. 89. Una cálculo de la ganancia en función de la frecuencia, para una simulación del filtro dado por los valores en Fig. 88, puede verse en Fig. 90. El cálculo muestra una atenuación de aproximadamente 8dB para 60MHz. En Fig. 91 se ve la medición con un osciloscopio de la respuesta en frecuencia del filtro.

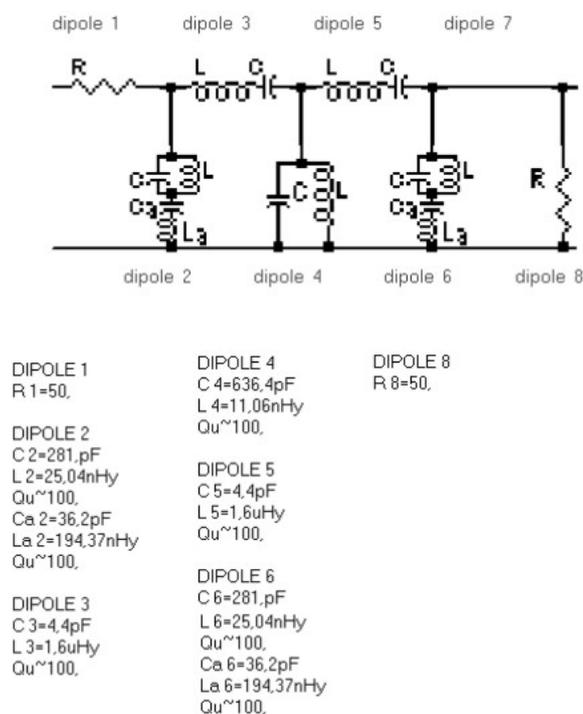


Figura 88: Diseño del filtro pasivo @60MHz.



Figura 89: Construcción del filtro pasivo @60MHz.

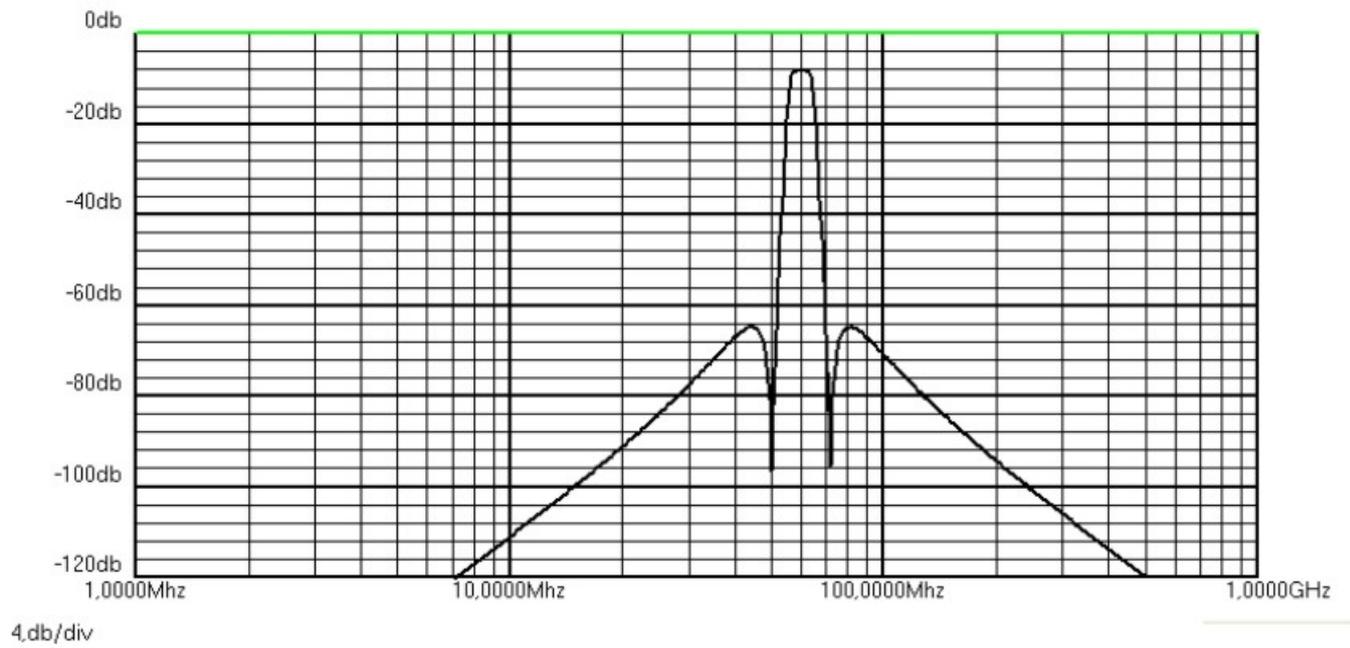


Figura 90: Cálculo de la ganancia en dB, en función de la frecuencia, del filtro pasivo @60MHz.

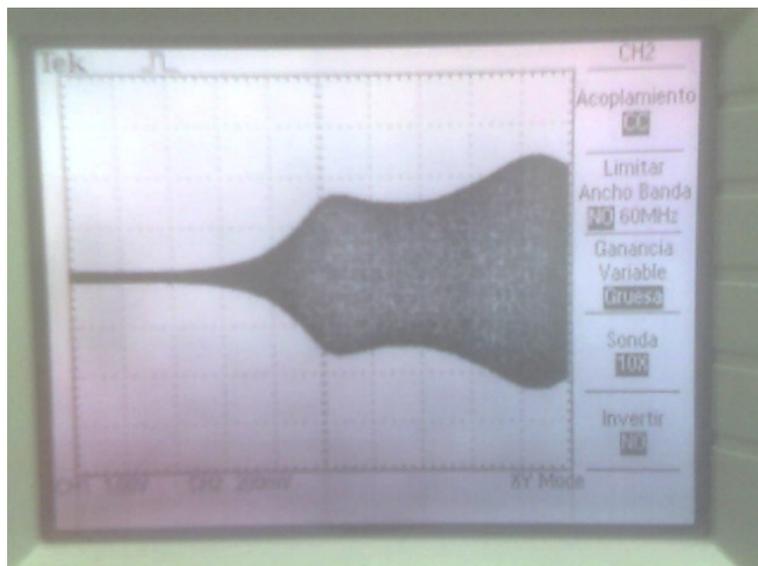


Figura 91: Medición de la respuesta en frecuencia del filtro @60MHz.

G.3 Programa de control del equipo e interfase de usuario.

Esta sección trata sobre la aplicación del software para instrumentación virtual LabVIEWTM para el desarrollo de los programas que controlan a los dispositivos electrónicos que constituyen el equipo de Resonancia Magnética Nuclear (RMN). Los dispositivos a controlar son: un programador de pulsos (PP), un conversor de señales analógicas a digitales (A/D) y un sintetizador digital de frecuencias (DDS, Direct Digital Synthesizer). Los circuitos electrónicos de los dispositivos mencionados fueron diseñados y construidos por el departamento de electrónica de la FaMAF - Universidad Nacional de Córdoba, en donde se encuentra la bibliografía referente al funcionamiento de los mismos. También, como parte de la tesis, se diseñó y construyó un circuito electrónico para el control de la temperatura en la muestra de medición. Las tareas de armado e interconexión de estos dispositivos, adaptación con el resto del equipo, la puesta a punto y verificación, fueron realizadas como parte de la tesis doctoral, junto con el Lic. Claudio J. BONIN.

Un instrumento virtual consiste en el empleo de un programa para controlar a un dispositivo electrónico por medio de la PC. Este programa genera una interfase gráfica que, en general, posee todas las características de un tablero de instrumental (botones, perillas, display, etc.) junto con la flexibilidad de ser modificado según las necesidades de las prestaciones deseadas.

En el caso del manejo del equipo de RMN que es tratado aquí, se planteó la necesidad de tener un programa donde se diseñe la secuencia de pulsos para el experimento deseado, en un lenguaje independiente del funcionamiento particular de los elementos electrónicos. También se requería acceso a los recursos específicos de cada instrumento, como ser: definición de la función de cada pulso, establecimiento de la frecuencia del DDS, frecuencia de muestreo del conversor A/D, tamaño de la memoria de adquisición, etc.. Para resolver

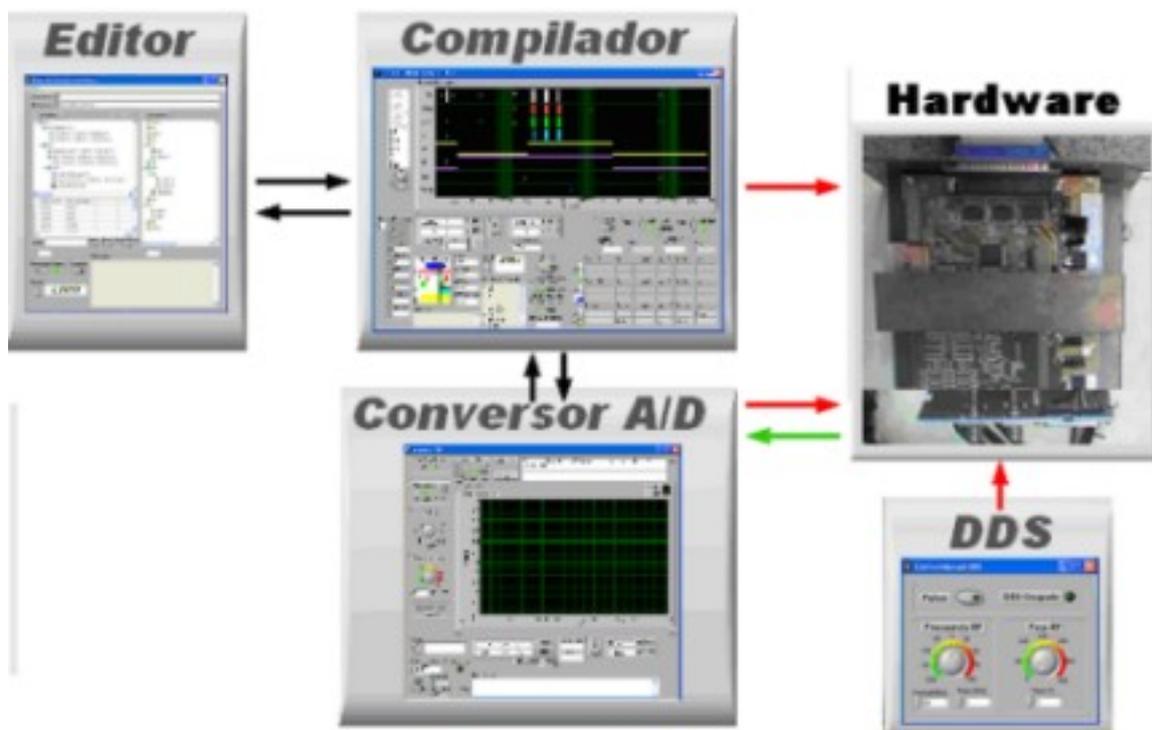


Figura 92: Esquema de relación entre los instrumentos virtuales.

esto, se utilizó un esquema de varios instrumentos virtuales en donde se controlan aspectos específico de los componentes electrónicos y de programación del programador de pulsos. Cada instrumento es independiente del resto pero intercambian datos entre ellos, el esquema se muestra en Fig. 92.

Observando Fig. 92, tenemos cuatro bloques que representan a cada instrumento virtual, estos son: el 'Editor de Secuencia de Pulsos', 'Compilador de Secuencia de Pulsos', 'Conversor A/D' y 'Control Manual DDS', además se ve con flechas la comunicación existente entre ellos y el 'hardware'. Además, en forma independiente se activa el programa que permite el control de temperatura en la muestra.

A continuación se explica la función de cada instrumento y su interrelación.

G.3.1 Editor de Secuencia de Pulsos.

Su función es brindar una interfase en donde se escribe el programa de la secuencia de pulsos del experimento a realizar. Este programa tiene una escritura de forma secuencial, similar a los lenguajes tradicionales en modo texto, pero cada instrucción es representada con un icono gráfico junto con los datos ingresados en la sentencia, además la sintaxis es afín al vocabulario de la RMN. Cada instrucción es ingresada por medio del 'mouse' en forma rápida e intuitiva, donde se piden los datos sin necesidad de recordar la forma particular de la sentencia. Con ello se pretende reunir los beneficios de la programación gráfica junto con la escritura compacta de la programación textual.

En Fig. 93 se observa el panel de control del editor, donde tenemos:

- Una ventana de secuencia: donde se ingresan pulsos, tiempos de espera y bucles de pulsos. También se crean las variables que son utilizadas para cambiar los parámetros de la secuencia en experimentos con múltiples ejecuciones.
- Una ventana de variables: donde se indica la estructura de repeticiones de la secuencia ingresada para múltiples ejecuciones. En ella se escriben los bucles con su número de repeticiones y los valores que toman las variables en estas.
- Una ventana de ingreso de listas: se ingresan listas de valores para los casos en donde las variables no cambian de forma incremental constante.
- Botón de compilación, restricción de datos a los valores prácticos posibles, ventana de estado, ventana de mensajes del compilador.
- Facilidades para guardar el código escrito en un archivo.

El código fuente escrito en el editor es independiente de las características particulares del equipo, se requiere que este sea compilado y traducido a un código con datos específicos del 'hardware'. El botón Compile hace esta tarea, si hay errores o advertencias son mostradas en la ventana 'Mensajes'. Cuando se compila se envía el código fuente al 'Compilador de Secuencia de Pulsos' y este se encarga de traducir y depurar el programa, retornando al editor el estado de la compilación y, de existir, los tipos de errores o advertencias encontrados.

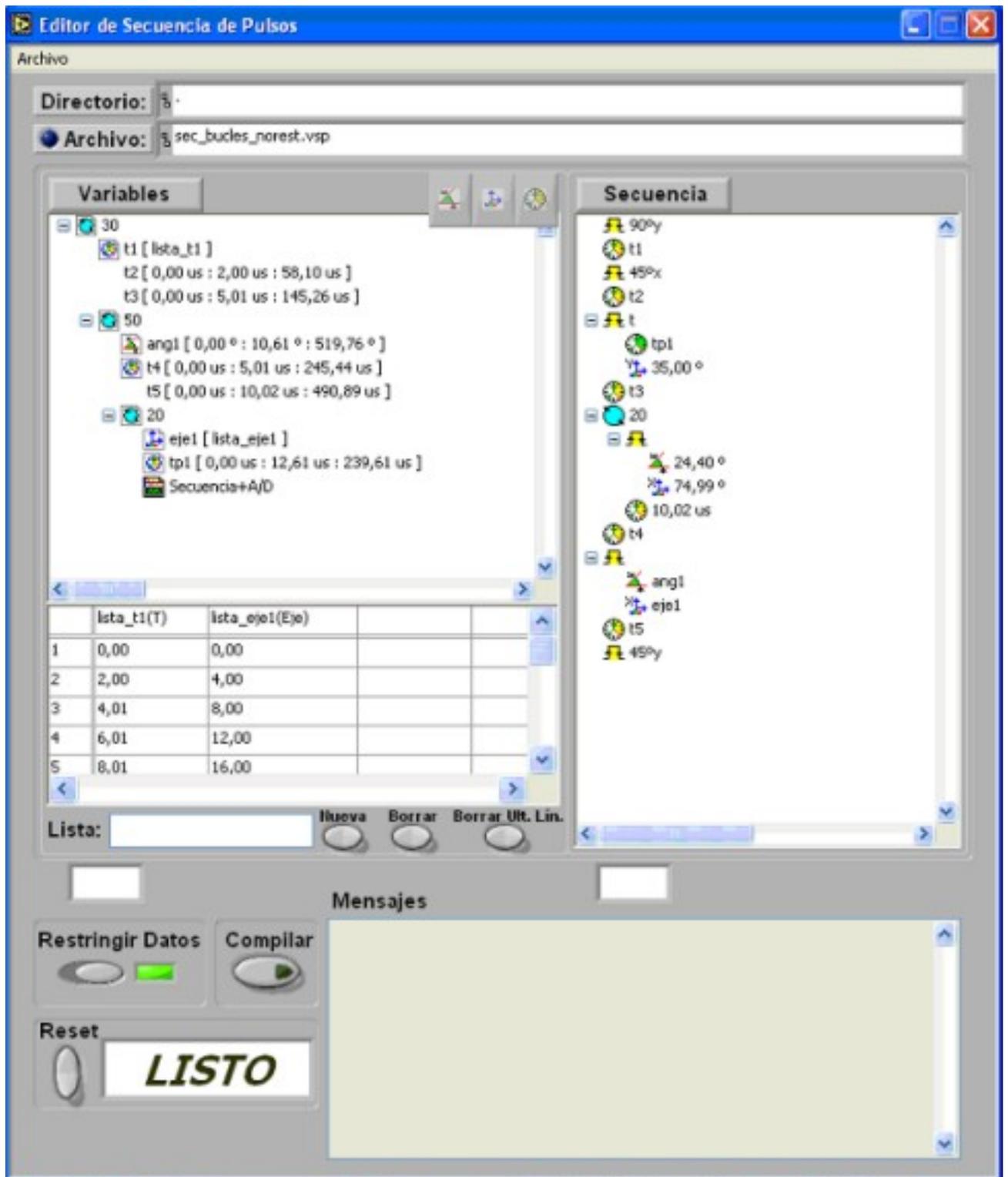


Figura 93: Panel de control del 'Editor de Secuencia de Pulsos'.

G.3.2 Compilador de Secuencia de Pulsos.

Es el encargado de compilar y depurar el código fuente pasado por el 'Editor de Secuencia de Pulsos', retorna al editor el estado de la depuración y, de existir, los errores o advertencias de la depuración. Desde el compilador se puede cargar y ejecutar la secuencia de pulsos así como también mostrar una simulación de los pulsos físicos en el programador de pulsos, que se obtendrá a partir de dicha secuencia.

En Fig. 94 se muestra el panel de control del compilador, donde tenemos:

- Una ventana donde se muestran los pulsos a la salida del programador de pulsos, permitiendo elegir que pulso ver y realizar mediciones sobre ellos.
- Botón de simulación y modo de esta. Controles para elegir el número de iteración de cada bucle a partir de la cual se simularán los pulsos, en donde se muestran los valores que toman las variables para esa elección.
- Botón de ejecución de la secuencia (empieza el 'hardware' a funcionar) y modo de esta.
- Ventana de estado y mensajes de la ejecución y adquisición de datos, configuración del 'time out' en la espera para adquirir.
- Código del programa compilado. Ventana de información de fases programadas en el DDS.
- Configuración de tiempos para los pulsos de carga de fase en el DDS, tiempo de adquisición y tiempo máximo de la RF (como protección para el amplificador de potencia).

El botón Simular permite ver las salidas de los pulsos para una elección de iteración en los bucles. El botón Ejecutar produce la transferencia de la secuencia de pulsos al 'hardware' del programador de pulsos y programa la RAM de fases del DDS. Al final de este proceso de carga, el compilador transfiere el control al 'Convertor A/D' para que este fije la frecuencia de demodulación, genere el comando de ejecución de la secuencia en el programador de pulsos y adquiera las señales a la entrada del 'hardware' del convertor A/D. Cuando el 'Convertor A/D' termina de adquirir, devuelve el control al compilador, retornando un mensaje de finalización exitosa o de error.

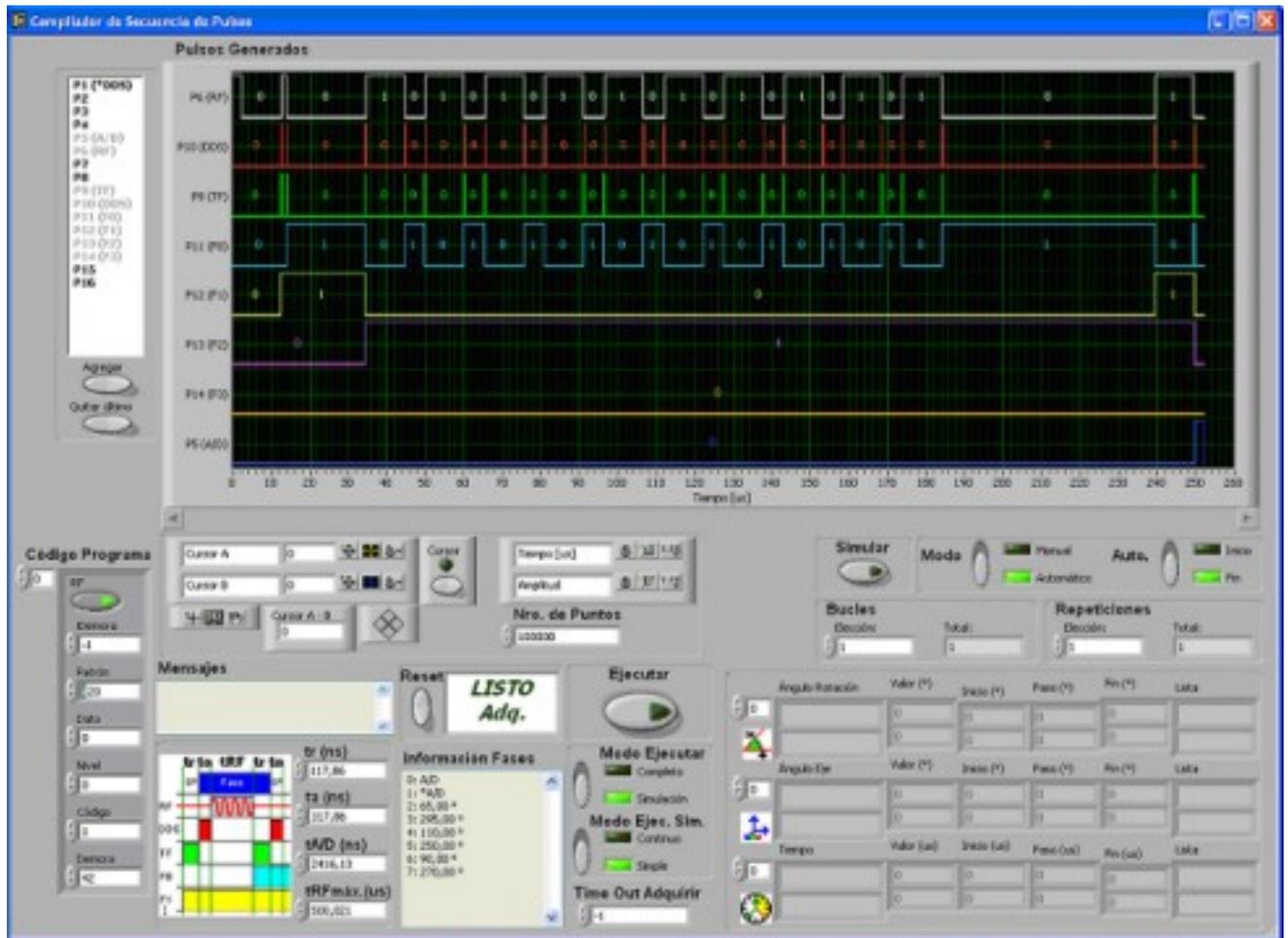


Figura 94: Panel de control del 'Compilador de Secuencia de Pulsos'.

G.3.3 Conversor A/D.

Se encarga de programar la frecuencia de demodulación de la radio frecuencia (RF), iniciar la ejecución de la secuencia de pulsos en el programador de pulsos, adquirir las señales en el 'hardware del conversor A/D' y grabar los datos de la adquisición en archivos.

En Fig. 95 se muestra el panel de control del conversor, donde tenemos:

- Una ventana donde se muestran los datos medidos en los dos canales de adquisición del 'hardware' del conversor A/D. En ella se pueden realizar mediciones de amplitud y tiempo. Se permite la visualización de estos datos durante la ejecución de la secuencia si el botón Ver Adquisición está activo. Botón de borrado del gráfico.
- Perillas de configuración del modo, tamaño de la memoria para cada ciclo y período de adquisición.
- Perilla de configuración de la frecuencia de demodulación de la RF (establece la frecuencia de trabajo del DDS). Se ingresa una frecuencia central de RF, en unidades de MHz, y una frecuencia de desplazamiento de la misma, en unidades de KHz (ajuste fino), la RF de salida tiene una frecuencia igual a la suma de estos valores.
- Ingreso del tiempo para 'time out' en la conversión. Ventana de estado de la adquisición. Botones de prueba del conversor.
- Facilidades para guardar los datos medidos en archivos, agregado de alguna descripción del experimento realizado. Posibilidad de guardar los datos en modo texto (.DAT) o binario (.BIN). Rutina de conversión de archivos .BIN a .DAT.

La adquisición de datos es ordenada por el 'Compilador de Secuencia de Pulsos', luego de adquirir, 'Conversor A/D' retorna el estado de la adquisición con los posibles errores ocurridos.

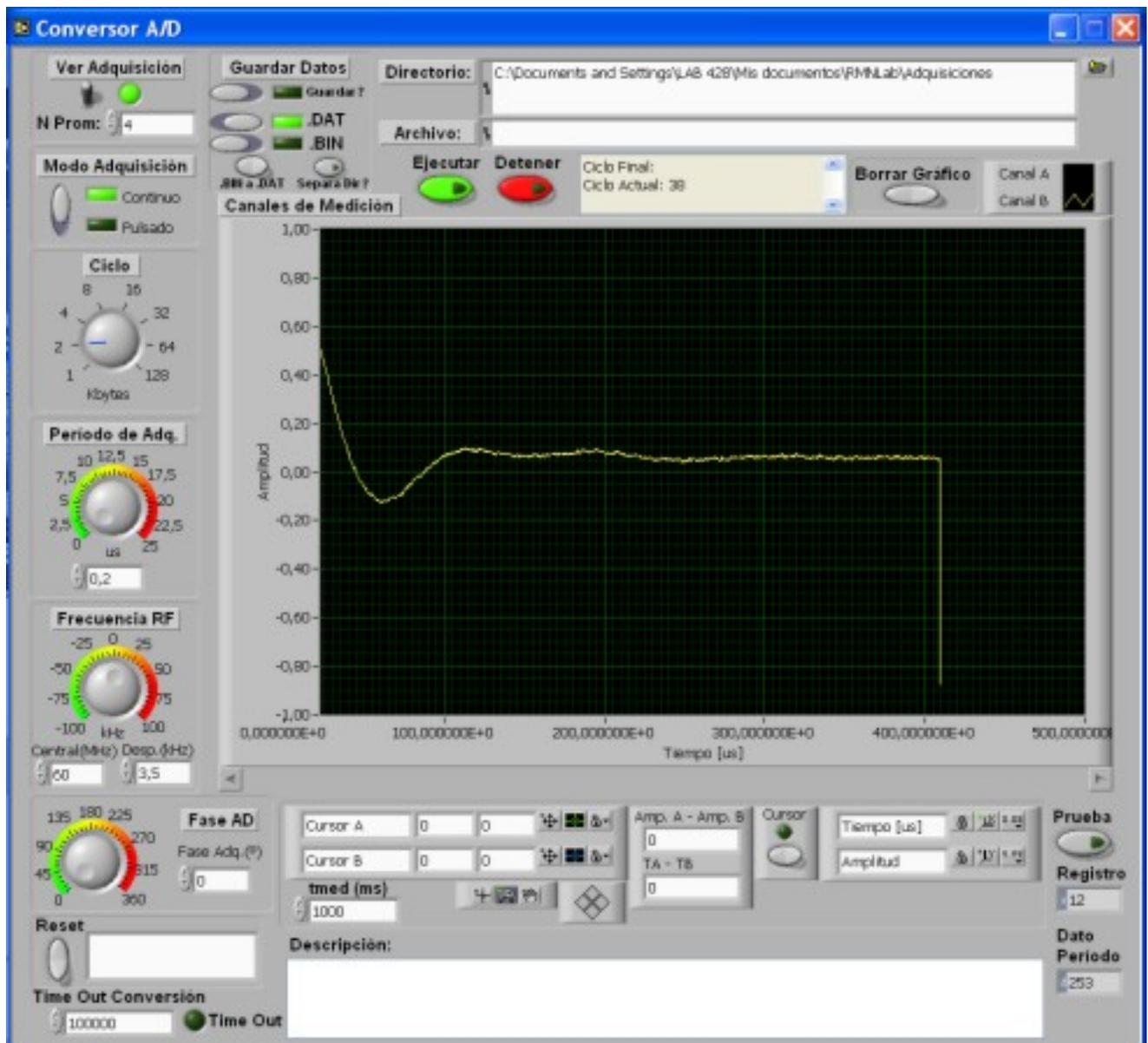


Figura 95: Panel de control del 'Convertor A/D'.

G.3.4 Control Manual DDS.

Este instrumento es utilizado para configurar la frecuencia y fase a la salida del DDS de forma manual e independiente del ciclo de ejecución de la secuencia de pulsos ingresada al editor. Se usa como verificación del correcto funcionamiento del 'hardware' del DDS.

En Fig. 96 se muestra el panel de control del control manual del DDS, donde tenemos:

- Perillas de configuración de frecuencia y fase del DDS.
- Botón Pulsar de activación de los parámetros ingresados.

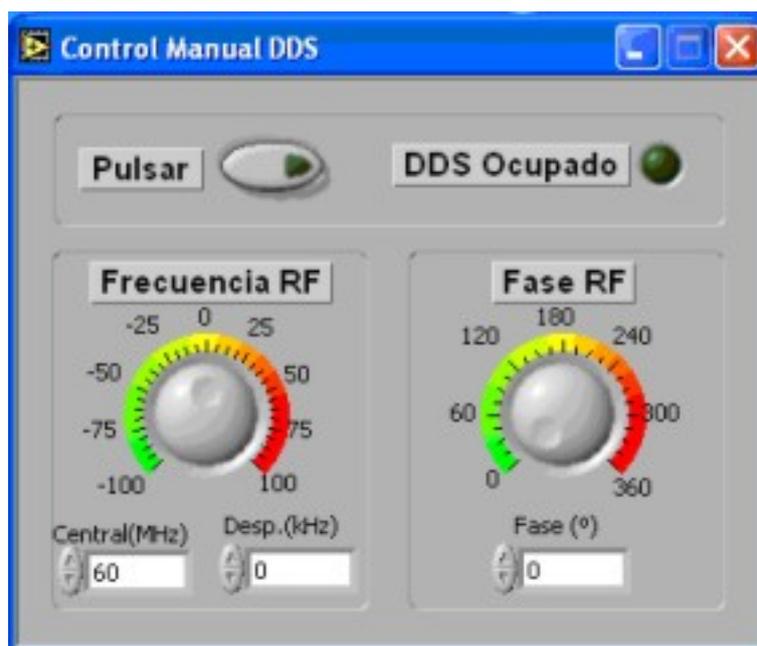


Figura 96: Panel de control del 'Control Manual DDS'.

G.3.5 Control Principal.

Todas los instrumentos virtuales anteriormente descritos se pueden acceder por medio de la ventana de control principal. En ella se encuentran botones con los gráficos de cada instrumento que permiten la apertura de cada aplicación, así como también la configuración de la dirección del puerto paralelo LPT. Este instrumento permite la integración de los anteriores, generando la condición de arranque y finalización del equipo, conteniendo variables globales y de intercambio entre las aplicaciones. Nuevas aplicaciones que se deseen integrar, como un control de temperatura para la muestra en el 'probe' del imán, serán incluidas en esta ventana.

En Fig. 97 se muestra el panel de control de la ventana de control principal.

G.3.6 Control de temperatura.

El programa de control de temperatura, realiza la tarea de control utilizando los valores de medición de temperatura dados por un circuito electrónico construido para tal fin. A su vez, envía el dato del valor de corriente en la resistencia calefactora del 'probe', la cual es



Figura 97: Panel de control del 'Control Principal'.

aplicada por el circuito ya mencionado. Este circuito permite la medición de temperatura en la muestra, de forma indirecta, junto con el valor en el exterior del tubo de aislación de la muestra. Además, permite la medición de una temperatura de referencia provista por una termocupla para calibración.

La tarea de control se realiza por medio de un algoritmo PID, donde los parámetros pueden ser cambiados por el usuario. De esta forma, se configura el valor de temperatura deseada y por medio de la realimentación del valor de temperatura en la muestra, medido en forma indirecta, se provee de la corriente necesaria en la resistencia calefactora para obtener ese valor de temperatura.

El circuito electrónico mide en forma independiente la temperatura en el exterior del tubo de aislación de la muestra y la visualiza con un termómetro de LEDs. Además, posee una protección que desconecta la corriente en la resistencia calefactora en caso que se supere un valor de temperatura configurado, esto lo realiza en forma independiente del programa de control.

En Fig. 98 se muestra el panel de control del 'Control de Temperatura'. Una foto del circuito electrónico de control de temperatura y de protección puede verse en Fig. 105.

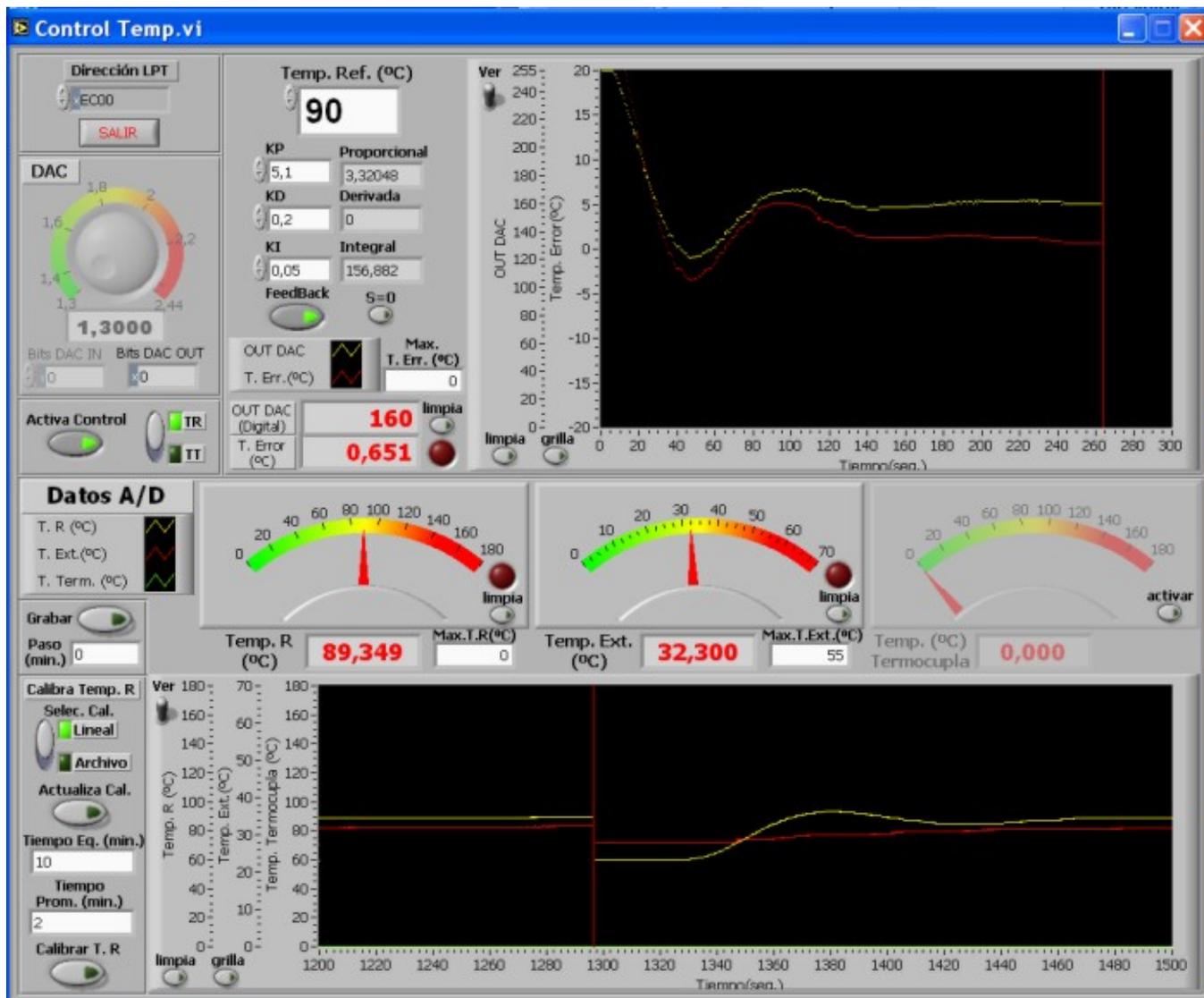


Figura 98: Panel de control del 'Control de Temperatura'.

G.4 Fotos del equipo de RMN construido.

A continuación se muestran fotos del equipo construido, junto con el Lic. Claudio J. BONIN, y en completo funcionamiento. El imán permanente, de un VARIAN EM360, y el equipamiento adicional de 'Shimming', control de temperatura original y la electrónica para la técnica de onda continua que utilizaba anteriormente, fueron cedidos por la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Litoral.

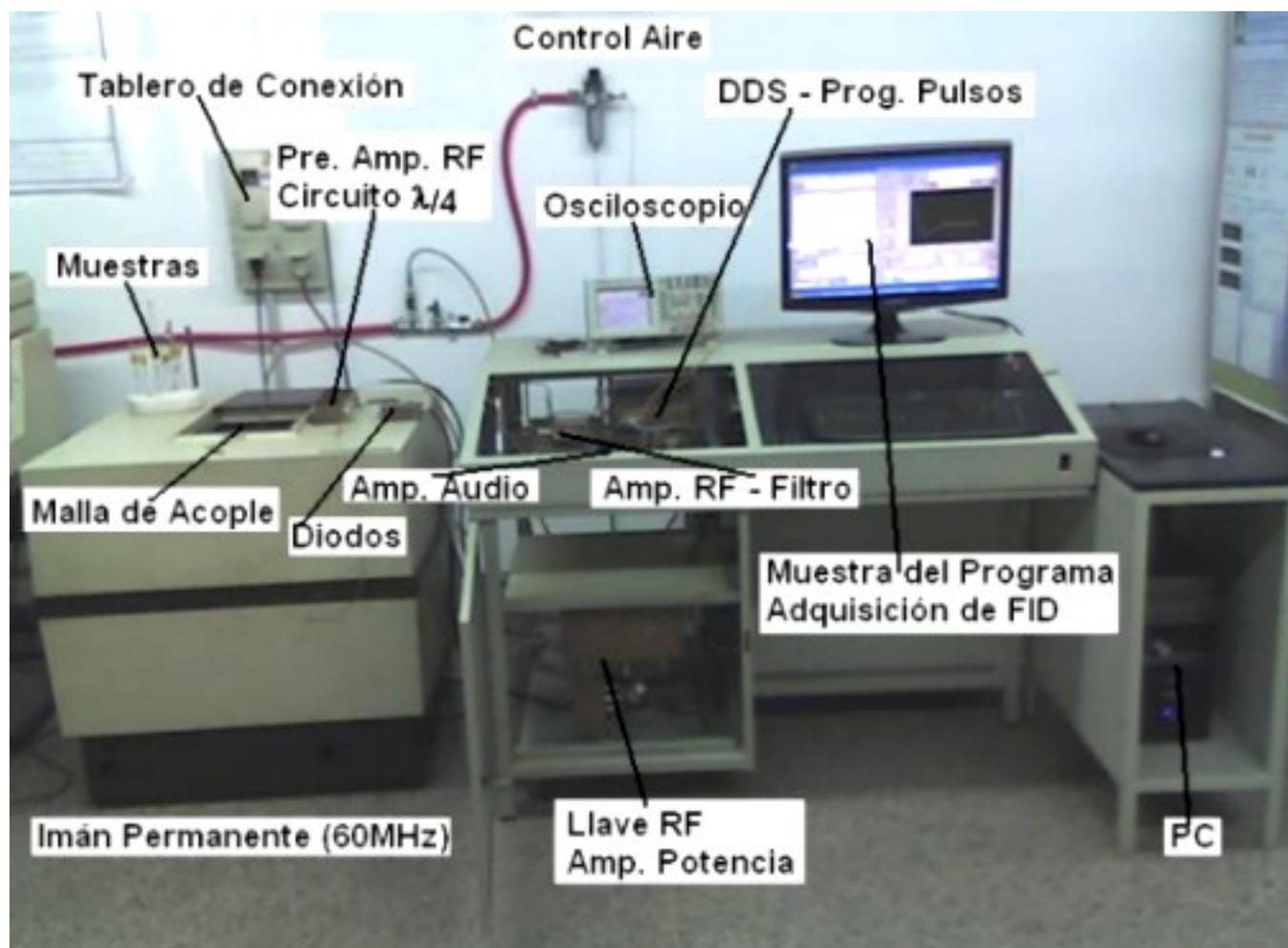


Figura 99: Espectrómetro de RMN construido durante el doctorado.



Figura 100: Imán permanente. Campo magnético de 60MHz para protones.

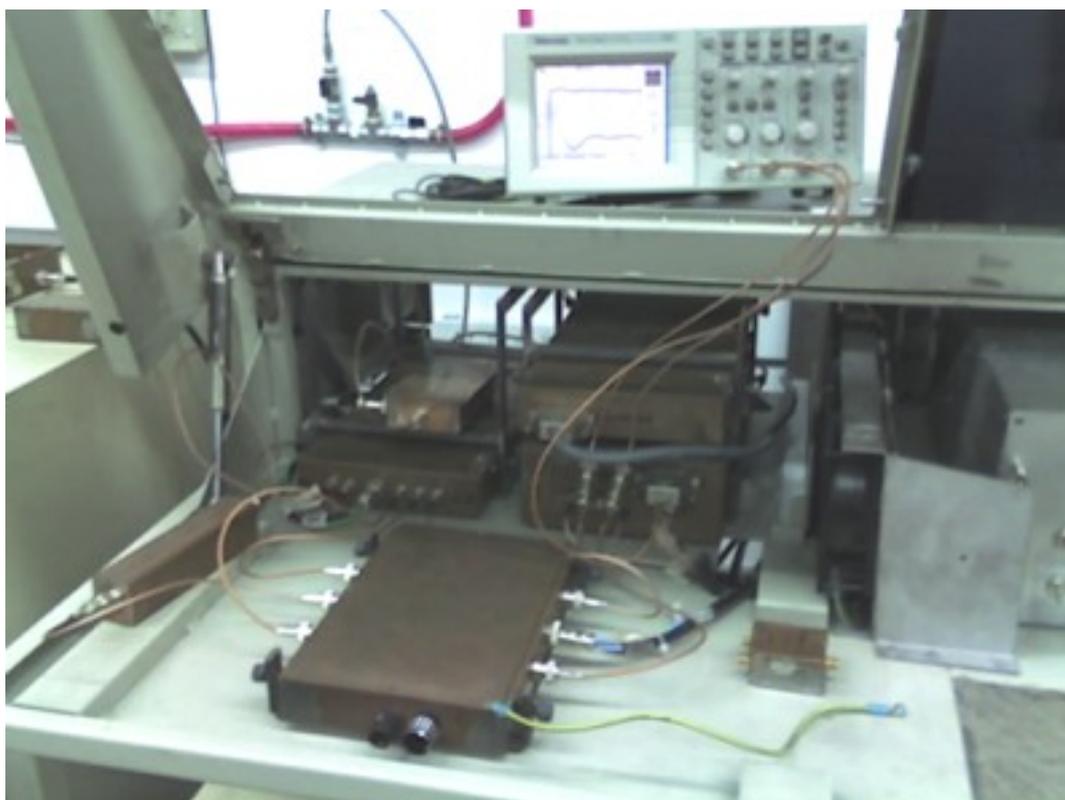


Figura 101: DDS, programador de pulsos, amp. de RF, filtro, amp. de audio, desfasador.

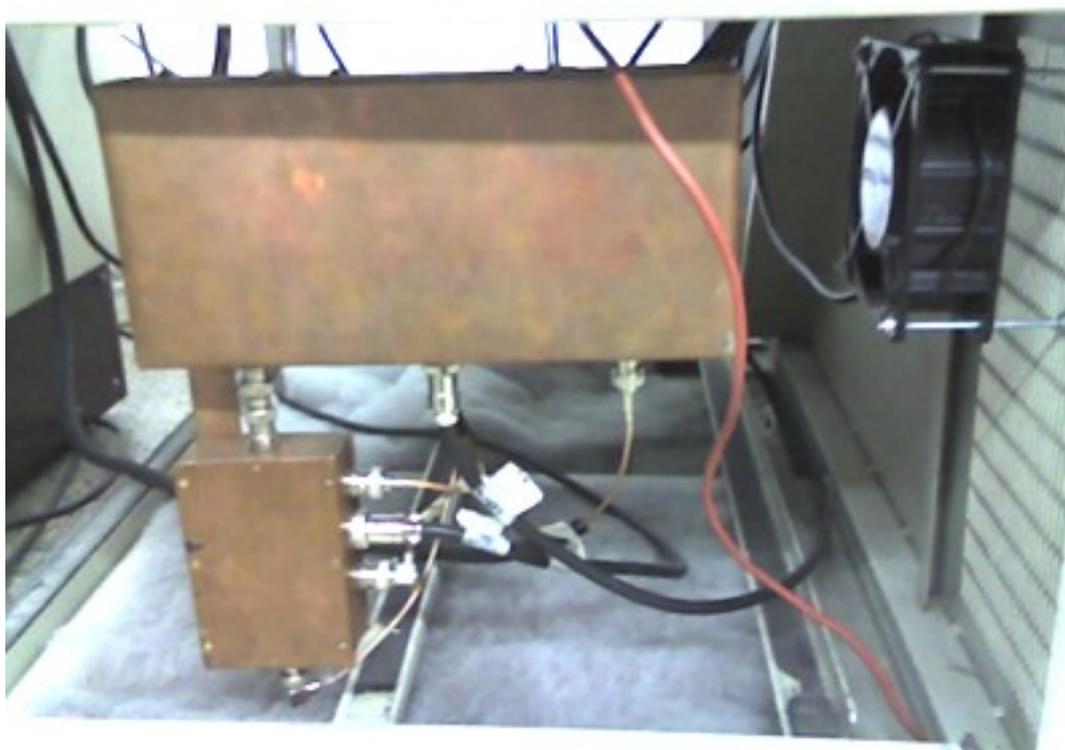


Figura 102: Amp. de potencia, llave de RF.

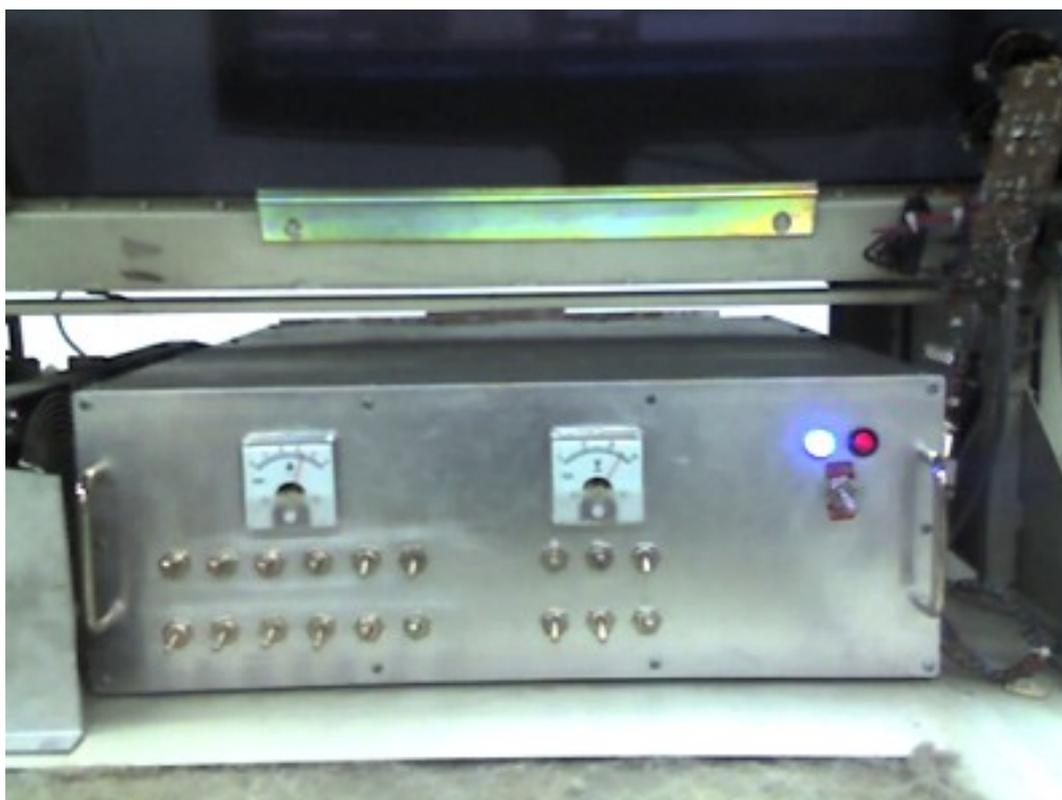


Figura 103: Fuente de alimentación.

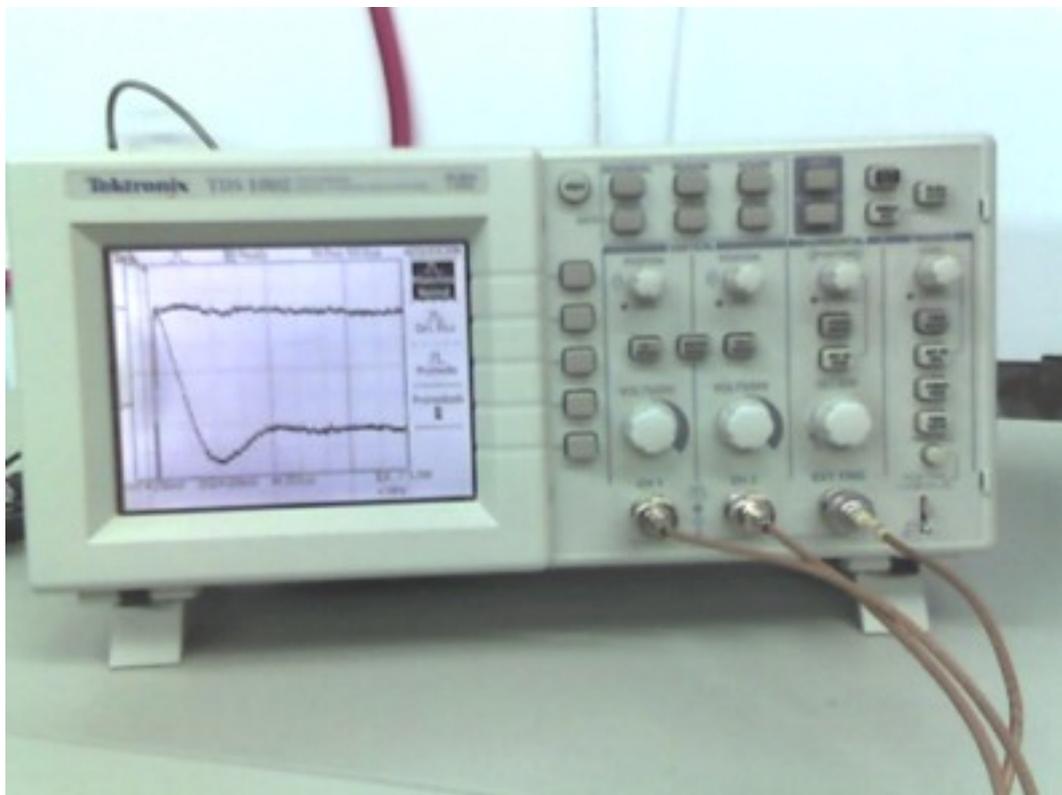


Figura 104: Osciloscopio, FID medida en el 5CB.

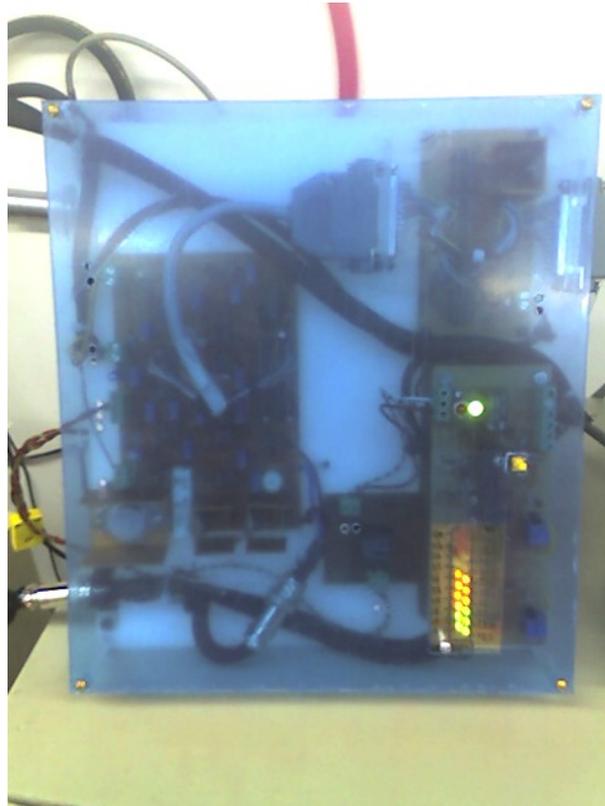


Figura 105: Electrónica del control de temperatura.



Figura 106: Medición de una señal de RMN y programa del control de temperatura.

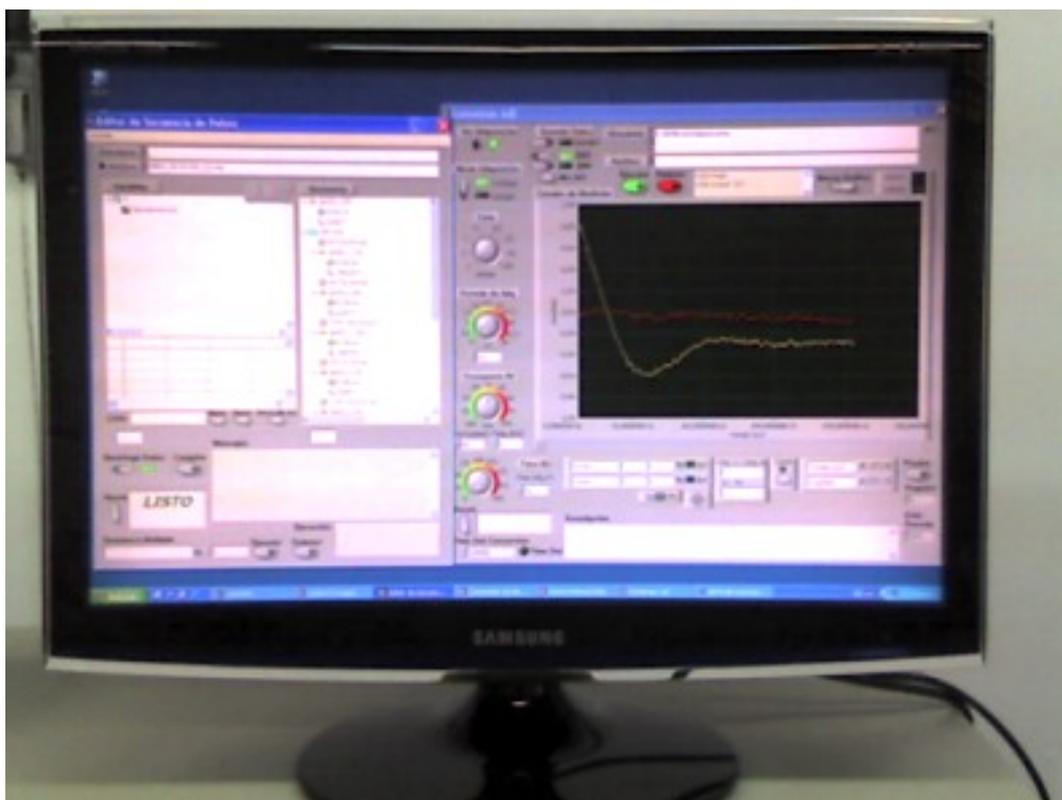


Figura 107: Programa. Medición de una FID.

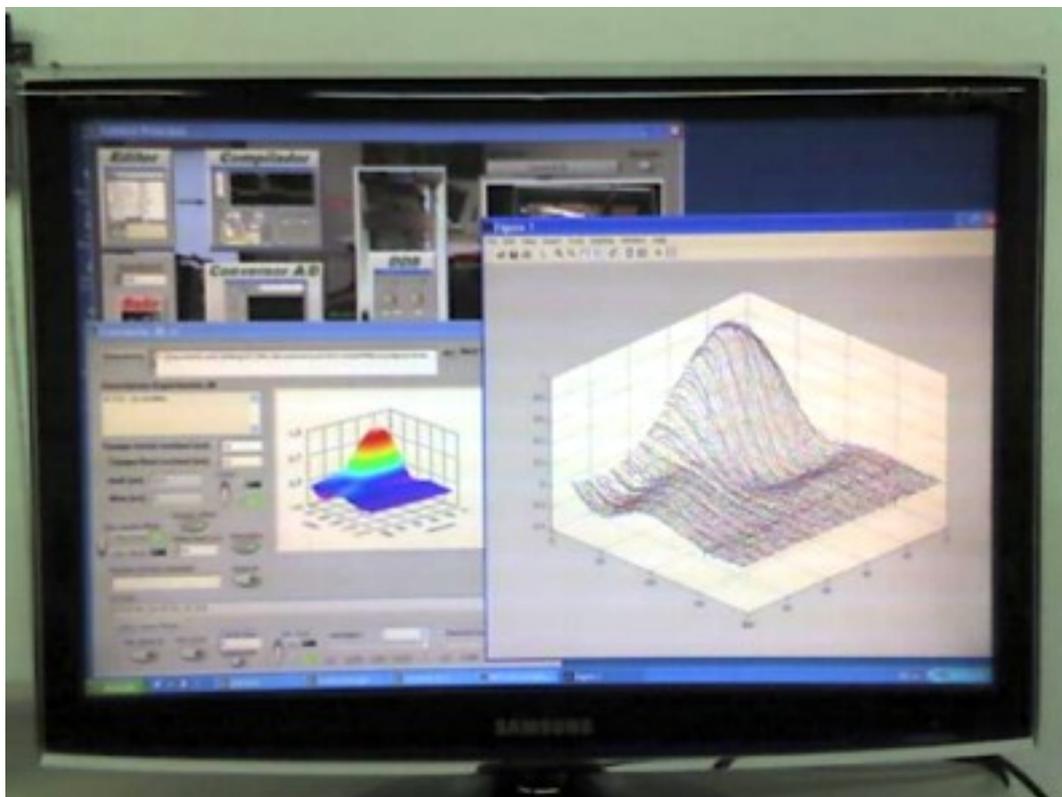


Figura 108: Programa. Medición del experimento de JB.



Figura 109: Programa. Programador de pulsos.



Figura 110: Vista del equipo.

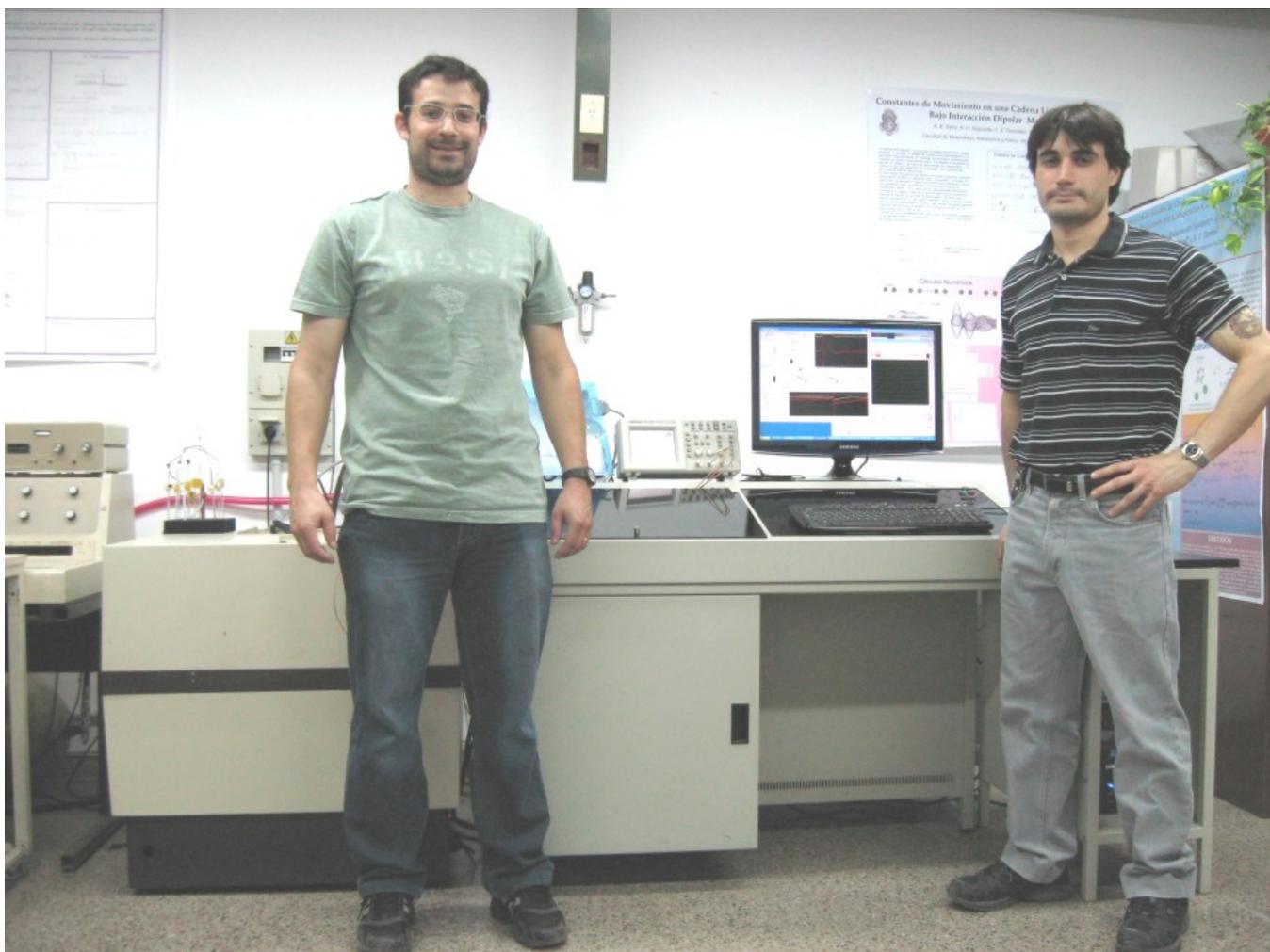


Figura 111: Puesta en marcha del espectrómetro de RMN. Izq.: Claudio J. BONIN, der.: Héctor H. SEGNORILE.