

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FISICA

TECNICAS DE NAKAJIMA-ZWANZIG, MORI-ZWANZIG
Y DEL RESOLVENTE ASOCIADO AL LIOUVILLIANO
APLICADAS A LA RELAJACION DE DOS SPINES EN
UN MEDIO MOLECULAR.

TESIS presentada ante la Facultad
de Ciencias de la Universidad de
La Laguna para optar al Grado de
Doctor en Ciencias por el Lcdo. :
SANTIAGO JOSE VELASCO MAILLO
La Laguna, Julio, 1975.



UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FISICA

ARTURO HARDISSON DE LA ROSA, PROFESOR AGREGADO
DEL DEPARTAMENTO DE FISICA DE LA UNIVERSIDAD
DE LA LAGUNA,

CERTIFICO :

Que la presente Memoria ha sido realizada bajo mi dirección por el Licenciado en Ciencias Físicas Santiago Velasco Maillo, y constituye su Tesis para optar al Grado de Doctor en Ciencias.

Y para que conste, firmo el presente certificado en La Laguna a uno de Julio de mil novecientos setenta y cinco.

A. Hardisson

A mis padres

En primer lugar quiero agradecer al Profesor Don Arturo Hardisson de la Rosa su permanente ayuda y dirección que han hecho realidad la presente Memoria.

Del mismo modo he de hacer constar mi profundo agradecimiento al Profesor R. Lefebvre de la Universidad de París por sus constantes y múltiples sugerencias a lo largo del desarrollo del trabajo.

A mi compañero y amigo Francisco Mauricio Domínguez le agradezco su inestimable ayuda a lo largo de la realización de esta Memoria y sus múltiples sugerencias.

Mi reconocimiento a todos los miembros del Departamento, que han hecho posible un clima de trabajo y compañerismo dentro del cual ha sido posible la consecución de esta Memoria.

INDICE.

	Pág.
I. INTRODUCCION.	1
II. EL OPERADOR DENSIDAD DE UN SISTEMA CUANTICO. .	7
2.1. Definición, propiedades y ecuación de evo- lución del operador densidad.	7
2.2. El operador densidad reducido.	16
III. TEORIA DE NAKAJIMA - ZWANZIG.	21
3.1. Introducción.	21
3.2. El superoperador de Liouville.	23
3.2.1. Algebra de superoperadores.	23
3.2.2. El espacio de Liouville.	26
3.2.3. Solución formal de la ecuación de Von Neumann-Liouville.	29
3.3. Ecuación de Nakajima-Zwanzig.	32
IV. DESCRIPCION DEL SISTEMA EN ESTUDIO.	38
4.1. El modelo físico.	38
4.2. Descripción cuántica de los subsistemas .	38
4.2.1. El sistema de spines.	38
4.2.2. Energía de un spín 1/2 en un cam- po magnético estacionario y uni- forme.	41
4.2.3. La red.	46
4.3. El Hamiltoniano de interacción.	51

V.	APLICACION DE LA TEORIA DE NAKAJIMA - ZWANZIG AL ESTUDIO DEL PROCESO DE RELAJACION DEL SISTEMA DE SPINES.	54
	5.1. El operador de proyección del problema.	54
	5.2. El superoperador de Liouville del problema	57
	5.3. Propiedades estadísticas de los operadores b_ν^+ y b_ν	59
	5.4. Ecuación de evolución para el operador densidad reducido del sistema de spines.	61
	5.5. Ecuación de evolución para los valores esperados de los operadores del sistema de spines.	80
	5.6. Dependencia de la temperatura.	95
VI.	FUNCIONES DE CORRELACION Y DISIPACION DE LA ENERGIA.	97
	6.1. Introducción.	97
	6.2. Determinación de las funciones de correlación del sistema de spines.	99
	6.3. Potencia absorbida en un experimento de RMN.	111
VII.	EVOLUCION DE LA POBLACION DEL SISTEMA DE SPINES EN EL LIMITE DE BAJAS TEMPERATURAS.	121
	7.1. Introducción.	121
	7.2. Planteamiento del problema.	122
	7.2.1. El subespacio de los estados.	122
	7.2.2. El subespacio de Liouville.	127
	7.2.3. El superoperador de Liouville.	131

7.3. Evolución de las poblaciones del sistema.	133
7.3.1. Descripción matemática.	133
7.3.2. Elementos de matriz del superoperador G(z) correspondientes a los estados discretos de \mathcal{H}^0	139
7.3.3. Propiedades analíticas de las funcio- nes $R_{nn}(z)$ y $S_{nn}(z)$	147
7.3.4. Determinaciones sobre el eje real de los elementos de matriz de G(z) co- rrespondientes a los estados discre- tos de \mathcal{H}^0	153
7.3.5. Propiedades analíticas de los elemen- tos de matriz de G(z) correspondien- tes a los estados discretos de la energía sin perturbar.	160
7.3.6. Población del nivel $ n\rangle$	166
7.3.7. Población del nivel $ m\rangle$	174
CONCLUSIONES.	178
BIBLIOGRAFIA.	184

I. INTRODUCCION.

En un reciente trabajo de F. Mauricio (Mauricio, 1974) se analiza la relajación de un sistema de dos spines $1/2$, correspondientes a dos núcleos idénticos pertenecientes a una molécula grande sumergida en un campo magnético estacionario y uniforme, provocada por el acoplamiento de los spines con el medio molecular. Se considera que los núcleos están situados en lo que en resonancia magnética se denomina posiciones no equivalentes. En tales condiciones, el campo magnético efectivo existente en las proximidades de cada núcleo será ligeramente diferente dando lugar a distintas separaciones entre los correspondientes niveles Zeeman (Pople, Schneider y Bernstein, 1959).

Es interesante observar que al tratarse de spines $1/2$, y que por lo tanto únicamente tienen asociados momentos dipolares magnéticos, el mecanismo mediante el que tiene lugar el acoplamiento de los estados del spin con el medio molecular se concreta en la interacción de dichos momentos dipolares con los campos magnéticos fluctuantes asociados a los grados de libertad de dicho medio (Pople, Schneider y Bernstein, 1959, Ramsey, 1953). Se denominará "red" precisamente a estos grados de libertad con los que los spines intercambian energía.

En el caso de una muestra de muchas moléculas es razonable considerar que los dos spines pertenecientes a una de ellas no están acoplados con los de otra a través del medio molecular, de tal manera que cada par de spines poseerá su propia red.

En el modelo que se presenta en primer lugar, se considera a la red como un medio armónico en equilibrio térmico a una temperatura T y en el límite estadístico, de forma que sus modos normales son lo suficientemente numerosos como para dar lu-

gar a un espectro denso (cuasi-continuo).

En el citado trabajo se da una descripción del sistema combinado spines-red considerando su evolución dinámica en la representación de Heisenberg. Se obtienen así las ecuaciones cuánticas de Langevin para la evolución de los operadores del sistema de spines, eliminando los operadores de la red de las ecuaciones de movimiento de Heisenberg del sistema total.

En el presente trabajo analizamos el modelo descrito anteriormente mediante la formulación del operador densidad del sistema, siguiendo para ello el método de Nakajima-Zwanzig, el cual permite obtener una ecuación de evolución para el operador densidad reducido del sistema de spines, a partir de la que se obtienen las ecuaciones de evolución para los valores esperados de los operadores dinámicos de dicho sistema.

En el capítulo II se hace una breve exposición acerca de las propiedades del operador densidad de un sistema cuántico, introducido a partir de la definición de valor esperado para un operador cualquiera del sistema, escribiéndose su ecuación de evolución en las representaciones de Schrödinger, Heisenberg e interacción. Se introduce, también, en este capítulo la operación "traza parcial" sobre las variables de una parte del sistema total, que conduce al concepto del "operador densidad reducido" asociado a dicha parte.

Analizamos en el capítulo III el método de Nakajima-Zwanzig de una forma general. Este método se basa en el hecho de que en muchos problemas no es necesaria toda la información contenida en el operador densidad, por lo que se utiliza la técnica del operador de proyección para separar dicho operador densidad

en una parte "relevante" y otra "irrelevante", de forma que esta última no contribuya al cálculo de valores esperados de interés.

Se introduce en este capítulo el "operador" cuántico de Liouville, definido como el conmutador del Hamiltoniano del sistema, el cual actúa sobre el conjunto de operadores (espacio de Liouville) definidos sobre el espacio de Hilbert de los estados cuánticos del sistema, por lo que normalmente se le denomina "superoperador de Liouville" o "Liouvilliano". En función de este superoperador se escribe la ecuación de evolución para el operador densidad del sistema total ("ecuación de Von Neumann-Liouville"), siendo dicha ecuación el punto de partida para el desarrollo del método de Nakajima-Zwanzig.

Introduciendo de una manera adecuada en la ecuación de Von Neumann-Liouville el operador de proyección, se obtiene una ecuación de evolución para la parte relevante del operador densidad del tipo :

$$\frac{d \rho_R(t)}{dt} = -i \mathcal{L}_{ef} \rho_R(t) + \int_0^t d\tau K(\tau) \rho_R(t-\tau) + I(t) \quad (1.1)$$

denominada "ecuación de Nakajima-Zwanzig", en la que el superoperador de Liouville efectivo \mathcal{L}_{ef} , el núcleo integral $K(t)$ y la inhomogeneidad $I(t)$, quedan definidos en función del operador de proyección, del superoperador de Liouville y de las condiciones iniciales del problema.

La ecuación (1.1) es una ecuación integro-diferencial en el tiempo de carácter no-markoviano, es decir, el valor de la parte relevante en un cierto instante depende del valor que tome dicha parte en todo instante anterior, siendo una ecuación

exacta que describe un proceso reversible, constituyendo un excelente punto de partida para la aplicación de diversas aproximaciones.

En el capítulo IV se precisa la imagen física de los spines y de la red con objeto de introducir las principales relaciones matemáticas que se van a utilizar en capítulos posteriores. También se describe en este capítulo la forma del Hamiltoniano de interacción spines-red, exponiéndose las principales hipótesis que se efectúan sobre el modelo.

El proceso de relajación de los spines alojados en la red, en este caso en que esta se encuentra en equilibrio térmico a temperatura T , se describe en el capítulo V a partir de la ecuación de Nakajima-Zwanzig, de forma que en la parte relevante del operador densidad del sistema combinado spines-red, $\rho_{S+B}(t)$, entre como factor el operador densidad reducido del sistema de spines, $\rho_S(t)$, para lo cual se define el operador de proyección en función de la operación traza parcial sobre las variables de la red, Tr_B . Mediante la aproximación de Wigner-Weisskopf, de la hipótesis de acoplamiento débil y considerando que las propiedades estadísticas de la red no se afectan sensiblemente durante el proceso de relajación, se obtiene una ecuación de evolución para el operador densidad reducido del sistema de spines en la representación de Schrödinger en función de los operadores de creación, σ_n^+ , y de aniquilación, σ_n^- , asociados al spin n en dicha representación.

A continuación se pasa a determinar las ecuaciones de evolución para los valores esperados de los operadores dinámicos del sistema de spines, utilizándose para ello la ecuación de

evolución para el operador densidad reducido del sistema de spines obtenida anteriormente. Dichas ecuaciones muestran la influencia de la presencia de un spin en el proceso de relajación del otro mediante la aparición de términos cruzados correspondientes a operadores de cada uno de los spines.

Se determina a continuación la solución de orden cero de estas ecuaciones, en la que aparece claro que la influencia de la red en la evolución de los spines se caracteriza, fundamentalmente, por un amortiguamiento a la vez que por un desplazamiento en la frecuencia intrínseca de cada spin, dependientes ambos de la temperatura de equilibrio. De este modo, se pone de manifiesto la conducta irreversible del sistema de spines que le lleva a alcanzar el equilibrio con los grados de libertad de la red, la cual actúa como un "baño térmico".

A partir de la solución de orden cero se obtiene una solución aproximada para las ecuaciones integrales obtenidas con anterioridad, particularizándose dicha solución para el caso en que los dos spines se encuentren en posiciones equivalentes.

En el capítulo VI se aborda el cálculo de la función de correlación ordinaria, $\langle \sigma_n^+(0) \sigma_n^-(t) \rangle$, asociada al spin n , empleando para ello el método de Mori-Zwanzig basado, también, en la técnica del operador de proyección. La función de correlación obtenida, que da una descripción de la fluctuación del spin alrededor del equilibrio, se usará para determinar la potencia absorbida por el spin en un experimento de RMN, obteniéndose el perfil de línea asociado a dicho spin en la aproximación de altas temperaturas.

El resto del trabajo se dedica al estudio del amortigua-

miento de los spines en el caso límite de bajas temperaturas, $T = 0$, en el que ya no son razonables las hipótesis efectuadas anteriormente sobre el comportamiento estadístico de la red. Para ello se parte de nuevo de la ecuación de Von Neumann-Liouville para la evolución del operador densidad, y se considera que inicialmente uno de los spines se encuentra en su estado excitado y el otro en el fundamental.

Las soluciones obtenidas dan la evolución de las poblaciones de los spines, es decir, la evolución de la probabilidad de permanencia o de transición en los estados de la energía sin perturbar, estando de acuerdo con las obtenidas por F. Mauricio en el trabajo citado, en el cual se utiliza para este problema la técnica del operador resolvente asociado al Hamiltoniano del sistema.

II. EL OPERADOR DENSIDAD DE UN SISTEMA CUANTICO.

2.1. Definición, propiedades y ecuación de evolución del operador densidad.

Normalmente, el estado de un sistema cuántico, en un cierto instante, no se encuentra determinado totalmente, siendo preciso introducir, para la descripción cuántica del mismo, un concepto matemático muy cómodo, el operador densidad, el cual facilita la aplicación simultánea de los postulados de la Mecánica Cuántica y del cálculo de probabilidades.

En este apartado exponemos, de una manera breve, los puntos básicos en que se basa la descripción de un sistema cuántico mediante el operador densidad (Fano, 1957, Tolman, 1967, ter Haar, 1961, Jancel, 1963, Cohen-Tannoudji, Diu y Laloë, 1973, Louisell, 1973).

Supongamos que se han efectuado sobre el sistema en estudio suficientes medidas como para determinar que en un cierto instante, t_0 , se encuentra en el estado $|\Psi(t_0)\rangle$. Entonces, el vector estado del sistema en un instante t , $|\Psi_s(t)\rangle$, vendrá dado por la solución formal de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo :

$$|\Psi_s(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}(t-t_0)} |\Psi(t_0)\rangle \quad (2.1)$$

en donde \mathcal{H} es el Hamiltoniano del sistema.

Si F_s es un operador arbitrario del sistema cuántico en la representación de Schrödinger, el valor esperado de dicho operador en el instante t , viene dado por (Cohen-Tannoudji, Diu y Laloë, 1973) :

$$\langle F_s \rangle_t = \langle \Psi_s(t) | F | \Psi_s(t) \rangle \quad (2.2)$$

Ahora bien, teniendo en cuenta que el producto escalar para todo par de estados cualesquiera, $|\varphi\rangle$ y $|\psi\rangle$, del sistema, viene dado por (Cohen-Tannoudji, Diu y Laloë, 1973) :

$$\langle \varphi | \psi \rangle = \text{Tr} (|\psi\rangle\langle\varphi|)$$

obtenemos para el valor esperado de F_s , la expresión :

$$\langle F_s \rangle_t = \text{Tr} F_s |\Psi_s(t)\rangle\langle\Psi_s(t)| \quad (2.3)$$

En muchos casos, es prácticamente imposible efectuar las suficientes medidas sobre el sistema como para conocer su estado en un instante dado, por lo que el valor esperado del operador en cuestión no está definido de una manera única, sino que, por el contrario, se encuentra sujeto a una distribución probabilística.

Supongamos, entonces, que únicamente se conoce que el sistema se encuentra en un determinado estado, $|\psi\rangle$, con probabilidad P_ψ , siendo :

$$\sum_{\psi} P_{\psi} = 1, \quad P_{\psi} \geq 0 \quad (2.4)$$

En estas condiciones, se hace preciso promediar el valor esperado $\langle F_s \rangle_t$, definido en (2.3), sobre esta distribución de probabilidad, definiéndose, entonces, el valor esperado de F_s como :

$$\langle\langle F_s \rangle\rangle_t = \sum_{\psi} P_{\psi} \text{Tr} F_s |\Psi_s(t)\rangle\langle\Psi_s(t)| \quad (2.5)$$

Observemos pues, que las probabilidades intervienen en dos niveles diferentes : el primero corresponde al carácter incompleto de la información inicial sobre el estado del sistema (ta-

les situaciones son igualmente tratadas en Mecánica Estadística Clásica) y el segundo a la incertidumbre (específicamente cuántica) ligada a los procesos de medida.

En el caso en que se puedan efectuar las suficientes medidas sobre el sistema para poder determinar que se encuentra en un estado determinado, $|\Psi(t_0)\rangle$, en el instante t_0 , entonces, las relaciones (2.4) se simplifican a :

$$P_{\psi} = \delta_{\psi, \psi_0} \quad (2.6a)$$

y, en dicho caso, los valores esperados definidos en (2.3) y en (2.5) coinciden :

$$\langle F_s \rangle_t = \langle\langle F_s \rangle\rangle_t \quad (2.6b)$$

La ecuación (2.5) sugiere definir el operador densidad del sistema, en un instante t , como :

$$\rho_s(t) = \sum_{\psi} P_{\psi} |\Psi_s(t)\rangle \langle \Psi_s(t)| \quad (2.7)$$

con lo que dicha ecuación puede escribirse en la forma :

$$\langle\langle F_s \rangle\rangle_t = \text{Tr } F_s \rho_s(t) \quad (2.8)$$

A partir de la ecuación (2.7), podemos obtener fácilmente la forma del operador densidad en la representación de Heisenberg teniendo en cuenta que ambos operadores están relacionados por la expresión (Louisell, 1973) :

$$\rho_H(t) = e^{\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}(t-t_0)} \rho_S(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}(t-t_0)} \quad (2.9)$$

obteniéndose para el operador densidad en la representación de

Heisenberg :

$$\rho_H = \sum_{\Psi} P_{\Psi} |\Psi_H\rangle \langle \Psi_H| \quad (2.10)$$

donde $|\Psi_H\rangle = |\Psi_s(t_0)\rangle$.

Evidentemente se tiene :

$$\begin{aligned} \langle\langle F_H(t) \rangle\rangle &= \text{Tr} F_H(t) \rho_H = \\ &= \text{Tr} \left(e^{\frac{i}{\hbar} \mathcal{K}(t-t_0)} F_s e^{-\frac{i}{\hbar} \mathcal{K}(t-t_0)} \rho_H \right) = \\ &= \text{Tr} \left(F_s e^{-\frac{i}{\hbar} \mathcal{K}(t-t_0)} \rho_H e^{\frac{i}{\hbar} \mathcal{K}(t-t_0)} \right) = \\ &= \text{Tr} (F_s \rho_s(t)) = \langle\langle F_s \rangle\rangle_t \end{aligned} \quad (2.11)$$

en donde se ha utilizado la propiedad de invariancia cíclica de la operación traza.

Puesto que normalmente se trabaja en la representación de Schrödinger, suprimiremos en lo sucesivo el subíndice s, excepto en las situaciones en que sea preciso remarcar que nos encontramos en dicha representación.

El operador densidad presenta algunas propiedades importantes :

i) Es un operador hermítico : $\rho^\dagger = \rho$.

En efecto :

$$\rho^\dagger = \sum_{\Psi} P_{\Psi} (|\Psi(t)\rangle \langle \Psi(t)|)^\dagger = \sum_{\Psi} P_{\Psi} |\Psi(t)\rangle \langle \Psi(t)| = \rho \quad (2.12a)$$

ii) Su traza es la unidad.

En efecto :

$$\text{Tr} \rho = \sum_{\Psi} P_{\Psi} \langle \Psi(t) | \Psi(t) \rangle = \sum_{\Psi} P_{\Psi} = 1 \quad (2.12b)$$

iii) Sus elementos de matriz diagonales son reales y positivos en cualquier representación.

En efecto, si $|\varphi\rangle$ es un ket cualquiera, se tiene :

$$\begin{aligned} \langle \varphi | \rho | \varphi \rangle &= \sum_{\psi} P_{\psi} \langle \varphi | \psi(t) \rangle \langle \psi(t) | \varphi \rangle = \\ &= \sum_{\psi} P_{\psi} |\langle \varphi | \psi(t) \rangle|^2 \geq 0 \end{aligned} \quad (2.12c)$$

iv) Los elementos diagonales yacen en el intervalo $[0, 1]$.

En efecto, de las propiedades ii) y iii) se deduce que :

$$0 \leq \langle \varphi | \rho(t) | \varphi \rangle \leq 1 \quad (2.12d)$$

v) $\text{Tr } \rho^2 \leq 1$

En efecto, debido a la hermiticidad del operador densidad, puede ser diagonalizado por una transformación unitaria :

$$\rho' = U \rho U^\dagger$$

siendo $U^\dagger = U^{-1}$, y puesto que la traza es invariante bajo una transformación unitaria, se tiene :

$$\text{Tr } \rho^2 = \text{Tr } \rho'^2 = \sum_n (p'_n)^2 \leq \left(\sum_n p'_n \right)^2 = 1 \quad (2.12e)$$

ya que ρ'^2 es un operador diagonal cuando ρ' lo es, y los p'_n son los elementos diagonales de ρ' que, evidentemente, verifican la propiedad iv).

Cuando en un determinado instante t_0 , conocemos el estado del sistema, se tiene la información más completa que es posible acerca de dicho sistema, y se dice, entonces, que el sistema se encuentra en un estado "puro". En este caso, se verifica la relación (2.6a), y el operador densidad en dicho instante se redu-

ce a :

$$\rho(t_0) = |\Psi(t_0)\rangle\langle\Psi(t_0)| \quad (2.13a)$$

y por tanto :

$$\rho^2(t_0) = |\Psi(t_0)\rangle\langle\Psi(t_0)|\Psi(t_0)\rangle\langle\Psi(t_0)| = \rho(t_0) \quad (2.13b)$$

quedando, de esta manera, caracterizado el estado "puro" por :

$$\text{Tr } \rho^2 = 1 \quad (2.13c)$$

Cuando no se conoce de manera precisa el estado del sistema en algún instante, sino que está caracterizado por una distribución de probabilidades, se dice que el sistema se encuentra en un estado "mezcla", y según la propiedad iv) y la relación (2.13c), la caracterización de dicho estado será :

$$\text{Tr } \rho^2 < 1 \quad (2.14)$$

La ecuación de evolución en el tiempo del operador densidad, se obtiene a partir de (2.7) y de la ecuación de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{\partial |\Psi_s(t)\rangle}{\partial t} = \mathcal{H}_s |\Psi_s(t)\rangle \quad (2.15)$$

En efecto, teniendo en cuenta que P_ψ es independiente del tiempo, derivando con respecto del tiempo en (2.7), resulta :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \rho_s(t)}{\partial t} &= \sum_{\psi} P_{\psi} \left(i\hbar \frac{\partial |\Psi_s(t)\rangle}{\partial t} \langle\Psi_s(t)| + |\Psi_s(t)\rangle i\hbar \frac{\partial \langle\Psi_s(t)|}{\partial t} \right) = \\ &= \sum_{\psi} P_{\psi} \left(\mathcal{H}_s |\Psi_s(t)\rangle \langle\Psi_s(t)| - |\Psi_s(t)\rangle \langle\Psi_s(t)| \mathcal{H}_s \right) = \end{aligned}$$

$$= [\mathcal{H}_s, \rho_s(t)] \quad (2.16)$$

que es la conocida ecuación de von Neumann.

En este trabajo, trataremos con un sistema cuántico gobernado por un Hamiltoniano \mathcal{H} , del que desconocemos la solución de su ecuación de valores propios correspondiente, pero que se puede escribir en forma de dos sumandos :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^0 + \mathcal{H}^1 \quad (2.17)$$

de tal modo que el Hamiltoniano \mathcal{H}^0 , del cual se conocen los valores propios, puede tomarse como sistema de referencia, utilizándose sus vectores propios como estados base para la evolución del sistema de Hamiltoniano \mathcal{H} . Evidentemente, un estado base no corresponde a un estado estable del sistema real, pues el término \mathcal{H}^1 introducirá una perturbación en el mismo.

En estas condiciones, se puede obtener el operador densidad del sistema en la representación de interacción, el cual está relacionado con el operador densidad en la representación de Schrödinger por (Louisell; 1973) :

$$\rho_s(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}^0 t} \rho_I(t) e^{+\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}^0 t} \quad (2.18)$$

con lo que, haciendo uso de (2.7), se obtiene para el operador densidad en la representación de interacción, la expresión :

$$\rho_I(t) = \sum_{\psi} P_{\psi} |\psi_I(t)\rangle \langle \psi_I(t)| \quad (2.19)$$

siendo

$$|\psi_I(t)\rangle = e^{+\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}^0 t} |\psi_S(t)\rangle \quad (2.20)$$

En este caso, la ecuación (2.16), adopta la forma :

$$i\hbar \frac{\partial \rho_S(t)}{\partial t} = [\mathcal{H}^0 + \mathcal{H}^1, \rho_S(t)] \quad (2.21)$$

a partir de la cual, sustituyendo (2.18), se obtiene :

$$i\hbar \frac{\partial \rho_I(t)}{\partial t} = [\mathcal{H}_I^1(t), \rho_I(t)] \quad (2.22)$$

siendo

$$\mathcal{H}_I^1(t) = e^{\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}^0 t} \mathcal{H}^1 e^{-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}^0 t} \quad (2.23)$$

dándonos (2.22) la ecuación de evolución del operador densidad en la representación de interacción.

Veamos ahora la interpretación física de los elementos de matriz del operador densidad :

En función de los estados estacionarios de la energía no perturbada, podemos escribir :

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n C_n^\Psi(t) |n\rangle \quad (2.24)$$

siendo $C_n^\Psi(t)$, la amplitud de probabilidad de medir la energía E_n , en el instante t . En esta base, los elementos diagonales del operador densidad, vendrán dados por :

$$\begin{aligned} \langle m | \rho(t) | m \rangle &= \sum_{\Psi} P_{\Psi} \langle m | \Psi(t) \rangle \langle \Psi(t) | m \rangle = \\ &= \sum_{\Psi} P_{\Psi} |\langle m | \Psi(t) \rangle|^2 = \\ &= \sum_{\Psi} P_{\Psi} |C_m^\Psi(t)|^2 \end{aligned} \quad (2.25 a)$$

que es la probabilidad de encontrar el sistema, en el instante t , en el estado $|m\rangle$, mientras que los elementos no diagonales son de la forma :

$$\begin{aligned} \langle n | \rho(t) | m \rangle &= \sum_{\psi} P_{\psi} \langle n | \psi(t) \rangle \langle \psi(t) | m \rangle = \\ &= \sum_{\psi} P_{\psi} C_n^{\psi}(t) C_m^{\psi*}(t) \end{aligned} \quad (2.25b)$$

dándonos la correlación entre los estados $|n\rangle$ y $|m\rangle$.

Si se supone que en el instante inicial, el sistema se encuentra en el estado $|n\rangle$ de la energía no perturbada, puesto que dicho estado no es un estado estacionario del sistema real, en el instante t el estado del sistema será :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_m C_m^n(t) |m\rangle \quad (2.26)$$

donde los $C_m^n(t)$ son las amplitudes de probabilidad de permanencia, para $m = n$, o de transición, para $m \neq n$. Puesto que el sistema se encuentra en el estado puro $|n\rangle$, tendremos :

$$P_{\psi} = \delta_{\psi, n} \quad (2.27)$$

y según (2.25), los elementos de matriz diagonales del operador densidad, en un instante t , vendrán dados por :

$$\langle m | \rho(t) | m \rangle = |C_m^n(t)|^2 \quad (2.28)$$

dándonos las probabilidades de permanencia y transición con respecto a los estados base.

En resumen, toda la información que se tiene acerca del sistema, tanto en el caso de un estado "puro" como en el caso de una "mezcla" estadística de estados, queda caracterizada por el operador densidad, cuyos elementos de matriz diagonales nos expresan, en la representación elegida, las probabilidades de

encontrar el sistema en los diferentes estados de la energía sin perturbar, siendo posible expresar el valor esperado de cualquier observable definido sobre el sistema por la ecuación (2.8), que en la base elegida, $\{|n\rangle\}$, adopta la forma :

$$\langle F \rangle_t = \text{Tr} (F \rho(t)) = \sum_n \langle n | F \rho(t) | n \rangle \quad (2.29)$$

2.2. El operador densidad reducido.

En muchos problemas de Mecánica Estadística Cuántica se está interesado en medidas de observables definidos, únicamente, en una parte del sistema físico en consideración. En tal caso, resulta útil introducir la operación "traza parcial", que lleva al concepto de "operador densidad reducido" asociado a la parte de interés (Husimi, 1940, Cohen-Tannoudji, Diu y Laloë, 1973), a partir del cual es posible determinar los valores esperados de dichos observables.

Para ello, consideremos dos subsistemas independientes A y B. El espacio de los estados del sistema A+B, vendrá dado, entonces, por el producto tensorial :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_A \otimes \mathcal{E}_B \quad (2.30)$$

donde \mathcal{E}_A y \mathcal{E}_B son los espacios de los estados de los subsistemas A y B respectivamente. Si $\{|a_n\rangle\}$ es una base de \mathcal{E}_A y $\{|b_k\rangle\}$ una base de \mathcal{E}_B , entonces, los kets $|a_n, b_k\rangle = |a_n\rangle |b_k\rangle$ forman una base de \mathcal{E} .

Dado un operador cualesquiera F , que únicamente actúe sobre el subespacio \mathcal{E}_A (o el \mathcal{E}_B), se puede prolongar dicho

operador al espacio total \mathcal{E} , de la siguiente forma :

$$\bar{F} = F \otimes \mathbb{1}_B \quad (\bar{F} = \mathbb{1}_A \otimes F) \quad (2.31)$$

donde $\mathbb{1}_B$ ($\mathbb{1}_A$) es el operador identidad del subespacio \mathcal{E}_B (\mathcal{E}_A).

Por otra parte, el operador densidad, ρ_{A+B} , del sistema total, es un operador que actúa sobre el espacio \mathcal{E} , y a partir de él, puede construirse un operador ρ_A (o ρ_B), que no actúe más que sobre \mathcal{E}_A (o \mathcal{E}_B). Con este objeto, se introduce la operación "traza parcial" con respecto a B, Tr_B , que define el operador ρ_A , denominado "operador densidad reducido" correspondiente al subsistema A, como :

$$\rho_A = \text{Tr}_B \rho_{A+B} \quad (2.32a)$$

y cuyos elementos de matriz, en la base de dicho subespacio, son:

$$\langle a_n | \rho_A | a_{n'} \rangle = \sum_k (\langle a_n | \langle b_k |) \rho_{A+B} (| a_{n'} \rangle | b_k \rangle) \quad (2.32b)$$

De forma análoga se define el "operador densidad reducido" asociado al subsistema B :

$$\rho_B = \text{Tr}_A \rho_{A+B} \quad (2.33a)$$

definido por los elementos de matriz :

$$\langle b_k | \rho_B | b_{k'} \rangle = \sum_n (\langle a_n | \langle b_k |) \rho_{A+B} (| a_n \rangle | b_{k'} \rangle) \quad (2.33b)$$

La traza total sobre ρ_{A+B} , en la base $\{ | a_n, b_k \rangle \}$, viene dada por :

$$\text{Tr} \rho_{A+B} = \sum_n \sum_k (\langle a_n | \langle b_k |) \rho_{A+B} (| a_n \rangle | b_k \rangle) \quad (2.34)$$

apareciendo clara la diferencia entre las operaciones de traza parcial y de traza total de la comparación de la ecuación (2.34) con las ecuaciones (2.32b) y (2.33b). A partir de dichas ecuaciones se obtiene, además, que :

$$\text{Tr } \rho_{A+B} = \text{Tr}_A (\text{Tr}_B \rho_{A+B}) = \text{Tr}_B (\text{Tr}_A \rho_{A+B}) \quad (2.35)$$

de donde se deduce que ρ_A y ρ_B son operadores cuya traza es igual a la unidad, pudiéndose verificar fácilmente, a partir de sus definiciones, que son hermiticos y cumplen todas las propiedades (2.12) correspondientes a un operador densidad.

Consideremos, ahora, un observable F_A que actúa únicamente en \mathcal{E}_A , según la ecuación (2.31) su prolongación en \mathcal{E} será el operador :

$$\bar{F}_A = F_A \otimes \mathbb{1}_B$$

siendo $\mathbb{1}_B$ el operador identidad en \mathcal{E}_B . Se obtiene, entonces, para el valor esperado de dicho operador, la expresión :

$$\begin{aligned} \langle \bar{F}_A \rangle_t &= \text{Tr} (\bar{F}_A \rho_{A+B}(t)) = \sum_n \sum_k (\langle a_n | \langle b_k |) \bar{F}_A \rho_{A+B}(t) (|a_n\rangle |b_k\rangle) = \\ &= \sum_{n,k} \sum_{n',k'} (\langle a_n | \langle b_k |) F_A \otimes \mathbb{1}_B (|a_{n'}\rangle |b_{k'}\rangle) \times \\ &\quad \times (\langle a_{n'} | \langle b_{k'} |) \rho_{A+B}(t) (|a_n\rangle |b_k\rangle) = \\ &= \sum_{n,k} \sum_{n',k'} \langle a_n | F_A | a_{n'} \rangle \langle b_k | b_{k'} \rangle \times \\ &\quad \times (\langle a_{n'} | \langle b_{k'} |) \rho_{A+B}(t) (|a_n\rangle |b_k\rangle) \end{aligned} \quad (2.36)$$

en donde se ha introducido la relación de cierre sobre la base $\{|a_n, b_k\rangle\}$:

$$\sum_n \sum_k (|a_n\rangle |b_k\rangle) (\langle a_n | \langle b_k |) = 1 \quad (2.37a)$$

Teniendo en cuenta que :

$$\langle b_k | b_{k'} \rangle = \delta_{kk'} \quad (2.37b)$$

la ecuación (2.36) puede escribirse en la forma :

$$\begin{aligned} \langle \bar{F}_A \rangle_t &= \sum_{n,n'} \left(\sum_k \langle a_n, b_k | \rho_{A+B}(t) | a_n, b_k \rangle \right) \langle a_n | F_A | a_{n'} \rangle = \\ &= \sum_{n,n'} \langle a_{n'} | \rho_A(t) | a_n \rangle \langle a_n | F_A | a_{n'} \rangle = \\ &= \sum_{n'} \langle a_{n'} | \rho_A(t) F_A | a_{n'} \rangle = \text{Tr}_A (F_A \rho_A(t)) \end{aligned} \quad (2.38)$$

en donde se ve que la operación de traza parcial Tr_A , permite calcular el valor esperado, $\langle \bar{F}_A \rangle_t$, como si el subsistema A estuviese sólo y tuviese a ρ_A como operador densidad.

Si en un cierto instante, el estado del sistema puede ponerse como producto :

$$|\psi(t)\rangle = |\varphi_A(t)\rangle |\chi_B(t)\rangle \quad (2.39)$$

se verifica que el operador densidad en dicho instante viene dado por :

$$\rho_{A+B}(t) = \rho_A(t) \otimes \rho_B(t) \quad (2.40)$$

siendo :

$$\rho_A(t) = |\varphi_A(t)\rangle \langle \varphi_A(t)| \quad (2.41a)$$

$$\rho_B(t) = |\chi_B(t)\rangle \langle \chi_B(t)| \quad (2.41b)$$

La operación traza parcial da ahora :

$$\text{Tr}_B (\rho_A \otimes \rho_B) = \rho_A \quad (2.42a)$$

$$\text{Tr}_A (\rho_A \otimes \rho_B) = \rho_B \quad (2.42b)$$

Ahora bien, a partir de un operador densidad cualquiera, en general no factorizable como en (2.40), si calculamos los operadores densidad reducidos, ρ_A y ρ_B , y formamos el producto :

$$\rho'_{A+B} = \rho_A \otimes \rho_B \quad (2.43)$$

en general ρ'_{A+B} será diferente de ρ_{A+B} y, por tanto, si el operador densidad no puede factorizarse como en (2.40), hay una cierta "correlación" entre los subsistemas A y B, que no viene expresada en el operador ρ'_{A+B} definido en (2.43).

La evolución del operador densidad total viene dada por la ecuación de von Neumann (2.16), mientras que el problema de la evolución en el tiempo de ρ_A y ρ_B es más complejo de describir, utilizándose normalmente, para ello, técnicas de operadores de proyección, como veremos en apartados posteriores.

III. TEORIA DE NAKAJIMA - ZWANZIG.

3.1. Introducción.

Uno de los formalismos generales más comúnmente utilizados para desarrollar la teoría cuántica de los sistemas disipativos, es el que comienza planteando las ecuaciones dinámicas del operador densidad del sistema, en la representación de Schrödinger o en la de interacción, debido a que dicho operador describe la conducta estadística del sistema sin referencia explícita al mecanismo de amortiguamiento.

Son diversos los desarrollos que se pueden plantear dentro de este contexto. A las ecuaciones resultantes de los mismos se les denomina, generalmente, "ecuaciones fundamentales", las cuales fueron introducidas, en Mecánica Cuántica, por Pauli (Pauli, 1928) para describir la relajación de sistemas macroscópicos en equilibrio térmico. Pauli obtiene una ecuación fundamental a partir de la ecuación de Schrödinger, basándose en la hipótesis de que los coeficientes del desarrollo de la función de onda del sistema en términos de las autofunciones de la energía, tienen fases aleatorias en todo instante. Esta hipótesis hace posible una descripción dinámica del sistema en términos de los números de ocupación de los niveles de energía, en lugar de en términos de las amplitudes de probabilidad de la función de onda con respecto a los autoestados de la energía. En posteriores trabajos sobre ecuaciones fundamentales se demuestra que dicha hipótesis es innecesaria.

Van Hove (Van Hove, 1957) obtiene una ecuación fundamental en el límite de un sistema infinito, obteniendo la misma ecuación Swenson (Swenson, 1962) de una forma más general. Una tercera ecuación fundamental fue obtenida por Nakajima (Nakajima, 1958),

e independientemente por Zwanzig (Zwanzig, 1960), haciendo uso, ambas obtenciones, de las técnicas de operadores de proyección. Una cuarta ecuación fundamental fue obtenida por Resibois y Prigogine (Prigogine y Resibois, 1961), y una quinta ecuación fue obtenida por Montroll (Montroll, 1962). Zwanzig (Zwanzig, 1964) demuestra la equivalencia entre estas ecuaciones fundamentales.

En este capítulo presentamos el método seguido, independientemente, por Nakajima y por Zwanzig. Esencialmente, este método se basa en que en muchos problemas de Mecánica Estadística Cuántica no es necesario, generalmente, un conocimiento completo del operador estadístico densidad, lo cual es debido al hecho de que únicamente se está interesado en determinados observables y a que únicamente se consideran ciertos tipos de condiciones iniciales del problema.

En el método de Nakajima-Zwanzig se distingue en el operador densidad, una parte "relevante" y una parte "irrelevante", que no contribuiría al cálculo de valores esperados. Con objeto de obtener la parte "relevante" del operador densidad, se hace uso de un determinado operador de proyección, viniendo prescrita la forma de dicho operador por el problema físico en estudio y por las condiciones iniciales.

Se define el operador de proyección P ($P^2 = P$), de tal forma que :

$$P \rho(t) = \rho_R(t) \quad (\text{parte relevante}) \quad (3.1a)$$

$$(1 - P) \rho(t) = \rho_I(t) \quad (\text{parte irrelevante}) \quad (3.1b)$$

Por lo tanto, el operador densidad del sistema puede escribirse en la forma :

$$\rho(t) = P \rho(t) + (1 - P) \rho(t) = \rho_R(t) + \rho_I(t) \quad (3.2)$$

con lo que, según la ecuación (2.8), el valor esperado de un observable cualquiera, F , del sistema, teniendo en cuenta que $\rho_I(t)$ no contribuye al cálculo de valores esperados, vendría dado por :

$$\langle F \rangle_t = \text{Tr} (F \rho(t)) = \text{Tr} (F \rho_R(t)) \quad (3.3)$$

De esta manera, el problema de determinar la evolución en el tiempo de los valores esperados de los operadores de interés, \rightarrow quede reducido al de la determinación de una ecuación para la evolución de la parte relevante del operador densidad ("ecuación de Nakajima-Zwanzig), y que será obtenida en un apartado posterior.

3.2. El superoperador de Liouville.

3.2.1. Algebra de superoperadores.

Para obtener una ecuación de evolución precisa de la parte "relevante", $\rho_R(t)$, del operador densidad total, partiremos de la ecuación de evolución (2.16) para dicho operador :

$$i\hbar \frac{d\rho(t)}{dt} = [\mathcal{H}, \rho(t)] \quad (3.4)$$

siendo \mathcal{H} el Hamiltoniano cuántico del sistema.

Se define, entonces, el "operador" hermitico \mathcal{L} , por :

$$\mathcal{L} F = \frac{1}{\hbar} [\mathcal{H}, F] \quad (3.5)$$

donde F es un operador cuántico cualesquiera del sistema, con lo que la ecuación (3.4) toma la forma :

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = -i \mathcal{L} \rho(t) \quad (3.6)$$

que se conoce con el nombre de "ecuación de von Neumann-Liouville".

El "operador" \mathcal{L} , introducido por Klein (Klein, 1952), actúa sobre el conjunto de los operadores definidos en el espacio de Hilbert de los estados cuánticos del sistema, y tiene el efecto, en una representación dada, de transformar una matriz de dos índices en otra matriz de dos índices :

$$\begin{aligned} (\mathcal{L} F)_{ij} &= \frac{1}{\hbar} [\mathcal{H}, F]_{ij} = \frac{1}{\hbar} \{ (\mathcal{H} F)_{ij} - (F \mathcal{H})_{ij} \} = \\ &= \frac{1}{\hbar} \sum_{k,l} (\mathcal{H}_{ik} F_{kj} - F_{il} \mathcal{H}_{lj}) = \\ &= \frac{1}{\hbar} \sum_{k,l} (\mathcal{H}_{ik} \delta_{jl} - \mathcal{H}_{lj} \delta_{ki}) F_{kl} \end{aligned}$$

que se puede poner de la forma :

$$(\mathcal{L} F)_{ij} = \sum_{k,l} \mathcal{L}_{ij,kl} F_{kl} \quad (3.7)$$

De esta manera, el "operador" cuántico de Liouville es una creación matemática con elementos de matriz, en una representación dada, caracterizados por cuatro índices :

$$\mathcal{L}_{ij,kl} = \frac{1}{\hbar} (\mathcal{H}_{ik} \delta_{jl} - \mathcal{H}_{lj} \delta_{ki}) \quad (3.8)$$

y debido a que actúa sobre operadores se le conoce, comúnmente, con el nombre de "superoperador de Liouville" o "Liouvilliano".

Este superoperador presenta algunas propiedades interesan-

tes :

i) Los elementos de matriz de la forma $\mathcal{L}_{ii, kk}$, son nulos.

En efecto :

$$\mathcal{L}_{ii, kk} = \frac{1}{\hbar} (\mathcal{H}_{ik} \delta_{ik} - \mathcal{H}_{ki} \delta_{ki}) = \frac{1}{\hbar} (\mathcal{H}_{ii} - \mathcal{H}_{ii}) = 0 \quad (3.9a)$$

$$\text{ii) } \sum_k \mathcal{L}_{ij, kk} = 0 \quad , \quad \sum_k \mathcal{L}_{kk, ij} = 0$$

En efecto :

$$\sum_k \mathcal{L}_{ij, kk} = \frac{1}{\hbar} \sum_k (\mathcal{H}_{ik} \delta_{jk} - \mathcal{H}_{kj} \delta_{ki}) = \frac{1}{\hbar} (\mathcal{H}_{ik} - \mathcal{H}_{ik}) = 0 \quad (3.9b)$$

Respecto al álgebra de estos superoperadores se tienen las dos operaciones evidentes de suma :

$$(\mathcal{L}_1 + \mathcal{L}_2)_{ij, kl} = (\mathcal{L}_1)_{ij, kl} + (\mathcal{L}_2)_{ij, kl} \quad (3.10a)$$

y producto :

$$(\mathcal{L}_1 \mathcal{L}_2)_{ij, kl} = \sum_{p, q} (\mathcal{L}_1)_{ij, pq} (\mathcal{L}_2)_{pq, kl} \quad (3.10b)$$

El superoperador unidad $\mathbb{1}$, se define por :

$$\mathcal{L} \mathbb{1} = \mathbb{1} \mathcal{L} = \mathcal{L} \quad (3.11a)$$

siendo sus elementos de matriz de la forma :

$$\mathbb{1}_{ij, kl} = \delta_{ik} \delta_{jl} \quad (3.11b)$$

El álgebra de superoperadores puede ser reducida fácilmente al álgebra de matrices ordinarias : representando un operador por una matriz, se puede escoger alguna forma arbitraria de ordenación de pares de subíndices, de manera que el par (i,j) sea denotado por un único subíndice entero (α), de esta manera la matriz F_{ij} es reemplazada por un vector $F_{(\alpha)}$, y se puede es-

cribir, ahora, la ecuación (3.7) de la forma :

$$(\mathcal{L} F)_{(\alpha)} = \sum_{\beta} \mathcal{L}_{(\alpha)(\beta)} F_{(\beta)}$$

donde puede verse que el superoperador \mathcal{L} ha sido sustituido por una matriz con dos índices, lo que significa que el álgebra de superoperadores es isomorfo al álgebra de matrices ordinarias (Zwanzig, 1960).

3.2.2. El espacio de Liouville.

Se denomina de esta forma al dominio de aplicación del superoperador de Liouville, \mathcal{L} , el cual es, precisamente, el conjunto de los operadores definidos sobre el espacio de Hilbert de los estados cuánticos del sistema.

Supongamos que el Hamiltoniano, \mathcal{H} , del sistema, puede ponerse como suma de una parte sin perturbar, \mathcal{H}^0 , y de una perturbación, \mathcal{H}^1 , siendo conocido el espectro del Hamiltoniano sin perturbar, \mathcal{H}^0 :

$$\mathcal{H}^0 |n\rangle = E_n |n\rangle \quad (3.12)$$

constituyendo $\{|n\rangle\}$ un conjunto ortonormal completo en el espacio de los estados cuánticos del sistema, verificando, por tanto, las relaciones :

$$\langle n | n' \rangle = \delta_{nn'} \quad (3.13a)$$

$$\sum_n |n\rangle \langle n| = \mathbb{1} \quad (3.13b)$$

Si $\{|n\rangle\}$ es una base en el espacio de los estados, el con-

junto de operadores $\{|n\rangle\langle n'|\}(\{|n, n'\rangle\rangle\}$, en la notación de Baranger), forman una base en el espacio de Liouville. En efecto, dado un operador cualesquiera, F , siempre se puede poner como combinación lineal de dichos operadores, en la forma :

$$F = \sum_{n, n'} F_{nn'} |n\rangle\langle n'| \quad (3.14a)$$

siendo :

$$F_{nn'} = \langle n | F | n' \rangle \quad (3.14b)$$

y dicha combinación lineal (3.14a) es única, puesto que la representación matricial del operador F correspondiente a los estados base $\{|n\rangle\}$ es única.

En particular, el operador unidad se puede poner de la forma :

$$1 = \sum_{n, n'} \delta_{nn'} |n\rangle\langle n'| \quad (3.15)$$

Observemos que los elementos de matriz de un operador perteneciente a dicha base, son de la forma :

$$\langle n | (|n'', n'''\rangle\rangle) |n'\rangle = \langle n | n'' \rangle \langle n''' | n' \rangle = \delta_{nn''} \delta_{n'''n'} \quad (3.16)$$

y el producto de dos de estos operadores es otro operador perteneciente a la base :

$$(|n, n'\rangle\rangle)(|n'', n'''\rangle\rangle) = |n\rangle\langle n' | n'' \rangle \langle n''' | = |n, n'''\rangle\rangle \delta_{n'n''} \quad (3.17)$$

Veamos, ahora, como actúa el superoperador de Liouville sobre los elementos de la base. Teniendo en cuenta la relación (3.5), que nos da la definición de \mathcal{L} , tendremos :

$$\mathcal{L} |n'', n'''\rangle\rangle = \frac{1}{\hbar} (\mathcal{H} |n''\rangle\langle n'''| - |n''\rangle\langle n'''| \mathcal{H}) \quad (3.18a)$$

cuyos elementos de matriz son de la forma :

$$\begin{aligned} \langle n | (\mathcal{L} |n'', n'''\rangle) |n'\rangle &= \frac{1}{\hbar} (\langle n | \mathcal{H} |n''\rangle \langle n''' |n'\rangle - \langle n |n''\rangle \langle n''' | \mathcal{H} |n'\rangle) \\ &= \frac{1}{\hbar} (\mathcal{H}_{nn''} \delta_{n'''n'} - \mathcal{H}_{n'''n'} \delta_{nn''}) \end{aligned} \quad (3.18b)$$

que son precisamente los elementos de matriz, $\mathcal{L}_{nn', n''n'''}$, obtenidos en la ecuación (3.8).

El superoperador de Liouville \mathcal{L} , puede considerarse, también, como suma de dos términos, \mathcal{L}^0 y \mathcal{L}^1 , correspondientes a los superoperadores de Liouville asociados a los Hamiltonianos \mathcal{H}^0 y \mathcal{H}^1 , respectivamente. A partir de (3.5) puede verse que los operadores de la base son operadores propios del superoperador \mathcal{L}^0 :

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^0 |n, n'\rangle &= \frac{1}{\hbar} (\mathcal{H}^0 |n\rangle \langle n'| - |n\rangle \langle n'| \mathcal{H}^0) = \\ &= \frac{1}{\hbar} (E_n |n\rangle \langle n'| - |n\rangle \langle n'| E_{n'}) = \omega_{nn'} |n\rangle \langle n'| \end{aligned} \quad (3.19a)$$

cuyos elementos de matriz son :

$$(\mathcal{L}^0)_{nn', n''n'''} = \langle n | (\mathcal{L}^0 |n'', n'''\rangle) |n'\rangle = \omega_{nn'} \delta_{nn''} \delta_{n'n'''} \quad (3.19b)$$

siendo, por tanto, dicho superoperador diagonal en la representación escogida.

Es interesante observar que la conocida ecuación de Heisenberg para la evolución de un operador cualesquiera, F , que no dependa explícitamente del tiempo, puede ponerse en función del superoperador de Liouville \mathcal{L} , en la forma :

$$\frac{dF}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}, F] = i \mathcal{L} F \quad (3.20)$$

cuya solución formal es :

$$F(t) = e^{i\mathcal{L}t} F(0) \quad (3.21a)$$

equivalente a la ecuación :

$$\overline{F}(t) = e^{\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}t} F(0) e^{-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}t} \quad (3.21b)$$

solución usual de la ecuación de Heisenberg.

En la representación de interacción la evolución de un operador viene dada por :

$$\overline{F}_I(t) = e^{\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}^0 t} F e^{-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}^0 t} \quad (3.22)$$

que puede ponerse en función del superoperador \mathcal{L}^0 , en la forma :

$$\overline{F}_I(t) = e^{i\mathcal{L}^0 t} F(0) \quad (3.23)$$

mientras que para la evolución de un superoperador cualesquiera, \mathcal{L}_1 , en dicha representación, se tiene, análogamente a la ecuación (3.22), la expresión (Louisell, 1973) :

$$(\mathcal{L}_1)_I(t) = e^{\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}^0 t} \mathcal{L}_1 e^{-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}^0 t} \quad (3.24)$$

3.2.3. Solución formal de la ecuación de Von Neumann-Liouville.

Una vez introducido el superoperador de Liouville, \mathcal{L} , la ecuación de von Neumann-Liouville (3.6), puede ser resuelta de una manera formal como un problema de valor inicial :

$$\rho(t) = e^{-i\mathcal{L}t} \rho(0) \quad (3.25a)$$

donde el superoperador unitario $e^{-i\mathcal{L}t}$, puede ser calculado por el desarrollo en serie de la función exponencial, siguiendo la regla de producto de superoperadores, dada por la ecuación (3.10b), para obtener las potencias de \mathcal{L} .

La solución (3.25a) puede ponerse en forma matricial como:

$$\rho_{ij}(t) = \sum_{k,l} (e^{-i\mathcal{L}t})_{ij,kl} \rho_{kl}(0) \quad (3.25b)$$

Por otra parte, la aplicación de la ecuación (3.5) a la solución (3.25a) permite obtener la solución usual:

$$\rho(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}t} \rho(0) e^{\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}t} \quad (3.26)$$

equivalente a la (3.25a). Ahora bien, la solución en función del superoperador de Liouville presenta, esencialmente, dos ventajas importantes respecto a la solución (3.26). La primera consiste en que permite escribir en una forma más manejable el desarrollo perturbacional del correspondiente operador de evolución. En efecto, el desarrollo perturbacional de $\exp(-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}t)$ es:

$$\begin{aligned} e^{-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}t} &= e^{-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}^0 t} - \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt_1 e^{-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}^0(t-t_1)} \mathcal{H}^1 e^{-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}^0 t_1} + \\ &+ \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 e^{-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}^0(t-t_1)} \mathcal{H}^1 e^{-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}^0(t_1-t_2)} \mathcal{H}^1 e^{-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}^0 t_2} \dots \end{aligned}$$

que aplicado a la solución (3.26) supone, para el término n-ésimo en la perturbación, combinar contribuciones de diversos órdenes desde ambos lados de $\rho(0)$. Por el contrario, al escribir \mathcal{L} como suma de una parte sin perturbar, \mathcal{L}^0 , y de una per-

turbación, \mathcal{L}^1 , el desarrollo perturbacional de $\exp(-i\mathcal{L}t)$ tiene la misma forma que el de $\exp(-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}t)$:

$$e^{-i\mathcal{L}t} = e^{-i\mathcal{L}^0 t} - i \int_0^t dt_1 e^{-i\mathcal{L}^0(t-t_1)} \mathcal{L}^1 e^{-i\mathcal{L}^0 t_1} + (-i)^2 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 e^{-i\mathcal{L}^0(t-t_1)} \mathcal{L}^1 e^{-i\mathcal{L}^0(t_1-t_2)} \mathcal{L}^1 e^{-i\mathcal{L}^0 t_2} \quad (3.27)$$

y cuando este desarrollo es aplicado a la solución (3.25a), la perturbación aparece siempre a la izquierda de $\rho(0)$, no siendo necesario combinar contribuciones desde los dos lados.

La segunda, y esta es la principal ventaja de la solución basada en el superoperador de Liouville, es que nos permite llegar a una expresión muy simple para el "resolvente" asociado a la ecuación de von Neumann-Liouville. En efecto, efectuando la transformada de Laplace en ambos miembros de la ecuación (3.25a), y teniendo en cuenta que :

$$\begin{aligned} \mathcal{L}\left(\frac{d\rho}{dt}\right) &= \int_0^\infty dt e^{-st} \frac{d\rho}{dt} = \left[e^{-st} \rho(t) \right]_0^\infty + \int_0^\infty s e^{-st} \rho(t) dt = \\ &= -\rho(0) + s \hat{\rho}(s) \end{aligned} \quad (3.28)$$

se obtiene la ecuación :

$$s \hat{\rho}(s) - \rho(0) = -i \mathcal{L} \hat{\rho}(s) \quad (3.29a)$$

siendo $\hat{\rho}(s)$ la transformada de Laplace de $\rho(t)$:

$$\hat{\rho}(s) = \mathcal{L}(\rho(t)) = \int_0^\infty dt e^{-st} \rho(t) \quad (3.30)$$

La solución formal de (3.29a) puede escribirse como :

$$\hat{\rho}(s) = \frac{1}{s + i\mathcal{L}} \rho(0) \quad (3.29b)$$

donde $(s+i\mathcal{L})^{-1}$ es el "resolvente" asociado al superoperador de Liouville, en función del cual puede obtenerse, fácilmente, $\rho(t)$ sin más que tomar la transformación inversa de Laplace en ambos miembros de la ecuación (3.29b) :

$$\rho(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_C ds \frac{1}{s+i\mathcal{L}} \rho(0) e^{st}, \quad t > 0 \quad (3.31)$$

donde C es el contorno habitual en la transformación de Laplace, que se extiende desde $\sigma - i\infty$ a $\sigma + i\infty$ en el plano de la variable compleja $s = \sigma + i\tau$, de modo que σ sea una constante positiva tal que no haya singularidades de $(s+i\mathcal{L})^{-1}$ a la derecha de C .

3.3. Ecuación de Nakajima-Zwanzig.

Nakajima y Zwanzig obtienen, independientemente, una ecuación de evolución de la parte "relevante" del operador densidad total utilizando, para ello, la técnica del operador de proyección. El punto de partida es la ecuación (3.6) de von Neumann-Liouville, en la cual se introduce, de una manera adecuada, el operador de proyección P , definido por la ecuación (3.1).

Tomando la transformada de Laplace en ambos miembros de la ecuación (3.6) se obtiene, como se ha visto en el apartado anterior, la ecuación :

$$s \hat{\rho}(s) - \rho(0) = -i \mathcal{L} \hat{\rho}(s)$$

Aplicando a esta ecuación por la izquierda los proyectores P y $(1-P)$, respectivamente, se obtienen las ecuaciones :

$$s P \hat{\rho}(s) - P \rho(0) = -i P \mathcal{L} \hat{\rho}(s) \quad (3.32a)$$

$$s(1-P)\hat{\rho}(s) - (1-P)\rho(0) = -i(1-P)\mathcal{L}\hat{\rho}(s) \quad (3.32b)$$

Por otra parte, aplicando la transformada de Laplace a la ecuación (3.2), resulta :

$$\hat{\rho}(s) = \hat{\rho}_R(s) + \hat{\rho}_I(s) \quad (3.33)$$

siendo $\hat{\rho}_R(s)$ y $\hat{\rho}_I(s)$ las transformadas de Laplace de $\rho_R(t)$ y $\rho_I(t)$ respectivamente.

A partir de las ecuaciones (3.32) y (3.33) se obtienen las ecuaciones :

$$s\hat{\rho}_R(s) - \rho_R(0) = -iP\mathcal{L}\hat{\rho}_R(s) - iP\mathcal{L}\hat{\rho}_I(s) \quad (3.34a)$$

$$s\hat{\rho}_I(s) - \rho_I(0) = -i(1-P)\mathcal{L}\hat{\rho}_R(s) - i(1-P)\mathcal{L}\hat{\rho}_I(s) \quad (3.34b)$$

Resolviendo la ecuación (3.34b) para $\hat{\rho}_I(s)$, resulta :

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_I(s) = & \frac{1}{s + i(1-P)\mathcal{L}} \rho_I(0) \\ & - \frac{1}{s + i(1-P)\mathcal{L}} i(1-P)\mathcal{L}\hat{\rho}_R(s) \end{aligned} \quad (3.35)$$

que sustituida en la ecuación (3.34a), permite obtener :

$$\begin{aligned} s\hat{\rho}_R(s) - \rho_R(0) = & -iP\mathcal{L}\hat{\rho}_R(s) - iP\mathcal{L} \cdot \frac{1}{s + i(1-P)\mathcal{L}} \rho_I(0) \\ & - P\mathcal{L} \frac{1}{s + i(1-P)\mathcal{L}} (1-P)\mathcal{L}\hat{\rho}_R(s) \end{aligned} \quad (3.36)$$

ecuación que da la solución para la transformada de Laplace de la parte "relevante" del operador densidad.

Efectuando la transformación inversa de Laplace en los dis-

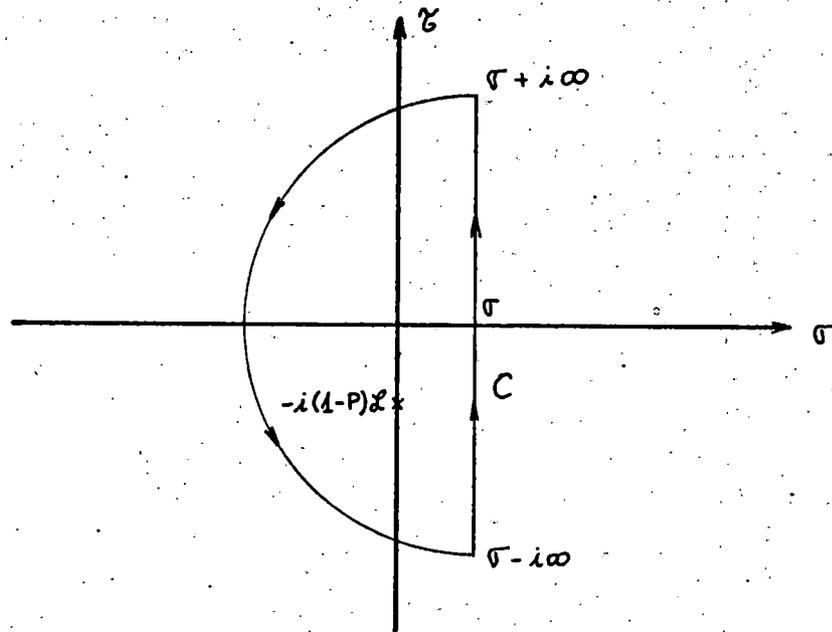


Fig. III.1 - Contorno de integración para la ecuación (3.39a).

tintos términos de la solución (3.36), se obtiene :

$$\mathcal{L}^{-1} (s \hat{p}_R(s) - p_R(0)) = \mathcal{L}^{-1} \left[\mathcal{L} \left(\frac{d p_R(t)}{dt} \right) \right] = \frac{d p_R(t)}{dt} \quad (3.37)$$

$$\mathcal{L}^{-1} (-i P \mathcal{L} \hat{p}_R(s)) = \mathcal{L}^{-1} (-i P \mathcal{L} \mathcal{L} (p_R(t))) = -i P \mathcal{L} p_R(t) \quad (3.38)$$

$$\mathcal{L}^{-1} \left(-i P \mathcal{L} \frac{1}{s + i(1-P)\mathcal{L}} p_I(0) \right) = -i P \mathcal{L} \frac{1}{2\pi i} \int_C ds e^{st} \frac{1}{s + i(1-P)\mathcal{L}} p_I(0) \quad (3.39a)$$

donde el contorno de integración C corresponde a la recta orientada $(\sigma - i\infty, \sigma + i\infty)$. Obsérvese que la función del integrando de la ecuación (3.39) presenta un polo en $s = -i(1-P)\mathcal{L}$, con lo que, a fin de aplicar el teorema de los residuos a la integral (3.39), el contorno de integración C ha de cerrarse, teniendo en cuenta que es $t > 0$, en el semiplano izquierdo del plano complejo s , tal como indica la Fig. III.1., de manera que la contribución de e^{st} tienda a cero. La aplicación del teorema de los residuos nos permite escribir, entonces, para la integral

(3.39a) la forma :

$$\begin{aligned} L^{-1} \left(-i P \mathcal{L} \frac{1}{s + i(1-P)\mathcal{L}} \rho_1(0) \right) &= -i P \mathcal{L} \operatorname{Res} \left(\frac{e^{st}}{s + i(1-P)\mathcal{L}} \right) \rho_1(0) = \\ &= -i P \mathcal{L} e^{-i(1-P)\mathcal{L}t} \rho_1(0) \end{aligned} \quad (3.39b)$$

Finalmente, para obtener la transformada inversa de Laplace del último término del segundo miembro en la ecuación (3.36), se aplica el teorema de convolución a dicha transformada (Morse y Feshbach, 1953) : puesto que :

$$L^{-1} \left(P \mathcal{L} \frac{1}{s + i(1-P)\mathcal{L}} (1-P)\mathcal{L} \right) = P \mathcal{L} e^{-i(1-P)\mathcal{L}t} (1-P)\mathcal{L} \quad (3.40a)$$

$$L^{-1} \left(\hat{\rho}_R(s) \right) = \rho_R(t) \quad (3.40b)$$

resulta para la transformada inversa de Laplace del producto :

$$\begin{aligned} L^{-1} \left(P \mathcal{L} \frac{1}{s + i(1-P)\mathcal{L}} (1-P)\mathcal{L} \hat{\rho}_R(s) \right) &= \\ &= \int_0^t P \mathcal{L} e^{-i(1-P)\mathcal{L}\tau} (1-P)\mathcal{L} \rho_R(t-\tau) d\tau \end{aligned} \quad (3.40c)$$

Tomando, pues, la transformada inversa de Laplace en ambos miembros de la ecuación (3.36) y sustituyendo los resultados obtenidos en las ecuaciones (3.37), (3.38), (3.39b) y (3.40) se obtiene para la evolución de la parte "relevante" del operador densidad la ecuación :

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_R(t)}{dt} &= -i P \mathcal{L} \rho_R(t) - i P \mathcal{L} e^{-i(1-P)\mathcal{L}t} \rho_1(0) \\ &\quad - \int_0^t d\tau P \mathcal{L} e^{-i(1-P)\mathcal{L}\tau} (1-P)\mathcal{L} \rho_R(t-\tau) \end{aligned} \quad (3.41)$$

que se conoce con el nombre de "ecuación de Nakajima-Zwanzig", y que puede ponerse en la forma más simple :

$$\frac{d \rho_r(t)}{dt} = -i \mathcal{L}_{ef} \rho_r(t) + \int_0^t d\tau K(\tau) \rho_r(t-\tau) + I(t) \quad (3.42)$$

en la que el superoperador de Liouville "efectivo", \mathcal{L}_{ef} , el "núcleo integral", $K(t)$, y la "inhomogeneidad", $I(t)$, vienen dadas por :

$$\mathcal{L}_{ef} = P \mathcal{L} P \quad (3.43a)$$

$$K(t) = -P \mathcal{L} e^{-i(1-P)\mathcal{L}t} (1-P)\mathcal{L} P \quad (3.43b)$$

$$I(t) = -i P \mathcal{L} e^{-i(1-P)\mathcal{L}t} \rho_r(0) \quad (3.43c)$$

La ecuación (3.42) es una ecuación exacta, satisfecha por la parte "relevante" del operador densidad. En este sentido, es equivalente a la ecuación de von Neumann-Liouville, y resulta, simplemente, del hecho de que únicamente se está interesado en una parte de la información contenida en el operador densidad total. Observemos que dicha ecuación contiene una integral de convolución, que expresa la conducta no-marcoviana de $\rho_r(t)$ (el valor que toma el operador densidad en un cierto instante t , depende del valor que toma dicho operador en todo instante anterior $t - \tau$, $\tau > 0$), por lo que al "núcleo integral" $K(t)$, se le denomina también "función memoria".

La ecuación de Nakajima-Zwanzig constituye un excelente punto de partida para diversas aproximaciones, según la naturaleza del problema en estudio, describiendo de forma exacta la

evolución de un proceso "reversible" debido a la presencia de la integral de convolución.

IV. DESCRIPCION DEL SISTEMA EN ESTUDIO.

4.1. El modelo físico.

El sistema en estudio es el formado por dos núcleos idénticos de espín $1/2$, pertenecientes a una molécula situada dentro de un campo magnético y uniforme, y localizados en posiciones no-equivalentes. En estas condiciones, el campo magnético efectivo en un entorno de cada núcleo es diferente, dando lugar a la aparición de dos diferentes niveles de energía Zeeman (Pople, Schneider y Bernstein, 1959).

Por otra parte, los spines nucleares estarán acoplados al medio molecular, la "red", el cual lo consideramos formado por todos los grados de libertad que interaccionan con los spines. Consideraremos a esta "red" como un medio armónico denso (cuasi-continuo) en el límite estadístico, de tal manera que el número de grados de libertad de la misma es lo suficientemente grande como para que cualquier movimiento organizado llegue a ser tan complejo que pueda considerarse como caótico.

4.2. Descripción cuántica de los subsistemas.

4.2.1. El sistema de spines.

Sea una partícula, n , de espín $1/2$, se define el operador de espín asociado a dicha partícula, mediante la ecuación :

$$\vec{I}_n = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma}_n \quad (4.1)$$

donde las componentes del operador vectorial de Pauli, $\vec{\sigma}_n$, verifican las relaciones de conmutación :

$$[\sigma_n^i, \sigma_n^j] = 2i \sigma_n^k \quad (4.2a)$$

en las que los índices i, j, k corresponden a una permutación cíclica cualquiera de x, y, z , y las relaciones de anticonmutación :

$$[\sigma_n^i, \sigma_n^j]_+ = 2 \delta_{ij} \quad (4.2b)$$

Resulta útil definir los operadores (no-hermíticos) :

$$\sigma_n^\pm = \frac{1}{2} (\sigma_n^x \mp \sigma_n^y) \quad (4.3)$$

obteniéndose para estos operadores, a partir de las relaciones (4.2) y (4.3), las relaciones de conmutación :

$$[\sigma_n^\pm, \sigma_n^x] = \mp \sigma_n^z \quad (4.4a)$$

$$[\sigma_n^\pm, \sigma_n^y] = i \sigma_n^z \quad (4.4b)$$

$$[\sigma_n^\pm, \sigma_n^z] = \pm 2 \sigma_n^\pm \quad (4.4c)$$

$$[\sigma_n^+, \sigma_n^-] = -\sigma_n^z \quad (4.4d)$$

y las de anticonmutación :

$$[\sigma_n^\pm, \sigma_n^z]_+ = 0 \quad (4.4e)$$

$$[\sigma_n^-, \sigma_n^+]_+ = 1 \quad (4.4f)$$

De las ecuaciones () obtenemos :

$$(\sigma_n^+)^2 = 0 \quad (4.5a)$$

$$(\sigma_n^-)^2 = 0 \quad (4.5b)$$

Los valores propios de σ_n^z están definidos por la ecuación

$$\sigma_n^z |s_n\rangle = s_n |s_n\rangle \quad (4.6)$$

Puesto que σ_n^z es un operador lineal hermítico, s_n ha de ser un número real, obteniéndose fácilmente (Merzbacher, 1961)

$$s_n = \pm 1$$

con lo que la ecuación (4.6) puede escribirse como :

$$\sigma_n^z |-n\rangle = +1 |-n\rangle \quad (4.7a)$$

$$\sigma_n^z |+n\rangle = -1 |+n\rangle \quad (4.7b)$$

siendo $|-n\rangle$ ($|+n\rangle$) el estado propio del operador σ_n^z correspondiente al valor propio $+1$ (-1). Evidentemente, estos estados deberán verificar las relaciones de ortogonalidad :

$$\langle +n|-n\rangle = \langle -n|+n\rangle = 0 \quad (4.8a)$$

que obedecen los vectores propios pertenecientes a diferentes valores propios.

Si elegimos los kets propios normalizados a la unidad puede escribirse :

$$\langle +n|+n\rangle = \langle -n|-n\rangle = 1 \quad (4.8b)$$

que son las condiciones de normalización.

Se demuestra fácilmente que cualquier ket del espacio del spin n puede expresarse como combinación lineal de los kets propios $|+n\rangle$ y $|-n\rangle$, de forma que dichos kets constituyen un conjunto completo, pudiéndose escribir la relación de cierre:

$$|+n\rangle\langle +n| + |-n\rangle\langle -n| = \underline{1} \quad (4.8c)$$

Por tanto, a cada spín n le corresponde un espacio de Hilbert bidimensional. En lo sucesivo trabajaremos siempre en la representación correspondiente a los estados base $|+n\rangle$ y $|-n\rangle$ que verifican las ecuaciones (4.7).

A partir de las ecuaciones (4.4) se encuentran las relaciones :

$$\sigma_n^- \sigma_n^+ = \frac{1}{2} (1 + \sigma_n^z) \quad (4.9a)$$

$$\sigma_n^+ \sigma_n^- = \frac{1}{2} (1 - \sigma_n^z) \quad (4.9b)$$

La actuación de los operadores no-hermíticos σ_n^\pm sobre los estados base $|\pm n\rangle$, se obtiene fácilmente a partir de las ecuaciones (4.7) y (4.9), resultando (Louisell, 1964) :

$$\sigma_n^- |-n\rangle = 0 \quad (4.10a)$$

$$\sigma_n^+ |+n\rangle = 0 \quad (4.10b)$$

$$\sigma_n^- |+n\rangle = |-n\rangle \quad (4.10c)$$

$$\sigma_n^+ |-n\rangle = |+n\rangle \quad (4.10d)$$

4.2.2. Energía de un spín 1/2 en un campo magnético estacionario y uniforme.

El Hamiltoniano para un spín 1/2 en reposo, sumergido en un campo magnético estacionario \vec{H}_0 , en la dirección z , viene

dado por (Merzbacher, 1961) :

$$\mathcal{H}_n = - \frac{\hbar}{2} \gamma_n H_0 \sigma_n^z \quad (4.11)$$

siendo γ_n la razón giromagnética del spín. Definiendo :

$$\omega_n = \gamma_n H_0 \quad (4.12)$$

como la frecuencia asociada al spín n , la ecuación (4.11) se convierte en :

$$\mathcal{H}_n = - \frac{\hbar}{2} \omega_n \sigma_n^z \quad (4.13)$$

con lo que los vectores propios de \mathcal{H}_n son los de σ_n^z , y se verifican las relaciones :

$$\mathcal{H}_n | + n \rangle = \frac{\hbar \omega_n}{2} | + n \rangle \quad (4.14a)$$

$$\mathcal{H}_n | - n \rangle = - \frac{\hbar \omega_n}{2} | - n \rangle \quad (4.14b)$$

Aparecen, por tanto, dos niveles de energía, $E_n^+ = \frac{\hbar \omega_n}{2}$ y $E_n^- = - \frac{\hbar \omega_n}{2}$, cuya separación es proporcional al campo magnético (Fig. IV.1.). Se explica ahora la notación $|\pm n\rangle$ para los estados propios de σ_n^z , motivada por el hecho de que la aplicación de un campo magnético en la dirección z hace que le correspondan al spín, en el caso de un protón, mayor energía para el estado de valor propio -1 , habitualmente denominado "estado correspondiente a la posición antiparalela", que para el estado de valor propio $+1$, denominado "estado correspondiente a la posición paralela".

Las relaciones (4.4f) y (4.5) son precisamente las que definen a los operadores de creación y de aniquilación de fer-

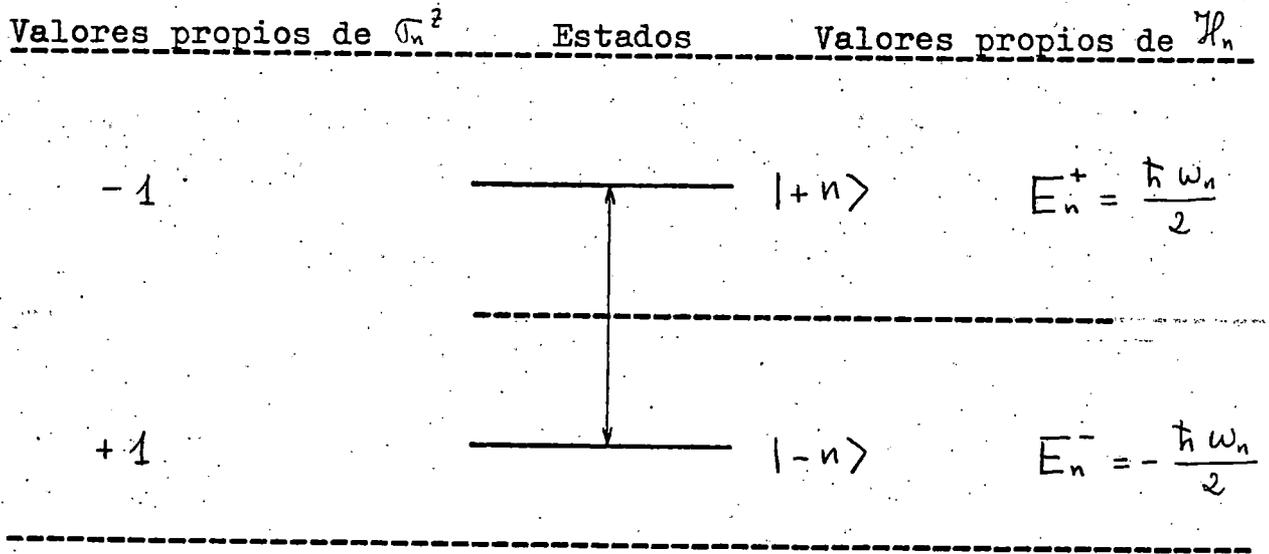


Fig. IV.1 - Niveles de energía de un spin 1/2 colocado en un campo magnético estacionario, paralelo al eje z.

miones (Sakurai, 1967), lo que sugiere interpretar, formalmente, esta situación, como si se tratase de un sistema de un único estado dinámico, $|+n\rangle$, de energía $\hbar \omega_n$, al que corresponde el operador de creación, σ_n^+ , y el de aniquilación, σ_n^- , siendo $|-n\rangle$ el estado correspondiente a la ausencia de fermiones, o estado de vacío, lo cual está de acuerdo con las ecuaciones (4.10).

De acuerdo con esta interpretación, hemos de trasladar el origen de energías (hasta ahora situado en el punto equidistante de los niveles Zeeman) al nivel inferior, con lo que el Hamiltoniano (4.13) toma la forma :

$$\mathcal{H}_n = -\frac{\hbar \omega_n}{2} \sigma_n^z + \frac{\hbar \omega_n}{2} = \frac{\hbar \omega_n}{2} (1 - \sigma_n^z) \quad (4.15)$$

que haciendo uso de la ecuación (4.9b) puede escribirse como :

$$\mathcal{H}_n = \hbar \omega_n \cdot \sigma_n^+ \sigma_n^- \quad (4.16)$$

Se define, ahora, un nuevo operador hermitico :

$$N_n = \sigma_n^+ \sigma_n^- \quad (4.17)$$

que goza de la propiedad :

$$N_n^2 = \sigma_n^+ \sigma_n^- \sigma_n^+ \sigma_n^- = \sigma_n^+ (1 - \sigma_n^+ \sigma_n^-) \sigma_n^- = N_n \quad (4.18)$$

de donde :

$$N_n (N_n - 1) = 0 \quad (4.19)$$

que nos dice que los valores propios de N_n han de ser cero o uno, verificándose las ecuaciones :

$$N_n | +n \rangle = \sigma_n^+ \sigma_n^- | +n \rangle = \sigma_n^+ | -n \rangle = | +n \rangle \quad (4.20a)$$

$$N_n | -n \rangle = \sigma_n^+ \sigma_n^- | -n \rangle = 0 | -n \rangle \quad (4.20b)$$

de modo que los valores propios de N_n nos indican el número de fermiones correspondientes a los estados $| +n \rangle$ y $| -n \rangle$, por lo que a N_n se le denomina "operador número de ocupación". En función de este operador N_n , el Hamiltoniano (4.16) toma la forma :

$$\mathcal{H}_n = \hbar \omega_n N_n \quad (4.21)$$

Se define el superoperador de Liouville \mathcal{L}_n , asociado al Hamiltoniano \mathcal{H}_n , como :

$$\mathcal{L}_n F = \frac{1}{\hbar} [\mathcal{H}_n, F] \quad (4.22)$$

siendo F un operador cualquiera del sistema de spines. Puede verse fácilmente que los operadores σ_n^+ y σ_n^- son operadores

propios de \mathcal{L}_n con valores propios ω_n y $-\omega_n$, respectivamente. En efecto :

$$\mathcal{L}_n \sigma_n^\pm = \frac{1}{\hbar} [\mathcal{H}_n, \sigma_n^\pm] = \omega_n [\sigma_n^+ \sigma_n^-, \sigma_n^\pm] = \pm \omega_n \sigma_n^\pm \quad (4.23)$$

En función de \mathcal{L}_n , la ecuación de Heisenberg del movimiento para cualquier operador $F(t)$ del sistema de spines, que no dependa explícitamente del tiempo, es :

$$\frac{dF(t)}{dt} = \frac{1}{\hbar} [\mathcal{H}_n, F(t)] = i \mathcal{L}_n F(t) \quad (4.24)$$

Por lo tanto, teniendo en cuenta la ecuación (4.23), en la representación de Heisenberg, las ecuaciones de movimiento para los operadores σ_n^+ , σ_n^- y N_n , serán :

$$\dot{\sigma}_n^+ = i \mathcal{L}_n \sigma_n^+ = i \omega_n \sigma_n^+ \quad (4.25a)$$

$$\dot{\sigma}_n^- = i \mathcal{L}_n \sigma_n^- = -i \omega_n \sigma_n^- \quad (4.25b)$$

$$\dot{N}_n = i \mathcal{L}_n N_n = 0 \quad (4.25c)$$

Integrando formalmente estas ecuaciones se obtienen las soluciones :

$$\sigma_n^+(t) = \sigma_n^+(0) e^{i \omega_n t} \quad (4.26a)$$

$$\sigma_n^-(t) = \sigma_n^-(0) e^{-i \omega_n t} \quad (4.26b)$$

$$N_n(t) = N_n(0) \quad (4.26c)$$

4.2.3. La red.

Los grados de libertad de la molécula, a la cual pertenecen los núcleos, y de sus alrededores interaccionan con los spines, y suponen un medio para el amortiguamiento no-radiativo para los estados excitados de los spines. Hemos denominado "red" al sistema formado por dichos grados de libertad (Pople, Schneider y Bernstein, 1959).

Consideraremos a la red como un medio armónico, cuyo Hamiltoniano puede escribirse como suma de Hamiltonianos de osciladores armónicos independientes (modos propios de vibración) cuyas frecuencias se despliegan de una forma cuasi-continua. En estas condiciones la descripción cuántica de dicho sistema es inmediata (Cohen-Tannoudji, Diu y Laloë, 1973). Al oscilador ν (ν representa el conjunto de índices necesarios para caracterizar a dicho oscilador), de frecuencia ω_ν , le corresponderán los operadores no-hermíticos de creación, b_ν^+ , y de aniquilación, b_ν , que verifican :

$$b_\nu^+ = (b_\nu)^+ \quad (4.27)$$

y las relaciones de conmutación :

$$[b_\nu, b_\nu^+] = \delta_{\nu\nu'} \quad (4.28a)$$

$$[b_\nu, b_\nu] = [b_\nu^+, b_\nu^+] = 0 \quad (4.28b)$$

El Hamiltoniano correspondiente al oscilador ν , puede escribirse como :

$$\mathcal{H}_\nu = \hbar \omega_\nu \left(b_\nu^+ b_\nu + \frac{1}{2} \right) \quad (4.29)$$

Para obtener los valores propios de \mathcal{H}_ν , resulta conveniente definir el operador :

$$N_\nu = b_\nu^\dagger b_\nu \quad (4.30)$$

que verifica :

$$[b_\nu, N_\nu] = \delta_{\nu\nu'} b_\nu \quad (4.31a)$$

$$[b_\nu^\dagger, N_\nu] = -\delta_{\nu\nu'} b_\nu^\dagger \quad (4.31b)$$

Al contrario que b_ν^\dagger y b_ν , el operador N_ν es hermitico, como se desprende inmediatamente de su definici3n y de la ecuaci3n(4.27), encontr3ndose f3cilmente para la ecuaci3n de valores propios de este operador (Cohen-Tannoudji, Diu y Lalo3, 1973) :

$$N_\nu |n_\nu\rangle = n_\nu |n_\nu\rangle \quad (4.32)$$

siendo n_ν un n3mero entero positivo o nulo. De an3loga forma se encuentra que :

$$b_\nu |n_\nu\rangle = (n_\nu)^{1/2} |n_\nu - 1\rangle \quad (4.33a)$$

$$b_\nu^\dagger |n_\nu\rangle = (n_\nu + 1)^{1/2} |n_\nu + 1\rangle \quad (4.33b)$$

Estos resultados permiten determinar inmediatamente los valores propios del Hamiltoniano \mathcal{H}_ν . En efecto :

$$\langle n_\nu | \mathcal{H}_\nu | n_\nu \rangle = \hbar \omega_\nu \langle n_\nu | (N_\nu + \frac{1}{2}) | n_\nu \rangle = (n_\nu + \frac{1}{2}) \hbar \omega_\nu \quad (4.34)$$

El estado fundamental, $|0_\nu\rangle$, est3 definido por la condici3n :

$$b_\nu |0_\nu\rangle = 0 \quad (4.35)$$

mientras que los demás estados pueden ser generados a partir de este por aplicación sucesiva del operador b_ν^+ , mediante la fórmula :

$$|n_\nu\rangle = \frac{(b_\nu^+)^{n_\nu}}{(n_\nu!)^{1/2}} |0_\nu\rangle \quad (4.36)$$

y el conjunto de todos ellos constituye una base ortonormal en el espacio del oscilador ν , verificándose, por tanto, las relaciones :

$$\langle n_\nu | n'_\nu \rangle = \delta_{n_\nu n'_\nu} \quad (4.37a)$$

$$\sum_{n_\nu=0}^{\infty} |n_\nu\rangle \langle n_\nu| = \mathbf{1} \quad (4.37b)$$

Puesto que la escala absoluta de energías es arbitraria, puede tomarse el estado fundamental como origen de energías, para lo que basta escribir el Hamiltoniano de la ecuación (4.29) como :

$$\mathcal{H}_\nu = \hbar \omega_\nu N_\nu \quad (4.38)$$

Normalmente, a cada estado $|n_\nu\rangle$ se le asocia un conjunto de n_ν cuantos idénticos, llamados fonones, cada uno de los cuales tiene una energía $\hbar \omega_\nu$, mientras que al estado fundamental, $|0_\nu\rangle$, se le denomina estado de vacío. De este modo, los valores propios de N_ν dan el número de fonones del estado correspondiente, por lo que a N_ν se le denomina operador número de ocupación, apareciendo, ahora, justificada la denominación de b_ν^+ (b_ν) como operador de creación (aniquilación) de un fonón.

Se define el superoperador de Liouville \mathcal{L}_ν , asociado al Hamiltoniano \mathcal{H}_ν , como :

$$\mathcal{L}_\nu = \frac{1}{\hbar} [\mathcal{H}_\nu, \] \quad (4.39)$$

y, procediendo de una forma análoga a como se obtuvieron las ecuaciones (4.23), puede verse fácilmente que los operadores b_ν^\dagger y b_ν , son operadores propios de \mathcal{L}_ν , con valores propios ω_ν y $-\omega_\nu$ respectivamente. En efecto :

$$\mathcal{L}_\nu b_\nu^\dagger = \frac{1}{\hbar} [\mathcal{H}_\nu, b_\nu^\dagger] = \omega_\nu [N_\nu, b_\nu^\dagger] = \omega_\nu b_\nu^\dagger \quad (4.40)$$

Haciendo uso de esta ecuación, se obtiene para la evolución de los operadores de Heisenberg $b_\nu^\dagger(t)$ y $b_\nu(t)$, las ecuaciones :

$$b_\nu^\dagger(t) = b_\nu^\dagger(0) e^{i\omega_\nu t} \quad (4.41a)$$

$$b_\nu(t) = b_\nu(0) e^{-i\omega_\nu t} \quad (4.41b)$$

Si consideramos todos los osciladores de la red, el Hamiltoniano de la misma puede escribirse como :

$$\mathcal{H}_B = \sum_\nu \mathcal{H}_\nu = \sum_\nu \hbar \omega_\nu N_\nu = \sum_\nu \hbar \omega_\nu b_\nu^\dagger b_\nu \quad (4.42)$$

El espacio de los estados de la red será el producto tensorial de los espacios de cada oscilador, con lo que se obtiene una base multiplicando tensorialmente las bases obtenidas para cada uno de ellos. Un elemento genérico de dicha base puede escribirse como :

$$|n_1, n_2, \dots, n_\nu, \dots\rangle = |n_1\rangle |n_2\rangle \dots |n_\nu\rangle \dots \quad (4.43)$$

verificándose las relaciones :

$$\left| \langle n_1, n_2, \dots | n'_1, n'_2, \dots \rangle = \prod_{\nu} \delta_{n_{\nu} n'_{\nu}} \right. \quad (4.44a)$$

$$\sum_{n_1, n_2, \dots} |n_1, n_2, \dots\rangle \langle n_1, n_2, \dots| = \mathbb{1} \quad (4.44b)$$

El operador Hamiltoniano \mathcal{H}_B , actuando sobre un estado cualquiera de la base dará :

$$\mathcal{H}_B |n_1, n_2, \dots, n_{\nu}, \dots\rangle = \left(\sum_{\nu} n_{\nu} \hbar \omega_{\nu} \right) |n_1, n_2, \dots, n_{\nu}, \dots\rangle \quad (4.45)$$

mientras que la actuación de los operadores b_{ν}^+ y b_{ν} sobre estos estados base viene dada por :

$$b_{\nu} |n_1, n_2, \dots, n_{\nu}, \dots\rangle = (n_{\nu})^{1/2} |n_1, n_2, \dots, n_{\nu}-1, \dots\rangle \quad (4.46a)$$

$$b_{\nu}^+ |n_1, n_2, \dots, n_{\nu}, \dots\rangle = (n_{\nu}+1)^{1/2} |n_1, n_2, \dots, n_{\nu}+1, \dots\rangle \quad (4.46b)$$

Los fonones obedecen la estadística de Bose-Einstein. En efecto, consideremos el oscilador ν en equilibrio térmico con un foco calorífico a temperatura T . En estas condiciones el oscilador no está en un estado puro (es imposible describir su estado por un ket del espacio de Hilbert correspondiente). La información parcial que se posee sobre él y los resultados de la mecánica estadística permiten caracterizarle por una mezcla estadística de estados estacionarios $|n_{\nu}\rangle$ con pesos estadísticos proporcionales, respectivamente, a $e^{-E_{n_{\nu}}/kT}$, siendo k la constante de Boltzmann y $E_{n_{\nu}}$ la energía del estado $|n_{\nu}\rangle$. Las propiedades estadísticas del oscilador vienen descritas por el operador densidad (Jancel, 1969) :

$$\rho_{\nu} = Z_{\nu}^{-1} e^{-\beta \mathcal{H}_{\nu}} \quad (4.47)$$

siendo $\beta = (kT)^{-1}$. El coeficiente Z_ν^{-1} es una constante de normalización elegida de manera que la traza de ρ_ν sea igual a la unidad, denominándose "función de partición", y viene dada por :

$$Z_\nu = \text{Tr} e^{\beta \mathcal{H}_\nu} \quad (4.48)$$

A partir de la ecuación (4.47) puede obtenerse, fácilmente, el número medio de fonones asociados a la frecuencia ω_ν en el equilibrio térmico a una temperatura T :

$$\langle N_\nu \rangle_T = \frac{1}{e^{\hbar\beta\omega_\nu} - 1} \quad (4.49)$$

que es la ley de distribución de Bose-Einstein.

Queda así precisada la imagen física de la red, cuyo papel consiste, simplemente, en proveer un baño de fonones para la relajación de la energía Zeeman de los spines.

4.3. El Hamiltoniano de interacción.

Pasemos, ahora, a precisar el modelo de interacción spin-red, de especial importancia para la obtención de una ecuación de evolución para el operador densidad reducido del sistema de spines. Consideraremos que esta interacción viene caracterizada por :

1) Cada pareja de spines de una molécula no está acoplada, mediante su interacción con el medio, a otra perteneciente a una segunda molécula. En estas condiciones, sólo es preciso considerar dos spines, 1 y 2, que denotaremos con el índice genérico n , a los que corresponden las energías Zeeman $\hbar \omega_n$ ligeramente

diferentes.

2) El acoplamiento spín-red es lineal y puede ser escrito (Nitzan y Jortner, 1973) como :

$$\mathcal{H}_{SB} = \hbar \sum_{n,\nu} (G_{n\nu} b_{\nu}^{\dagger} \sigma_n^{-} + g_{n\nu} b_{\nu}^{\dagger} \sigma_n^{+} + g_{n\nu}^{*} b_{\nu} \sigma_n^{-} + G_{n\nu}^{*} b_{\nu} \sigma_n^{+}) \quad (4.50)$$

donde el subíndice ν recorre todos los modos de la red, mientras que $n = 1, 2$ y $G_{n\nu}$ y $g_{n\nu}$ son constantes que describen la intensidad del acoplamiento

3) El acoplamiento es débil, esto es, los cambios introducidos en los spines en un ciclo son pequeños. En términos cuantitativos, el que los cambios significativos en los spines tengan lugar durante un tiempo grande comparado con su período de oscilación, significa que las constantes $G_{n\nu}$ y $g_{n\nu}$ deben ser pequeños comparados con ω_n :

$$|G_{n\nu}|, |g_{n\nu}| \ll \omega_n \quad (4.51)$$

En estas circunstancias puede aplicarse la aproximación resonante (RWA) y retener en el Hamiltoniano (4.50) únicamente los términos que conservan la energía en primer orden (Gordon, Walker y Louisell, 1963 y Estes, Keil y Narducci, 1968) :

$$\mathcal{H}_{SB} = \hbar \sum_{n,\nu} (G_{n\nu} b_{\nu}^{\dagger} \sigma_n^{-} + G_{n\nu}^{*} b_{\nu} \sigma_n^{+}) \quad (4.52)$$

Con este tipo de interacción, la aniquilación de un fonón significa que un spín es llevado de su estado fundamental al estado excitado, mientras que la desexcitación de un spín del estado excitado al fundamental será asociado con la creación de un fonón.

4) El número de modos de la red es tan grande y la interacción lo suficientemente débil como para que la distribución

estadística de los modos no cambie apreciablemente durante la interacción. Por tanto, se considera que la red permanece en equilibrio térmico durante el proceso de relajación de los spines, viniendo dado en todo instante el número medio de fonones asociados a la frecuencia ω_ν por la ecuación (4.49).

Evidentemente la excitación térmica de la red ha sido originada por el acoplamiento de esta con otro foco calorífico, pero este acoplamiento será tan débil que puede ser ignorado durante el tiempo de interacción con el sistema de spines (el tiempo de relajación del baño, τ_B , será mucho menor que el tiempo de relajación, τ_s , de los spines).

Según el modelo de interacción que acabamos de exponer y de acuerdo con las ecuaciones (4.21), (4.42) y (4.52), el Hamiltoniano del sistema combinado spines-red viene dado por la ecuación :

$$\mathcal{H} = \hbar \sum_{n=1}^2 \omega_n N_n + \hbar \sum_{\nu} \omega_{\nu} b_{\nu}^{\dagger} b_{\nu} + \hbar \sum_{n,\nu} (G_{n\nu} b_{\nu}^{\dagger} \sigma_n^{-} + G_{n\nu}^{*} b_{\nu} \sigma_n^{+}) \quad (4.53)$$

siendo

$$|G_{n\nu}| \ll \omega_n$$

donde $n = 1, 2$ y ν recorre todos los modos de la red.

Conviene hacer notar que este Hamiltoniano contiene toda la acción del campo de fonones sobre los spines, así como la reacción de estos sobre aquellos.

V. APLICACION DE LA TEORIA DE NAKAJIMA - ZWANZIG AL ESTUDIO
DEL PROCESO DE RELAJACION DEL SISTEMA DE SPINES.

5.1. El operador de proyección del problema.

Nuestro objetivo, ahora, es la aplicación del método de Nakajima-Zwanzig, expuesto en el capítulo III, al estudio de la relajación de los spines acoplados débilmente a la red.

El punto de partida es, evidentemente, la ecuación (3.6) de von Neumann - Liouville para la evolución del operador densidad, $\rho_{S+B}(t)$, del sistema combinado spines-red :

$$\frac{d \rho_{S+B}(t)}{dt} = i \mathcal{L} \rho_{S+B}(t) \quad (5.1)$$

siendo \mathcal{L} el superoperador de Liouville asociado al Hamiltoniano del sistema spines-red, \mathcal{H} , dado por la ecuación (4.53).

En primer lugar abordamos el problema de hallar una ecuación de evolución para el operador densidad reducido del sistema de spines, $\rho_S(t)$. Esta ecuación la obtendremos utilizando la técnica del operador de proyección definido en (3.1), de forma que en la parte "relevante" del operador densidad $\rho_{S+B}(t)$, entre como factor $\rho_S(t)$.

Si $\rho_{S+B}(t)$ es el operador densidad que caracteriza al sistema combinado spines-red, los operadores densidad reducidos $\rho_S(t)$ y $\rho_B(t)$, correspondientes al sistema de spines y a la red respectivamente, vendrán dados, siguiendo las ecuaciones (2.32a) y (2.33a), por :

$$\rho_S(t) = \text{Tr}_B \rho_{S+B}(t) \quad (5.2a)$$

$$\rho_B(t) = \text{Tr}_S \rho_{S+B}(t) \quad (5.2b)$$

siendo Tr_B (Tr_S) la operación traza parcial sobre las varia-

bles de la red (del sistema de spines) tal como se definió en el apartado 2.2.

Resulta evidente, entonces, que el operador de proyección de Nakajima - Zwanzig correspondiente a este problema, vendrá dado en función de la operación Tr_B (traza parcial sobre las variables de la red). Introducimos, pues, un operador de proyección P , independiente del tiempo, definido por :

$$P \equiv G \text{Tr}_B \quad (5.3)$$

donde el operador G ha de ser tal que se verifique la propiedad de idempotencia para P , $P^2 \equiv P$, por lo que habrá de verificar la condición :

$$\text{Tr}_B G = 1 \quad (5.4)$$

La forma concreta de G vendrá dictada por el problema físico en estudio y por las condiciones iniciales impuestas al sistema (Haake, 1973, Agarwall, 1974). En nuestro caso, suponemos que los spines se acoplan a la red en el instante $t = 0$, y puesto que antes de estar acoplados ambos sistemas son independientes, el operador densidad del sistema spines-red en el instante inicial será factorizable en la forma (2.40), es decir :

$$\rho_{s+B}(0) = \rho_s(0) \cdot \rho_B(0) \quad (5.5)$$

con lo que en el instante $t = 0$, las partes "relevante" e "irrelevante" de dicho operador densidad, vendrán dadas por:

$$P \rho_{s+B}(0) = G \rho_s(0) \quad (5.6a)$$

$$(1 - P) \rho_{s+B}(0) = (\rho_B(0) - G) \rho_s(0) \quad (5.6b)$$

en donde hemos hecho uso de las ecuaciones (2.42) y (5.3).

Las ecuaciones (5.6) nos muestran la relación existente entre el operador G y las condiciones iniciales del problema. Escogemos, entonces, G de forma que la parte "irrelevante" del operador densidad en el instante inicial, dada por la ecuación (5.6b), se anule. Para ello, el operador G ha de tomar la forma :

$$G \equiv \rho_B(0) \quad (5.7)$$

con lo que las ecuaciones (5.6), que nos dan las condiciones iniciales para las partes "relevante" e "irrelevante" del operador densidad total, se convierten en :

$$P \rho_{S+B}(0) = \rho_B(0) \rho_S(0) \quad (5.8a)$$

$$(1 - P) \rho_{S+B}(0) = (\rho_B(0) - \rho_B(0)) \rho_S(0) = 0 \quad (5.8b)$$

donde $\rho_S(0)$ es el operador densidad del sistema de spines en el instante inicial, que dependerá de como se haya preparado dicho sistema, mientras que $\rho_B(0)$, que es el operador densidad de la red en dicho instante, nos describirá la situación de equilibrio térmico en que esta se encuentra, viniendo dado por la ecuación (Jancel, 1963, Levine, 1969) :

$$\rho_B(0) = \left(\text{Tr}_B e^{-\beta \mathcal{H}_B} \right)^{-1} e^{-\beta \mathcal{H}_B} \quad (5.9)$$

siendo $\beta = (kT)^{-1}$, y donde \mathcal{H}_B es el Hamiltoniano de la red, dado por la ecuación (4.42).

Teniendo en cuenta las ecuaciones (5.3) y (5.7), para la parte relevante del operador densidad total en un instante t

cualquiera, se tendrá :

$$P \rho_{s+B}(t) = \rho_B(0) \rho_s(t) \quad (5.10)$$

con lo que los operadores densidad reducidos del sistema de spines y de la red en el instante t , vendrán dados, en función del operador de proyección P , por :

$$\rho_s(t) = \text{Tr}_B P \rho_{s+B}(t) \quad (5.11a)$$

$$\rho_B(t) = \rho_B(0) + \text{Tr}_s (1 - P) \rho_{s+B}(t) \quad (5.11b)$$

5.2. El superoperador de Liouville del problema.

Según la ecuación (4.53), el Hamiltoniano del sistema combinado spines-red puede escribirse como suma de una parte sin perturbar, \mathcal{H}^0 , y de una perturbación, \mathcal{H}^1 :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^0 + \mathcal{H}^1 \quad (5.12)$$

donde :

$$\mathcal{H}^0 = \mathcal{H}_s + \mathcal{H}_B \quad (5.13a)$$

$$\mathcal{H}^1 = \mathcal{H}_{sB} \quad (5.13b)$$

siendo \mathcal{H}_s , \mathcal{H}_B y \mathcal{H}_{sB} los Hamiltonianos del sistema de spines, de la red y de la interacción entre ellos, viniendo dados, respectivamente, por las ecuaciones (4.21), (4.42) y (4.52).

La ecuación (5.12) nos permite escribir el superoperador

de Liouville \mathcal{L} , definido en (3.5), asociado al Hamiltoniano \mathcal{H} , como suma de dos términos :

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}^0 + \mathcal{L}^1 \quad (5.14)$$

donde, según las ecuaciones (5.13), \mathcal{L}^0 y \mathcal{L}^1 vienen dados por :

$$\mathcal{L}^0 = \mathcal{L}_S + \mathcal{L}_B \quad (5.15a)$$

$$\mathcal{L}^1 = \mathcal{L}_{SB} \quad (5.15b)$$

siendo \mathcal{L}_S , \mathcal{L}_B y \mathcal{L}_{SB} los superoperadores de Liouville asociados a los Hamiltonianos \mathcal{H}_S , \mathcal{H}_B y \mathcal{H}_{SB} , respectivamente, y definidos como :

$$\mathcal{L}_S \equiv \frac{1}{\hbar} [\mathcal{H}_S,] \quad (5.16a)$$

$$\mathcal{L}_B \equiv \frac{1}{\hbar} [\mathcal{H}_B,] \quad (5.16b)$$

$$\mathcal{L}_{SB} \equiv \frac{1}{\hbar} [\mathcal{H}_{SB},] \quad (5.16c)$$

Puesto que la ecuación de evolución para el operador densidad reducido del sistema de spines se obtiene introduciendo en la ecuación (5.1) el operador de proyección P , definido por las ecuaciones (5.3) y (5.7), resulta interesante considerar la actuación de dicho operador sobre los superoperadores definidos por (5.16). Así, debido a que P únicamente depende de las variables de la red y a que \mathcal{L}_S está definido sobre el sistema de spines, ambos conmutan :

$$P \mathcal{L}_S = \mathcal{L}_S P \quad (5.17)$$

mientras que debido a la propiedad de invariancia cíclica de la traza tendremos que :

$$(8) \quad P \mathcal{L}_B = 0 \quad (5.18)$$

Por otra parte, teniendo en cuenta que \mathcal{L}_{SB} es lineal en b_ν^+ y b_ν , puesto que según la ecuación (4.52) \mathcal{H}_{SB} lo es, se obtiene que :

$$P \mathcal{L}_{SB} P = 0 \quad (5.19)$$

Resulta interesante, por último, resaltar aquí el hecho de que, según las ecuaciones (4.23), los operadores de creación, σ_n^+ , y de aniquilación, σ_n^- , asociados al spín n , son operadores propios de \mathcal{L}_S , mientras que los operadores b_ν^+ y b_ν , según la ecuación (4.40), asociados al modo ν , son operadores propios de \mathcal{L}_B , verificándose las relaciones :

$$\mathcal{L}_S \sigma_n^\pm = \pm \omega_n \sigma_n^\pm \quad (5.20a)$$

$$\mathcal{L}_B b_\nu^+ = \omega_\nu b_\nu^+ \quad (5.20b)$$

$$\mathcal{L}_B b_\nu = -\omega_\nu b_\nu \quad (5.20c)$$

5.3. Propiedades estadísticas de los operadores b_ν^+ y b_ν .

El valor esperado medio de cualquier operador correspondiente a la red se obtiene a partir del operador densidad, ρ_B , dado por la ecuación (5.9), mediante la expresión (2.8).

Las ecuaciones (4.44b) y (4.45), nos permiten escribir en la representación de los vectores propios de :

$$\rho_B = Z^{-1} \sum_{n_1, n_2, \dots = 0}^{\infty} e^{-\hbar \beta (n_1 \omega_1 + n_2 \omega_2 + \dots)} |n_1, n_2, \dots\rangle \langle n_1, n_2, \dots| \quad (5.21)$$

siendo :

$$Z = \sum_{n_1, n_2, \dots = 0}^{\infty} e^{-\hbar \beta (n_1 \omega_1 + n_2 \omega_2 + \dots)} \quad (5.22)$$

A partir de estas ecuaciones es inmediato encontrar el valor esperado medio del operador $b_\nu^+(0) b_\nu(0)$ correspondiente a la red en equilibrio térmico a la temperatura T. En efecto, haciendo uso de las ecuaciones (2.8) y (5.21) se obtiene que :

$$\begin{aligned} \langle b_\nu^+(0) b_\nu(0) \rangle &= Z^{-1} \sum_{\substack{n_1, \dots, n_\nu, \dots = 0 \\ n'_1, \dots, n'_\nu, \dots = 0}}^{\infty} e^{-\hbar \beta (n_1 \omega_1 + \dots + n_\nu \omega_\nu + \dots)} \\ &\quad \times \langle n'_1, \dots, n'_\nu, \dots | n_1, \dots, n_\nu, \dots \rangle \langle n_1, \dots, n_\nu, \dots | b_\nu^+(0) b_\nu(0) | n'_1, \dots, n'_\nu, \dots \rangle \end{aligned}$$

Según las ecuaciones (4.44a) y (4.46) esta expresión es distinta de cero sólo si $\nu = \nu'$. Entonces :

$$\begin{aligned} \langle b_\nu^+(0) b_\nu(0) \rangle &= Z^{-1} \delta_{\nu\nu'} \sum_{\substack{n_1, \dots, n_\nu, \dots = 0 \\ n'_1, \dots, n'_\nu, \dots = 0}}^{\infty} n'_\nu e^{-\hbar \beta (n_1 \omega_1 + \dots + n_\nu \omega_\nu + \dots)} \\ &\quad \times |\langle n'_1, \dots, n'_\nu, \dots | n_1, \dots, n_\nu, \dots \rangle|^2 \end{aligned}$$

Debido a que los vectores propios de \mathcal{H}_B son ortonormales :

$$\langle b_\nu^+(0) b_\nu(0) \rangle = \delta_{\nu\nu'} Z^{-1} \sum_{n_1, \dots, n_\nu, \dots = 0}^{\infty} n_\nu e^{-\hbar \beta (n_1 \omega_1 + \dots + n_\nu \omega_\nu + \dots)}$$

22) Sustituyendo \sum por su valor, dado por la ecuación (5.22) se obtiene :

$$\langle b_\nu^+(0) b_\nu(0) \rangle = \delta_{\nu\nu'} \frac{\sum_{n_\nu=0}^{\infty} n_\nu e^{-\hbar\beta n_\nu \omega_\nu}}{\sum_{n_\nu=0}^{\infty} e^{-\hbar\beta n_\nu \omega_\nu}} = \delta_{\nu\nu'} \frac{1}{e^{\hbar\beta \omega_\nu} - 1} \quad (5.23)$$

expresión que haciendo uso de la ecuación (4.49), puede escribirse como :

$$\langle b_\nu^+(0) b_\nu(0) \rangle = \langle N_\nu \rangle_T \delta_{\nu\nu'} \quad (5.24a)$$

Procediendo de análoga forma a como se ha obtenido esta ecuación, se encuentran las relaciones :

$$\langle b_\nu(0) b_\nu^+(0) \rangle = (\langle N_\nu \rangle_T + 1) \delta_{\nu\nu'} \quad (5.24b)$$

$$\langle b_\nu(0) b_\nu(0) \rangle = 0 \quad (5.24c)$$

$$\langle b_\nu^+(0) b_\nu^+(0) \rangle = 0 \quad (5.24d)$$

5.4 Ecuación de evolución para el operador densidad reducido del sistema de spines.

La aplicación de la teoría de Nakajima-Zwanzig a nuestro problema conducirá a una ecuación del tipo de la (3.41) para la evolución de la parte relevante del operador densidad $\rho_{S+B}(t)$. Dado que el operador densidad reducido del sistema de spines se obtiene a partir de dicha parte relevante tal como indica la

ecuación (5.11a), obtendremos una ecuación de evolución para el operador densidad reducido $\rho_s(t)$ sin más que aplicar a la ecuación (3.41) la operación traza parcial sobre las variables de la red, Tr_B :

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_s(t)}{dt} = & -i \text{Tr}_B P \mathcal{L} \rho_s(t) - i \text{Tr}_B P \mathcal{L} e^{-i(1-P)\mathcal{L}t} (1-P)\rho_{s+B}(0) \\ & - \text{Tr}_B \int_0^t d\tau P \mathcal{L} e^{-i(1-P)\mathcal{L}\tau} (1-P)\mathcal{L} P \rho_{s+B}(t-\tau) \end{aligned} \quad (5.25)$$

siendo P el operador de proyección definido en las ecuaciones (5.3) y (5.7). La ecuación anterior puede escribirse en la forma más simple :

$$\frac{d\rho_s(t)}{dt} = -i \mathcal{L}_{\text{ef}} \rho_s(t) + \int_0^t d\tau K(\tau) \rho_s(t-\tau) + I(t) \quad (5.26)$$

donde haciendo uso de las ecuaciones (5.17), (5.18) y (5.19), el superoperador de Liouville efectivo, \mathcal{L}_{ef} , el núcleo integral, $K(t)$, y la inhomogeneidad, $I(t)$, vienen dados por :

$$\mathcal{L}_{\text{ef}} = \text{Tr}_B P \mathcal{L} P = \mathcal{L}_s \quad (5.27a)$$

$$K(t) = -\text{Tr}_B P \mathcal{L} e^{-i(1-P)\mathcal{L}t} (1-P)\mathcal{L} P = \quad (5.27b)$$

$$= -\text{Tr}_B \mathcal{L}_{sB} e^{-i(1-P)\mathcal{L}t} (1-P)\mathcal{L}_{sB} P$$

$$I(t) = -i \text{Tr}_B P \mathcal{L} e^{-i(1-P)\mathcal{L}t} (1-P)\rho_{s+B}(0) = 0 \quad (5.27c)$$

La ecuación (5.25) es una ecuación integro-diferencial en el tiempo homogénea, y por lo tanto de carácter no-marcoviano, describiendo la dinámica del sistema de spines bajo la influencia de la red, reduciéndose, evidentemente, a la ecuación de

von Neumann-Liouville :

$$\frac{d\rho_s(t)}{dt} = -i \mathcal{L}_s \rho_s(t) \quad (5.28)$$

en el caso en que no hubiese acoplamiento spín-red.

La ecuación (5.25) es formalmente exacta, requiriendo su solución, en general, un desarrollo perturbacional de la exponencial $\exp[-i(1-P)\mathcal{L}t]$ en función del superoperador de Liouville de interacción \mathcal{L}_{SB} , con lo que el desarrollo perturbacional del núcleo integral $K(t)$, sería :

$$K(t) = - \sum_{n=0}^{\infty} \text{Tr}_B \mathcal{L}_{SB} U_0(t) [-i(1-P)\mathcal{L}_{SB} U_0(t)]^n (1-P)\mathcal{L}_{SB} P \quad (5.29)$$

donde :

$$U_0(t) = e^{-i(\mathcal{L}_s + \mathcal{L}_B)t} \quad (5.30)$$

teniendo únicamente sentido este desarrollo perturbacional si puede ponerse en función de un pequeño parámetro adimensional del orden de $O(\mathcal{L}_{SB})/O(\mathcal{L}_s + \mathcal{L}_B)$. Es evidente que si el acoplamiento entre los spines y la red fuese lo suficientemente fuerte para que el desarrollo (5.29) no convergiese, la teoría de Nakajima-Zwanzig no sería prácticamente aplicable.

Observemos que, según las ecuaciones (5.27) y (5.29), el segundo término en el miembro de la derecha de la ecuación (5.26) es, al menos, de segundo orden en la perturbación, estando los términos de orden superior contenidos en la exponencial de la ecuación (5.27b). Ahora bien, según la hipótesis 3) del apartado 4.3., el acoplamiento spín-red es débil, por lo que en la ecuación (5.26) pueden desprejarse los términos perturbacionales de orden superior frente a los de segundo orden, lo cual se

consigue tomando $n = 0$ en el desarrollo (5.29) (Haake, 1973, Agarwal, 1974), con lo que la ecuación (5.25) se reduce a la expresión :

$$\frac{d\rho_s(t)}{dt} = -i\mathcal{L}_s \rho_s(t) - \int_0^t d\tau \text{Tr}_B \mathcal{L}_{SB} \mathcal{U}_0(\tau) \mathcal{L}_{SB} \rho_B(0) \rho_s(t-\tau) \quad (5.31)$$

con $\mathcal{U}_0(t)$ dado por (5.30).

La ecuación anterior, que nos da una ecuación de evolución para el operador densidad reducido del sistema de spines en la representación de Schrödinger, puede ponerse en una forma más manejable pasándola a la representación de interacción. Para ello hemos de tener en cuenta la ecuación (2.18), que puede escribirse en función del superoperador de Liouville sin perturbar \mathcal{L}^0 , como :

$$\rho_s(t) = e^{-i\mathcal{L}_0 t} \rho_s^I(t) \quad (5.32)$$

siendo $\rho_s^I(t)$ el operador densidad reducido del sistema de spines en la representación de interacción.

Sustituyendo la ecuación (5.32) y su derivada respecto del tiempo en la ecuación (5.31), se obtiene :

$$\begin{aligned} e^{-i\mathcal{L}_0 t} \frac{d\rho_s^I(t)}{dt} - i\mathcal{L}_0 e^{-i\mathcal{L}_0 t} \rho_s^I(t) &= \\ &= -i\mathcal{L}_s e^{-i\mathcal{L}_0 t} \rho_s^I(t) - \int_0^t d\tau \text{Tr}_B \mathcal{L}_{SB} \mathcal{U}_0(\tau) \mathcal{L}_{SB} \rho_B(0) e^{-i\mathcal{L}_0(t-\tau)} \rho_s^I(t-\tau) \end{aligned} \quad (5.33)$$

Multiplicando ambos miembros de esta ecuación por la izquierda por $e^{i\mathcal{L}_0 t}$, y puesto que :

$$\mathcal{L}_0 \rho_s^I(t) = (\mathcal{L}_s + \mathcal{L}_B) \rho_s^I(t) = \mathcal{L}_s \rho_s^I(t) \quad (5.34)$$

al ser $\mathcal{L}_B \rho_s^I(t) = 0$, por conmutar los operadores \mathcal{H}_B y $\rho_s^I(t)$,

tendremos para la ecuación (5.33) la expresión :

$$\frac{d\rho_s^I(t)}{dt} = - e^{i\mathcal{L}_0 t} \int_0^t d\tau \text{Tr}_B \mathcal{L}_{SB} \mathcal{U}_0(\tau) \mathcal{L}_{SB} \rho_B(0) e^{-i\mathcal{L}_0(t-\tau)} \rho_s^I(t-\tau) \quad (5.35)$$

que, haciendo uso de las ecuaciones (3.24) y (5.30), toma la forma :

$$\frac{d\rho_s^I(t)}{dt} = - \int_0^t d\tau \text{Tr}_B \mathcal{L}_{SB}^I(t) \mathcal{L}_{SB}^I(t-\tau) \rho_B(0) \rho_s^I(t-\tau) \quad (5.36)$$

siendo $\mathcal{L}_{SB}^I(t)$ el superoperador de Liouville asociado al Hamiltoniano $\mathcal{H}_{SB}^I(t)$ en la representación de interacción.

Haciendo uso de las ecuaciones (5.20) se obtienen las relaciones :

$$e^{i\mathcal{L}_0 t} b_\nu^+ \sigma_n^- = e^{i\omega_{\nu n} t} b_\nu^+ \sigma_n^- \quad (5.37a)$$

$$e^{i\mathcal{L}_0 t} b_\nu \sigma_n^+ = e^{-i\omega_{\nu n} t} b_\nu \sigma_n^+ \quad (5.37b)$$

con lo que $\mathcal{H}_{SB}^I(t)$ viene dado por :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{SB}^I(t) &= e^{i\mathcal{L}_0 t} \mathcal{H}_{SB} = \\ &= \hbar \sum_{n,\nu} (G_{n\nu} b_\nu^+ \sigma_n^- e^{i\omega_{\nu n} t} + G_{n\nu}^* b_\nu \sigma_n^+ e^{-i\omega_{\nu n} t}) \quad (5.38) \end{aligned}$$

Con objeto de poner la ecuación (5.36) en forma más explícita procedemos, a continuación, a desarrollar el operador que aparece en el integrando de dicha ecuación. Para ello, según la ecuación (5.16c), se obtiene la expresión :

$$\mathcal{L}_{SB}^I(t) \mathcal{L}_{SB}^I(t-\tau) \rho_B(0) \rho_s^I(t-\tau) =$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{\hbar^2} \left[\mathcal{H}_{SB}^I(t), [\mathcal{H}_{SB}^I(t-\tau), \rho_B(0) \rho_S^I(t-\tau)] \right] = \\
&= \frac{1}{\hbar^2} \left(\mathcal{H}_{SB}^I(t) \mathcal{H}_{SB}^I(t-\tau) \rho_B(0) \rho_S^I(t-\tau) - \mathcal{H}_{SB}^I(t) \rho_B(0) \rho_S^I(t-\tau) \mathcal{H}_{SB}^I(t-\tau) - \right. \\
&\quad \left. - \mathcal{H}_{SB}^I(t-\tau) \rho_B(0) \rho_S^I(t-\tau) \mathcal{H}_{SB}^I(t) + \rho_B(0) \rho_S^I(t-\tau) \mathcal{H}_{SB}^I(t-\tau) \mathcal{H}_{SB}^I(t) \right) \quad (5.39)
\end{aligned}$$

en la que tomando la operación traza parcial sobre las variables de la red, Tr_B , resulta :

$$\begin{aligned}
\text{Tr}_B \left(\mathcal{L}_{SB}^I(t) \mathcal{L}_{SB}^I(t-\tau) \rho_B(0) \rho_S^I(t-\tau) \right) &= \\
&= \frac{1}{\hbar^2} \text{Tr}_B \left(\mathcal{H}_{SB}^I(t) \mathcal{H}_{SB}^I(t-\tau) \rho_B(0) \rho_S^I(t-\tau) \right) \\
&\quad - \frac{1}{\hbar^2} \text{Tr}_B \left(\mathcal{H}_{SB}^I(t) \rho_B(0) \rho_S^I(t-\tau) \mathcal{H}_{SB}^I(t-\tau) \right) \\
&\quad - \frac{1}{\hbar^2} \text{Tr}_B \left(\mathcal{H}_{SB}^I(t-\tau) \rho_B(0) \rho_S^I(t-\tau) \mathcal{H}_{SB}^I(t) \right) \\
&\quad + \frac{1}{\hbar^2} \text{Tr}_B \left(\rho_B(0) \rho_S^I(t-\tau) \mathcal{H}_{SB}^I(t-\tau) \mathcal{H}_{SB}^I(t) \right) = \\
&= A_1 + A_2 + A_3 + A_4 \quad (5.40)
\end{aligned}$$

donde, con objeto de simplificar la notación, utilizamos los símbolos A_i para designar los distintos sumandos del segundo miembro.

Por otra parte, según la ecuación (5.38), se tiene para el producto $\mathcal{H}_{SB}^I(t) \mathcal{H}_{SB}^I(t-\tau)$, la expresión :

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_{SB}^I(t) \mathcal{H}_{SB}^I(t-\tau) &= \\
&= \hbar^2 \sum_{\substack{n,\nu \\ n',\nu'}} \left[G_{n\nu} G_{n'\nu'} b_\nu^\dagger \sigma_n^- b_{\nu'}^\dagger \sigma_{n'}^- e^{i\omega_{\nu n} t} e^{i\omega_{\nu' n'}(t-\tau)} \right. \\
&\quad \left. + G_{n\nu} G_{n'\nu'}^* b_\nu^\dagger \sigma_n^- b_{\nu'} \sigma_{n'}^+ e^{i\omega_{\nu n} t} e^{-i\omega_{\nu' n'}(t-\tau)} \right]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + G_{n\nu}^* G_{n'\nu'} b_\nu \sigma_n^+ b_{\nu'}^+ \sigma_{n'}^- e^{-i\omega_{n\nu} t} e^{i\omega_{n'\nu'}(t-\tau)} \\
& + G_{n\nu}^* G_{n'\nu'}^* b_\nu \sigma_n^+ b_{\nu'} \sigma_{n'}^+ e^{-i\omega_{n\nu} t} e^{-i\omega_{n'\nu'}(t-\tau)} \quad] \quad (5.41a)
\end{aligned}$$

De análoga forma se obtiene el producto :

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_{SB}^I(t-\tau) \mathcal{H}_{SB}^I(t) &= \\
&= \hbar^2 \sum_{\substack{n,\nu \\ n',\nu'}} \left[G_{n'\nu'} G_{n\nu} b_{\nu'}^+ \sigma_{n'}^- b_\nu^+ \sigma_n^- e^{i\omega_{n'\nu'}(t-\tau)} e^{i\omega_{n\nu} t} \right. \\
&\quad + G_{n'\nu'} G_{n\nu}^* b_{\nu'}^+ \sigma_{n'}^- b_\nu \sigma_n^+ e^{i\omega_{n'\nu'}(t-\tau)} e^{-i\omega_{n\nu} t} \\
&\quad + G_{n'\nu'}^* G_{n\nu} b_{\nu'} \sigma_{n'}^+ b_\nu^+ \sigma_n^- e^{-i\omega_{n'\nu'}(t-\tau)} e^{i\omega_{n\nu} t} \\
&\quad \left. + G_{n'\nu'}^* G_{n\nu}^* b_{\nu'} \sigma_{n'}^+ b_\nu \sigma_n^+ e^{-i\omega_{n'\nu'}(t-\tau)} e^{-i\omega_{n\nu} t} \right] \quad (5.41b)
\end{aligned}$$

Haciendo uso de (5.41a), resulta para el primer sumando, A_1 , en la ecuación (5.40) la expresión :

$$\begin{aligned}
A_1 &= \frac{1}{\hbar^2} \text{Tr}_B \left(\mathcal{H}_{SB}^I(t) \mathcal{H}_{SB}^I(t-\tau) \rho_B(0) \rho_S^I(t-\tau) \right) = \\
&= \sum_{\substack{n,\nu \\ n',\nu'}} \left[\text{Tr}_B \left(G_{n\nu} G_{n'\nu'} b_\nu^+ \sigma_n^- b_{\nu'}^+ \sigma_{n'}^- e^{i\omega_{n\nu} t} e^{i\omega_{n'\nu'}(t-\tau)} \rho_B(0) \rho_S^I(t-\tau) \right) \right. \\
&\quad + \text{Tr}_B \left(G_{n\nu} G_{n'\nu'}^* b_\nu^+ \sigma_n^- b_{\nu'} \sigma_{n'}^+ e^{i\omega_{n\nu} t} e^{-i\omega_{n'\nu'}(t-\tau)} \rho_B(0) \rho_S^I(t-\tau) \right) \\
&\quad + \text{Tr}_B \left(G_{n\nu}^* G_{n'\nu'} b_\nu \sigma_n^+ b_{\nu'}^+ \sigma_{n'}^- e^{-i\omega_{n\nu} t} e^{i\omega_{n'\nu'}(t-\tau)} \rho_B(0) \rho_S^I(t-\tau) \right) \\
&\quad \left. + \text{Tr}_B \left(G_{n\nu}^* G_{n'\nu'}^* b_\nu \sigma_n^+ b_{\nu'} \sigma_{n'}^+ e^{-i\omega_{n\nu} t} e^{-i\omega_{n'\nu'}(t-\tau)} \rho_B(0) \rho_S^I(t-\tau) \right) \right]
\end{aligned}$$

que, teniendo en cuenta la propiedad de invariancia cíclica de la traza y la conmutatividad de los operadores del sistema de spines y de la red, adopta la forma :

$$\begin{aligned}
A_1 = & \sum_{\substack{n, \nu \\ n', \nu'}} \left[G_{n\nu} G_{n'\nu'} \text{Tr}_B (b_\nu^+ b_{\nu'}^+ \rho_B(0)) \sigma_n^- \sigma_{n'}^- \rho_S^I(t-\tau) e^{i\omega_{n\nu}t} e^{i\omega_{n'\nu'}(t-\tau)} \right. \\
& + G_{n\nu} G_{n'\nu'}^* \text{Tr}_B (b_\nu^+ b_{\nu'} \rho_B(0)) \sigma_n^- \sigma_{n'}^+ \rho_S^I(t-\tau) e^{i\omega_{n\nu}t} e^{-i\omega_{n'\nu'}(t-\tau)} \\
& + G_{n\nu}^* G_{n'\nu'} \text{Tr}_B (b_\nu b_{\nu'}^+ \rho_B(0)) \sigma_n^+ \sigma_{n'}^- \rho_S^I(t-\tau) e^{-i\omega_{n\nu}t} e^{i\omega_{n'\nu'}(t-\tau)} \\
& \left. + G_{n\nu}^* G_{n'\nu'}^* \text{Tr}_B (b_\nu b_{\nu'} \rho_B(0)) \sigma_n^+ \sigma_{n'}^+ \rho_S^I(t-\tau) e^{-i\omega_{n\nu}t} e^{-i\omega_{n'\nu'}(t-\tau)} \right]
\end{aligned}$$

ecuación que, haciendo uso de las ecuaciones (5.24), puede escribirse como :

$$\begin{aligned}
A_1 = & \frac{1}{\hbar^2} \text{Tr}_B \left(\mathcal{H}_{SB}^I(t) \mathcal{H}_{SB}^I(t-\tau) \rho_B(0) \rho_S^I(t-\tau) \right) = \\
= & \sum_{n, n', \nu} \left[G_{n\nu} G_{n'\nu}^* \langle N_\nu \rangle_T \sigma_n^- \sigma_{n'}^+ \rho_S^I(t-\tau) e^{i\omega_{n\nu}t} e^{i\omega_{n'\nu}\tau} \right. \\
& \left. + G_{n\nu}^* G_{n'\nu} (\langle N_\nu \rangle_T + 1) \sigma_n^+ \sigma_{n'}^- \rho_S^I(t-\tau) e^{-i\omega_{n\nu}t} e^{-i\omega_{n'\nu}\tau} \right]
\end{aligned} \tag{5.42a}$$

Procediendo de análoga forma a como se ha obtenido la ecuación (5.42), para los restantes sumandos A_i de la ecuación (5.40) resultan las expresiones :

$$\begin{aligned}
A_2 = & -\frac{1}{\hbar^2} \text{Tr}_B \left(\mathcal{H}_{SB}^I(t) \rho_B(0) \rho_S^I(t-\tau) \mathcal{H}_{SB}^I(t-\tau) \right) = \\
= & -\sum_{n, n', \nu} \left[G_{n\nu} G_{n'\nu}^* (\langle N_\nu \rangle_T + 1) \sigma_n^- \rho_S^I(t-\tau) \sigma_{n'}^+ e^{i\omega_{n\nu}t} e^{i\omega_{n'\nu}\tau} \right.
\end{aligned}$$

$$+ G_{nv}^* G_{nv} \langle N_v \rangle_T \sigma_n^+ \rho_s^I(t-\tau) \sigma_n^- e^{-i\omega_{nv}t} e^{-i\omega_{nv}\tau}] \quad (5.42b)$$

$$\begin{aligned} A_3 &= -\frac{1}{\hbar^2} \text{Tr}_B \left(\mathcal{H}_{SB}^I(t-\tau) \rho_B(0) \rho_s^I(t-\tau) \mathcal{H}_{SB}^I(t) \right) = \\ &= - \sum_{n,n',v} \left[G_{nv} G_{nv}^* (\langle N_v \rangle_T + 1) \sigma_n^- \rho_s^I(t-\tau) \sigma_n^+ e^{-i\omega_{nv}t} e^{-i\omega_{nv}\tau} \right. \\ &\quad \left. + G_{nv}^* G_{nv} \langle N_v \rangle_T \sigma_n^+ \rho_s^I(t-\tau) \sigma_n^- e^{i\omega_{nv}t} e^{i\omega_{nv}\tau} \right] \end{aligned} \quad (5.42c)$$

$$\begin{aligned} A_4 &= \frac{1}{\hbar^2} \text{Tr}_B \left(\rho_B(0) \rho_s^I(t-\tau) \mathcal{H}_{SB}^I(t-\tau) \mathcal{H}_{SB}^I(t) \right) = \\ &= \sum_{n,n',v} \left[G_{nv} G_{nv}^* \langle N_v \rangle_T \rho_s^I(t-\tau) \sigma_n^- \sigma_n^+ e^{-i\omega_{nv}t} e^{-i\omega_{nv}\tau} \right. \\ &\quad \left. + G_{nv}^* G_{nv} (\langle N_v \rangle_T + 1) \rho_s^I(t-\tau) \sigma_n^+ \sigma_n^- e^{i\omega_{nv}t} e^{i\omega_{nv}\tau} \right] \end{aligned} \quad (5.42d)$$

Fácilmente pueden observarse las relaciones :

$$\begin{aligned} A_1 &= A_4^+ \\ A_2 &= A_3^+ \end{aligned} \quad (5.43)$$

La ecuación de evolución (5.36) viene dada en función de las A_i por :

$$\frac{d \rho_s^I(t)}{dt} = - \int_0^t d\tau (A_1 + A_2 + A_3 + A_4) =$$

$$= - (I_1 + I_2 + I_3 + I_4) \quad (5.44)$$

notación simplificada, en la que :

$$I_i = \int_0^t d\tau A_i \quad (5.45)$$

viniendo dados los A_i por las ecuaciones (5.42).

Nuestro interés se centra en la resolución de la ecuación (5.44). Con este objeto, efectuamos la transformada de Laplace en dicha ecuación :

$$L \left(\frac{d\rho_s^I(t)}{dt} \right) = - L (I_1 + I_2 + I_3 + I_4) \quad (5.46)$$

y puesto que :

$$L \left(\frac{d\rho_s^I(t)}{dt} \right) = s \hat{\rho}_s^I(s) - \rho_s^I(0) \quad (5.47)$$

obtenemos para la ecuación (5.46), utilizando la propiedad de linealidad de la transformada de Laplace, la expresión :

$$s \hat{\rho}_s^I(s) - \rho_s^I(0) = - [L(I_1) + L(I_2) + L(I_3) + L(I_4)] \quad (5.48)$$

Las transformadas de Laplace que aparecen en el segundo miembro de esta ecuación se obtendrán de una manera explícita sustituyendo por sus valores dados por las ecuaciones (5.42) y (5.45). Tenemos así que :

$$\begin{aligned} L(I_1) &= L \left(\int_0^t d\tau A_1 \right) = \\ &= L \left\{ \int_0^t d\tau \sum_{n,n',v} [G_{nv} G_{n'v}^* \langle N_v \rangle_T \sigma_n^- \sigma_{n'}^+ \rho_s^I(t-\tau) e^{i\omega_{nv}t} e^{i\omega_{n'v}\tau} \right. \\ &\quad \left. + G_{nv}^* G_{n'v} (\langle N_v \rangle_T + 1) \sigma_{n'}^+ \sigma_n^- \rho_s^I(t-\tau) e^{-i\omega_{nv}t} e^{-i\omega_{n'v}\tau} \right] \} \end{aligned} \quad (5.49)$$

Por otra parte, la primera propiedad de translación para la transformada de Laplace (Morse y Feshbach, 1953) prescribe que si :

$$L(F(t)) = \hat{f}(s) \quad (5.50a)$$

se verifica, entonces, que :

$$L(e^{at} F(t)) = \hat{f}(s-a) \quad (5.50b)$$

mientras que el teorema de convolución de dicha transformada (Morse y Feshbach, 1953) dice que si :

$$L(R(t)) = \hat{r}(s) \quad , \quad L(V(t)) = \hat{v}(s) \quad (5.51a)$$

se verifica la relación :

$$L\left\{ \int_0^t d\tau R(\tau) V(t-\tau) \right\} = \hat{r}(s) \cdot \hat{v}(s) \quad (5.51b)$$

La aplicación de (5.50) y (5.51) en la ecuación (5.49) a las funciones :

$$F(t) = \int_0^t d\tau e^{\pm i \omega_{\nu n} \tau} \rho_s^I(t-\tau)$$

$$R(t) = e^{\pm i \omega_{\nu n} t} \quad \Rightarrow \quad \hat{r}(s) = \frac{1}{s \mp i \omega_{\nu n}}$$

$$V(t) = \rho_s^I(t) \quad \Rightarrow \quad \hat{v}(s) = \hat{\rho}_s^I(s)$$

permite obtener la ecuación :

$$L(I_n) = \sum_{n, n', \nu} \left\{ \frac{G_{n\nu} G_{n'\nu}^* \langle N_{\nu} \rangle_T}{s - i \omega_{\nu n} - i \omega_{\nu n'}} \sigma_n^- \sigma_{n'}^+ \hat{\rho}_s^I(s - i \omega_{\nu n}) \right. \\ \left. + \frac{G_{n\nu}^* G_{n'\nu} \langle N_{\nu} \rangle_T + 1}{s + i \omega_{\nu n} + i \omega_{\nu n'}} \sigma_n^+ \sigma_{n'}^- \hat{\rho}_s^I(s + i \omega_{\nu n}) \right\} \quad (5.52a)$$

Procediendo de análoga forma a como se ha obtenido la ecuación (5.52a), resultan para las restantes transformadas de Laplace en la ecuación (5.48) las expresiones :

$$L(I_2) = - \sum_{n, n', \nu} \left\{ \frac{G_{n\nu} G_{n'\nu}^* (\langle N_\nu \rangle_T + 1)}{s - i\omega_{n'n} - i\omega_{\nu n'}} \sigma_n^- \hat{\rho}_s^I(s - i\omega_{n'n}) \sigma_{n'}^+ + \frac{G_{n\nu}^* G_{n'\nu} \langle N_\nu \rangle_T}{s + i\omega_{n'n} + i\omega_{\nu n'}} \sigma_n^+ \hat{\rho}_s^I(s + i\omega_{n'n}) \sigma_{n'}^- \right\} \quad (5.52b)$$

$$L(I_3) = - \sum_{n, n', \nu} \left\{ \frac{G_{n'\nu} G_{n\nu}^* (\langle N_\nu \rangle_T + 1)}{s + i\omega_{n'n} + i\omega_{\nu n'}} \sigma_n^- \hat{\rho}_s^I(s + i\omega_{n'n}) \sigma_{n'}^+ + \frac{G_{n'\nu}^* G_{n\nu} \langle N_\nu \rangle_T}{s - i\omega_{n'n} - i\omega_{\nu n'}} \sigma_n^+ \hat{\rho}_s^I(s - i\omega_{n'n}) \sigma_{n'}^- \right\} \quad (5.52c)$$

$$L(I_4) = \sum_{n, n', \nu} \left\{ \frac{G_{n'\nu} G_{n\nu}^* \langle N_\nu \rangle_T}{s + i\omega_{n'n} + i\omega_{\nu n'}} \hat{\rho}_s^I(s + i\omega_{n'n}) \sigma_n^- \sigma_{n'}^+ + \frac{G_{n'\nu}^* G_{n\nu} (\langle N_\nu \rangle_T + 1)}{s - i\omega_{n'n} - i\omega_{\nu n'}} \hat{\rho}_s^I(s - i\omega_{n'n}) \sigma_n^+ \sigma_{n'}^- \right\} \quad (5.52d)$$

Sumando las cuatro ecuaciones (5.52) y sacando factor común los términos con iguales coeficientes en las intensidades del acoplamiento, se tiene :

$$\begin{aligned} L(I_1) + L(I_2) + L(I_3) + L(I_4) &= \\ &= \sum_{n, n', \nu} \left\{ \frac{G_{n\nu}^* G_{n'\nu} (\langle N_\nu \rangle_T + 1)}{s + i\omega_{n'n} + i\omega_{\nu n'}} \left(\sigma_n^+ \sigma_{n'}^- \hat{\rho}_s^I(s + i\omega_{n'n}) - \sigma_n^- \hat{\rho}_s^I(s + i\omega_{n'n}) \sigma_{n'}^+ \right) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{G_{n\nu} G_{n'\nu}^* \langle N_\nu \rangle_T}{s - i\omega_{n'n} - i\omega_{\nu n'}} \left(\sigma_n^- \sigma_{n'}^+ \hat{\rho}_s^I(s - i\omega_{n'n}) - \sigma_n^+ \hat{\rho}_s^I(s - i\omega_{n'n}) \sigma_{n'}^- \right) \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{G_{n\nu} G_{n\nu}^* (\langle N_\nu \rangle_T + 1)}{s - i\omega_{n'n} - i\omega_{\nu n'}} \left(\sigma_{n'}^- \hat{\rho}_s^I(s - i\omega_{n'n}) \sigma_{n'}^+ \right. \\
& \quad \left. - \hat{\rho}_s^I(s - i\omega_{n'n}) \sigma_{n'}^+ \sigma_{n'}^- \right) \\
& - \frac{G_{n\nu}^* G_{n\nu} \langle N_\nu \rangle_T}{s + i\omega_{n'n} + i\omega_{\nu n'}} \left(\sigma_{n'}^+ \hat{\rho}_s^I(s + i\omega_{n'n}) \sigma_{n'}^- - \hat{\rho}_s^I(s + i\omega_{n'n}) \sigma_{n'}^- \sigma_{n'}^+ \right) \} = \\
& = \sum_{n, n', \nu} \left\{ \frac{G_{n\nu}^* G_{n\nu} (\langle N_\nu \rangle_T + 1)}{s + i\omega_{n'n} + i\omega_{\nu n'}} \left[\sigma_{n'}^+, \sigma_{n'}^- \hat{\rho}_s^I(s + i\omega_{n'n}) \right] + \right. \\
& \quad + \frac{G_{n\nu} G_{n\nu}^* \langle N_\nu \rangle_T}{s - i\omega_{n'n} - i\omega_{\nu n'}} \left[\sigma_{n'}^-, \sigma_{n'}^+ \hat{\rho}_s^I(s - i\omega_{n'n}) \right] - \\
& \quad - \frac{G_{n\nu} G_{n\nu}^* (\langle N_\nu \rangle_T + 1)}{s - i\omega_{n'n} - i\omega_{\nu n'}} \left[\sigma_{n'}^-, \hat{\rho}_s^I(s - i\omega_{n'n}) \sigma_{n'}^+ \right] - \\
& \quad \left. - \frac{G_{n\nu}^* G_{n\nu} \langle N_\nu \rangle_T}{s + i\omega_{n'n} + i\omega_{\nu n'}} \left[\sigma_{n'}^+, \hat{\rho}_s^I(s + i\omega_{n'n}) \sigma_{n'}^- \right] \right\} = \\
& = B_1 + B_2 + B_3 + B_4 \tag{5.53}
\end{aligned}$$

en la que se utilizan los símbolos B_i para designar los distintos sumandos en que se ha desglosado el miembro de la derecha de la ecuación (5.48), que ahora queda de la forma :

$$s \hat{\rho}_s^I(s) - \hat{\rho}_s^I(0) = - (B_1 + B_2 + B_3 + B_4) \tag{5.54}$$

A partir de esta ecuación para la transformada de Laplace del operador densidad reducido del sistema de spines en la repre-

sentación de interacción, puede obtenerse una ecuación de evolución en el tiempo para dicho operador. Con este objeto, efectuamos la transformación inversa de Laplace en ambos miembros de la ecuación (5.54) :

$$\mathcal{L}^{-1}(s \hat{\rho}_s^I(s) - \rho_s^I(0)) = -\mathcal{L}^{-1}(B_1 + B_2 + B_3 + B_4) \quad (5.55)$$

Teniendo en cuenta que :

$$\mathcal{L}^{-1}(s \hat{\rho}_s^I(s) - \rho_s^I(0)) = \frac{d \rho_s^I(t)}{dt} \quad (5.56)$$

y la propiedad de linealidad de la transformada inversa de Laplace, la ecuación (5.55) puede escribirse como :

$$\frac{d \rho_s^I(t)}{dt} = - \{ \mathcal{L}^{-1}(B_1) + \mathcal{L}^{-1}(B_2) + \mathcal{L}^{-1}(B_3) + \mathcal{L}^{-1}(B_4) \} \quad (5.57)$$

donde :

$$\mathcal{L}^{-1}(B_i) = \frac{1}{2\pi i} \int_C ds e^{st} B_i \quad (5.58)$$

siendo los B_i los distintos sumandos de la ecuación (5.53), y el contorno de integración C la recta orientada $(\eta - i\infty, \eta + i\infty)$.

El siguiente paso es, pues, la evaluación de las transformadas inversas $\mathcal{L}^{-1}(B_i)$, definidas por la ecuación (5.58). Para ello, hacemos uso, ahora, de la aproximación de Wigner-Weisskopf (Weisskopf y Wigner, 1930), la cual es aquí razonable debido a que, según la hipótesis 4) del apartado 4.3., las frecuencias de los modos de la red están lo suficientemente próximas como para que se les pueda asignar una densidad $f_\nu(\omega)$. En concreto esta aproximación consiste, apoyándose en que el espectro de la red es lo suficientemente denso, en reemplazar la suma \sum_ν por una integral sobre la frecuencia y una suma sobre los restan-

tes números cuánticos (ν') que definen el modo, sin más que asociar a dicho espectro una densidad de niveles.

Aplicando esta aproximación a la transformada inversa de Laplace de B_λ , primer sumando en la ecuación (5.53), se obtiene:

$$L^{-1}(B_\lambda) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} ds e^{st} \left\{ \sum_{n,n'} \sum_{\nu'} \int_0^\infty d\omega \frac{G_{n\nu'}^* G_{n'\nu'} (\langle N_{\nu'} \rangle_T + 1) f_{\nu'}(\omega)}{s + i(\omega - \omega_n)} \right. \\ \left. * [\sigma_n^+, \sigma_n^- \hat{\rho}_s^I(s + i\omega_{n'n})] \right\} \quad (5.59a)$$

que puede escribirse en la forma:

$$L^{-1}(B_\lambda) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} ds e^{st} \sum_{n,n'} [\sigma_n^+, \sigma_n^- \hat{\rho}_s^I(s + i\omega_{n'n})] \\ * \int_0^\infty d\omega \frac{\sum_{\nu'} G_{n\nu'}^* G_{n'\nu'} (\langle N_{\nu'}(\omega) \rangle_T + 1) f_{\nu'}(\omega)}{s + i(\omega - \omega_n)} \quad (5.59b)$$

Teniendo en cuenta que, debido a las hipótesis efectuadas en el apartado 4.3., tanto $G_{n\nu'}$ como $\langle N_{\nu'}(\omega) \rangle_T$ y $f_{\nu'}(\omega)$ varían suavemente con la frecuencia de los modos, la función integral que aparece en (5.59b), $\int_0^\infty d\omega \frac{\sum_{\nu'} G_{n\nu'}^* G_{n'\nu'} (\langle N_{\nu'}(\omega) \rangle_T + 1) f_{\nu'}(\omega)}{s + i(\omega - \omega_n)}$, varía muy suavemente y se comporta bien en el semiplano de la derecha del plano complejo $s = \eta + i\omega$. Por otra parte, la hipótesis de acoplamiento débil prescribe que $\rho_s^I(t)$ ha de ser una función que varíe lentamente con t , y en consecuencia su transformada de Laplace $\hat{\rho}_s^I(s)$, será una función muy "picada" en las proximidades de $s = 0$ y por lo tanto, debido a la propiedad de translación de dicha transformada descrita en la ecuación (5.50), $\hat{\rho}_s^I(s + i\omega_{n'n})$ ha de ser un operador muy "picado" en las proximidades de $s = -i\omega_{n'n}$, lo que nos permite considerar a $\hat{\rho}_s^I(s + i\omega_{n'n})$ como un operador con un polo simple cerca de $s = -i\omega_{n'n}$.

En estas condiciones, tomando η suficientemente pequeño en la ecuación (5.59b), la contribución al contorno integral estará dominada por el polo de $\hat{\rho}_s^T(s+i\omega_{nn})$ en $s = -i\omega_{nn}$, de modo que la contribución a la integral se centra en una pequeña región del plano complejo próxima a $s = -i\omega_{nn}$. Las variaciones de la función $\int_0^\infty dw \frac{\sum_{\nu_i} G_{n\nu_i}^* G_{n\nu_i} (\langle N_{\nu_i}(w) \rangle_T + 1) f_{\nu_i}(w)}{s + i(w - \omega_n)}$ dentro de esta pequeña región son despreciables, de forma que se puede reemplazar por su valor cerca del polo de $\hat{\rho}_s^T(s+i\omega_{nn})$, y escribir (5.59b) como :

$$\begin{aligned} L^{-1}(B_n) &= \sum_{n, n'} \int_0^\infty dw \frac{\sum_{\nu_i} G_{n\nu_i}^* G_{n\nu_i} (\langle N_{\nu_i}(w) \rangle_T + 1) f_{\nu_i}(w)}{\eta - i\omega_{nn} + i(w - \omega_n)} * \frac{1}{2\pi i} \int_{\eta-i\infty}^{\eta+i\infty} ds e^{st} [\sigma_n^+, \sigma_n^- \hat{\rho}_s^T(s+i\omega_{nn})] \\ &= -i \sum_{n, n'} \int_0^\infty dw \frac{\sum_{\nu_i} G_{n\nu_i}^* G_{n\nu_i} (\langle N_{\nu_i}(w) \rangle_T + 1) f_{\nu_i}(w)}{(w - \omega_n) - i\eta} * e^{-i\omega_{nn}t} [\sigma_n^+, \sigma_n^- \rho_s^T(t)] \end{aligned} \quad (5.60)$$

Haciendo uso de la identidad (Morse y Feshbach, 1953) :

$$\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{x - a \pm i\eta} = \text{vp} \frac{1}{x - a} \mp i\pi \delta(x - a) \quad (5.61a)$$

donde vp (valor principal) significa que en toda integración donde intervenga la distribución anterior se debe tomar la parte principal en el sentido de Cauchy de la integral, podemos escribir para una función $F(x)$ la relación :

$$\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int \frac{F(x)}{x - a \pm i\eta} dx = \mathcal{P} \int \frac{F(x)}{x - a} dx \mp i\pi F(a) \quad (5.61b)$$

donde \mathcal{P} indica que se trata de la parte principal.

Aplicando la relación (5.61b) a la ecuación (5.60) se obtiene :

$$\begin{aligned} L^{-1}(B_n) &= -i \sum_{n, n'} \left\{ \left(\mathcal{P} \int_0^\infty dw \frac{\sum_{\nu_i} G_{n\nu_i}^* G_{n\nu_i} (\langle N_{\nu_i}(w) \rangle_T + 1) f_{\nu_i}(w)}{w - \omega_n} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + i\pi (\langle N(\omega_n) \rangle + 1) \sum_{\nu_i} G_{n\nu_i}^* G_{n\nu_i} f_{\nu_i}(\omega_n) \right) [\sigma_n^+, \sigma_n^- \rho_s^T(t)] e^{-i\omega_{nn}t} \right\} \end{aligned} \quad (5.62)$$

Definimos, ahora, los parámetros :

$$\Delta_{nn'} \omega = \mathcal{P} \int_0^{\infty} d\omega \frac{\sum_{\nu'} G_{n\nu'} G_{n'\nu'}^* f_{\nu'}(\omega)}{\omega - \omega_{n'}} \quad (5.63a)$$

$$\Delta_{nn'}^T \omega = \mathcal{P} \int_0^{\infty} d\omega \frac{\sum_{\nu'} G_{n\nu'} G_{n'\nu'}^* \langle N_{\nu'}(\omega) \rangle_T f_{\nu'}(\omega)}{\omega - \omega_{n'}} \quad (5.63b)$$

$$\gamma_{nn'} = \pi \sum_{\nu'} G_{n\nu'} G_{n'\nu'}^* f_{\nu'}(\omega_{n'}) \quad (5.63c)$$

Puesto que la intensidad de acoplamiento del spin n con la red es prácticamente constante para los modos en una banda centrada en la frecuencia ω_n del spin, y al ser la diferencia entre las frecuencias de los dos spines muy pequeña, mucho menor que el ancho de banda, puede efectuarse la aproximación :

$$G_{n\nu'} = G_{n'\nu'} \quad (5.64)$$

$$G_{n\nu'} G_{n'\nu'}^* = |G_{n\nu'}|^2$$

según la cual los parámetros definidos por (5.63) son reales e independientes de n y n' , pudiéndose escribir :

$$\Delta_{nn'} \omega = \Delta \omega \quad (5.65a)$$

$$\Delta_{nn'}^T \omega = \Delta^T \omega \quad (5.65b)$$

$$\gamma_{nn'} = \gamma \quad (5.65c)$$

En función de estos parámetros la ecuación (5.62) adopta la forma :

$$L^{-1}(B_n) = -i \sum_{n, n'} (\Delta^T \omega + \Delta \omega + i\gamma (\langle N(\omega_{n'}) \rangle_T + 1)) [\sigma_n^+, \sigma_{n'}^- \rho_s^T(t)] e^{-i\omega_{n'} t} \quad (5.66a)$$

Procediendo de análoga forma a como se ha obtenido la ecuación (5.66a), resultan para las restantes transformadas inversas de Laplace $L^{-1}(B_i)$, definidas por (5.58), las expresiones :

$$L^{-1}(B_2) = i \sum_{n, n'} (\Delta^T \omega - i \gamma \langle N(\omega_{n'}) \rangle_T) [\sigma_n^-, \sigma_{n'}^+ \rho_s^I(t)] e^{i\omega_{n'n} t} \quad (5.66b)$$

$$L^{-1}(B_3) = -i \sum_{n, n'} (\Delta^T \omega + \Delta \omega - i \gamma (\langle N(\omega_{n'}) \rangle_T + 1)) [\sigma_n^-, \rho_s^I(t) \sigma_{n'}^+] e^{i\omega_{n'n} t} \quad (5.66c)$$

$$L^{-1}(B_4) = i \sum_{n, n'} (\Delta^T \omega + i \gamma \langle N(\omega_{n'}) \rangle_T) [\sigma_{n'}^+, \rho_s^I(t) \sigma_n^-] e^{-i\omega_{n'n} t} \quad (5.66d)$$

Sustituyendo los valores obtenidos en las ecuaciones (5.66) en la ecuación (5.57), resulta, para la ecuación de evolución en el tiempo del operador densidad reducido del sistema de spins en la representación de interacción, la expresión :

$$\begin{aligned} \frac{d \rho_s^I(t)}{dt} &= - \{ L^{-1}(B_1) + L^{-1}(B_2) + L^{-1}(B_3) + L^{-1}(B_4) \} = \\ &= i \sum_{n, n'} (\Delta^T \omega + \Delta \omega) \{ [\sigma_{n'}^+, \sigma_n^- \rho_s^I(t)] e^{-i\omega_{n'n} t} + [\sigma_n^-, \rho_s^I(t) \sigma_{n'}^+] e^{i\omega_{n'n} t} \} \\ &- i \sum_{n, n'} \Delta^T \omega \{ [\sigma_n^-, \sigma_{n'}^+ \rho_s^I(t)] e^{i\omega_{n'n} t} + [\sigma_{n'}^+, \rho_s^I(t) \sigma_n^-] e^{-i\omega_{n'n} t} \} \\ &- \sum_{n, n'} \gamma (\langle N(\omega_{n'}) \rangle_T + 1) \{ [\sigma_{n'}^+, \sigma_n^- \rho_s^I(t)] e^{-i\omega_{n'n} t} - [\sigma_n^-, \rho_s^I(t) \sigma_{n'}^+] e^{i\omega_{n'n} t} \} \\ &- \sum_{n, n'} \gamma \langle N(\omega_{n'}) \rangle_T \{ [\sigma_n^-, \sigma_{n'}^+ \rho_s^I(t)] e^{i\omega_{n'n} t} - [\sigma_{n'}^+, \rho_s^I(t) \sigma_n^-] e^{-i\omega_{n'n} t} \} \end{aligned} \quad (5.67)$$

Pasemos, ahora, esta ecuación a la representación de Schrödinger. Según la ecuación (5.32), tendremos :

58)

$$\rho_s^I(t) = e^{i\mathcal{L}_s t} \rho_s(t) \quad (5.68)$$

ecuación que derivada respecto del tiempo nos permite obtener la expresión :

$$\frac{d\rho_s^I(t)}{dt} = i\mathcal{L}_s e^{i\mathcal{L}_s t} \rho_s(t) + e^{i\mathcal{L}_s t} \frac{d\rho_s(t)}{dt} \quad (5.69)$$

de manera que sustituyendo (5.68) y (5.69) en la ecuación (5.67), multiplicando ambos miembros de dicha ecuación por $e^{-i\mathcal{L}_s t}$, y haciendo uso de las ecuaciones (5.20a) así como de :

$$\mathcal{L}_s \rho_s(t) = \frac{1}{\hbar} [\mathcal{H}_s, \rho_s(t)] = \sum_n \omega_n [\sigma_n^+ \sigma_n^-, \rho_s(t)] \quad (5.70)$$

se obtiene para la ecuación de evolución en el tiempo del operador densidad reducido del sistema de spines, en la representación de Schrödinger, la forma :

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_s(t)}{dt} = & -i \sum_n \omega_n [\sigma_n^+ \sigma_n^-, \rho_s(t)] \\ & + i \sum_{n, n'} (\Delta^T \omega + \Delta \omega) \{ [\sigma_n^+, \sigma_{n'}^- \rho_s(t)] + [\sigma_{n'}^-, \rho_s(t) \sigma_n^+] \} \\ & - i \sum_{n, n'} \Delta^T \omega \{ [\sigma_{n'}^-, \sigma_n^+ \rho_s(t)] + [\sigma_n^+, \rho_s(t) \sigma_{n'}^-] \} \\ & - \sum_{n, n'} \gamma \langle N(\omega_n) \rangle_T + 1 \{ [\sigma_n^+, \sigma_{n'}^- \rho_s(t)] - [\sigma_{n'}^-, \rho_s(t) \sigma_n^+] \} \\ & - \sum_{n, n'} \gamma \langle N(\omega_n) \rangle_T \{ [\sigma_{n'}^-, \sigma_n^+ \rho_s(t)] - [\sigma_n^+, \rho_s(t) \sigma_{n'}^-] \} \quad (5.71) \end{aligned}$$

donde $n, n' \in \{1, 2\}$, y los parámetros reales $\Delta^T \omega$, $\Delta \omega$ y γ vienen definidos por las ecuaciones (5.63), mientras que el parámetro $\langle N(\omega_n) \rangle_T$ corresponde al número de ocupación medio para el modo de frecuencia ω_n , viniendo dado, según la ecuación

(4.49), por :

$$\langle N(\omega_n) \rangle_T = \frac{1}{e^{\beta \omega_n} - 1} \quad (5.72)$$

Tomando los conjugados hermíticos de los dos miembros de la ecuación (5.71) se obtendrá la ecuación de evolución en el tiempo del operador $\rho^+(t)$, pudiéndose comprobar, fácilmente, que dicho operador verifica una ecuación idéntica a la (5.71) al ser reales, según las ecuaciones (5.64), los parámetros que aparecen en ella, verificándose, por tanto, que :

$$\rho(t) = \rho^+(t) \quad (5.73)$$

en cualquier instante t .

5.5. Ecuación de evolución para los valores esperados de los operadores del sistema de spines.

Nuestro interés se centra, ahora, en encontrar y resolver las ecuaciones de evolución para los valores esperados de los operadores dinámicos del sistema de spines.

Según la ecuación (2.8) si F es un operador cualesquiera del sistema de spines, el valor esperado de dicho operador en un instante t viene dado por :

$$\langle F \rangle_t = \text{Tr}_s (F \rho_s(t)) \quad (5.74)$$

siendo Tr_s la operación de traza parcial sobre las variables del sistema de spines y $\rho_s(t)$ el operador densidad de dicho sis-

tema. Es evidente que si se conoce la ecuación de evolución en el tiempo para el operador densidad $\rho_s(t)$, puede hallarse la ecuación de evolución para el valor esperado del operador en cuestión sin más que derivar respecto del tiempo en la ecuación (5.74)

$$\frac{d\langle F \rangle_t}{dt} = \text{Tr}_s \left(F \frac{d\rho_s(t)}{dt} \right) \quad (5.75)$$

Así pues, a partir de la ecuación (5.71) se obtiene la ecuación de evolución :

$$\begin{aligned} \frac{d\langle F \rangle_t}{dt} = & -i \sum_n \omega_n \text{Tr}_s \left\{ F [\sigma_n^+ \sigma_n^-, \rho_s(t)] \right\} \\ & + i \sum_{n,n'} (\Delta^T \omega + \Delta \omega) \text{Tr}_s \left\{ F [\sigma_n^+, \sigma_{n'}^- \rho_s(t)] + F [\sigma_{n'}^-, \rho_s(t) \sigma_n^+] \right\} \\ & - i \sum_{n,n'} \Delta^T \omega \text{Tr}_s \left\{ F [\sigma_n^-, \sigma_{n'}^+ \rho_s(t)] + F [\sigma_{n'}^+, \rho_s(t) \sigma_n^-] \right\} \\ & - \sum_{n,n'} \gamma (\langle N(\omega_{n'}) \rangle_T + 1) \text{Tr}_s \left\{ F [\sigma_n^+, \sigma_{n'}^- \rho_s(t)] - F [\sigma_{n'}^-, \rho_s(t) \sigma_n^+] \right\} \\ & - \sum_{n,n'} \gamma \langle N(\omega_{n'}) \rangle_T \text{Tr}_s \left\{ F [\sigma_n^-, \sigma_{n'}^+ \rho_s(t)] - F [\sigma_{n'}^+, \rho_s(t) \sigma_n^-] \right\} \end{aligned}$$

Teniendo en cuenta la ecuación (5.74) y la propiedad de invariancia cíclica de la traza, la ecuación anterior puede escribirse en la forma :

$$\begin{aligned} \frac{d\langle F \rangle_t}{dt} = & i \sum_n \omega_n \langle [\sigma_n^+ \sigma_n^-, F] \rangle_t \\ & + i \sum_{n,n'} (\Delta^T \omega + \Delta \omega) \left\{ \langle [F, \sigma_n^+] \sigma_{n'}^- \rangle_t + \langle \sigma_{n'}^+ [F, \sigma_n^-] \rangle_t \right\} \\ & + i \sum_{n,n'} \Delta^T \omega \left\{ \langle [\sigma_n^-, F] \sigma_{n'}^+ \rangle_t + \langle \sigma_{n'}^- [\sigma_n^+, F] \rangle_t \right\} \\ & - \sum_{n,n'} \gamma (\langle N(\omega_{n'}) \rangle_T + 1) \left\{ \langle [F, \sigma_n^+] \sigma_{n'}^- \rangle_t + \langle \sigma_{n'}^+ [\sigma_n^-, F] \rangle_t \right\} \\ & - \sum_{n,n'} \gamma \langle N(\omega_{n'}) \rangle_T \left\{ \langle [F, \sigma_n^-] \sigma_{n'}^+ \rangle_t + \langle \sigma_{n'}^- [\sigma_n^+, F] \rangle_t \right\} \end{aligned} \quad (5.76)$$

De esta manera, para el valor esperado del operador de creación σ_n^+ , asociado al spin n , se obtiene la ecuación de evolución :

$$\begin{aligned}
 \frac{d \langle \sigma_n^+ \rangle_t}{dt} &= i \sum_{n'} \omega_{n'} \langle [\sigma_{n'}^+ \sigma_{n'}^-, \sigma_n^+] \rangle_t \\
 &+ i \sum_{n', n''} (\Delta^T \omega + \Delta \omega) \{ \langle [\sigma_{n'}^+, \sigma_{n''}^+] \sigma_{n''}^- \rangle_t + \langle \sigma_{n''}^+ [\sigma_n^+, \sigma_{n'}^-] \rangle_t \} \\
 &+ i \sum_{n', n''} \Delta^T \omega \{ \langle [\sigma_{n'}^-, \sigma_{n''}^+] \sigma_{n''}^+ \rangle_t + \langle \sigma_{n''}^- [\sigma_n^+, \sigma_{n'}^+] \rangle_t \} \\
 &- \sum_{n', n''} \gamma (\langle N(\omega_{n''}) \rangle_T + 1) \{ \langle [\sigma_{n'}^+, \sigma_{n''}^+] \sigma_{n''}^- \rangle_t + \langle \sigma_{n''}^+ [\sigma_{n'}^-, \sigma_n^+] \rangle_t \} \\
 &- \sum_{n', n''} \gamma \langle N(\omega_{n''}) \rangle_T \{ \langle [\sigma_{n'}^+, \sigma_{n''}^-] \sigma_{n''}^+ \rangle_t + \langle \sigma_{n''}^- [\sigma_n^+, \sigma_{n'}^+] \rangle_t \}
 \end{aligned}
 \tag{5.77a}$$

donde n, n' y $n'' \in \{1, 2\}$.

Sumando primero sobre n' en la ecuación (5.77a) y teniendo en cuenta las relaciones (4.4) y (4.5) así como el hecho de que en el instante inicial los operadores correspondientes a distintos spines conmutan, dicha ecuación toma la forma :

$$\begin{aligned}
 \frac{d \langle \sigma_n^+ \rangle_t}{dt} &= i \omega_n \langle \sigma_n^+ \rangle_t \\
 &- i \sum_{n''} (\Delta^T \omega + \Delta \omega) \langle \sigma_{n''}^+ \sigma_n^z \rangle_t \\
 &+ i \sum_{n''} \Delta^T \omega \langle \sigma_n^z \sigma_{n''}^+ \rangle_t \\
 &- \sum_{n''} \gamma (\langle N(\omega_{n''}) \rangle_T + 1) \langle \sigma_{n''}^+ \sigma_n^z \rangle_t \\
 &+ \sum_{n''} \gamma \langle N(\omega_{n''}) \rangle_T \langle \sigma_n^z \sigma_{n''}^+ \rangle_t
 \end{aligned}
 \tag{5.77b}$$

sumando ahora sobre n y teniendo en cuenta que :

$$\sigma_n^+ \sigma_n^z = - \sigma_n^z \sigma_n^+ = \sigma_n^+$$

la ecuación (5.77b) se convierte en :

$$\begin{aligned} \frac{d \langle \sigma_n^+ \rangle_t}{dt} &= i (\omega_n - 2 \Delta^T \omega - \Delta \omega) \langle \sigma_n^+ \rangle_t \\ &\quad - \gamma (1 + 2 \langle N(\omega_n) \rangle_T) \langle \sigma_n^+ \rangle_t - (\gamma + i \Delta \omega) \langle \sigma_m^+ \sigma_n^z \rangle_t \end{aligned} \quad (5.77c)$$

Definiendo los parámetros :

$$\omega_n' = \omega_n - (2 \Delta^T \omega + \Delta \omega) \quad (5.78a)$$

$$\alpha = \gamma + i \Delta \omega \quad (5.78b)$$

la ecuación (5.77), que nos da la evolución en el tiempo del valor esperado del operador de creación σ_n^+ asociado al spín n, puede escribirse como :

$$\begin{aligned} \frac{d \langle \sigma_n^+ \rangle_t}{dt} &= i \omega_n' \langle \sigma_n^+ \rangle_t - \gamma (1 + 2 \langle N(\omega_n) \rangle_T) \langle \sigma_n^+ \rangle_t \\ &\quad - \alpha \langle \sigma_m^+ \sigma_n^z \rangle_t \end{aligned} \quad (5.79)$$

Mediante el mismo proceso seguido para la obtención de la ecuación (5.79), resultan para los valores esperados del operador de aniquilación, σ_n^- , y del operador σ_n^z , asociados al spín n, las ecuaciones de evolución :

$$\begin{aligned} \frac{d \langle \sigma_n^- \rangle_t}{dt} &= i \sum_{n'} \langle [\sigma_n^+ \sigma_{n'}^-, \sigma_n^-] \rangle_t \\ &\quad + i \sum_{n', n''} (\Delta^T \omega + \Delta \omega) \{ \langle [\sigma_n^-, \sigma_{n'}^+] \sigma_{n''}^- \rangle_t + \langle \sigma_{n''}^+ [\sigma_n^-, \sigma_{n'}^-] \rangle_t \} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + i \sum_{n', n''} \Delta^T \omega \left\{ \langle [\sigma_{n'}^-, \sigma_{n''}^-] \sigma_{n''}^+ \rangle_t + \langle \sigma_{n''}^- [\sigma_{n'}^+, \sigma_{n''}^-] \rangle_t \right\} \\
& - \sum_{n', n''} \gamma (\langle N(\omega_{n''}) \rangle_T + 1) \left\{ \langle [\sigma_{n'}^-, \sigma_{n''}^+] \sigma_{n''}^- \rangle_t + \langle \sigma_{n''}^+ [\sigma_{n'}^-, \sigma_{n''}^-] \rangle_t \right\} \\
& - \sum_{n', n''} \gamma \langle N(\omega_{n''}) \rangle_T \left\{ \langle [\sigma_{n'}^-, \sigma_{n''}^-] \sigma_{n''}^+ \rangle_t + \langle \sigma_{n''}^- [\sigma_{n'}^+, \sigma_{n''}^-] \rangle_t \right\} = \\
& = -i \omega_n \langle \sigma_n^- \rangle_t + i \sum_{n''} (\Delta^T \omega + \Delta \omega) \langle \sigma_n^z \sigma_{n''}^- \rangle_t \\
& - i \sum_{n''} \Delta^T \omega \langle \sigma_{n''}^- \sigma_n^z \rangle_t \\
& - \sum_{n''} \gamma (\langle N(\omega_{n''}) \rangle_T + 1) \langle \sigma_n^z \sigma_{n''}^- \rangle_t \\
& + \sum_{n''} \gamma \langle N(\omega_{n''}) \rangle_T \langle \sigma_{n''}^- \sigma_n^z \rangle_t = \\
& = -i (\omega_n - 2 \Delta \omega - \Delta \omega) \langle \sigma_n^- \rangle_t \\
& - \gamma (1 + 2 \langle N(\omega_n) \rangle_T) \langle \sigma_n^- \rangle_t - (\gamma - i \Delta \omega) \langle \sigma_n^z \sigma_m^- \rangle_t
\end{aligned} \tag{5.80}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d \langle \sigma_n^z \rangle_t}{dt} & = i \sum_{n'} \omega_{n'} \langle [\sigma_{n'}^+ \sigma_{n'}^-, \sigma_n^z] \rangle_t \\
& + i \sum_{n', n''} (\Delta^T \omega + \Delta \omega) \left\{ \langle [\sigma_n^z, \sigma_{n'}^+] \sigma_{n''}^- \rangle_t + \langle \sigma_{n''}^+ [\sigma_n^z, \sigma_{n'}^-] \rangle_t \right\} \\
& + i \sum_{n', n''} \Delta^T \omega \left\{ \langle [\sigma_{n'}^-, \sigma_n^z] \sigma_{n''}^+ \rangle_t + \langle \sigma_{n''}^- [\sigma_{n'}^+, \sigma_n^z] \rangle_t \right\} \\
& - \sum_{n', n''} \gamma (\langle N(\omega_{n''}) \rangle_T + 1) \left\{ \langle [\sigma_n^z, \sigma_{n'}^+] \sigma_{n''}^- \rangle_t + \langle \sigma_{n''}^+ [\sigma_{n'}^-, \sigma_n^z] \rangle_t \right\} \\
& - \sum_{n', n''} \gamma \langle N(\omega_{n''}) \rangle_T \left\{ \langle [\sigma_n^z, \sigma_{n'}^-] \sigma_{n''}^+ \rangle_t + \langle \sigma_{n''}^- [\sigma_{n'}^+, \sigma_n^z] \rangle_t \right\} =
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= -i\epsilon \sum_{n''} (\Delta^T \omega + \Delta \omega) \{ \langle \sigma_n^+ \sigma_{n''}^- \rangle_t - \langle \sigma_{n''}^+ \sigma_n^- \rangle_t \} \\
&\quad - i\epsilon \sum_{n''} \Delta^T \omega \{ \langle \sigma_n^- \sigma_{n''}^+ \rangle_t - \langle \sigma_{n''}^- \sigma_n^+ \rangle_t \} \\
&+ 2 \sum_{n''} \gamma \langle N(\omega_{n''}) \rangle_T + 1 \{ \langle \sigma_n^+ \sigma_{n''}^- \rangle_t + \langle \sigma_{n''}^+ \sigma_n^- \rangle_t \} \\
&- 2 \sum_{n''} \gamma \langle N(\omega_{n''}) \rangle_T \{ \langle \sigma_n^- \sigma_{n''}^+ \rangle_t + \langle \sigma_{n''}^- \sigma_n^+ \rangle_t \} = \\
&= 4\gamma \langle \sigma_n^+ \sigma_n^- \rangle_t + 4\gamma \langle N(\omega_n) \rangle_T \{ \langle \sigma_n^+ \sigma_n^- \rangle_t - \langle \sigma_n^- \sigma_n^+ \rangle_t \} \\
&\quad + 2\gamma \{ \langle \sigma_n^- \sigma_m^+ \rangle_t + \langle \sigma_m^- \sigma_n^+ \rangle_t \} \\
&\quad - 2i \Delta \omega \{ \langle \sigma_n^+ \sigma_m^- \rangle_t - \langle \sigma_m^+ \sigma_n^- \rangle_t \} = \\
&= 2\gamma - 2\gamma (1 + 2\langle N(\omega_n) \rangle_T) \langle \sigma_n^2 \rangle_t \\
&\quad + 2(\gamma + i \Delta \omega) \langle \sigma_m^+ \sigma_n^- \rangle_t + 2(\gamma - i \Delta \omega) \langle \sigma_n^+ \sigma_m^- \rangle_t
\end{aligned} \tag{5.81}$$

En función de los parámetros ω_n' y α , definidos por las ecuaciones (5.78), las expresiones (5.80) y (5.81) pueden escribirse como :

$$\begin{aligned}
\frac{d \langle \sigma_n^- \rangle_t}{dt} &= -i \omega_n' \langle \sigma_n^- \rangle_t - \gamma (1 + 2 \langle N(\omega_n) \rangle_T) \langle \sigma_n^- \rangle_t \\
&\quad - \alpha^* \langle \sigma_n^2 \sigma_m^- \rangle_t
\end{aligned} \tag{5.82}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d \langle \sigma_n^2 \rangle_t}{dt} &= 2\gamma - 2\gamma (1 + 2 \langle N(\omega_n) \rangle_T) \langle \sigma_n^2 \rangle_t \\
&\quad + 2\alpha \langle \sigma_m^+ \sigma_n^- \rangle_t + 2\alpha^* \langle \sigma_n^+ \sigma_m^- \rangle_t
\end{aligned} \tag{5.83}$$

donde $n, m \in \{1, 2\}$, $n \neq m$.

Según la ecuación (4.9b) la relación entre el valor esperado del operador σ_n^z y el valor esperado del operador número N_n , asociados al spin n , es :

$$\langle \sigma_n^z \rangle_t = 1 - 2 \langle N_n \rangle_t \quad (5.84)$$

obteniéndose a partir de la ecuación (5.83) para la evolución del valor esperado de N_n , la expresión :

$$\begin{aligned} \frac{d\langle N_n \rangle_t}{dt} = & 2\gamma \langle N(w_n) \rangle_T - 2\gamma (1 + 2 \langle N(w_n) \rangle_T) \langle N_n \rangle_t \\ & - \alpha \langle \sigma_m^+ \sigma_n^- \rangle_t - \alpha^* \langle \sigma_n^+ \sigma_m^- \rangle_t \end{aligned} \quad (5.85)$$

Las ecuaciones diferenciales (5.79), (5.82) y (5.85) son del tipo :

$$\frac{df(t)}{dt} = -k f(t) + g(t) \quad (5.86)$$

que en forma integral puede escribirse :

$$f(t) = f(0) e^{-kt} + \int_0^t dt' g(t') e^{-k(t-t')} \quad (5.87)$$

Definiendo el parámetro :

$$\gamma_n^T = \gamma (1 + 2 \langle N(w_n) \rangle_T) \quad (5.88)$$

resulta, entonces, para la evolución de los valores esperados de σ_n^+ , σ_n^- y N_n las ecuaciones :

$$\langle \sigma_n^+ \rangle_t = \langle \sigma_n^+ \rangle_0 e^{(i\omega_n - \gamma_n^T)t} - \alpha \int_0^t dt' \langle \sigma_m^+ \sigma_n^z \rangle_{t'} e^{(i\omega_n - \gamma_n^T)(t-t')} \quad (5.89a)$$

$$\langle \sigma_m^- \rangle_t = \langle \sigma_m^- \rangle_0 e^{-(i\omega_n' + \gamma_n^T)t} - \alpha^* \int_0^t dt' \langle \sigma_n^z \sigma_m^- \rangle_{t'} e^{-(i\omega_n' - \gamma_n^T)(t-t')} \quad (5.89b)$$

$$\langle N_n \rangle_t = \frac{1}{e^{\hbar\beta\omega_n} + 1} + \left(\langle N_n \rangle_0 - \frac{1}{e^{\hbar\beta\omega_n} + 1} \right) e^{-2\gamma_n^T t} - \alpha \int_0^t dt' \langle \sigma_m^+ \sigma_n^- \rangle_{t'} e^{-2\gamma_n^T(t-t')} - \alpha^* \int_0^t dt' \langle \sigma_n^+ \sigma_m^- \rangle_{t'} e^{-2\gamma_n^T(t-t')} \quad (5.89c)$$

en las que se pone de manifiesto la influencia del spín m ($m \neq n$) en la evolución del spín n , debido a estar ambos acoplados al mismo medio. Esta influencia viene expresada por los términos en el parámetro α , dado por (5.78b), que aparecen en dichas ecuaciones.

Debido a la presencia de términos integrales las ecuaciones (5.89) no tienen solución exacta. Ahora bien, puesto que hemos supuesto que $\sum_{\nu'} |G_{n\nu'}|^2 f_{\nu'}(\omega)$ es prácticamente constante en las proximidades de $\omega = \omega_n$ y despreciable en el resto del eje real, el desplazamiento Lamb, $\Delta\omega$, dado por la ecuación (5.63a), puede considerarse nulo: $\Delta\omega \approx 0$ (von Foerster, 1972). Por otra parte, γ es mucho menor que γ_n^T , como puede verse efectuando una estima numérica a la temperatura ambiente para la frecuencia asociada al spín de un protón ($\gamma_n^T \sim 3 \times 10^5 \gamma$). Esto sugiere escribir como solución de orden cero de las ecuaciones (5.89):

$$\langle \sigma_n^+ \rangle_t = \langle \sigma_n^+ \rangle_0 e^{(i\omega_n' - \gamma_n^T)t} \quad (5.90a)$$

$$\langle \sigma_n^- \rangle_t = \langle \sigma_n^- \rangle_0 e^{-(i\omega_n' + \gamma_n^T)t} \quad (5.90b)$$

$$\langle N_n \rangle_t = \left(\langle N_n \rangle_0 - \frac{1}{e^{\hbar\beta\omega_n} + 1} \right) e^{-2\gamma_n^T t} + \frac{1}{e^{\hbar\beta\omega_n} + 1} \quad (5.90c)$$

que corresponden a la evolución de un spín independientemente de la presencia del otro.

La solución obtenida prescribe una conducta irreversible para el spín n , el cual evoluciona desde cualquier estado inicial arbitrario hasta alcanzar una situación de equilibrio con los grados de libertad de la red (para $t \rightarrow \infty$).

A partir de la ecuación (5.90c) puede observarse que, debido al término exponencial, la población del spín n irá cambiando desde su valor inicial, $\langle N_n \rangle_0$, correspondiente a $t = 0$, hasta alcanzar un valor de equilibrio, $\langle N_n \rangle_{eq}$, para $t \rightarrow \infty$, dado por :

$$\langle N_n \rangle_{eq} = \frac{1}{e^{\hbar\beta\omega_n} + 1} \quad (5.91)$$

lo que está de acuerdo con la estadística de Fermi-Dirac, y expresa el hecho de que la red se comporta como un "baño térmico" para los spines.

Esta tendencia del spin de evolucionar irreversiblemente desde cualquier estado inicial hacia un estado de equilibrio, refleja el hecho de tratar con un sistema en el límite estadístico, la red, en el que desistimos de efectuar consideraciones microscópicas debido a su gran complejidad. La interacción de cada spín con la red constituye un acoplamiento disipativo, introduciendo un factor de amortiguamiento, γ_n^T , que da cuenta de la disipación o relajación del estado preparado inicialmente y de un cambio, ω_n' , en la frecuencia intrínseca, ω_n , del spín.

A partir de las ecuaciones (5.90) se obtienen, haciendo uso de las (4.3) y (4.9), las expresiones de orden cero para los valores esperados de , y :

$$\langle \sigma_n^x \rangle_t = \left(\langle \sigma_n^+ \rangle_0 e^{i\omega_n^+ t} + \langle \sigma_n^- \rangle_0 e^{-i\omega_n^- t} \right) e^{-2\gamma_n^T t} \quad (5.92a)$$

$$\langle \sigma_n^y \rangle_t = i \left(\langle \sigma_n^+ \rangle_0 e^{i\omega_n^+ t} - \langle \sigma_n^- \rangle_0 e^{-i\omega_n^- t} \right) e^{-2\gamma_n^T t} \quad (5.92b)$$

$$\langle \sigma_n^z \rangle_t = \left(1 - \frac{2}{e^{\hbar\beta\omega_n} + 1} \right) - \left(1 - \langle \sigma_n^z \rangle_0 - \frac{2}{e^{\hbar\beta\omega_n} + 1} \right) e^{-2\gamma_n^T t} \quad (5.92c)$$

donde :

$$\langle \sigma_n^z \rangle_0 = 1 - 2 \langle N_n \rangle_0$$

Diferenciando las soluciones anteriores se obtiene :

$$\frac{d \langle \sigma_n^x \rangle_t}{dt} = \omega_n^+ \langle \sigma_n^y \rangle_t - \gamma_n^T \langle \sigma_n^x \rangle_t \quad (5.93a)$$

$$\frac{d \langle \sigma_n^y \rangle_t}{dt} = -\omega_n^+ \langle \sigma_n^x \rangle_t - \gamma_n^T \langle \sigma_n^y \rangle_t \quad (5.93b)$$

$$\frac{d \langle \sigma_n^z \rangle_t}{dt} = 2\gamma_n^T \left(1 - \frac{2}{e^{\hbar\beta\omega_n} + 1} - \langle \sigma_n^z \rangle_t \right) \quad (5.93c)$$

ecuaciones que son equivalentes a las ecuaciones macroscópicas de Bloch para el spín n (Abragam, 1961), donde $(2\gamma_n^T)^{-1}$ es el tiempo de relajación longitudinal T_2 , y $(\gamma_n^T)^{-1}$ es el tiempo de relajación transversal T_1 .

Las soluciones de orden cero (5.90) pueden utilizarse para obtener una solución aproximada de las ecuaciones integrales (5.89). Con objeto de obtener dicha solución haremos uso de la aproximación semiclásica de suponer que los dos spines son es-

tadísticamente independientes. Esto permite escribir el valor esperado del producto de operadores como el producto de los valores esperados para cada uno de los operadores (White, 1970, Agarwal, 1974). Esta aproximación es razonable en este caso de acoplamiento débil al considerar que la temperatura de la red es lo suficientemente alta como para que las propiedades estadísticas de la misma se mantengan inalteradas durante el proceso de relajación.

De esta manera, haciendo uso de la ecuación (5.84), se obtienen las expresiones :

$$\begin{aligned}
 \langle \sigma_m^+ \sigma_n^2 \rangle_t &= \langle \sigma_m^+ \rangle_t - 2 \langle \sigma_m^+ \rangle_t \langle N_n \rangle_t = \langle \sigma_m^+ \rangle_0 e^{(i\omega_m' - \gamma_m^T)t} \\
 &\quad - 2 \langle \sigma_m^+ \rangle_0 \{ \langle N_n \rangle_0 - \langle N_n \rangle_{eq} \} e^{(i\omega_m' - \gamma_m^T - 2\gamma_n^T)t} \\
 &\quad - 2 \langle \sigma_m^+ \rangle_0 \langle N_n \rangle_{eq} e^{(i\omega_m' - \gamma_m^T)t}
 \end{aligned} \tag{5.94a}$$

$$\begin{aligned}
 \langle \sigma_n^2 \sigma_m^- \rangle_t &= \langle \sigma_m^- \rangle_t - 2 \langle N_n \rangle_t \langle \sigma_m^- \rangle_t = \langle \sigma_m^- \rangle_0 e^{-(i\omega_m' + \gamma_m^T)t} \\
 &\quad - 2 \{ \langle N_n \rangle_0 - \langle N_n \rangle_{eq} \} \langle \sigma_m^- \rangle_0 e^{-(i\omega_m' + \gamma_m^T + \gamma_n^T)t} \\
 &\quad - 2 \langle N_n \rangle_{eq} \langle \sigma_m^- \rangle_0 e^{-(i\omega_m' + \gamma_m^T)t}
 \end{aligned} \tag{5.94b}$$

$$\langle \sigma_n^+ \sigma_m^- \rangle_t = \langle \sigma_n^+ \rangle_0 \langle \sigma_m^- \rangle_0 e^{-(i\omega_{mn} + \gamma_n^T + \gamma_m^T)t} \tag{5.94c}$$

$$\langle \sigma_m^+ \sigma_n^- \rangle_t = \langle \sigma_m^+ \rangle_0 \langle \sigma_n^- \rangle_0 e^{(i\omega_{mn} - \gamma_n^T - \gamma_m^T)t} \tag{5.94d}$$

que sustituidas en las ecuaciones integrales (5.89) permiten obtener :

$$\begin{aligned}
\langle \sigma_n^+ \rangle_t &= \langle \sigma_n^+ \rangle_0 e^{(i\omega_n' - \gamma_n^T)t} \\
&- \frac{\alpha \langle \sigma_m^+ \rangle_0}{\gamma_n^T - \gamma_m^T + i\omega_{mn}} \left\{ e^{(i\omega_m' - \gamma_m^T)t} - e^{(i\omega_n' - \gamma_n^T)t} \right\} \\
&- \frac{2\alpha \langle \sigma_m^+ \rangle_0 (\langle N_n \rangle_0 - \langle N_n \rangle_{eq})}{\gamma_n^T + \gamma_m^T - i\omega_{mn}} \left\{ e^{(i\omega_m' - \gamma_m^T - 2\gamma_n^T)t} - e^{(i\omega_n' - \gamma_n^T)t} \right\} \\
&+ \frac{2\alpha \langle \sigma_m^+ \rangle_0 \langle N_n \rangle_{eq}}{\gamma_n^T - \gamma_m^T + i\omega_{mn}} \left\{ e^{(i\omega_m' - \gamma_m^T)t} - e^{(i\omega_n' - \gamma_n^T)t} \right\}
\end{aligned} \tag{5.95a}$$

$$\begin{aligned}
\langle \sigma_n^- \rangle_t &= \langle \sigma_n^- \rangle_0 e^{-(i\omega_n' + \gamma_n^T)t} \\
&- \frac{\alpha^* \langle \sigma_m^- \rangle_0}{\gamma_n^T - \gamma_m^T - i\omega_{mn}} \left\{ e^{-(i\omega_m' + \gamma_m^T)t} - e^{-(i\omega_n' + \gamma_n^T)t} \right\} \\
&- \frac{2\alpha^* \langle \sigma_m^- \rangle_0 (\langle N_n \rangle_0 - \langle N_n \rangle_{eq})}{\gamma_n^T + \gamma_m^T + i\omega_{mn}} \left\{ e^{-(i\omega_m' + \gamma_m^T + 2\gamma_n^T)t} - e^{-(i\omega_n' + \gamma_n^T)t} \right\} \\
&+ \frac{2\alpha^* \langle \sigma_m^- \rangle_0 \langle N_n \rangle_{eq}}{\gamma_n^T - \gamma_m^T - i\omega_{mn}} \left\{ e^{-(i\omega_m' + \gamma_m^T)t} - e^{-(i\omega_n' + \gamma_n^T)t} \right\}
\end{aligned} \tag{5.95b}$$

$$\begin{aligned}
\langle N_n \rangle_t &= \langle N_n \rangle_{eq} + (\langle N_n \rangle_0 - \langle N_n \rangle_{eq}) e^{-2\gamma_n^T t} \\
&- \frac{\alpha \langle \sigma_m^+ \rangle_0 \langle \sigma_n^- \rangle_0}{\gamma_n^T - \gamma_m^T + i\omega_{mn}} \left\{ e^{(i\omega_{mn} - \gamma_m^T - \gamma_n^T)t} - e^{-2\gamma_n^T t} \right\} \\
&- \frac{\alpha^* \langle \sigma_n^+ \rangle_0 \langle \sigma_m^- \rangle_0}{\gamma_n^T - \gamma_m^T - i\omega_{mn}} \left\{ e^{-(i\omega_{mn} + \gamma_m^T + \gamma_n^T)t} - e^{-2\gamma_n^T t} \right\}
\end{aligned} \tag{5.95c}$$

Al estar las frecuencias de los pines muy próximas se puede considerar que :

$$\frac{1}{e^{\hbar\beta\omega_n} + 1} \approx \frac{1}{e^{\hbar\beta\omega_m} + 1} \quad (5.96)$$

y efectuar la aproximación :

$$\gamma_n^\top = \gamma_m^\top = \gamma^\top \quad (5.97)$$

independiente de n y m . En función del parámetro γ^\top las ecuaciones (5.95) adoptan la forma :

$$\begin{aligned} \langle \sigma_n^+ \rangle_t &= \langle \sigma_n^+ \rangle_0 e^{(i\omega_n - \gamma^\top)t} \\ &+ i \frac{\alpha \langle \sigma_m^+ \rangle_0}{\omega_{mn}} e^{-\gamma^\top t} (e^{i\omega_m t} - e^{i\omega_n t}) \\ &- i \frac{2\alpha \langle \sigma_m^+ \rangle_0 \langle N_n \rangle_{eq}}{\omega_{mn}} e^{-\gamma^\top t} (e^{i\omega_m t} - e^{i\omega_n t}) \\ &- \frac{2\alpha \langle \sigma_m^+ \rangle_0 (\langle N_n \rangle_0 - \langle N_n \rangle_{eq})}{2\gamma^\top - i\omega_{mn}} e^{-\gamma^\top t} (e^{(i\omega_m - 2\gamma^\top)t} - e^{i\omega_n t}) \end{aligned} \quad (5.98a)$$

$$\begin{aligned} \langle \sigma_n^- \rangle_t &= \langle \sigma_n^- \rangle_0 e^{-(i\omega_n + \gamma^\top)t} \\ &- i \frac{\alpha^* \langle \sigma_m^- \rangle_0}{\omega_{mn}} e^{-\gamma^\top t} (e^{-i\omega_m t} - e^{-i\omega_n t}) \\ &+ i \frac{2\alpha^* \langle \sigma_m^- \rangle_0 \langle N_n \rangle_{eq}}{\omega_{mn}} e^{-\gamma^\top t} (e^{-i\omega_m t} - e^{-i\omega_n t}) \\ &- \frac{2\alpha^* \langle \sigma_m^- \rangle_0 (\langle N_n \rangle_0 - \langle N_n \rangle_{eq})}{2\gamma^\top + i\omega_{mn}} e^{-\gamma^\top t} (e^{-(i\omega_m + 2\gamma^\top)t} - e^{-i\omega_n t}) \end{aligned} \quad (5.98b)$$

$$\begin{aligned}
\langle N_n \rangle_t &= \langle N_n \rangle_{eq} + (\langle N_n \rangle_0 - \langle N_n \rangle_{eq}) e^{-2\gamma^T t} \\
&+ i \frac{\alpha \langle \sigma_m^+ \rangle_0 \langle \sigma_n^- \rangle_0}{\omega_{mn}} e^{-2\gamma^T t} (e^{i\omega_{mn} t} - 1) \\
&- i \frac{\alpha^* \langle \sigma_n^+ \rangle_0 \langle \sigma_m^- \rangle_0}{\omega_{mn}} e^{-2\gamma^T t} (e^{-i\omega_{mn} t} - 1) \quad (5.98c)
\end{aligned}$$

soluciones que dan cuenta de la influencia del spin m en el amortiguamiento del n . Nótese que en el equilibrio ($t \rightarrow \infty$) los valores esperados de σ_n^+ , σ_n^- y N_n son los mismos que los obtenidos en la solución de orden cero.

Es interesante considerar el caso particular en que los dos spines se encuentran localizados en posiciones equivalentes, para la que :

$$\omega_n = \omega_m \quad (5.99)$$

y las ecuaciones (5.98) adoptan la forma :

$$\begin{aligned}
\langle \sigma_n^+ \rangle_t &= \langle \sigma_n^+ \rangle_0 e^{(i\omega_n' - \gamma^T)t} \\
&- \alpha \langle \sigma_m^+ \rangle_0 (1 - 2\langle N_n \rangle_{eq}) t e^{(i\omega_n' - \gamma^T)t} \\
&+ \frac{\alpha \langle \sigma_m^+ \rangle_0 (\langle N_n \rangle_0 - \langle N_n \rangle_{eq})}{\gamma^T} (1 - e^{-2\gamma^T t}) e^{(i\omega_n' - \gamma^T)t} \quad (5.100a)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle \sigma_n^- \rangle_t &= \langle \sigma_n^- \rangle_0 e^{-(i\omega_n' + \gamma^T)t} \\
&- \alpha^* \langle \sigma_m^- \rangle_0 (1 - 2\langle N_n \rangle_{eq}) t e^{-(i\omega_n' + \gamma^T)t}
\end{aligned}$$

$$+ \frac{\alpha^* \langle \sigma_m^- \rangle_0 (\langle N_n \rangle_0 - \langle N_n \rangle_{eq})}{\gamma^T} (1 - e^{-2\gamma^T t}) e^{-(i\omega_n + \gamma^T)t} \quad (5.100b)$$

$$\langle N_n \rangle_t = \langle N_n \rangle_{eq} + (\langle N_n \rangle_0 - \langle N_n \rangle_{eq}) e^{-2\gamma^T t} - (\alpha \langle \sigma_m^+ \rangle_0 \langle \sigma_n^- \rangle_0 + \alpha^* \langle \sigma_n^+ \rangle_0 \langle \sigma_m^- \rangle_0) t e^{-2\gamma^T t} \quad (5.100c)$$

en las que los términos que en las ecuaciones (5.98) estaban divididos por ω_{mn} aparecen, ahora, lineales en t .

5.6. Dependencia de la temperatura.

Al plantear en el capítulo IV el problema en estudio una de las hipótesis efectuadas era la de suponer que la red permanece en equilibrio térmico durante el proceso de relajación del sistema de spines, por lo que en todo instante el número medio de ocupación para cada modo ν viene dado por (4.49) :

$$\langle N(\omega_\nu) \rangle_T = \frac{1}{e^{\hbar\beta\omega_\nu} - 1}$$

donde $\beta = (kT)^{-1}$, siendo k la constante de Boltzmann y T la temperatura de equilibrio. Aparece claro, entonces, que la influencia de la red sobre el sistema de spines deberá depender de dicha temperatura.

En efecto, según se ha visto en el apartado anterior, uno de los efectos de la interacción de los spines con la red es el de producir un desplazamiento en la frecuencia intrínseca, ω_n , de cada uno de los spines, dando lugar a la nueva frecuencia :

$$\omega_n' = \omega_n - (\Delta\omega + 2\Delta^T\omega) \quad (5.101)$$

donde los parámetros $\Delta\omega$ y $\Delta^T\omega$ quedan definidos por las ecuaciones (5.63a) y (5.63b) respectivamente.

El parámetro $\Delta\omega$ corresponde al desplazamiento Lamb originado como consecuencia de estar los spines acoplados a un sistema, la red, cuyo espectro se despliega en una banda cuasi-continua de frecuencias, habiendo sido ya ampliamente estudiado en numerosos artículos (Bethe, 1947, Louisell, 1973, Agarwal, 1974).

Ahorabien, en la expresión (5.101) aparece además otro término, $\Delta^T\omega$, que depende de la temperatura y que es precisamente el término que refleja la contribución térmica al desplazamiento. Dicho término ha sido estudiado recientemente de una forma extensa y con datos numéricos por Walsch (Walsch, 1971) y por Barton (Barton, 1972).

Resulta más interesante observar la dependencia de la constante de amortiguamiento con la temperatura, ya que esencialmente nuestro interés se centra en el proceso de relajación del sistema de spines.

Según se ha visto en el apartado anterior la constante efectiva de amortiguamiento venía dada por (5.58) :

$$\gamma_n^T = \gamma (1 + \langle N(\omega_n) \rangle_T)$$

donde el parámetro γ quedaba definido por la ecuación (5.63c) mientras que $\langle N(\omega_n) \rangle_T$, dado por (5.72), es el número de ocupación medio para el modo correspondiente a la frecuencia del spin n , viniendo dada, entonces, la constante efectiva de amortiguamiento por :

$$\gamma_n^T = \gamma \frac{e^{\hbar\beta\omega_n} + 1}{e^{\hbar\beta\omega_n} - 1} \quad (5.102)$$

ecuación en la que aparece clara la forma en que el amortiguamiento depende de la temperatura de equilibrio.

A altas temperaturas :

$$e^{\hbar\beta\omega_n} \xrightarrow{\beta \rightarrow 0} 1 + \hbar\beta\omega_n \quad (5.103)$$

y para (5.102) se tiene entonces :

$$\gamma_n^T \xrightarrow{\beta \rightarrow 0} \gamma \frac{2 + \hbar\beta\omega_n}{\hbar\beta\omega_n} = \gamma \left(1 + \frac{2kT}{\hbar\omega_n} \right) \quad (5.104)$$

En el límite a bajas temperaturas ya no es correcto suponer que las propiedades estadísticas de la red permanecen inalteradas durante el proceso de relajación del sistema de spines y la aplicación de la teoría de Nakajima-Zwanzig en dicho caso resultaría mucho más complicada, por lo que abordaremos esta situación en el capítulo VII con una técnica diferente.

VI. FUNCIONES DE CORRELACION Y DISIPACION DE LA ENERGIA.

6.1. Introducción.

Un observable A característico de un sistema (o de una parte del mismo) que se encuentra en equilibrio térmico experimentará con el tiempo pequeñas fluctuaciones alrededor de su valor de equilibrio, existiendo entre los valores $A(t)$ para tiempos diferentes una cierta correlación, es decir, el valor de A en un determinado instante t' influye en todos los valores que toma en instantes posteriores t'' , pudiéndose caracterizar este hecho mediante la función de correlación ordinaria en el tiempo asociada a dicho observable, definida por (Kubo, 1957, Zwanzig, 1967, Levine, 1969) :

$$f_A(t', t'') = \langle A(t'') A(t') \rangle = \text{Tr} (\rho_0 A(t'') A(t')) \quad (6.1)$$

donde ρ_0 es el operador densidad canónico del sistema y $A(t)$ es la conocida solución de Heisenberg :

$$A(t) = e^{\frac{i}{\hbar} \mathcal{H} t} A e^{-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H} t} = e^{i\mathcal{L}t}$$

siendo \mathcal{H} el Hamiltoniano del sistema y \mathcal{L} el superoperador de Liouville asociado a \mathcal{H} .

La definición anterior puede generalizarse para el caso de las fluctuaciones de dos observables, A y B , que se desvían simultáneamente de sus valores de equilibrio, definiéndose, entonces, la función de correlación ordinaria en el tiempo asociada a dichos operadores como :

$$f_{AB}(t', t'') = \langle B(t'') A(t') \rangle \quad (6.2a)$$

donde $\langle \dots \rangle$ significa el promedio sobre alguna colectividad en equilibrio térmico.

Dado que la función de distribución sobre una colectividad en equilibrio es invariante con un desplazamiento en el tiempo, la función de correlación (6.2a) puede escribirse como :

$$f_{AB}(t) = \langle B(0) A(t'-t'') \rangle = \langle B(0) A(t) \rangle \quad (6.2b)$$

en donde se ha trasladado el origen de tiempos a t'' .

En nuestro problema concreto definiremos la función de correlación ordinaria en el tiempo asociada al spín n por :

$$f_n(t) = \langle \sigma_n^+(0) \sigma_n^-(t) \rangle \quad (6.3)$$

la cual da una descripción de la fluctuación del spín alrededor de su equilibrio.

Para el cálculo de las funciones de correlación haremos uso de un formalismo análogo al empleado en la teoría de Nakajima-Zwanzig. Este formalismo es debido a Mori (Mori, 1965), el cual demostró que la técnica del operador de proyección aplicada a un sistema disipativo conduce a la ecuación generalizada de Langevin para la evolución de una magnitud dinámica. Denominaremos a dicho formalismo como "método de Mori-Zwanzig".

Recientemente Kim y Wilson (Kim y Wilson, 1973) y Bose y Ng (Bose y Ng, 1975) han calculado funciones de correlación en el tiempo usando la técnica de Mori-Zwanzig. Los primeros analizan el problema de un oscilador armónico sumergido en un baño térmico y, bajo la hipótesis de acoplamiento débil, desarrollan un esquema perturbacional para calcular las funciones de correlación en el tiempo asociadas a dicho sistema. Los segundos aplican el mismo formalismo al problema del laser. En el problema planteado en este trabajo seguiremos el esquema perturbacional

empleado en los artículos citados anteriormente.

En el último apartado de este capítulo haremos uso de la función de correlación en el tiempo obtenida, para determinar la potencia absorbida por cada spin en un experimento de RMN.

6.2. Determinación de las funciones de correlación del sistema de spines.

Pasemos a estudiar la función de correlación de primer orden, o función de correlación ordinaria, asociada al spin n , definida por (6.3) como :

$$f_n(t) = \langle \sigma_n^+(0) \sigma_n^-(t) \rangle$$

donde σ_n^+ y σ_n^- son, respectivamente, los operadores de creación y aniquilación de dicho spin.

Para calcular la función de correlación $f_n(t)$, introducimos el operador de proyección P definido por :

$$P A(t) = \sigma_n^-(0) \frac{\langle \sigma_n^+(0) A(t) \rangle}{\langle \sigma_n^+(0) \sigma_n^-(0) \rangle} \quad (6.4)$$

que evidentemente verifica la propiedad de idempotencia $P^2 = P$.

El punto de partida del formalismo de Mori-Zwanzig es la ecuación de Heisenberg para la evolución del operador $\sigma_n^-(t)$:

$$\dot{\sigma}_n^-(t) = \frac{1}{\hbar} [\mathcal{H}, \sigma_n^-(t)] = i\mathcal{L} \sigma_n^-(t) \quad (6.5)$$

siendo \mathcal{H} el Hamiltoniano del sistema spines-red, dado por la ecuación (4.53), y \mathcal{L} el superoperador de Liouville definido como el conmutador de \mathcal{H} .

Tomando la transformada de Laplace en ambos miembros de la ecuación (6.5) se obtiene :

$$(s - \lambda) \hat{\sigma}_n^-(s) - \sigma_n^-(0) = \lambda \mathcal{L} \hat{\sigma}_n^-(s) \quad (6.6)$$

donde $\hat{\sigma}_n^-(s)$ es la transformada de Laplace de $\sigma_n^-(t)$:

$$\hat{\sigma}_n^-(s) = \int_0^{\infty} dt e^{-st} \sigma_n^-(t) \quad (6.7)$$

La ecuación (6.6) puede escribirse como :

$$s \hat{\sigma}_n^-(s) - \sigma_n^-(0) = \lambda \mathcal{L} P \hat{\sigma}_n^-(s) + \lambda \mathcal{L} (1-P) \hat{\sigma}_n^-(s) \quad (6.8)$$

que multiplicada sucesivamente por la izquierda por P y por (1 - P) permite obtener el par de ecuaciones :

$$s P \hat{\sigma}_n^-(s) - P \sigma_n^-(0) = \lambda P \mathcal{L} P \hat{\sigma}_n^-(s) + \lambda P \mathcal{L} (1-P) \hat{\sigma}_n^-(s) \quad (6.9a)$$

$$s (1-P) \hat{\sigma}_n^-(s) - (1-P) \sigma_n^-(0) = \lambda (1-P) \mathcal{L} P \hat{\sigma}_n^-(s) + \lambda (1-P) \mathcal{L} (1-P) \hat{\sigma}_n^-(s) \quad (6.9b)$$

A partir de (6.9b) se obtiene para $(1-P) \hat{\sigma}_n^-(s)$ la expresión :

$$(1-P) \hat{\sigma}_n^-(s) = \frac{1}{s - \lambda (1-P) \mathcal{L}} (1-P) \sigma_n^-(0) + \frac{1}{s - \lambda (1-P) \mathcal{L}} \lambda (1-P) \mathcal{L} P \hat{\sigma}_n^-(s) \quad (6.10)$$

que sustituida en (6.9a) da :

$$s P \hat{\sigma}_n^-(s) - P \sigma_n^-(0) = \lambda P \mathcal{L} P \hat{\sigma}_n^-(s) + \lambda P \mathcal{L} \frac{1}{s - \lambda (1-P) \mathcal{L}} (1-P) \sigma_n^-(0) - P \mathcal{L} \frac{1}{s - \lambda (1-P) \mathcal{L}} (1-P) \mathcal{L} P \hat{\sigma}_n^-(s) \quad (6.11)$$

ecuación análoga a la (3.36), obtenida en el apartado 3.3., para la transformada de Laplace de la parte relevante del operador densidad del sistema. Procediendo como entonces, efectuando la transformación inversa de Laplace en (6.11) se obtiene como ecuación de evolución de $P \sigma_n^-(t)$ la expresión :

$$P \dot{\sigma}_n^-(t) = i P \mathcal{L} P \sigma_n^-(t) + i P \mathcal{L} e^{i(1-P)\mathcal{L}t} (1-P) \sigma_n^-(0) - \int_0^t d\tau P \mathcal{L} e^{i(1-P)\mathcal{L}\tau} (1-P) \mathcal{L} P \sigma_n^-(t-\tau) \quad (6.12)$$

Teniendo en cuenta, ahora, la forma del operador de proyección P , definido por (6.4), se tiene que :

$$(1-P) \sigma_n^-(0) = \sigma_n^-(0) - \sigma_n^-(0) \frac{\langle \sigma_n^+(0) \sigma_n^-(0) \rangle}{\langle \sigma_n^+(0) \sigma_n^-(0) \rangle} = 0 \quad (6.13a)$$

$$P \sigma_n^-(t-\tau) = \sigma_n^-(0) \frac{\langle \sigma_n^+(0) \sigma_n^-(t-\tau) \rangle}{\langle \sigma_n^+(0) \sigma_n^-(0) \rangle} = \frac{\sigma_n^-(0)}{\langle \sigma_n^+(0) \sigma_n^-(0) \rangle} f_n(t-\tau) \quad (6.13b)$$

donde $f_n(t)$ es la función de correlación ordinaria asociada al spin n .

La sustitución de (6.13a) y (6.13b) en (6.12) permite obtener para la ecuación de evolución de dicha función de correlación la expresión :

$$\dot{f}_n(t) = i \Omega_n f_n(t) - \int_0^t d\tau \Gamma_n(\tau) f_n(t-\tau) \quad (6.14)$$

donde :

$$\Omega_n = \frac{\langle \sigma_n^+(0) \mathcal{L} \sigma_n^-(0) \rangle}{\langle \sigma_n^+(0) \sigma_n^-(0) \rangle} \quad (6.15a)$$

$$\Gamma_n(t) = \frac{\langle F_n^+ F_n(t) \rangle}{\langle \sigma_n^+(0) \sigma_n^-(0) \rangle} \quad (6.15b)$$

siendo $F_n(t)$ la fuerza aleatoria de Langevin, definida por :

$$\begin{aligned} F_n(t) &= - e^{i(1-P)\mathcal{L}t} (1-P) \mathcal{L} \sigma_n^-(0) = \\ &= - (1-P) e^{i(1-P)\mathcal{L}t} \mathcal{L} \sigma_n^-(0) \end{aligned} \quad (6.16)$$

La ecuación (6.12) fue obtenida en primer lugar por Zwanzig (Zwanzig, 1961) para una función de correlación clásica y posteriormente fue aplicada por Mori (Mori, 1965) al estudio de un sistema disipativo, siendo él el primero en identificar a $F_n(t)$ como la fuerza aleatoria en la ecuación generalizada de Langevin.

La función $\Gamma_n(t)$, que como puede verse en la ecuación (6.15b) es la correlación en el tiempo de la fuerza aleatoria $F_n(t)$, se conoce con el nombre de "función memoria" (a menudo se la denomina también "función amortiguamiento") puesto que relaciona el valor de la función de correlación en el instante t con su valor en todo instante anterior $t-\tau$ ($\tau < t$), expresándonos, de esta manera, el carácter no-markoviano de la ecuación (6.12).

Nuestro interés se centra en la resolución de la ecuación (6.14) en el límite del acoplamiento débil, para lo cual seguiremos el esquema perturbacional desarrollado por Kim y Wilson y por Bose y Ng en los trabajos citados en la bibliografía.

Como se ha visto en apartados anteriores el Hamiltoniano del sistema puede considerarse como suma de dos términos :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^0 + \mathcal{H}_{SB} \quad (6.17)$$

donde $\mathcal{H}^0 = \mathcal{H}_s + \mathcal{H}_0$ es el Hamiltoniano correspondiente al sistema spines-red sin interaccionar y \mathcal{H}_{SB} es el Hamiltoniano de interacción dado por (4.52). De igual forma el superoperador de Liouville asociado a \mathcal{H} puede considerarse como suma de dos términos :

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}^0 + \mathcal{L}_{SB} \quad (6.18)$$

siendo \mathcal{L}^0 y \mathcal{L}_{SB} los superoperadores de Liouville asociados a \mathcal{H}^0 y \mathcal{H}_{SB} respectivamente.

Abordamos, ahora, el cálculo de Ω_n dado por (6.15a). Haciendo uso del Hamiltoniano (4.53), de las relaciones de conmutación (4.4) y de las ecuaciones (4.5), se obtiene :

$$\begin{aligned} \mathcal{L} \sigma_n^- &= \frac{1}{\hbar} [\mathcal{H}, \sigma_n^-] = \frac{1}{\hbar} [\mathcal{H}^0, \sigma_n^-] + \frac{1}{\hbar} [\mathcal{H}_{SB}, \sigma_n^-] = \\ &= -\omega_n \sigma_n^- + \left(\sum_{n', \nu} G_{n\nu} b_\nu \sigma_{n'}^+ + G_{n\nu}^* b_\nu^+ \sigma_{n'}^- \right) \sigma_n^- \\ &\quad - \sigma_n^- \left(\sum_{n', \nu} G_{n\nu} b_\nu \sigma_{n'}^+ + G_{n\nu}^* b_\nu^+ \sigma_{n'}^- \right) = \\ &= -\omega_n \sigma_n^- + \sum_\nu G_{n\nu} b_\nu [\sigma_n^+, \sigma_n^-] = \\ &= -\omega_n \sigma_n^- - \sum_\nu G_{n\nu} b_\nu \sigma_n^2 \end{aligned} \quad (6.19)$$

que sustituida en (6.15a) permite obtener la expresión :

$$\Omega_n = \frac{\langle \sigma_n^+(0) \mathcal{L} \sigma_n^-(0) \rangle}{\langle \sigma_n^+(0) \sigma_n^-(0) \rangle} = -\omega_n - \sum_\nu G_{n\nu} \frac{\langle b_\nu(0) \sigma_n^+(0) \rangle}{\langle \sigma_n^+(0) \sigma_n^-(0) \rangle} \quad (6.20)$$

El cálculo de $\langle b_\nu \sigma_n^+ \rangle$ puede ser efectuado haciendo uso

de un desarrollo perturbacional, según el cual el promedio térmico de un operador cualquiera A del sistema puede expresarse en la forma (Kim y Wilson, 1973) :

$$\langle A \rangle = \langle A \rangle_0 + i \int_0^\infty \langle \mathcal{L}_{SB} A(t) \rangle_0 dt + \mathcal{O}(V^2) \quad (6.21)$$

donde $\langle A \rangle_0$ es el valor esperado canónico de A sobre el sistema sin acoplar \mathcal{H}^0 , y

$$A(t) = e^{i\mathcal{L}_0 t} A$$

designando por $\mathcal{O}(V^2)$ los términos de orden superior en la perturbación. De esta forma se obtiene :

$$\langle b_\nu(0) \sigma_n^+(0) \rangle = \langle b_\nu(0) \sigma_n^+(0) \rangle_0 + i \int_0^\infty dt \langle \mathcal{L}_{SB} b_\nu(t) \sigma_n^+(t) \rangle_0 + \mathcal{O}(V^2) \quad (6.22)$$

siendo :

$$b_\nu(t) \sigma_n^+(t) = e^{i\mathcal{L}_0 t} b_\nu(0) \sigma_n^+(0) = e^{-i\omega_\nu t} b_\nu(0) \sigma_n^+(0)$$

Puesto que $\langle \rangle_0$ indica el promedio canónico sobre el sistema sin acoplar, se tiene que :

$$\begin{aligned} \langle b_\nu^+(0) \sigma_n^+(0) \rangle_0 &= \text{Tr} (\rho_B(0) \rho_S(0) b_\nu(0) \sigma_n^+(0)) = \text{Tr}_B (\rho_B(0) b_\nu(0)) \cdot \text{Tr}_S (\rho_S(0) \sigma_n^+(0)) \\ &= \langle b_\nu(0) \rangle_0 \langle \sigma_n^+(0) \rangle_0 = 0 \end{aligned} \quad (6.23)$$

Por otra parte, utilizando (4.52) se obtiene la expresión :

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{SB} b_\nu \sigma_n^+ &= \frac{1}{\hbar} [\mathcal{H}_{SB}, b_\nu \sigma_n^+] = \\ &= \left(\sum_{n', \nu'} G_{n\nu, n'\nu'} b_{\nu'} \sigma_{n'}^+ + G_{n\nu, n'\nu'}^* b_{\nu'}^+ \sigma_{n'}^- \right) b_\nu \sigma_n^+ \\ &- b_\nu \sigma_n^+ \left(\sum_{n', \nu'} G_{n\nu, n'\nu'} b_{\nu'} \sigma_{n'}^+ + G_{n\nu, n'\nu'}^* b_{\nu'}^+ \sigma_{n'}^- \right) = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{\nu} G_{n\nu}^* (b_{\nu}^{\dagger} b_{\nu} \sigma_n^{-} \sigma_n^{+} - b_{\nu} b_{\nu}^{\dagger} \sigma_n^{+} \sigma_n^{-}) \\
&+ \sum_{\nu} G_{m\nu} (b_{\nu} b_{\nu} \sigma_m^{+} \sigma_m^{-} - b_{\nu} b_{\nu}^{\dagger} \sigma_m^{-} \sigma_m^{+}) \\
&+ \sum_{\nu} G_{m\nu}^* (b_{\nu}^{\dagger} b_{\nu} \sigma_m^{-} \sigma_m^{+} - b_{\nu} b_{\nu}^{\dagger} \sigma_m^{+} \sigma_m^{-}) \quad (6.24)
\end{aligned}$$

que sustituida en (6.22) y teniendo en cuenta las relaciones (5.24), permite obtener en primer orden en la perturbación la expresión :

$$\begin{aligned}
\langle b_{\nu}(0) \sigma_n^{+}(0) \rangle &= i \int_0^{\infty} \langle \mathcal{L}_{SB} b_{\nu}(0) \sigma_n^{+}(0) \rangle_0 e^{-i\omega_{\nu} t} dt = \\
&= i \int_0^{\infty} dt e^{-i\omega_{\nu} t} \{ G_{n\nu}^* [\langle N_{\nu} \rangle_T \langle \sigma_n^{-}(0) \sigma_n^{+}(0) \rangle_0 - (1 + \langle N_{\nu} \rangle_T) \langle \sigma_n^{+}(0) \sigma_n^{-}(0) \rangle_0] \\
&\quad + G_{m\nu}^* [\langle N_{\nu} \rangle_T \langle \sigma_m^{-}(0) \sigma_m^{+}(0) \rangle_0 - (1 + \langle N_{\nu} \rangle_T) \langle \sigma_m^{+}(0) \sigma_m^{-}(0) \rangle_0] \} = \\
&= i \int_0^{\infty} dt \{ G_{n\nu}^* [\langle N_{\nu} \rangle_T - (1 + 2\langle N_{\nu} \rangle_T) \langle \sigma_n^{+}(0) \sigma_n^{-}(0) \rangle_0] \\
&\quad - G_{m\nu}^* \langle \sigma_m^{+}(0) \sigma_m^{-}(0) \rangle_0 \} e^{-i\omega_{\nu} t} \quad (6.25)
\end{aligned}$$

Sustituyendo (6.25) en (6.20) y teniendo en cuenta que :

$$\langle \sigma_n^{+}(0) \sigma_n^{-}(0) \rangle_0 = \langle \sigma_n^{+}(0) \sigma_n^{-}(0) \rangle_0 \delta_{nn} \quad (6.26)$$

se tiene para Ω_n la forma :

$$\Omega_n = -\omega_n + i \int_0^{\infty} dt \sum_{\nu} |G_{n\nu}|^2 \left[\frac{\langle N_{\nu} \rangle_T - (1 + 2\langle N_{\nu} \rangle_T) \langle \sigma_n^{+}(0) \sigma_n^{-}(0) \rangle_0}{\langle \sigma_n^{+}(0) \sigma_n^{-}(0) \rangle_0} \right] e^{-i\omega_{\nu} t} \quad (6.27)$$

Haciendo uso de la identidad :

$$\int_0^{\infty} e^{\pm i\omega t} dt = \pi \delta(\omega) \pm i \text{vp} \frac{1}{\omega} \quad (6.28)$$

y efectuando en (6.27) la aproximación de Wigner-Weisskopf, estudiada en el apartado 5.5., se tiene para (6.27) la expresión :

$$\Omega_n = -\omega_n + i \left\{ \frac{\pi \sum_{\nu} |G_{n,\nu}(\omega_n)|^2 \left[\langle N(\omega_n) \rangle_T - (1 + 2 \langle N(\omega_n) \rangle_T) \langle \sigma_n^+(0) \sigma_n^-(0) \rangle \right]}{\langle \sigma_n^+(0) \sigma_n^-(0) \rangle} - i \mathcal{P} \int_0^{\infty} d\omega \frac{\sum_{\nu} |G_{n,\nu}(\omega)|^2 \int_{\nu}(\omega) \left[\langle N_{\nu}(\omega) \rangle_T - (1 + 2 \langle N_{\nu}(\omega) \rangle_T) \langle \sigma_n^+(0) \sigma_n^-(0) \rangle \right]}{\langle \sigma_n^+(0) \sigma_n^-(0) \rangle_0 \cdot (\omega - \omega_n)} \right\} \quad (6.29)$$

Introduciendo los parámetros γ , $\Delta\omega$ y $\Delta^T\omega$, definidos por las ecuaciones (5.63), resulta :

$$\begin{aligned} \Omega_n &= -\omega_n - i \left\{ \gamma \frac{\langle N(\omega_n) \rangle_T - (1 + 2 \langle N(\omega_n) \rangle_T) \langle \sigma_n^+(0) \sigma_n^-(0) \rangle_0}{\langle \sigma_n^+(0) \sigma_n^-(0) \rangle_0} \right. \\ &\quad \left. - i \frac{\Delta^T\omega}{\langle \sigma_n^+(0) \sigma_n^-(0) \rangle_0} + i (\Delta\omega + 2 \Delta^T\omega) \right\} = \\ &= -(\omega_n - \Delta\omega - 2 \Delta^T\omega) - \frac{\Delta^T\omega}{\langle \sigma_n^+(0) \sigma_n^-(0) \rangle_0} \\ &\quad - i \gamma \frac{\langle N(\omega_n) \rangle_T}{\langle \sigma_n^+(0) \sigma_n^-(0) \rangle_0} + i \gamma (1 + 2 \langle N(\omega_n) \rangle_T) \end{aligned} \quad (6.30)$$

Pasemos, ahora, al cálculo de la función memoria $\Gamma_n(t)$ dada por la ecuación (6.15b). Para ello es necesario calcular en primer lugar la fuerza aleatoria de Langevin, $F_n(t)$, asociada al spin n . Efectuaremos el cálculo de dicha fuerza dentro del esquema perturbacional anterior, en el cual puede escribirse el operador de proyección P , definido en (6.4), en la forma :

$$P = P_0 + P' \quad (6.31)$$

donde :

$$P_0 A(t) = \sigma_n^-(0) \frac{\langle \sigma_n^+(0) A(t) \rangle_0}{\langle \sigma_n^+(0) \sigma_n^-(0) \rangle_0} \quad (6.32)$$

Efectuando un desarrollo en serie para la exponencial $e^{i(1-P_0)t}$, la fuerza aleatoria de Langevin adopta la forma:

$$F_n(t) = - e^{i\omega_0 t} (1 - P_0) \mathcal{L} \sigma_n^- + O(v^2) \quad (6.33)$$

donde designamos por $O(v^2)$ los términos de orden superior en el desarrollo en serie.

Haciendo uso de (6.19) y teniendo en cuenta que :

$$(1 - P_0) \sigma_n^-(0) = \sigma_n^-(0) - \sigma_n^-(0) \frac{\langle \sigma_n^+(0) \sigma_n^-(0) \rangle_0}{\langle \sigma_n^+(0) \sigma_n^-(0) \rangle_0} = 0 \quad (6.34)$$

la ecuación (6.33) puede escribirse como :

$$F_n(t) = \sum_{\nu} G_{\nu} b_{\nu}(0) \sigma_n^z(0) e^{-i\omega_{\nu} t} + O(v^2) \quad (6.35)$$

con lo que $F_n^+ = F_n^+(0)$, vendrá dado por :

$$F_n^+ = \sum_{\nu} G_{\nu}^* b_{\nu}^+(0) \sigma_n^z(0) + O(v^2) \quad (6.36)$$

En el límite del acoplamiento débil puede evaluarse $\Gamma_n(t)$ en el segundo orden en la perturbación reemplazando $\frac{\langle F_n^+ F_n(t) \rangle}{\langle \sigma_n^+ \sigma_n^- \rangle}$ por $\frac{\langle F_n^+ F_n(t) \rangle_0}{\langle \sigma_n^+ \sigma_n^- \rangle_0}$, obteniéndose de esta manera :

$$\begin{aligned} \Gamma_n(t) &= \frac{\langle F_n^+ F_n(t) \rangle_0}{\langle \sigma_n^+(0) \sigma_n^-(0) \rangle_0} = \frac{\sum_{\nu, \nu'} G_{\nu}^* G_{\nu'} \langle b_{\nu}^+ b_{\nu'} \rangle_0 \langle (\sigma_n^z)^2 \rangle_0 e^{-i\omega_{\nu} t}}{\langle \sigma_n^+(0) \sigma_n^-(0) \rangle_0} = \\ &= \frac{\sum_{\nu} |G_{\nu}|^2 \langle N_{\nu} \rangle_0 e^{-i\omega_{\nu} t}}{\langle \sigma_n^+(0) \sigma_n^-(0) \rangle_0} \end{aligned} \quad (6.37)$$

Sustituyendo (6.37) en (6.14) se obtiene para la ecuación de evolución de la función de correlación $f_n(t)$, la expresión :

$$\hat{f}_n(t) = i \Omega_n \hat{f}_n(t) - \int_0^t d\tau \sum_{\nu} \frac{|G_{n\nu}|^2 \langle N_{\nu} \rangle_{\tau} e^{-i\omega_{\nu} \tau}}{\langle \sigma_n^{+}(0) \sigma_n^{-}(0) \rangle_0} f_n(t-\tau) \quad (6.38)$$

donde Ω_n viene dado por (6.29).

Definiendo :

$$I_n(t) = \int_0^t d\tau \sum_{\nu} |G_{n\nu}|^2 \langle N_{\nu} \rangle_{\tau} e^{-i\omega_{\nu} \tau} f_n(t-\tau) \quad (6.39)$$

y efectuando la transformación de Laplace en ambos miembros de esta ecuación se obtiene :

$$\hat{I}_n(s) = \sum_{\nu} \frac{|G_{n\nu}|^2 \langle N_{\nu} \rangle_{\tau}}{s + i\omega_{\nu}} \hat{f}_n(s) \quad (6.40)$$

siendo :

$$\hat{f}_n(s) = \langle \sigma_n^{+}(0) \hat{\sigma}_n^{-}(s) \rangle \quad (6.41)$$

y $\hat{\sigma}_n^{-}(s)$ la transformada de Laplace de $\sigma_n^{-}(t)$.

Mediante la aproximación de Wigner-Weisskopf en la ecuación (6.40) resulta :

$$\hat{I}_n(s) = \int_0^{\infty} d\omega \frac{\sum_{\nu} |G_{n\nu}|^2 \langle N_{\nu}(\omega) \rangle_{\tau} f_{\nu}(\omega)}{s + i\omega} \hat{f}_n(s) \quad (6.42)$$

a partir de la cual, tomando la transformada inversa de Laplace, se obtiene la expresión :

$$I_n(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\eta-i\infty}^{\eta+i\infty} ds e^{st} \hat{f}_n(s) \int_0^{\infty} d\omega \frac{\sum_{\nu} |G_{n\nu}|^2 \langle N_{\nu}(\omega) \rangle_{\tau} f_{\nu}(\omega)}{s + i\omega} \quad (6.43)$$

Ahora bien, según se analizó en el apartado 5.5., la función $\int_0^{\infty} d\omega \frac{\sum_{\nu} |G_{n\nu}|^2 \langle N_{\nu} \rangle_{\tau} f_{\nu}(\omega)}{s + i\omega}$, que presenta una cortadura en el eje imaginario, varía suavemente y se comporta bien en el se-

miplano derecho del plano complejo s . Por otra parte, en ausencia de acoplamiento al operador $\hat{\sigma}_n^-(0)$ le corresponde en la representación de Heisenberg el operador :

$$\hat{\sigma}_n^-(t) = e^{-i\omega_n t} \hat{\sigma}_n^-(0)$$

y en el límite del acoplamiento débil la interacción del spín n con la red introduce un operador, $\tilde{\hat{\sigma}}_n^-(t)$, que varía lentamente con el tiempo tal que (Mauricio, 1974) :

$$\hat{\sigma}_n^-(t) = \tilde{\hat{\sigma}}_n^-(t) e^{-i\omega_n t} \quad (6.44)$$

a partir del cual, haciendo uso de la primera propiedad de transformación para la transformada de Laplace, se obtiene :

$$\hat{\hat{\sigma}}_n^-(s) = \hat{\tilde{\sigma}}_n^-(s + i\omega_n) \quad (6.45)$$

Puesto que $\tilde{\hat{\sigma}}_n^-(t)$ es un operador que varía lentamente con el tiempo, $\hat{\tilde{\sigma}}_n^-(s + i\omega_n)$ será un operador muy "picado" en las proximidades de $s = -i\omega_n$, lo cual permite considerar a $\hat{\tilde{\sigma}}_n^-(s + i\omega_n)$ como un operador con un polo simple cerca de $s = -i\omega_n$ y, según (6.41), la función $\hat{f}_n(s)$ también tendrá un polo en dicho punto.

Tomando η suficientemente pequeño en la ecuación (6.43), la contribución al contorno de la integral estará dominada por el polo de $\hat{f}_n(s)$, de modo que la contribución a la integral (6.43) se centra en una pequeña región del plano complejo próxima a $s = -i\omega_n$. Las variaciones de $\int_0^\infty d\omega \frac{\sum_i |G_{ni}|^2 < N_{ni} > f_{ni}(\omega)}{s + i\omega}$ dentro de esta pequeña región son despreciables, de forma que se puede reemplazar por su valor cerca del polo de $\hat{f}_n(s)$, y escribir (6.43) como :

$$\begin{aligned}
 I_n(t) &= \int_0^{\infty} d\omega \frac{\sum_{\nu'} |G_{n\nu'}|^2 \langle N_{\nu'}(\omega) \rangle_T f_{\nu'}(\omega)}{\eta + i(\omega - \omega_n)} \cdot \frac{1}{2\pi i} \int_{\eta-i\infty}^{\eta+i\infty} ds e^{st} \hat{f}_n(s) \\
 &= -i \int_0^{\infty} d\omega \frac{\sum_{\nu'} |G_{n\nu'}|^2 \langle N_{\nu'}(\omega) \rangle_T f_{\nu'}(\omega)}{(\omega - \omega_n) - i\eta} f_n(t) \quad (6.46)
 \end{aligned}$$

Haciendo uso de la identidad (6.28) se obtiene para (6.46) la expresión :

$$\begin{aligned}
 I_n(t) &= -i \left\{ \mathcal{P} \int_0^{\infty} d\omega \frac{\sum_{\nu'} |G_{n\nu'}|^2 \langle N_{\nu'}(\omega) \rangle_T f_{\nu'}(\omega)}{\omega - \omega_n} \right. \\
 &\quad \left. + i\pi \sum_{\nu'} |G_{n\nu'}(\omega_n)|^2 f_{\nu'}(\omega_n) \langle N(\omega_n) \rangle_T \right\} f_n(t) \quad (6.47)
 \end{aligned}$$

que en función de los parámetros $\Delta^T \omega$ y γ puede escribirse como :

$$I_n(t) = -i \left(\Delta^T \omega + i\gamma \langle N(\omega_n) \rangle_T \right) f_n(t) \quad (6.48)$$

Sustituyendo (6.30) y (6.47) en la ecuación (6.38) resulta para la ecuación de evolución de $f_n(t)$:

$$\dot{f}_n(t) = \left\{ -i(\omega_n - \Delta\omega - 2\Delta^T \omega) - \gamma(1 + 2\langle N(\omega_n) \rangle_T) \right\} f_n(t) \quad (6.49)$$

Introduciendo los parámetros γ_n^T y ω_n' , definidos por :

$$\gamma_n^T = \gamma(1 + 2\langle N(\omega_n) \rangle_T) \quad (6.50a)$$

$$\omega_n' = \omega_n - (\Delta\omega + 2\Delta^T \omega) \quad (6.50b)$$

la ecuación (6.49) puede escribirse como :

51)

$$\dot{f}_n(t) = -i\omega_n' f_n(t) - \gamma_n^T f_n(t) \quad (6.51)$$

cuya solución formal es :

$$f_n(t) = f_n(0) e^{-(i\omega_n' + \gamma_n^T)t} \quad (6.52)$$

función que describe la fluctuación del spín n alrededor del equilibrio, observándose en ella la existencia de un amortiguamiento γ_n^T , dado por (6.50a), y un desplazamiento de la frecuencia del spín expresado por la ecuación (6.50b), resultado que está en consonancia con el obtenido en el capítulo anterior.

6.3. Potencia absorbida en un experimento RMN.

Pasemos a determinar, ahora, la potencia absorbida por los spines en un experimento de RMN. Para ello consideraremos al sistema de spines en equilibrio térmico con el baño a una temperatura T . De esta manera dicho sistema viene caracterizado por el operador densidad canónico :

$$\rho_0 = \frac{e^{-\beta \mathcal{H}_s}}{\text{Tr} (e^{-\beta \mathcal{H}_s})} \quad (6.53)$$

con $\beta = (kT)^{-1}$, siendo T la temperatura de equilibrio y \mathcal{H}_s el Hamiltoniano del sistema de spines, definido por la ecuación (). En estas condiciones se considera aplicado a los spines un campo de r. f. linealmente polarizado, transversal a la dirección z (en la cual hay aplicado un campo magnético estacionario y uniforme que provoca el desplazamiento Zeeman de las

energías), dado por la ecuación :

$$\vec{H}_1(t) = 2 H_1 \cos \omega t \vec{i} \quad (6.54)$$

y lo suficientemente débil como para que la respuesta del sistema sea lineal, es decir, proporcional a la excitación (Teoría de respuesta lineal) (Levine, 1969, White, 1970).

La potencia absorbida del campo de r.f. por el spín n viene dada por (Abragam, 1961, White, 1970) :

$$P_n = - \overline{\vec{M}_n(t) \cdot \frac{d\vec{H}_1(t)}{dt}} = - \overline{M_n^x(t) \frac{dH_{1x}(t)}{dt}} \quad (6.55)$$

donde la barra indica un promedio en el tiempo a lo largo de un período del campo aplicado, y $M_n^x(t)$ es la componente en la dirección x del momento magnético del spín M_n , que teniendo en cuenta la ecuación () viene dado, en función del operador vectorial de Pauli, por :

$$\vec{M}_n(t) = \frac{\hbar}{2} \gamma_n \text{Tr} (\rho(t) \vec{\sigma}_n) \quad (6.56)$$

siendo γ_n la razón giromagnética del spín.

A partir de $M_n^j(\Omega)$ y $H_{1k}(\omega')$, definidas como las transformadas de Fourier de $M_n^j(t)$ y $H_{1k}(t)$ respectivamente, se puede introducir, en la hipótesis de respuesta lineal y para el caso de spines localizados, la susceptibilidad $\chi_n^{jk}(\Omega, \omega')$, mediante la ecuación :

$$M_n^j(\Omega) = \int d\omega' \sum_k \chi_n^{jk}(\Omega, \omega') H_{1k}(\omega') \quad (6.57)$$

donde $j, k \in \{x, y, z\}$. Haciendo uso de (6.54) se obtiene :

$$\begin{aligned}
 H_{1x}(\omega') &= \frac{2H_1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{+i\omega't} \cos \omega t dt = \\
 &= \frac{2\pi H_1}{\sqrt{2\pi}} \{ \delta(\omega'+\omega) + \delta(\omega'-\omega) \} \quad (6.58)
 \end{aligned}$$

que sustituida en (6.57) permite escribir :

$$M_n^x(\Omega) = \frac{2\pi H_1}{\sqrt{2\pi}} \{ \chi_n^{xx}(\Omega, -\omega) + \chi_n^{xx}(\Omega, \omega) \} \quad (6.59)$$

Por otra parte, el Hamiltoniano de interacción spín-campo de r.f. es :

$$\mathcal{H}^1(t) = -\frac{\hbar}{2} \gamma_n \vec{\sigma}_n \cdot \vec{H}_1(t) = -\hbar \gamma_n H_1 \sigma_n^x \cos \omega t \quad (6.60)$$

y la ecuación de evolución del operador densidad del sistema de spines, en estas condiciones, viene dado por :

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}_s + \mathcal{H}^1(t), \rho(t)] \quad (6.61)$$

cuya solución puede ser aproximada mediante :

$$\rho(t) \simeq \rho(-\infty) + \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t [\rho(t'), e^{i\mathcal{L}_s(t'-t)} \mathcal{H}^1(t')] dt' \quad (6.62)$$

donde \mathcal{L}_s es el superoperador de Liouville asociado a \mathcal{H}_s .

Tomando $\rho(-\infty) = \rho_0$, siendo ρ_0 el operador densidad canónico definido por (6.53), y reemplazando en el conmutador $\rho(t')$ por ρ_0 , resulta para (6.62), eligiendo t como origen de tiempos, la expresión :

$$\rho(t) \simeq \rho_0 + \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^0 [\rho_0, e^{i\mathcal{L}_s t'} \mathcal{H}^1(t+t')] dt' \quad (6.63)$$

Sustituyendo (6.60) en (6.63) y efectuando el cambio de variable $t' = -t''$, se obtiene :

$$\rho = \rho_0 - \frac{\hbar^2 \gamma_n^2 H_1}{2} \int_0^\infty [\rho_0, \sigma_n^x(-t'')] \cos \omega(t-t'') dt'' \quad (6.64)$$

ecuación que sustituida en (6.56) permite obtener :

$$M_n^x(t) = \frac{\hbar}{2} \gamma_n \langle \sigma_n^x \rangle_0 - i \frac{\hbar^2 \gamma_n^2 H_1}{2} \text{Tr} \left\{ \int_0^\infty [\rho_0, \sigma_n^x(-t'')] \sigma_n^x \cos \omega(t-t'') dt'' \right\} \quad (6.65)$$

donde $\langle \rangle_0$ indica el promedio térmico en el equilibrio, por lo que $\langle \sigma_n^x \rangle_0$, según se vió en el capítulo anterior, es nulo.

Tomando la transformada de Fourier de (6.65) y teniendo en cuenta que :

$$\text{Tr} \{ [\rho_0, \sigma_n^x(-t'')] \sigma_n^x \} = \langle [\sigma_n^x(-t''), \sigma_n^x] \rangle_0 \quad (6.66)$$

resulta la ecuación :

$$\begin{aligned} M_n^x(\Omega) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} M_n^x(t) e^{i\Omega t} dt = \\ &= -i \frac{\hbar^2 \gamma_n^2 H_1}{2\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \int_0^\infty \langle [\sigma_n^x(-t''), \sigma_n^x] \rangle_0 \cos \omega(t-t'') dt'' \right\} e^{i\Omega t} d\Omega = \\ &= -i \frac{\pi \hbar^2 \gamma_n^2 H_1}{2\sqrt{2\pi}} \left\{ \int_0^\infty \langle [\sigma_n^x(-t''), \sigma_n^x] \rangle_0 e^{-i\omega t''} dt'' \delta(\Omega + \omega) \right. \\ &\quad \left. + \int_0^\infty \langle [\sigma_n^x(-t''), \sigma_n^x] \rangle_0 e^{i\omega t''} dt'' \delta(\Omega - \omega) \right\} \quad (6.67) \end{aligned}$$

que comparada con (6.59) y haciendo uso de la propiedad de translación en el tiempo para la función de correlación :

$$\langle B(0) A(t) \rangle = \langle B(-t) A(0) \rangle \quad (6.68)$$

permite obtener la expresión :

$$\chi_n^{xx}(\Omega, \omega) = \frac{i \hbar^2 \gamma_n^2}{4} \int_0^\infty \langle [\sigma_n^x(t), \sigma_n^x] \rangle_0 e^{i\omega t} dt \delta(\Omega - \omega) = \chi_n^{xx}(\omega) \delta(\Omega - \omega) \quad (6.69)$$

siendo :

$$\chi_n^{xx}(\omega) = i \frac{\hbar \gamma_n^2}{4} \int_0^{\infty} \langle [\sigma_n^x(t), \sigma_n^x] \rangle e^{i\omega t} dt \quad (6.70)$$

Sustituyendo (6.69) en (6.59) se obtiene :

$$M_n^x(\Omega) = \frac{2\pi H_1}{\sqrt{2\pi}} \left\{ \chi_n^{xx}(\omega) \delta(\Omega + \omega) + \chi_n^{xx}(\omega) \delta(\Omega - \omega) \right\} \quad (6.71)$$

cuya transformada de Fourier es :

$$\begin{aligned} M_n^x(t) &= H_1 \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \chi_n^{xx}(\omega) \delta(\Omega + \omega) + \chi_n^{xx}(\omega) \delta(\Omega - \omega) \right\} e^{i\Omega t} d\Omega = \\ &= H_1 \left\{ \chi_n^{xx}(\omega) e^{-i\omega t} + \chi_n^{xx}(\omega) e^{i\omega t} \right\} = \\ &= 2 H_1 \left\{ \operatorname{Re} \chi_n^{xx}(\omega) \cos \omega t + \operatorname{Im} \chi_n^{xx}(\omega) \operatorname{sen} \omega t \right\} \quad (6.72) \end{aligned}$$

donde Re e Im significan parte real e imaginaria respectivamente.

La ecuación (6.72) permite obtener para la potencia absorbida por el spín, dada por (6.55), la expresión :

$$\begin{aligned} P_n &= 4 H_1^2 \omega \left\{ \operatorname{Re} \chi_n^{xx}(\omega) \overline{\cos \omega t \operatorname{sen} \omega t} + \operatorname{Im} \chi_n^{xx}(\omega) \overline{\operatorname{sen}^2 \omega t} \right\} \\ &= 2 H_1^2 \omega \operatorname{Im} \chi_n^{xx}(\omega) \quad (6.73) \end{aligned}$$

en donde, según (6.70), es :

$$\operatorname{Im} \chi_n^{xx}(\omega) = \frac{\hbar \gamma_n^2}{4} \operatorname{Re} \int_0^{\infty} \langle [\sigma_n^x(t), \sigma_n^x] \rangle e^{i\omega t} dt \quad (6.74)$$

Haciendo uso de las relaciones () se tiene que :

$$\langle [\sigma_n^x(t), \sigma_n^x] \rangle = \langle [\sigma_n^+(t) + \sigma_n^-(t), \sigma_n^+ + \sigma_n^-] \rangle =$$

$$\begin{aligned}
 &= \langle [\sigma_n^+(t), \sigma_n^+] \rangle + \langle [\sigma_n^+(t), \sigma_n^-] \rangle \\
 &+ \langle [\sigma_n^-(t), \sigma_n^+] \rangle + \langle [\sigma_n^-(t), \sigma_n^-] \rangle
 \end{aligned} \quad (6.75)$$

En el cálculo, sin embargo, despreciaremos los términos $\langle [\sigma_n^+(t), \sigma_n^+] \rangle$ y $\langle [\sigma_n^-(t), \sigma_n^-] \rangle$, puesto que el resultado final es calculado en la vecindad de $\omega = \omega_n$. Esto es equivalente a la aproximación resonante efectuada en el apartado 4.3.. En estas condiciones (6.74) puede escribirse como :

$$\begin{aligned}
 \text{Im } \chi_n^{xx}(\omega) = & - \frac{\hbar \gamma_n^2}{4} \text{Re} \left\{ \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \left(\langle [\sigma_n^+, \sigma_n^-(t)] \rangle \right. \right. \\
 & \left. \left. - \langle [\sigma_n^+(t), \sigma_n^-] \rangle \right) \right\}
 \end{aligned} \quad (6.76)$$

La función de correlación :

$$g_n(t) = \langle [\sigma_n^+, \sigma_n^-(t)] \rangle \quad (6.77)$$

recibe, comúnmente, el nombre de "función respuesta", y describe la conducta disipativa del spin. Su transformada de Fourier,

$$\phi_n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} g_n(t) e^{i\omega t} dt \quad (6.78)$$

se denomina "densidad espectral" asociada a $g_n(t)$, y es una función real al ser $g_n(t)$ una función de correlación correspondiente a dos operadores hermiticos conjugados, verificándose, por tanto, la relación :

$$g_n^*(t) = g_n(-t) \quad (6.79)$$

Utilizando la propiedad de translación (6.68) se puede

escribir :

$$q_n^*(t) = \langle [\sigma_n^+, \sigma_n^-(-t)] \rangle = \langle [\sigma_n^+(t), \sigma_n^-] \rangle \quad (6.80)$$

con lo que la ecuación (6.76) adopta la forma :

$$\text{Im } \chi_n^{xx}(\omega) = -\frac{\hbar \gamma_n^2}{4} \text{Re} \left\{ \int_0^\infty (q_n(t) - q_n^*(t)) e^{i\omega t} dt \right\} \quad (6.81)$$

Se define la función densidad espectral asociada a la función de correlación ordinaria, $f_n(t)$, como :

$$J_n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^\infty \langle \sigma_n^+(0) \sigma_n^-(t) \rangle e^{i\omega t} dt \quad (6.82)$$

la cual está relacionada con $\phi_n(\omega)$ mediante el "teorema de fluctuación-disipación" (Callen y Welton, 1951, Kubo, 1957, Levine, 1969) :

$$\phi_n(\omega) = (1 - e^{\hbar\beta\omega}) J_n(\omega) \quad (6.83)$$

Sustituyendo (6.52) en (6.82), la densidad espectral viene dada por :

$$\begin{aligned} J_n(\omega) &= \frac{2 f_n(0)}{\sqrt{2\pi}} \text{Re} \int_0^\infty e^{-(i\omega_n' + \gamma_n^T)t} e^{i\omega t} dt = \\ &= \frac{2 f_n(0)}{\sqrt{2\pi}} \frac{\gamma_n^T}{(\omega - \omega_n')^2 + (\gamma_n^T)^2} \end{aligned} \quad (6.84)$$

y (6.78) puede escribirse como :

$$\phi_n(\omega) = \frac{2 f_n(0)}{\sqrt{2\pi}} (1 - e^{\hbar\beta\omega}) \frac{\gamma_n^T}{(\omega - \omega_n')^2 + (\gamma_n^T)^2} \quad (6.85)$$

Por otra parte, se tiene que :

$$\int_0^{\infty} g_n(t) e^{i\omega t} dt = \int_{-\infty}^{\infty} \theta(t) g_n(t) e^{i\omega t} dt \quad (6.86)$$

siendo $\theta(t)$ la función paso de Heaviside :

$$\theta(t) = \begin{cases} 1 & , t \geq 0 \\ 0 & , t < 0 \end{cases} \quad (6.87)$$

cuya transformada de Fourier es (Cohen-Tannoudji, Diu y Laloë, 1973) :

$$\theta(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \theta(t) e^{i\omega t} dt = i \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \text{v.p.} \frac{1}{\omega} + \frac{\pi}{\sqrt{2\pi}} \delta(\omega) \quad (6.88)$$

Aplicando a (6.86) el teorema de convolución para la transformada de Fourier (Morse y Feshbach, 1953) se obtiene, haciendo uso de (6.88), la expresión :

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \theta(t) g_n(t) e^{i\omega t} dt &= \int_{-\infty}^{\infty} \phi_n(\omega') \theta(\omega - \omega') d\omega' = \\ &= \frac{i}{\sqrt{2\pi}} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\phi_n(\omega')}{\omega - \omega'} d\omega' + \frac{\pi}{\sqrt{2\pi}} \phi_n(\omega) \end{aligned} \quad (6.89)$$

y análogamente :

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} g_n^*(t) e^{i\omega t} dt &= \int_{-\infty}^{\infty} \theta(t) g_n^*(t) e^{i\omega t} dt = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \phi_n(-\omega') \theta(\omega - \omega') d\omega' = \end{aligned}$$

$$= \frac{i}{\sqrt{2\pi}} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\phi_n(-\omega')}{\omega - \omega'} d\omega' + \frac{\pi}{\sqrt{2\pi}} \phi_n(-\omega) \quad (6.90)$$

Sustituyendo (6.89) y (6.90) en la ecuación (6.76) resulta :

$$\begin{aligned} I_m \chi_n^{xx}(\omega) &= -\frac{\hbar \gamma_n^2}{4} \frac{\pi \int_n(\omega)}{\sqrt{2\pi}} (\phi_n(\omega) - \phi_n(-\omega)) = \\ &= -\frac{\hbar \gamma_n^2 \int_n(\omega)}{4} (1 - e^{\hbar\beta\omega}) \left\{ \frac{\gamma_n^T}{(\omega - \omega_n')^2 + (\gamma_n^T)^2} - \frac{\gamma_n^T}{(\omega + \omega_n')^2 + (\gamma_n^T)^2} \right\} \end{aligned} \quad (6.91)$$

Para altas temperaturas ($\hbar \gamma_n H_1 \ll kT$) se puede hacer la aproximación :

$$(1 - e^{\hbar\beta\omega}) \xrightarrow{\beta \rightarrow 0} -\hbar\beta\omega = -\frac{\hbar\omega}{kT} \quad (6.92)$$

con lo que la ecuación (6.73), haciendo uso de la (6.91), puede escribirse como :

$$P_n = \left(\frac{\hbar}{2} \gamma_n H_1 \right)^2 \frac{\int_n(\omega) \omega^2}{kT} \left\{ \frac{\gamma_n^T}{(\omega - \omega_n')^2 + (\gamma_n^T)^2} - \frac{\gamma_n^T}{(\omega + \omega_n')^2 + (\gamma_n^T)^2} \right\} \quad (6.93)$$

que nos da la potencia absorbida por el spin n en un experimento de RMN cuando el campo de r.f. aplicado es de la forma (6.54).

Obsérvese que el campo linealmente polarizado (6.54) corresponde a la superposición de dos campos circularmente polarizados del tipo :

$$\vec{H}_1(t) = H_1 \cos \omega t \vec{i} + H_1 \sin \omega t \vec{j} \quad (6.94)$$

de frecuencias iguales y opuestas. Si se desea determinar la respuesta del spin n en la dirección x a este último campo, se ob-

tiene , de forma análoga a como se ha determinado (6.72), la expresión :

$$M_n^x(t) = 2H_1 \left\{ \operatorname{Re} \chi_c^{xx}(\omega) \cos \omega t + \operatorname{Im} \chi_c^{xx}(\omega) \operatorname{sen} \omega t \right\} \quad (6.95)$$

verificándose las relaciones (Abragam, 1961) :

$$\operatorname{Re} \chi_n^{xx}(\omega) = \operatorname{Re} \chi_c^{xx}(\omega) + \operatorname{Re} \chi_c^{xx}(-\omega) \quad (6.96a)$$

$$\operatorname{Im} \chi_n^{xx}(\omega) = \operatorname{Im} \chi_c^{xx}(\omega) - \operatorname{Im} \chi_c^{xx}(-\omega) \quad (6.96b)$$

donde $\chi_c^{xx}(\omega)$ es la susceptibilidad asociada al campo circularmente polarizado, habiéndose suprimido el subíndice n con objeto de facilitar la notación.

Comparando (6.91) y (6.96b) se obtiene :

$$\operatorname{Im} \chi_c^{xx}(\omega) = \frac{\hbar \gamma_n^2 f_n(0)}{4} \omega \left(\frac{\gamma_n^T}{(\omega - \omega_n')^2 + (\gamma_n^T)^2} \right) \quad (6.97)$$

y el perfil de línea, $L_n(\omega)$, que es proporcional a $\frac{1}{\omega} \operatorname{Im} \chi_c^{xx}(\omega)$ (Abragam, 1961, Levine, 1969, White, 1970), vendrá dado por :

$$L_n(\omega) \sim \frac{\gamma_n^T}{(\omega - \omega_n')^2 + (\gamma_n^T)^2} \quad (6.98)$$

que corresponde a un perfil de tipo lorentziano centrado en

$\omega = \omega_n'$, y de semiancho a la intensidad mitad γ_n^T .

VII. EVOLUCION DE LA POBLACION DEL SISTEMA DE SPINES
EN EL LIMITE DE BAJAS TEMPERATURAS.

7.1. Introducción.

Una de las hipótesis más importantes entre las que se apoyaba nuestro modelo era, como vimos, que las propiedades estadísticas de la red permanecían inalteradas durante el proceso de relajación del sistema de spines, hipótesis válida en el caso de altas temperaturas pero totalmente incorrecta para el caso de bajas temperaturas, en cuya situación hemos de replantear nuevamente el problema.

Según se ha indicado en la introducción al trabajo, el problema abordado en este capítulo se refiere al amortiguamiento del sistema de spines en el caso límite de bajas temperaturas, $T = 0$, mediante la evolución del operador densidad, dada por la ecuación de von Neumann-Liouville, a partir del cual obtendremos la evolución de las poblaciones de los spines suponiendo que en el instante inicial uno de ellos se encuentra en su estado excitado.

Es interesante observar que, en un sentido estricto, el proceso de formación de un estado inestable y su subsiguiente desexcitación constituyen un fenómeno de colisión, pero si ocurre que el sistema preparado en un estado inestable tiene una vida suficientemente larga, como ocurre en el sistema en estudio en el que el acoplamiento es débil, no hay por qué considerar el modo de formación, pudiéndose estudiar la desexcitación independientemente.

Para el estudio de la evolución del operador densidad haremos uso del superoperador de Liouville introducido en el capítulo III. Las ventajas que presenta el tratamiento del problema mediante la técnica de dicho superoperador con respecto al tratamiento habitual para la evolución del operador densidad en

función del Hamiltoniano del sistema fueron enumeradas y estudiadas en dicho capítulo.

Pasaremos a estudiar en primer lugar el subespacio de los estados del problema así como el subespacio de Liouville. En el apartado siguiente analizaremos detenidamente la forma del superoperador de Liouville en este caso. Finalmente, consideraremos formalmente la evolución del operador densidad del sistema utilizando para ello la técnica del resolvente asociado al superoperador de Liouville del problema e interpretaremos los resultados a los que llegamos.

7.2. Planteamiento del problema.

7.2.1. El subespacio de los estados.

Según se vió en el apartado 4.3., el Hamiltoniano del sistema puede escribirse como suma de los Hamiltonianos sin perturbar, correspondientes a los spines y a la red, y del Hamiltoniano asociado al acoplamiento entre ellos :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \mathcal{H}_s + \mathcal{H}_b + \mathcal{H}_{sb} = \\ &= \hbar \sum_{n=1}^e \omega_n N_n + \hbar \sum_{\nu} \omega_{\nu} b_{\nu}^{\dagger} b_{\nu} + \hbar \sum_{n,\nu} (G_{n\nu} b_{\nu}^{\dagger} \sigma_n^{-} + G_{n\nu}^{*} b_{\nu} \sigma_n^{+}) \end{aligned} \quad (7.1)$$

Si no existiese el término \mathcal{H}_{sb} se trataría de un sistema formado por los subsistemas aislados integrados por los spines y la red, cuyos estados estacionarios, que se obtienen mediante el producto tensorial de los estados estacionarios de cada subsistema, constituirían una base del mismo.

Escribiendo :

$$\mathcal{H}^0 = \mathcal{H}_s + \mathcal{H}_B \quad (7.2)$$

el Hamiltoniano (7.1) puede espararse en dos sumandos :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^0 + \mathcal{H}_{SB} \quad (7.3)$$

Consideraremos al sistema \mathcal{H}^0 como sistema de referencia utilizando sus estados propios de la energía como estados base. El término \mathcal{H}_{SB} , que corresponde a la interacción de los spines y la red, será el causante del amortiguamiento de los estados excitados del sistema de spines, y de la forma explícita del mismo, dada en la ecuación (7.1), se desprende que el acoplamiento entre ambos provocará simples procesos de emisión o absorción de un fonón y los correspondientes cambios en el estado de cada spin.

Los estados estacionarios de \mathcal{H}_s podemos designarlos en general por $|\pm 1, \pm 2\rangle$, donde los signos + y - indican que el spin correspondiente, el 1 ó el 2, se encuentra en el estado excitado o en el fundamental respectivamente, mientras que los vectores propios de \mathcal{H}_B serán los estados con un número definido de fonones para cada modo ν , $|\{n_\nu\}\rangle$. Los estados estacionarios de \mathcal{H}^0 se obtienen, entonces, multiplicando tensorialmente estos vectores propios de cada subsistema.

Puesto que para estudiar los fenómenos de amortiguamiento consideramos que el sistema se ha preparado, en un instante inicial, en un estado base correspondiente a un spin excitado y el otro en el estado fundamental, estando la red en el estado de vacío de fonones $|\{0_\nu\}\rangle$, por encontrarse inicialmente a temperatura cero, los únicos estados base que pueden corresponder al

estado inicial son :

$$|1\rangle = |+1, -2, 0_s\rangle \quad (7.4a)$$

$$|2\rangle = |-1, +2, 0_s\rangle \quad (7.4b)$$

y dado que el término de interacción \mathcal{H}_{SB} provoca simples procesos de emisión o absorción de un fonón, los estados anteriores sólo están conectados a los :

$$|\mathcal{E}_\nu\rangle = |-1, -2, 1_\nu\rangle \quad (7.5)$$

que corresponde a los spines en el estado fundamental y presencia de un fonón, simbolizando el subíndice ν al conjunto de números cuánticos necesarios para determinar el estado del sistema en cada caso.

La red constituye un sistema cuasi-continuo de forma que si el conjunto de índices $\{\nu\}$ de cada modo lo escribimos como $\{\omega \nu'\}$, siendo ω la frecuencia asociada al mismo y $\{\nu'\}$ el resto de los índices, cualquier suma sobre ν puede escribirse como una integral sobre la frecuencia y una suma sobre los restantes índices sin más que asociar al espectro de la red una densidad de niveles $f_\nu(\omega)$, $\sum_\nu \rightarrow \int d\omega \sum_{\nu'} f_\nu(\omega)$ (aproximación de Wigner-Weisskopf). En estas circunstancias los modos se hacen continuos y aparecen, ahora, en las relaciones de conmutación (4.28) para los operadores b_ν^+ y b_ν funciones delta de Dirac para los índices continuos en sustitución de las deltas de Kronecker. El estado de vacío de fonones continua siendo un estado normado, pero en las relaciones de ortonormalidad (4.44) para el resto de los estados, las deltas de Kronecker se convierten

en funciones deltas de Dirac en los índices que se han hecho continuos. Por simplicidad de notación tomaremos $f_{\nu}(\omega) = 1$ y escribiremos $\sum_{\nu} \rightarrow \int d\omega \sum_{\nu'}$.

Al ser $|\varphi_{\nu}\rangle$ y $|n\rangle$ vectores propios de \mathcal{H}^0 se verificarán las ecuaciones :

$$(\mathcal{H}^0 - \hbar \omega_{\nu}) |\varphi_{\nu}\rangle = 0 \quad (7.6a)$$

$$(\mathcal{H}^0 - \hbar \omega_n) |n\rangle = 0 \quad (7.6b)$$

y como hemos elegido dichos estados convenientemente normalizados, tendremos las relaciones de ortonormalidad :

$$\langle n | n' \rangle = \delta_{nn'} \quad (7.7a)$$

$$\langle \varphi_{\nu} | \varphi_{\nu'} \rangle = \delta_{\nu\nu'} \quad (7.7b)$$

$$\langle n | \varphi_{\nu} \rangle = 0 \quad (7.7c)$$

donde $\delta_{\nu\nu'}$ representa un producto de deltas de Kronecker para los índices discretos y de funciones deltas de Dirac para los índices continuos.

Dada la forma del término de acoplamiento, si el estado inicial del sistema está descrito por una superposición de estados $|n\rangle$ y $|\varphi_{\nu}\rangle$, el estado del sistema en cualquier instante corresponderá a una combinación lineal de estados de este tipo, por lo que dichos estados formarán una base completa en el subespacio de Hilbert al que está restringido nuestro problema pudiéndose escribir, por tanto, la relación de cierre :

$$\sum_{n=1}^{\infty} |n\rangle \langle n| + \sum_{\nu} |\varphi_{\nu}\rangle \langle \varphi_{\nu}| = \mathbb{1} \quad (7.8)$$

donde para los índices continuos las sumas han de reemplazarse por integrales.

Los elementos de matriz del Hamiltoniano de interacción \mathcal{H}_{SB} en este subespacio pueden escribirse, dada la forma de dicho Hamiltoniano, como :

$$\langle n | \mathcal{H}_{SB} | n' \rangle = 0 \quad (7.9a)$$

$$\langle \nu | \mathcal{H}_{SB} | \nu' \rangle = 0 \quad (7.9b)$$

$$\langle n | \mathcal{H}_{SB} | \nu \rangle = V_{n,\nu} \neq 0 \quad (7.9c)$$

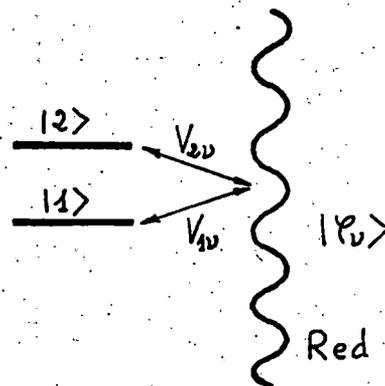
mientras que haciendo uso de las ecuaciones (7.3) y (7.6) así como las relaciones de ortonormalidad (7.7), los elementos de matriz del Hamiltoniano total \mathcal{H} , vendrán dados por :

$$\langle n | \mathcal{H} | n' \rangle = \hbar \omega_n \delta_{nn'} \quad (7.10a)$$

$$\langle \nu | \mathcal{H} | \nu' \rangle = \hbar \omega_\nu \delta_{\nu\nu'} \quad (7.10b)$$

$$\langle n | \mathcal{H} | \nu \rangle = V_{n,\nu} \quad (7.10c)$$

Se concreta de esta forma nuestro problema en el estudio de dos niveles discretos acoplados a una serie de naturaleza continua, $|\nu\rangle$, cuya representación esquemática es :



7.2.2. El subespacio de Liouville.

En el capítulo III se ha definido el superoperador de Liouville \mathcal{L} asociado al Hamiltoniano \mathcal{H} como :

$$\mathcal{L}F = \frac{1}{\hbar} [\mathcal{H}, F] \quad (7.11)$$

siendo F un operador arbitrario del sistema. Se veía entonces que el superoperador \mathcal{L} actuaba sobre el conjunto de operadores definidos sobre el espacio de Hilbert de los estados cuánticos del sistema, constituyendo dicho conjunto de operadores el espacio de Liouville asociado al superoperador \mathcal{L} .

Puede considerarse al superoperador de Liouville como una aplicación del espacio de Liouville en sí mismo, transformando, en una representación dada, una matriz de dos índices en otra matriz de dos índices :

$$(\mathcal{L}F)_{ij} = \sum_{pq} \mathcal{L}_{ij,pq} F_{pq} \quad (7.12)$$

siendo $\mathcal{L}_{ij,pq}$ los elementos de matriz de \mathcal{L} en dicha representación, los cuales vienen definidos por la ecuación (3.8) y verifican las propiedades (3.9).

Puesto que según la ecuación (7.3) el Hamiltoniano del sistema puede considerarse como suma de dos términos, \mathcal{H}^0 y \mathcal{H}_{SB} , el superoperador de Liouville \mathcal{L} , asociado a dicho Hamiltoniano, puede escribirse, también, como suma de dos términos :

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}^0 + \mathcal{L}_{SB} \quad (7.13)$$

donde :

$$\mathcal{L}^0 = \mathcal{L}_S + \mathcal{L}_B \quad (7.14)$$

siendo \mathcal{L}_S , \mathcal{L}_B y \mathcal{L}_{SB} los superoperadores de Liouville asociados a \mathcal{H}_S , \mathcal{H}_B y \mathcal{H}_{SB} respectivamente, y definidos de forma análoga a \mathcal{L} .

Pasemos ahora a buscar una base en el subespacio de Liouville de nuestro problema. En el capítulo III se ha visto como a partir de una base definida en el subespacio de los estados del sistema podía construirse una base en el subespacio de Liouville asociado, sin más que formar operadores a partir de dichos estados base y sus respectivos bra.

De esta forma, dado que $\{|n\rangle, |\varphi\rangle\}$, con $n \in \{1, 2\}$, constituyen una base en el subespacio de los estados del sistema, una base en el correspondiente subespacio de Liouville estará formada por el conjunto de operadores:

$$\{|n\rangle\langle n'|, |n\rangle\langle \varphi|, |\varphi\rangle\langle n|, |\varphi\rangle\langle \varphi|\} \quad (7.15a)$$

con $n, n' \in \{1, 2\}$ y donde destacamos que el subíndice ν encierra al menos un índice continuo, ω , y que por tanto las sumas que aparezcan sobre dicho índice deben interpretarse como integrales. Utilizando la notación de Baranger el conjunto de operadores (7.15a) puede escribirse como:

$$\{|n, n'\rangle\rangle, |n, \varphi\rangle\rangle, |\varphi, n\rangle\rangle, |\varphi, \varphi\rangle\rangle\} \quad (7.15b)$$

El hecho de que estos operadores formen una base en el subespacio de Liouville del problema es evidente, ya que todo operador del sistema puede escribirse como combinación lineal de estos operadores, siendo dicha combinación única puesto que la representación matricial de dicho operador en la base de los estados del sistema, a partir de la cual se ha construido los operadores base, es también única.

La representación matricial de un superoperador (supermatriz) se obtiene mediante las representaciones matriciales, en la base de los estados del sistema, de los operadores obtenidos al actuar dicho superoperador sobre los operadores base del subespacio de Liouville. Así, si J es un superoperador arbitrario, sus elementos de matriz son de la forma :

$$J_{ij,kl} = \langle i | (J | k \rangle \langle l |) | j \rangle \quad (7.16)$$

donde los subíndices i , j , k , l , corresponden a los distintos estados base de nuestro sistema. Un elemento de matriz del superoperador queda, de esta forma, caracterizados por cuatro índices, los dos primeros corresponden a una fila de la supermatriz y los dos últimos a una columna. Es de esta manera como en el siguiente apartado analizaremos los elementos de matriz del superoperador de Liouville \mathcal{L} .

Es útil introducir ahora unos superoperadores de proyección análogos a los conocidos proyectores de Feshbach, que posteriormente nos servirán para manejar adecuadamente algunas ecuaciones. Se definen los superproyectores P y Q , de la siguiente forma :

$$P = \sum_{n',n=1}^{\infty} P_{nn'} \quad (7.17a)$$

$$Q = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{\nu,\nu'} (Q_{n\nu} + Q_{\nu n} + Q_{\nu\nu'}) \quad (7.17b)$$

siendo :

$$(P_{nn'})_{ij,kl} = \delta_{in} \delta_{jn'} \delta_{ik} \delta_{jl} \quad (7.18a)$$

$$(Q_{n\nu})_{ij,kl} = \delta_{in} \delta_{j\nu} \delta_{ik} \delta_{jl} \quad (7.18b)$$

$$(Q_{nn})_{ij,kl} = \delta_{iv} \delta_{jn} \delta_{ik} \delta_{jl} \quad (7.18c)$$

$$(Q_{nn'})_{ij,kl} = \delta_{iv} \delta_{jv'} \delta_{ik} \delta_{jl} \quad (7.18d)$$

de manera que si J es un superoperador arbitrario, se tiene :

$$(P_{nn'} J)_{ij,kl} = J_{ij,kl} \delta_{in} \delta_{jn'} \quad (7.19a)$$

$$(Q_{nn} J)_{ij,kl} = J_{ij,kl} \delta_{in} \delta_{jn} \quad (7.19b)$$

$$(Q_{nn} J)_{ij,kl} = J_{ij,kl} \delta_{iv} \delta_{jn} \quad (7.19c)$$

$$(Q_{nn'} J)_{ij,kl} = J_{ij,kl} \delta_{iv} \delta_{jv'} \quad (7.19d)$$

y actuando por la derecha del superoperador :

$$(J P_{nn'})_{ij,kl} = J_{ij,kl} \delta_{kn} \delta_{n'} \quad (7.20a)$$

$$(J Q_{nn})_{ij,kl} = J_{ij,kl} \delta_{kn} \delta_{nv} \quad (7.20b)$$

$$(J Q_{nn})_{ij,kl} = J_{ij,kl} \delta_{kv} \delta_{nn} \quad (7.20c)$$

$$(J Q_{nn'})_{ij,kl} = J_{ij,kl} \delta_{kv} \delta_{n'v'} \quad (7.20d)$$

es decir, los superproyectores definidos proyectan sobre la correspondiente fila o columna de la supermatriz según actúen por la izquierda o por la derecha del superoperador.

De acuerdo con las definiciones (7.17) para P y Q ,

y haciendo uso de las (7.18) se verificarán las relaciones :

$$P_{nn'}^2 = P_{nn'} \quad ; \quad Q_{nv}^2 = Q_{nv} \quad ; \quad Q_{vv'}^2 = Q_{vv'} \quad (7.21a)$$

$$P_{nn'} P = P_{nn'} \quad ; \quad Q_{nv} Q = Q_{nv} \quad ; \quad Q_{vv'} Q = Q_{vv'} \quad ; \quad P_{nn'} Q = Q_{nv} P = 0 \quad (7.21b)$$

$$P^2 = P \quad ; \quad Q^2 = Q \quad ; \quad PQ = QP = 0 \quad (7.21c)$$

$$P + Q = 1 \quad ; \quad 1_{ij,kl} = \delta_{ik} \delta_{jl} \quad (7.22)$$

7.2.3. El superoperador de Liouville.

Según se ha visto en el apartado anterior el superoperador de Liouville del problema, puede escribirse como suma de dos términos :

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}^0 + \mathcal{L}_{SB}$$

siendo :

$$\mathcal{L}^0 = \mathcal{L}_S + \mathcal{L}_B$$

Estamos interesados ahora en analizar la forma matricial de \mathcal{L} . Dicha forma se obtiene hallando los elementos de matriz en la representación de los estados base del sistema, de los operadores resultantes de actuar \mathcal{L} sobre los operadores base del subespacio de Liouville.

De esta manera, haciendo uso de la definición de \mathcal{L}^0 , se obtiene para la actuación de dicho superoperador sobre los operadores base (7.15) :

$$\mathcal{L}^0 |n\rangle\langle n'| = \frac{1}{\hbar} (\mathcal{H}^0 |n\rangle\langle n'| - |n\rangle\langle n'| \mathcal{H}^0) \quad (7.23a)$$

$$\mathcal{L}^0 |n\rangle\langle \nu| = \frac{1}{\hbar} (\mathcal{H}^0 |n\rangle\langle \nu| - |n\rangle\langle \nu| \mathcal{H}^0) \quad (7.23b)$$

$$\mathcal{L}^0 |\nu\rangle\langle n| = \frac{1}{\hbar} (\mathcal{H}^0 |\nu\rangle\langle n| - |\nu\rangle\langle n| \mathcal{H}^0) \quad (7.23c)$$

$$\mathcal{L}^0 |\nu\rangle\langle \nu'| = \frac{1}{\hbar} (\mathcal{H}^0 |\nu\rangle\langle \nu'| - |\nu\rangle\langle \nu'| \mathcal{H}^0) \quad (7.23d)$$

con lo que teniendo en cuenta (7.6) y (7.7), los elementos de matriz no nulos de \mathcal{L}^0 son :

$$(\mathcal{L}^0)_{nn',nn'} = \langle n | (\mathcal{L}^0 |n\rangle\langle n'|) |n'\rangle = \omega_n - \omega_{n'} = \omega_{nn'} \quad (7.24a)$$

$$(\mathcal{L}^0)_{n\nu,n\nu} = \langle n | (\mathcal{L}^0 |n\rangle\langle \nu|) | \nu \rangle = \omega_n - \omega_\nu = \omega_{n\nu} \quad (7.24b)$$

$$(\mathcal{L}^0)_{\nu n,\nu n} = \langle \nu | (\mathcal{L}^0 |\nu\rangle\langle n|) |n\rangle = \omega_\nu - \omega_n = \omega_{\nu n} \quad (7.24c)$$

$$(\mathcal{L}^0)_{\nu\nu',\nu\nu'} = \langle \nu | (\mathcal{L}^0 |\nu\rangle\langle \nu'|) | \nu' \rangle = \omega_\nu - \omega_{\nu'} = \omega_{\nu\nu'} \quad (7.24d)$$

Análogamente, para la actuación del superoperador \mathcal{L}_{SB} sobre los operadores base (7.15) se obtiene :

$$\mathcal{L}_{SB} |n\rangle\langle n'| = \frac{1}{\hbar} (\mathcal{H}_{SB} |n\rangle\langle n'| - |n\rangle\langle n'| \mathcal{H}_{SB}) \quad (7.25a)$$

$$\mathcal{L}_{SB} |n\rangle\langle \nu| = \frac{1}{\hbar} (\mathcal{H}_{SB} |n\rangle\langle \nu| - |n\rangle\langle \nu| \mathcal{H}_{SB}) \quad (7.25b)$$

$$\mathcal{L}_{SB} |\nu\rangle\langle n| = \frac{1}{\hbar} (\mathcal{H}_{SB} |\nu\rangle\langle n| - |\nu\rangle\langle n| \mathcal{H}_{SB}) \quad (7.25c)$$

$$\mathcal{L}_{SB} |\nu\rangle\langle \nu'| = \frac{1}{\hbar} (\mathcal{H}_{SB} |\nu\rangle\langle \nu'| - |\nu\rangle\langle \nu'| \mathcal{H}_{SB}) \quad (7.25d)$$

y haciendo uso de las ecuaciones (7.7) y (7.9), se obtiene para los elementos de matriz no nulos de \mathcal{L}_{SB} las expresiones :

$$(\mathcal{L}_{SB})_{n\nu, n'\nu'} = \langle n | (\mathcal{L}_{SB} | n \rangle \langle n' |) | \varphi_{\nu} \rangle = -\frac{1}{\hbar} \langle n' | \mathcal{H}_{SB} | \varphi_{\nu} \rangle = -\frac{V_{n'\nu}}{\hbar} \quad (7.26a)$$

$$(\mathcal{L}_{SB})_{\nu n, n\nu'} = \langle \varphi_{\nu} | (\mathcal{L}_{SB} | n \rangle \langle n' |) | n' \rangle = \frac{1}{\hbar} \langle \varphi_{\nu} | \mathcal{H}_{SB} | n \rangle = \frac{V_{n\nu}^*}{\hbar} \quad (7.26b)$$

$$(\mathcal{L}_{SB})_{n\nu', n\nu} = \langle n | (\mathcal{L}_{SB} | n \rangle \langle \varphi_{\nu} |) | n' \rangle = -\frac{1}{\hbar} \langle \varphi_{\nu} | \mathcal{H}_{SB} | n' \rangle = -\frac{V_{n'\nu}}{\hbar} \quad (7.26c)$$

$$(\mathcal{L}_{SB})_{\nu\nu', n\nu} = \langle \varphi_{\nu} | (\mathcal{L}_{SB} | n \rangle \langle \varphi_{\nu} |) | \varphi_{\nu} \rangle = \frac{1}{\hbar} \langle \varphi_{\nu} | \mathcal{H}_{SB} | n \rangle = \frac{V_{n\nu}^*}{\hbar} \quad (7.26d)$$

$$(\mathcal{L}_{SB})_{n'\nu, n\nu} = \langle n' | (\mathcal{L}_{SB} | \varphi_{\nu} \rangle \langle n |) | n \rangle = \frac{1}{\hbar} \langle n' | \mathcal{H}_{SB} | \varphi_{\nu} \rangle = \frac{V_{n'\nu}}{\hbar} \quad (7.26e)$$

$$(\mathcal{L}_{SB})_{\nu\nu', \nu n} = \langle \varphi_{\nu} | (\mathcal{L}_{SB} | \varphi_{\nu} \rangle \langle n |) | \varphi_{\nu} \rangle = -\frac{1}{\hbar} \langle n | \mathcal{H}_{SB} | \varphi_{\nu} \rangle = \frac{V_{n\nu}}{\hbar} \quad (7.26f)$$

$$(\mathcal{L}_{SB})_{\nu n, \nu\nu'} = \langle \varphi_{\nu} | (\mathcal{L}_{SB} | \varphi_{\nu} \rangle \langle \varphi_{\nu} |) | n \rangle = -\frac{1}{\hbar} \langle \varphi_{\nu} | \mathcal{H}_{SB} | n \rangle = -\frac{V_{n\nu}^*}{\hbar} \quad (7.26g)$$

$$(\mathcal{L}_{SB})_{n\nu', \nu\nu'} = \langle n | (\mathcal{L}_{SB} | \varphi_{\nu} \rangle \langle \varphi_{\nu} |) | \varphi_{\nu} \rangle = \frac{1}{\hbar} \langle n | \mathcal{H}_{SB} | \varphi_{\nu} \rangle = \frac{V_{n\nu}}{\hbar} \quad (7.26h)$$

donde los subíndices n' y ν' pueden tomar los mismos valores que n y ν .

Observese que mientras el superoperador \mathcal{L}^0 es diagonal, el superoperador \mathcal{L}_{SB} únicamente tiene elementos no nulos fuera de la diagonal principal.

7.3. Evolución de las poblaciones del sistema de spines.

7.3.1. Descripción matemática.

Supongamos que el sistema de spines se ha preparado, en un cierto instante $t = 0$, en el estado discreto $|n\rangle$, $n \in \{1, 2\}$, del Hamiltoniano sin perturbar \mathcal{H}^0 . El operador densidad del

sistema correspondiente a este estado puro, vendrá dado por :

$$\rho(0) = |n\rangle\langle n| \quad (7.27)$$

el cual da una información completa del sistema en dicho instante, y cuya evolución en el tiempo describirá la desexcitación del estado inicial. Pasemos a estudiar como determina el superoperador de Liouville, \mathcal{L} , el comportamiento dinámico del sistema en estas circunstancias.

Para el estudio de la evolución del operador densidad, partiremos de la ecuación de von Neumann-Liouville no relativista e independiente del tiempo :

$$\frac{\partial \rho(t)}{\partial t} = -i \mathcal{L} \rho(t) \quad (7.28)$$

cuya solución nos dará el operador densidad en el instante t .

Puesto que \mathcal{L} es independiente del tiempo, al serlo \mathcal{H} , la solución formal de la ecuación (7.28) será :

$$\rho(t) = e^{-i \mathcal{L} t} \rho(0) \quad (7.29)$$

que satisface la condición de contorno (7.27).

Nótese que el operador densidad en cualquier instante viene dado, también, por :

$$\rho(t) = |\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)| \quad (7.30)$$

siendo $|\Psi(t)\rangle$ la solución formal de la ecuación de Schrödinger :

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H} t} |\Psi(0)\rangle \quad (7.31)$$

donde $|\Psi(0)\rangle = |n\rangle$, con lo que :

$$\rho(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H} t} \rho(0) e^{\frac{i}{\hbar} \mathcal{H} t} \quad (7.32)$$

ecuación equivalente a la (7.29) obtenida anteriormente.

Las dos preguntas que nos planteamos a continuación son :

- 1) ¿ Como se vacía el estado inestable $|n\rangle$?
- 2) ¿ Como evoluciona la población del otro estado discreto $|m\rangle$, $m \in \{1,2\}$, $m \neq n$?

Las respuestas a dichas preguntas constituirán el fin principal de este capítulo. Es evidente que tal planteamiento nos lleva a enfrentarnos con el problema del cálculo de la probabilidad de encontrar el sistema, en un instante t , en el mismo estado $|n\rangle$ en el que ha sido preparado, y de la probabilidad de transición al estado $|m\rangle$ ($m \neq n$), probabilidades que vienen dadas por :

$$\begin{aligned} P(n,n,t) &= |\langle n|\Psi(t)\rangle|^2 = \langle n|\Psi(t)\rangle \langle n|\Psi(t)\rangle^* = \\ &= \langle n|\Psi(t)\rangle \langle \Psi(t)|n\rangle = \langle n|\rho(t)|n\rangle = \rho_{nn}(t) \end{aligned} \quad (7.33a)$$

$$\begin{aligned} P(m,n,t) &= |\langle m|\Psi(t)\rangle|^2 = \langle m|\Psi(t)\rangle \langle m|\Psi(t)\rangle^* = \\ &= \langle m|\Psi(t)\rangle \langle \Psi(t)|m\rangle = \langle m|\rho(t)|m\rangle = \rho_{mm}(t). \end{aligned} \quad (7.33b)$$

que corresponden a los elementos de matriz diagonales (poblaciones) del operador densidad en dicho instante, concretándose, por tanto, el problema planteado en el estudio de dichos elementos de matriz.

Siguiendo una técnica similar a la utilizada por Goldberger y Watson para analizar la solución de la ecuación de Schrödinger en estos casos (Goldberger y Watson, 1967), hallamos la transformada de Laplace del superoperador $e^{-i\mathcal{L}t}$, obteniéndose :

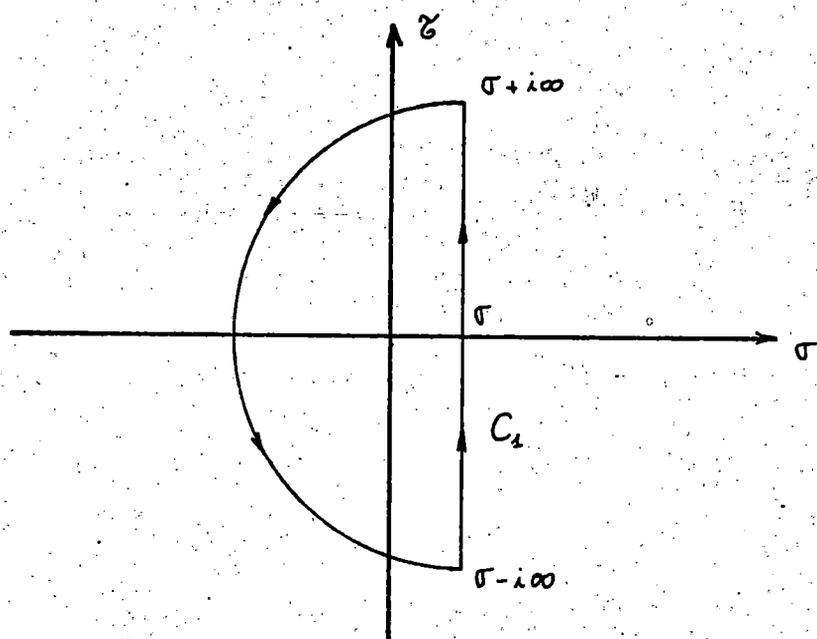


Fig. VII.1 - Contorno de integración para la ecuación (7.35).

$$\begin{aligned}
 L(e^{-i\varphi t}) &= \int_0^{\infty} dt e^{-st} e^{-i\varphi t} = \int_0^{\infty} dt e^{-(s+i\varphi)t} = \\
 &= - \left[\frac{e^{-(s+i\varphi)t}}{s+i\varphi} \right]_0^{\infty} = \frac{1}{s+i\varphi} ; \operatorname{Re} s > 0
 \end{aligned} \tag{7.34}$$

Tomando la transformada inversa de Laplace en ambos miembros de la ecuación anterior resulta :

$$e^{-i\varphi t} = \frac{1}{2\pi i} \int_{C_1} ds \frac{1}{s+i\varphi} e^{st} ; t > 0 \tag{7.35}$$

siendo C_1 el contorno de integración habitual en la transformación de Laplace, que se extiende de $\sigma - i\infty$ a $\sigma + i\infty$ en el plano de la variable compleja $s = \sigma + i\varphi$, de modo que σ sea una constante positiva con objeto de que no haya singularidades de $(s+i\varphi)^{-1}$ a la derecha de C_1 (Fig. VII.1.).

Efectuemos ahora un cambio de variable de integración en

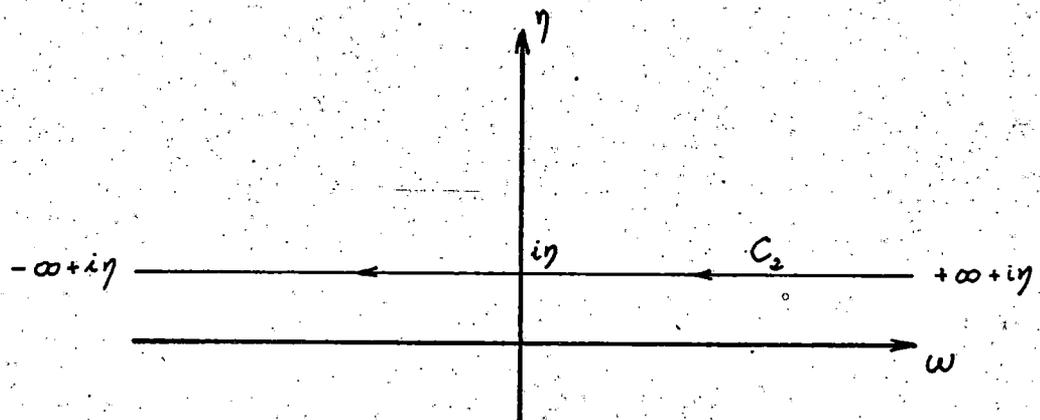


Fig. VII.2 - Contorno de integración para la ecuación (7.37).

la ecuación (7.35) escribiendo :

$$s = -\lambda z \quad (7.36a)$$

con lo que :

$$ds = -i dz \quad (7.36b)$$

Haciendo $z = \omega + i\eta$, se tiene que a $s = \sigma - i\infty$ le corresponde $z = \infty + i\eta$ y a $s = \sigma + i\infty$ le corresponde $z = -\infty + i\eta$. En el plano de la variable compleja z el contorno C_1 ha girado en el sentido positivo 90° , como se indica en la Fig. VII.2.

Con este cambio la ecuación (7.35) puede escribirse como :

$$e^{-i\varphi t} = \frac{1}{2\pi i} \int_{C_2} dz \frac{e^{-i z t}}{z - \varphi} \quad (7.37)$$

donde C_2 va ahora desde $\infty + i\eta$ hasta $-\infty + i\eta$.

Evidentemente, las relaciones anteriores son relaciones entre superoperadores y ha de tenerse presente que su significado es el de que los elementos de matriz del superoperador de la izquierda son iguales a los correspondientes elementos de matriz

del superoperador de la derecha.

En el factor $(z - \mathcal{L})^{-1}$ puede reconocerse el resolvente asociado al superoperador de Liouville \mathcal{L} :

$$G(z) = \frac{1}{z - \mathcal{L}} \quad (7.38)$$

en función del cual puede escribirse (7.37) en la forma :

$$e^{i\mathcal{L}t} = \frac{1}{2\pi i} \int_{C_2} dz e^{-izt} G(z) \quad (7.39)$$

Las ecuaciones (7.29) y (7.39) permiten obtener para el operador densidad en un instante t :

$$\rho(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{C_2} dz e^{-izt} G(z) \rho(0) \quad (7.40)$$

operador densidad que nos proporciona una descripción completa para la evolución del sistema en función del resolvente.

Para las probabilidades de permanencia en el nivel $|n\rangle$, en el que ha sido preparado el sistema, y de transición al estado $|m\rangle$, dadas por las ecuaciones (7.33), se obtienen entonces las expresiones :

$$P_{nn}(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{C_2} dz e^{-izt} [G(z) \rho(0)]_{nn} \quad (7.41a)$$

$$P_{mm}(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{C_2} dz e^{-izt} [G(z) \rho(0)]_{mm} \quad (7.41b)$$

Por otra parte, la ecuación (7.12) y el hecho de que al ser $\rho(0) = |n\rangle\langle n|$, con lo que el único elemento de matriz no nulo será $P_{nn}(0) = 1$, permiten escribir :

$$[G(z) \rho(0)]_{nn} = \sum_{pq} [G(z)]_{nn,pq} \rho_{pq}(0) =$$

$$= G_{nn,nn}(z) \rho_{nn}(0) = G_{nn,nn}(z) \quad (7.42a)$$

$$\begin{aligned} [G(z) \rho(0)]_{mm} &= \sum_{pq} [G(z)]_{mm,pq} \rho_{pq}(0) = \\ &= G_{mm,nn}(z) \rho_{nn}(0) = G_{mm,nn}(z) \end{aligned} \quad (7.42b)$$

por lo que las ecuaciones (7.41) pueden escribirse en la forma :

$$\rho_{nn}(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{C_2} dz e^{-izt} G_{nn,nn}(z) \quad (7.43a)$$

$$\rho_{mm}(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{C_2} dz e^{-izt} G_{mm,nn}(z) \quad (7.43b)$$

siendo :

$$G_{nn,nn}(z) = \langle n | \left(\frac{1}{z - \mathcal{L}} |n\rangle \langle n| \right) |n\rangle \quad (7.44a)$$

$$G_{mm,nn}(z) = \langle m | \left(\frac{1}{z - \mathcal{L}} |n\rangle \langle n| \right) |m\rangle \quad (7.44b)$$

con $n, m \in \{1, 2\}$, $n \neq m$.

7.3.2. Elementos de matriz del superoperador $G(z)$ correspondientes a los estados discretos de \mathcal{L}^0 .

Según las ecuaciones (7.43) las poblaciones de los estados discretos del sistema vienen expresadas en función de los elementos de matriz del superoperador resolvente $G(z)$ correspondientes a los índices discretos. En este apartado abordaremos el problema de la determinación de dichos elementos de matriz.

De la definición del superoperador resolvente (7.38) tenemos la ecuación :

$$(z - \mathcal{L}) G(z) = 1 \quad (7.45)$$

siendo z una variable compleja ($z = \omega + i\eta$) y 1 el superoperador unidad definido por (7.22).

La ecuación (7.22) permite escribir la (7.45) como :

$$(z - \mathcal{L}) (P + Q) G(z) = 1 \quad (7.46)$$

o lo que es lo mismo :

$$(z - \mathcal{L}) P G(z) + (z - \mathcal{L}) Q G(z) = 1 \quad (7.47)$$

Teniendo en cuenta que los elementos de matriz de $G(z)$ que nos interesan para la evaluación de las poblaciones del sistema son los elementos de la forma $G_{ij,nn}(z)$, es decir, los elementos de matriz correspondientes al bloque columna (n,n) , multiplicaremos (7.47) por la derecha por el superproyector P_{nn} , resultando la ecuación :

$$(z - \mathcal{L}) P G(z) P_{nn} + (z - \mathcal{L}) Q G(z) P_{nn} = P_{nn} \quad (7.48)$$

De esta ecuación obtenemos otras dos multiplicando por la izquierda por P y por Q :

$$P(z - \mathcal{L}) P G(z) P_{nn} + P(z - \mathcal{L}) Q G(z) P_{nn} = P_{nn} \quad (7.49a)$$

$$Q(z - \mathcal{L}) P G(z) P_{nn} + Q(z - \mathcal{L}) Q G(z) P_{nn} = 0 \quad (7.49b)$$

donde se ha hecho uso de las ecuaciones (7.21c). Si multiplicamos ahora la (7.49a) por la izquierda por los superproyectores P_{nn} , P_{nm} , P_{mn} y P_{mm} respectivamente, con $n \neq m$, se ob-

tiene el sistema de ecuaciones :

$$P_{nn} (z - \mathcal{L}) P G(z) P_{nn} + P_{nn} (z - \mathcal{L}) Q G(z) P_{nn} = P_{nn} \quad (7.50a)$$

$$P_{nm} (z - \mathcal{L}) P G(z) P_{nn} + P_{nm} (z - \mathcal{L}) Q G(z) P_{nn} = 0 \quad (7.50b)$$

$$P_{mn} (z - \mathcal{L}) P G(z) P_{nn} + P_{mn} (z - \mathcal{L}) Q G(z) P_{nn} = 0 \quad (7.50c)$$

$$P_{mm} (z - \mathcal{L}) P G(z) P_{nn} + P_{mm} (z - \mathcal{L}) Q G(z) P_{nn} = 0 \quad (7.50d)$$

Al ser z una variable compleja conmuta con los superoperadores de proyección, y haciendo uso de la definición de P , dada por (7.17a), y de las ecuaciones (7.24a) resultan las expresiones :

$$P_{nn} (z - \mathcal{L}) P = z P_{nn} - P_{nn} \mathcal{L} P = z P_{nn} \quad (7.51a)$$

$$\begin{aligned} P_{nm} (z - \mathcal{L}) P &= z P_{nm} - P_{nm} \mathcal{L} P = z P_{nm} - \mathcal{L}_{nm, nm}^0 P_{nm} = \\ &= (z - \omega_{nm}) P_{nm} \end{aligned} \quad (7.51b)$$

$$\begin{aligned} P_{mn} (z - \mathcal{L}) P &= z P_{mn} - P_{mn} \mathcal{L} P = z P_{mn} - \mathcal{L}_{mn, mn}^0 P_{mn} = \\ &= (z - \omega_{mn}) P_{mn} \end{aligned} \quad (7.51c)$$

$$P_{mm} (z - \mathcal{L}) P = z P_{mm} - P_{mm} \mathcal{L} P = z P_{mm} \quad (7.51d)$$

De forma análoga, haciendo uso de las ecuaciones (7.17b) y (7.26) se obtienen :

$$\begin{aligned} P_{nn} (z - \mathcal{L}) Q &= - P_{nn} \mathcal{L} Q = - \sum_{\nu} \{ (\mathcal{L}_{\nu})_{nn, \nu\nu} Q_{\nu\nu} + (\mathcal{L}_{\nu})_{nn, \nu\nu} Q_{\nu\nu} \} = \\ &= \frac{1}{\hbar} \sum_{\nu} (V_{\nu\nu}^* Q_{\nu\nu} - V_{\nu\nu} Q_{\nu\nu}) \end{aligned} \quad (7.52a)$$

$$\begin{aligned} P_{nm} (z - \mathcal{L}) Q &= - P_{nm} \mathcal{L} Q = - \sum_{\nu} \{ (\mathcal{L}_{SB})_{nm, n\nu} Q_{n\nu} + (\mathcal{L}_{SB})_{nm, \nu m} Q_{\nu m} \} = \\ &= \frac{1}{\hbar} \sum_{\nu} (V_{m\nu}^* Q_{n\nu} - V_{n\nu} Q_{\nu n}) \end{aligned} \quad (7.52b)$$

$$\begin{aligned} P_{mn} (z - \mathcal{L}) Q &= - P_{mn} \mathcal{L} Q = - \sum_{\nu} \{ (\mathcal{L}_{SB})_{mn, m\nu} Q_{m\nu} + (\mathcal{L}_{SB})_{mn, \nu n} Q_{\nu n} \} = \\ &= \frac{1}{\hbar} \sum_{\nu} (V_{n\nu}^* Q_{m\nu} - V_{m\nu} Q_{\nu n}) \end{aligned} \quad (7.52c)$$

$$\begin{aligned} P_{mm} (z - \mathcal{L}) Q &= - P_{mm} \mathcal{L} Q = - \sum_{\nu} \{ (\mathcal{L}_{SB})_{mm, m\nu} Q_{m\nu} + (\mathcal{L}_{SB})_{mm, \nu m} Q_{\nu m} \} = \\ &= \frac{1}{\hbar} \sum_{\nu} (V_{m\nu}^* Q_{m\nu} - V_{m\nu} Q_{\nu m}) \end{aligned} \quad (7.52d)$$

Sustituyendo (7.51) y (7.52) en las (7.50) se obtiene el sistema de ecuaciones :

$$z G_{nn, nn}(z) + \frac{1}{\hbar} \sum_{\nu} V_{n\nu}^* G_{n\nu, nn}(z) - \frac{1}{\hbar} \sum_{\nu} V_{n\nu} G_{\nu n, nn}(z) = 1 \quad (7.53a)$$

$$(z - \omega_{nm}) G_{nm, nn}(z) + \frac{1}{\hbar} \sum_{\nu} V_{m\nu}^* G_{n\nu, nn}(z) - \frac{1}{\hbar} \sum_{\nu} V_{n\nu} G_{\nu m, nn}(z) = 0 \quad (7.53b)$$

$$(z - \omega_{mn}) G_{mn, nn}(z) + \frac{1}{\hbar} \sum_{\nu} V_{n\nu}^* G_{m\nu, nn}(z) - \frac{1}{\hbar} \sum_{\nu} V_{m\nu} G_{\nu n, nn}(z) = 0 \quad (7.53c)$$

$$z G_{mm, nn}(z) + \frac{1}{\hbar} \sum_{\nu} V_{m\nu}^* G_{m\nu, nn}(z) - \frac{1}{\hbar} \sum_{\nu} V_{m\nu} G_{\nu m, nn}(z) = 0 \quad (7.53d)$$

Por otra parte, a partir de la ecuación (7.49b) multiplicándola por la izquierda por los superproyectores $Q_{n'\nu}$, $Q_{\nu n'}$ y $Q_{\nu\nu}$, donde n' puede ser n ó m ($n, m \in \{1, 2\}$), resulta el sistema de ecuaciones :

$$Q_{n'\nu} (z - \mathcal{L}) P G(z) P_{nn} + Q_{n'\nu} (z - \mathcal{L}) Q G(z) P_{nn} = 0 \quad (7.54a)$$

$$Q_{\nu n'} (z - \mathcal{L}) P G(z) P_{nn} + Q_{\nu n'} (z - \mathcal{L}) Q G(z) P_{nn} = 0 \quad (7.54b)$$

$$Q_{\nu \nu'} (z - \mathcal{L}) P G(z) P_{nn} + Q_{\nu \nu'} (z - \mathcal{L}) Q G(z) P_{nn} = 0 \quad (7.54c)$$

Al ser z una variable compleja conmutará con los superoperadores de proyección y haciendo uso de las ecuaciones (7.17a) y (7.26) resultan las expresiones :

$$\begin{aligned} Q_{n\nu} (z - \mathcal{L}) P &= - Q_{n\nu} \mathcal{L} P = - (\mathcal{L}_{SB})_{n\nu, n'n'} P_{n'n'} - (\mathcal{L}_{SB})_{n\nu, n'm'} P_{n'm'} = \\ &= \frac{1}{\hbar} V_{n\nu} P_{n'n'} + \frac{1}{\hbar} V_{n\nu} P_{n'm'} \end{aligned} \quad (7.55a)$$

$$\begin{aligned} Q_{\nu n'} (z - \mathcal{L}) P &= - Q_{\nu n'} \mathcal{L} P = - (\mathcal{L}_{SB})_{\nu n', n'n'} P_{n'n'} - (\mathcal{L}_{SB})_{\nu n', m'n'} P_{m'n'} = \\ &= - \frac{1}{\hbar} V_{\nu n'}^* P_{n'n'} - \frac{1}{\hbar} V_{\nu n'}^* P_{m'n'} \end{aligned} \quad (7.55b)$$

$$Q_{\nu \nu'} (z - \mathcal{L}) P = - Q_{\nu \nu'} \mathcal{L} P = 0 \quad (7.55c)$$

Análogamente, haciendo uso de las (7.17b), (7.24b) y (7.24c) y teniendo en cuenta la forma del superproyector Q , dada por la ecuación (7.26), se obtienen las expresiones :

$$\begin{aligned} Q_{n\nu} (z - \mathcal{L}) Q &= z Q_{n\nu} - \mathcal{L}_{n\nu, n\nu}^0 Q_{n\nu} - \sum_{\nu'} (\mathcal{L}_{SB})_{n\nu, \nu\nu'} Q_{\nu\nu'} = \\ &= (z - \omega_{n\nu}) Q_{n\nu} - \frac{1}{\hbar} \sum_{\nu'} V_{n\nu\nu'} Q_{\nu\nu'} \end{aligned} \quad (7.56a)$$

$$\begin{aligned} Q_{\nu n'} (z - \mathcal{L}) Q &= z Q_{\nu n'} - \mathcal{L}_{\nu n', \nu n'}^0 Q_{\nu n'} - \sum_{\nu'} (\mathcal{L}_{SB})_{\nu n', \nu\nu'} Q_{\nu\nu'} = \\ &= (z - \omega_{\nu n'}) Q_{\nu n'} + \frac{1}{\hbar} \sum_{\nu'} V_{\nu n'\nu'}^* Q_{\nu\nu'} \end{aligned} \quad (7.56b)$$

$$\begin{aligned}
Q_{\nu\nu'}(z-L)Q &= z Q_{\nu\nu'} - L_{\nu\nu',\nu\nu'}^3 Q_{\nu\nu'} - \sum_{\nu''} \{ (L_{SB})_{\nu\nu',\nu''} Q_{\nu\nu''} + \\
&\quad + (L_{SB})_{\nu\nu'',\nu\nu'} Q_{\nu''\nu'} \} = \\
&= (z - \omega_{\nu\nu'}) Q_{\nu\nu'} + \frac{1}{\hbar} \sum_{\nu''} (V_{\nu''\nu'} Q_{\nu\nu''} - V_{\nu\nu''}^* Q_{\nu''\nu'}) \quad (7.56c)
\end{aligned}$$

Sustituyendo (7.55) y (7.56) en las (7.54) resulta el sistema de ecuaciones :

$$\begin{aligned}
\frac{V_{\nu''\nu'}}{\hbar} G_{\nu''\nu',nn}(z) + \frac{V_{m'\nu}}{\hbar} G_{\nu''m',nn}(z) + (z - \omega_{\nu''\nu'}) G_{\nu''\nu',nn}(z) \\
- \sum_{\nu'''} \frac{V_{\nu''\nu'''}}{\hbar} G_{\nu''\nu''',nn}(z) = 0 \quad (7.57a)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
- \frac{V_{\nu''\nu}^*}{\hbar} G_{\nu''\nu',nn}(z) - \frac{V_{m'\nu}^*}{\hbar} G_{\nu''m',nn}(z) + (z - \omega_{\nu''\nu'}) G_{\nu''\nu',nn}(z) \\
+ \sum_{\nu'''} \frac{V_{\nu''\nu'''}^*}{\hbar} G_{\nu''\nu''',nn}(z) = 0 \quad (7.57b)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(z - \omega_{\nu\nu'}) G_{\nu\nu',nn}(z) + \sum_{\nu''} \frac{V_{\nu''\nu'}}{\hbar} G_{\nu''\nu',nn}(z) \\
- \sum_{\nu''} \frac{V_{\nu''\nu}^*}{\hbar} G_{\nu''\nu',nn}(z) = 0 \quad (7.57c)
\end{aligned}$$

donde n' y m' ($n' \neq m'$) pueden valer n ó m . ($n, m \in \{1, 2\}$).

A partir de la ecuación (7.57c) se obtienen :

$$G_{\nu\nu',nn}(z) = - \frac{1}{z - \omega_{\nu\nu'}} \sum_{\nu''} \left(\frac{V_{\nu''\nu'}}{\hbar} G_{\nu''\nu',nn}(z) - \frac{V_{\nu''\nu}^*}{\hbar} G_{\nu''\nu',nn}(z) \right) \quad (7.58a)$$

$$G_{\nu''\nu',nn}(z) = - \frac{1}{z - \omega_{\nu''\nu'}} \sum_{\nu'''} \left(\frac{V_{\nu''\nu'''}}{\hbar} G_{\nu''\nu''',nn}(z) - \frac{V_{\nu''\nu''}^*}{\hbar} G_{\nu''\nu''',nn}(z) \right) \quad (7.58b)$$

Sustituyendo estos elementos de matriz en las (7.57) puede observarse que el cuarto término de dichas ecuaciones es de segundo orden en la perturbación, por lo que en el límite del

acoplamiento débil puede despreciarse frente a los restantes términos que son de primer orden en la perturbación, quedando entonces el sistema (7.57) reducido a las dos ecuaciones :

$$\frac{V_{nv}}{\hbar} G_{nn',nn}(z) + \frac{V_{m'v}}{\hbar} G_{n'm',nn}(z) + (z - \omega_{nv}) G_{n'v,nn}(z) = 0 \quad (7.59a)$$

$$- \frac{V_{nv}^*}{\hbar} G_{n'n,nn}(z) - \frac{V_{m'v}^*}{\hbar} G_{m'n',nn}(z) + (z - \omega_{v'n'}) G_{vn',nn}(z) = 0 \quad (7.59b)$$

a partir de las cuales se obtienen :

$$G_{n'v,nn}(z) = - \frac{1}{z - \omega_{nv}} \left(\frac{V_{nv}}{\hbar} G_{n'n,nn}(z) + \frac{V_{m'v}}{\hbar} G_{n'm',nn}(z) \right) \quad (7.60a)$$

$$G_{vn',nn}(z) = \frac{1}{z - \omega_{v'n'}} \left(\frac{V_{nv}^*}{\hbar} G_{n'n,nn}(z) + \frac{V_{m'v}^*}{\hbar} G_{m'n',nn}(z) \right) \quad (7.60b)$$

Por sustitución de los elementos de matriz (7.60) en las ecuaciones (7.53) se obtiene el nuevo sistema :

$$\left(z - \frac{1}{\hbar^2} \sum_v \frac{|V_{nv}|^2}{z - \omega_{nv}} - \frac{1}{\hbar^2} \sum_v \frac{|V_{nv}|^2}{z - \omega_{vn}} \right) G_{nn,nn}(z) - \frac{1}{\hbar^2} \sum_v \frac{V_{nv}^* V_{mv}}{z - \omega_{nv}} G_{nm,nn}(z) - \frac{1}{\hbar^2} \sum_v \frac{V_{nv} V_{mv}^*}{z - \omega_{vn}} G_{m'n,nn}(z) = 1 \quad (7.61a)$$

$$- \frac{1}{\hbar^2} \sum_v \frac{V_{nv} V_{mv}^*}{z - \omega_{nv}} G_{nn,nn}(z) + \left(z - \omega_{nn} - \frac{1}{\hbar^2} \sum_v \frac{|V_{mv}|^2}{z - \omega_{mv}} - \frac{1}{\hbar^2} \sum_v \frac{|V_{nv}|^2}{z - \omega_{vn}} \right) G_{mm,nn}(z) - \frac{1}{\hbar^2} \sum_v \frac{V_{nv} V_{mv}^*}{z - \omega_{vn}} G_{m'n,nn}(z) = 0 \quad (7.61b)$$

$$- \frac{1}{\hbar^2} \sum_v \frac{V_{nv} V_{mv}^*}{z - \omega_{vn}} G_{nn,nn}(z) + \left(z - \omega_{mm} - \frac{1}{\hbar^2} \sum_v \frac{|V_{nv}|^2}{z - \omega_{nv}} - \frac{1}{\hbar^2} \sum_v \frac{|V_{mv}|^2}{z - \omega_{mv}} \right) G_{mm,nn}(z) - \frac{1}{\hbar^2} \sum_v \frac{V_{nv} V_{mv}^*}{z - \omega_{mv}} G_{m'n,nn}(z) = 0 \quad (7.61c)$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{\hbar^2} \sum_{\nu} \frac{V_{n\nu}^* V_{m\nu}}{z - \omega_{\nu n}} G_{nm,nn}(z) - \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\nu} \frac{V_{n\nu} V_{m\nu}^*}{z - \omega_{m\nu}} G_{mn,nn}(z) \\
& + \left(z - \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\nu} \frac{|V_{m\nu}|^2}{z - \omega_{m\nu}} - \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\nu} \frac{|V_{n\nu}|^2}{z - \omega_{\nu n}} \right) G_{mm,nn}(z) = 0
\end{aligned} \tag{7.61d}$$

sistema de ecuaciones en las que se han escrito como factores los elementos de matriz del superoperador resolvente $G(z)$ correspondientes a los estados discretos del sistema sin perturbar.

Con objeto de simplificar el sistema de ecuaciones anterior definimos las matrices R y S con los elementos :

$$R_{nn}(z, \omega_{n\nu}) = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\nu} \frac{V_{n\nu} V_{n\nu}^*}{z - \omega_{n\nu}} \tag{7.62a}$$

$$S_{nn}(z, \omega_{n\nu}) = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\nu} \frac{V_{n\nu} V_{n\nu}^*}{z - \omega_{\nu n}} \tag{7.62b}$$

en función de los cuales las ecuaciones (7.61) pueden escribirse en la forma :

$$\begin{aligned}
& \{ z - R_{nn}(z, \omega_n) - S_{nn}(z, \omega_n) \} G_{nn,nn}(z) - R_{mn}(z, \omega_n) G_{nm,nn}(z) \\
& - S_{nm}(z, \omega_n) G_{mn,nn}(z) = 1 \tag{7.63a}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - R_{nm}(z, \omega_n) G_{nn,nn}(z) + \{ z - \omega_{nm} - R_{mm}(z, \omega_n) - S_{nn}(z, \omega_m) \} G_{mm,nn}(z) \\
& - S_{nm}(z, \omega_m) G_{mm,nn}(z) = 0 \tag{7.63b}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - S_{mn}(z, \omega_n) G_{nn,nn}(z) + \{ z - \omega_{mn} - R_{nn}(z, \omega_m) - S_{mm}(z, \omega_n) \} G_{mn,nn}(z) \\
& - R_{mn}(z, \omega_m) G_{mm,nn}(z) = 0 \tag{7.63c}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 - S_{nn}(z, \omega_n) G_{nn,nn}(z) - R_{nn}(z, \omega_n) G_{nn,nn}(z) \\
 + \{z - R_{nn}(z, \omega_n) - S_{nn}(z, \omega_n)\} G_{nn,nn}(z) = 0
 \end{aligned}
 \tag{7.63d}$$

que es un sistema de cuatro ecuaciones cuyas incógnitas son precisamente los elementos de matriz del superoperador resolvente correspondientes a los estados discretos del sistema sin perturbar, y cuya resolución abordaremos en apartados posteriores.

7.3.3. Propiedades analíticas de las funciones $R_{nn}(z)$ y $S_{nn}(z)$.

En el sistema de ecuaciones (7.63) aparecen como coeficientes los elementos de matriz de R y S definidos por (7.62), los cuales haciendo aparecer explícitamente la frecuencia en los números cuánticos que describen los estados continuos, pueden escribirse como :

$$S_{nn}(z + \omega_n) = \frac{1}{\hbar} \int_0^{\infty} d\omega' \frac{\sum_{\nu'} V_{n\nu'} V_{n\nu'}^*}{(z + \omega_n) - \omega'}
 \tag{7.64a}$$

$$R_{nn}(z - \omega_n) = \frac{1}{\hbar} \int_0^{\infty} d\omega' \frac{\sum_{\nu'} V_{n\nu'} V_{n\nu'}^*}{(z - \omega_n) + \omega'}
 \tag{7.64b}$$

donde se indica explícitamente el hecho de que el espectro continuo está limitado inferiormente en la energía y que se toma como origen de energía precisamente ese límite inferior.

La función compleja (7.64a) presenta una cortadura en el eje real para valores de $\omega \geq -\omega_n$ tal como se indica en la Fig.

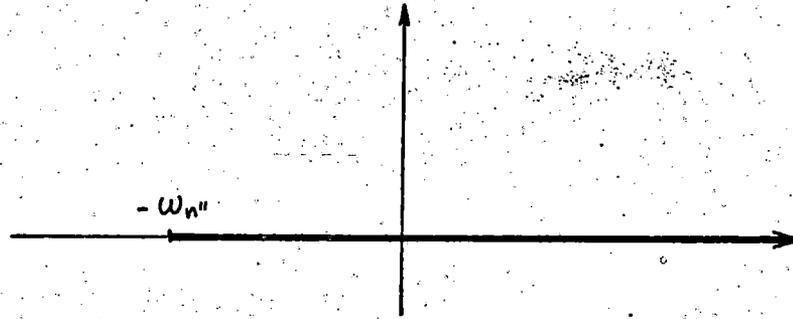


Fig. VII.3 - Cortadura para la función (7.64a)

VII.3. En efecto, haciendo uso de la identidad :

$$\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{x-a \pm i\eta} = \text{vp} \frac{1}{x-a} \mp i\pi \delta(x-a) \quad (7.65)$$

se obtienen para valores de $\omega \geq -\omega_n''$ dos determinaciones posibles para los elementos de matriz (7.64a) según nos aproximemos al eje real a partir del semiplano superior o inferior :

$$\begin{aligned} S_{nn'}^\pm(\omega + \omega_n'') &= \frac{1}{\hbar} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int_0^\infty d\omega' \frac{\sum_{\nu'} V_{n\nu'} V_{n'\nu'}^*}{(\omega + \omega_n'') \pm i\eta - \omega'} = \\ &= -f_{nn'}(\omega + \omega_n'') \mp i \gamma_{nn'}(\omega + \omega_n'') \end{aligned} \quad (7.66)$$

donde los elementos de matriz $f_{nn'}$ y $\gamma_{nn'}$ están definidos por :

$$f_{nn'}(\omega + \omega_n'') = \frac{1}{\hbar} \mathcal{P} \int_0^\infty d\omega' \frac{\sum_{\nu'} V_{n\nu'} V_{n'\nu'}^*}{-(\omega + \omega_n'') + \omega'} \quad (7.67a)$$

$$\gamma_{nn'}(\omega + \omega_n'') = \frac{\pi}{\hbar} \sum_{\nu'} V_{n,\nu',\omega + \omega_n''} V_{n',\nu',\omega + \omega_n''}^* \quad (7.67b)$$

No ocurre esto si $\omega < -\omega_n''$, pues la distribución $\delta(\omega + \omega_n'' - \omega')$ sólo opera cuando ω' puede ser igual a $\omega + \omega_n''$ y ω' es

siempre positiva. Por tanto, la función $S_{nn'}(z + w_{nn'})$ presenta una cortadura en el eje real a partir del valor $w = -w_{nn'}$ hacia las w positivas, siendo $w = -w_{nn'}$ un punto de ramificación y escribiremos :

$$S_{nn'}^{\pm}(w + w_{nn'}) = \begin{cases} -f_{nn'}(w + w_{nn'}) \mp i \gamma_{nn'}(w + w_{nn'}) & , w > -w_{nn'} \quad (7.68a) \\ -f_{nn'}(w + w_{nn'}) & , w < -w_{nn'} \quad (7.68b) \end{cases}$$

donde, como es habitual, se considera que $V_{n\nu'}$ y $V_{n'\nu'}^*$ decrecen lo suficientemente rápido cuando $|w|$ aumenta para asegurar la convergencia de la función $f_{nn'}(w + w_{nn'})$.

La función compleja (7.64b) presenta una cortadura en el eje real para valores de $w \leq w_{nn'}$, como se indica en la Fig. VII.4. En efecto, procediendo de forma análoga que para los elementos de matriz (7.64a), haciendo uso de la identidad (7.65) se obtienen, para valores de $w \leq w_{nn'}$, dos determinaciones posibles según que nos aproximemos al eje real desde el semiplano superior o desde el inferior :

$$\begin{aligned} R_{nn'}^{\pm}(w - w_{nn'}) &= \frac{1}{h} \lim_{\eta \rightarrow 0^{\pm}} \int_0^{\infty} dw' \frac{\sum_{\nu'} V_{n\nu'} V_{n'\nu'}^*}{(w - w_{nn'}) \pm i\eta + w'} = \\ &= g_{nn'}(w - w_{nn'}) \mp i \gamma_{nn'}(-w + w_{nn'}) \end{aligned} \quad (7.69)$$

estando definidos los elementos de matriz $g_{nn'}$ por :

$$g_{nn'}(w - w_{nn'}) = \frac{1}{h} \mathcal{P} \int_0^{\infty} dw' \frac{\sum_{\nu'} V_{n\nu'} V_{n'\nu'}^*}{(w - w_{nn'}) + w'} \quad (7.70a)$$

y donde de acuerdo con la notación (7.67b) los elementos de ma-

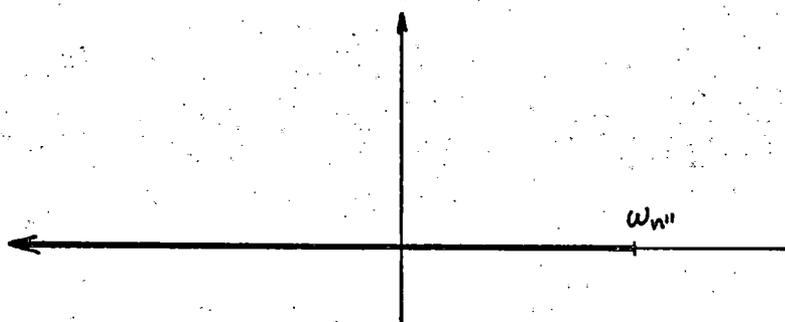


Fig. VII.4 - Cortadura para la función (7.64b).

triz $f_{nn'}(-\omega + \omega_{n''})$ son de la forma :

$$f_{nn'}(-\omega + \omega_{n''}) = \frac{\pi}{h} \sum_{\nu'} V_{n,\nu'} V_{n,\nu'}^* \quad (7.70b)$$

No ocurre esto si $\omega > \omega_{n''}$ pues la distribución $\delta(-\omega + \omega_{n''} - \omega')$ sólo opera cuando ω' puede ser igual a $-\omega + \omega_{n''}$ y ω' es siempre positiva. Por tanto, la función $R_{nn'}(z - \omega_{n''})$ presenta una cortadura en el eje real a partir del valor $\omega = \omega_{n''}$ hacia las ω negativas, siendo $\omega = \omega_{n''}$ un punto de ramificación y escribiremos :

$$R_{nn'}^\pm(\omega - \omega_{n''}) = \begin{cases} g_{nn'}(\omega - \omega_{n''}) \mp i f_{nn'}(-\omega + \omega_{n''}) & , \omega < \omega_{n''} \quad (7.71a) \\ g_{nn'}(\omega - \omega_{n''}) & , \omega > \omega_{n''} \quad (7.71b) \end{cases}$$

donde las hipótesis efectuadas anteriormente sobre el comportamiento de $V_{n\nu'}$ y $V_{n\nu'}^*$ aseguran la convergencia de la función $g_{nn'}(\omega - \omega_{n''})$.

Com ya se ha indicado en el capítulo IV, los niveles de energía de los spines están tan próximos uno a otro que sus respectivos acoplamientos con un mismo estado continuo son prácticamente iguales :

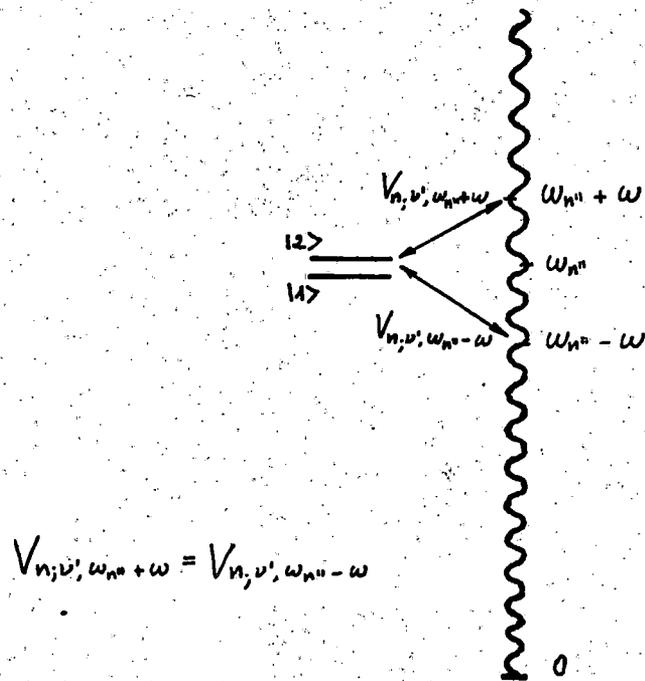


Fig. VII.5 - Simetría de los acoplamientos.

$$V_{n, \nu'} = V_{n', \nu'} \quad (7.72)$$

hipótesis que permite escribir las (7.67a) y (7.70a) como :

$$f_{nn'}(\omega + \omega_{n''}) = \frac{1}{\hbar} \mathcal{P} \int_0^{\infty} d\omega' \frac{\sum_{\nu'} |V_{n\nu'}|^2}{-(\omega + \omega_{n''}) + \omega'} = f(\omega) \quad (7.73a)$$

$$g_{nn'}(\omega - \omega_{n''}) = \frac{1}{\hbar} \mathcal{P} \int_0^{\infty} d\omega' \frac{\sum_{\nu'} |V_{n\nu'}|^2}{(\omega - \omega_{n''}) + \omega'} = g(\omega) \quad (7.73b)$$

que son funciones reales e independientes de n , n' y n'' .

A partir de las ecuaciones (7.73) puede encontrarse fácilmente la relación :

$$g(\omega) = f(-\omega) \quad (7.74)$$

Por otra parte para valores de ω comprendidos entre los puntos de ramificación, $\omega = -\omega_{n''}$ y $\omega = \omega_{n''}$, los acoplamientos $V_{n, n', \omega + \omega_{n''}}$ y $V_{n, n', -\omega + \omega_{n''}}$ son simétricos respecto de $\omega_{n''}$ y por tanto iguales (Fig. VII.5.), pudiéndose escribir :

$$V_{n, n', \omega + \omega_{n''}} = V_{n, n', -\omega + \omega_{n''}} \quad (7.75)$$

Las hipótesis (7.72) y (7.75) permiten escribir (7.67b) y (7.70b) como :

$$\gamma_{n n'}(\omega + \omega_{n''}) = \gamma_{n n'}(-\omega + \omega_{n''}) = \gamma \quad (7.76)$$

parámetro real independiente de n y n' , en el que suponemos que la variación de los acoplamientos con la frecuencia es lo suficientemente lenta como para abandonar la dependencia de ω de dicho parámetro.

En estas condiciones, los valores que toman los elementos de matriz de R y S según que nos aproximemos al eje real desde el semiplano superior o desde el inferior del plano complejo z , vienen dados por :

$$S_{n n'}^{\pm}(\omega + \omega_{n''}) = \begin{cases} -f(\omega) \mp i\gamma & , \omega > -\omega_{n''} \\ -f(\omega) & , \omega < -\omega_{n''} \end{cases} \quad (7.77a)$$

$$(7.77b)$$

$$R_{n n'}^{\pm}(\omega - \omega_{n''}) = \begin{cases} g(\omega) \mp i\gamma & , \omega < \omega_{n''} \\ g(\omega) & , \omega > \omega_{n''} \end{cases} \quad (7.78a)$$

$$(7.78b)$$

7.3.4. Determinaciones sobre el eje real de los elementos de matriz de $G(z)$ correspondientes a los estados discretos de \mathcal{H}^0 .

Nuestro interés se centra, ahora, en hallar las determinaciones sobre el eje real de los elementos de matriz de $G(z)$, correspondientes a los estados discretos de la energía sin perturbar, según que nos aproximemos a dicho eje desde el semiplano superior o desde el inferior del plano complejo z . Para ello, haremos uso del sistema de ecuaciones (7.63) y de las (7.76) y (7.77), que nos dan las determinaciones sobre el eje real de los elementos de matriz de R y S .

Según vimos en el apartado anterior, los elementos de matriz de R y S presentan cuatro puntos de ramificación sobre el eje real correspondientes a los valores $\pm \omega_n$ y $\pm \omega_m$, $n, m \in \{1, 2\}$ $n \neq m$, dependiendo, por tanto, las determinaciones de los elementos de matriz de $G(z)$ del intervalo del eje real al que nos aproximemos.

Al ser ω_n y ω_m muy próximos, consideraremos tres intervalos en el eje real, $(-\infty, -\omega_2)$, $(-\omega_1, \omega_1)$, (ω_2, ∞) , siendo:

$$\begin{aligned} \omega_1 &= \min(\omega_n, \omega_m) \\ \omega_2 &= \max(\omega_n, \omega_m) \end{aligned} \tag{7.79}$$

sobre los cuales calcularemos las determinaciones posibles de los elementos de matriz de $G(z)$. Analizaremos, pues, los siguientes casos:

- 1) Caso en que $\omega \in (-\omega_1, \omega_1)$

Las determinaciones de los elementos de matriz de R y S sobre este intervalo vienen dadas por las ecuaciones (7.77a) y (7.78a) con lo que el sistema de ecuaciones (7.63) puede escribirse, según que nos aproximemos al eje real desde el semiplano superior o inferior, en el intervalo $(-w_1, w_1)$ como :

$$(w + f(w) - g(w) \pm 2i\gamma) G_{nn,nn}^{\pm}(w) - (g(w) \mp i\gamma) G_{nm,nn}^{\pm}(w) + (f(w) \pm i\gamma) G_{mm,nn}^{\pm}(w) = 1 \quad (7.80a)$$

$$-(g(w) \mp i\gamma) G_{nn,nn}^{\pm}(w) + (w - w_{nm} + f(w) - g(w) \pm 2i\gamma) G_{nm,nn}^{\pm}(w) + (f(w) \pm i\gamma) G_{mm,nn}^{\pm}(w) = 0 \quad (7.80b)$$

$$(f(w) \pm i\gamma) G_{nn,nn}^{\pm}(w) + (w - w_{mn} + f(w) - g(w) \pm 2i\gamma) G_{mn,nn}^{\pm}(w) - (g(w) \mp i\gamma) G_{mm,nn}^{\pm}(w) = 0 \quad (7.80c)$$

$$(f(w) \pm i\gamma) G_{nm,nn}^{\pm}(w) - (g(w) \mp i\gamma) G_{mm,nn}^{\pm}(w) + (w + f(w) - g(w) \pm 2i\gamma) G_{mm,nn}^{\pm}(w) = 0 \quad (7.80d)$$

Efectuemos ahora un cambio parcial de base de forma que el superoperador cuya representación matricial en el subespacio de los estados discretos es :

$$A = \begin{pmatrix} -f(w) + g(w) & g(w) & -f(w) & 0 \\ g(w) & w_{nm} - f(w) + g(w) & 0 & -f(w) \\ -f(w) & 0 & w_{mn} - f(w) + g(w) & g(w) \\ 0 & -f(w) & g(w) & -f(w) + g(w) \end{pmatrix} \quad (7.81)$$

tenga una representación diagonal.

La matriz A puede escribirse en la forma :

$$A = (-f(\omega) + g(\omega)) I + C \quad (7.82)$$

siendo I la matriz unidad y C la matriz :

$$C = \begin{pmatrix} 0 & g(\omega) & -f(\omega) & 0 \\ g(\omega) & \omega_{nm} & 0 & -f(\omega) \\ -f(\omega) & 0 & \omega_{mn} & g(\omega) \\ 0 & -f(\omega) & g(\omega) & 0 \end{pmatrix} \quad (7.83)$$

de manera que el problema de la diagonalización de A se reduce al de la diagonalización de C. Con este objeto, seguimos el proceso usual de diagonalización de matrices, de forma que la nueva matriz diagonalizada tendrá como elementos diagonales las raíces del determinante :

$$\begin{aligned} |\lambda I - C| &= \begin{vmatrix} \lambda & -g(\omega) & f(\omega) & 0 \\ -g(\omega) & \lambda - \omega_{nm} & 0 & f(\omega) \\ f(\omega) & 0 & \lambda - \omega_{mn} & -g(\omega) \\ 0 & f(\omega) & -g(\omega) & \lambda \end{vmatrix} = \\ &= \lambda^2 (\lambda - \omega_{nm})(\lambda - \omega_{mn}) - 2\lambda^2 (f^2 + g^2) + (f^2 - g^2)^2 \end{aligned} \quad (7.84)$$

La influencia del término $(f^2 - g^2)^2$, de octavo orden en la perturbación, sólo modificará ligeramente los polos que aparecerán en las ecuaciones (7.118), pero precisamente en la región donde están situados dichos polos puede sustituirse f y g por sus valores en el origen del plano complejo en el que,

según la ecuación (7.74), $f = g$. En estas condiciones, es razonable suprimir desde ahora dicho término en la ecuación (7.84), obteniéndose la ecuación :

$$\lambda^2 (\lambda - \omega_{nm})(\lambda - \omega_{mn}) - 2 \lambda^2 (f^2 + g^2) = 0 \quad (7.85)$$

cuyas raíces son :

$$\lambda^2 = 0 \quad , \text{raíz doble.} \quad (7.86a)$$

$$\lambda_{\pm} = \pm \left[\omega_{nm}^2 + 2(f^2 + g^2) \right]^{1/2} \quad (7.86b)$$

La representación matricial de C según el cambio parcial de base realizado es :

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \tilde{\omega}_{nm} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \tilde{\omega}_{mn} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (7.87)$$

siendo :

$$\tilde{\omega}_{nm} = - \left[\omega_{nm}^2 + 2(f^2 + g^2) \right]^{1/2} \quad (7.88a)$$

$$\tilde{\omega}_{mn} = + \left[\omega_{nm}^2 + 2(f^2 + g^2) \right]^{1/2} \quad (7.88b)$$

que evidentemente no corresponden a las anteriores y que con objeto de facilitar la notación seguiremos escribiendo por ω_{nm} y ω_{mn} .

Haciendo uso de las ecuaciones (7.82) y (7.87) la matriz A diagonalizada adopta la forma :

$$\begin{pmatrix} -f(\omega) + g(\omega) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \tilde{w}_{nm} - f(\omega) + g(\omega) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \tilde{w}_{mn} - f(\omega) + g(\omega) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -f(\omega) + g(\omega) \end{pmatrix} \quad (7.89)$$

De acuerdo con este cambio parcial de base el sistema de ecuaciones (7.80) puede escribirse, en el intervalo $(-\omega_1, \omega_1)$, de la forma :

$$(\omega + f - g \pm 2i\gamma) G_{nn,nn}^{\pm}(\omega) \pm i\gamma G_{nm,nn}^{\pm}(\omega) \pm i\gamma G_{mn,nn}^{\pm}(\omega) = 1 \quad (7.90a)$$

$$\pm i\gamma G_{nn,nn}^{\pm}(\omega) + (\omega + f - g - w_{nm} \pm 2i\gamma) G_{nm,nn}^{\pm}(\omega) \pm i\gamma G_{mm,nn}^{\pm}(\omega) = 0 \quad (7.90b)$$

$$\pm i\gamma G_{nn,nn}^{\pm}(\omega) + (\omega + f - g - w_{mn} \pm 2i\gamma) G_{mn,nn}^{\pm}(\omega) \pm i\gamma G_{mm,nn}^{\pm}(\omega) = 0 \quad (7.90c)$$

$$\pm i\gamma G_{nm,nn}^{\pm}(\omega) \pm i\gamma G_{mn,nn}^{\pm}(\omega) + (\omega + f - g \pm 2i\gamma) G_{mm,nn}^{\pm}(\omega) = 0 \quad (7.90d)$$

cuya resolución nos lleva a dos determinaciones, sobre el intervalo $(-\omega_1, \omega_1)$ del eje real, para los elementos de matriz del superoperador resolvente, $G(z)$, correspondientes a los estados discretos de la energía sin perturbar, según que dicho intervalo desde el semiplano superior o inferior.

La solución del sistema (7.90) puede escribirse como :

$$G_{nn,nn}^{\pm}(\omega) = \frac{(\omega + f - g \pm 2i\gamma) [(\omega + f - g - w_{nm} \pm 2i\gamma)(\omega + f - g - w_{mn} \pm 2i\gamma) + 2\gamma^2]}{D^{\pm}(\omega)} \quad (7.91a)$$

$$G_{nm,nn}^{\pm}(\omega) = \frac{\mp \gamma (\omega + f - g \pm 2i\gamma) (\omega + f - g - \omega_{nm} \pm 2i\gamma)}{D^{\pm}(\omega)} \quad (7.91b)$$

$$G_{mn,nn}^{\pm}(\omega) = \frac{\mp \gamma (\omega + f - g \pm 2i\gamma) (\omega + f - g - \omega_{mm} \pm 2i\gamma)}{D^{\pm}(\omega)} \quad (7.91c)$$

$$G_{mm,nn}^{\pm}(\omega) = \frac{-2\gamma^2 (\omega + f - g \pm 2i\gamma)}{D^{\pm}(\omega)} \quad (7.91d)$$

siendo $D^{\pm}(\omega)$ el determinante de los coeficientes :

$$D^{\pm}(\omega) = (\omega + f - g \pm 2i\gamma) [(\omega + f - g - \omega_{nm} \pm 2i\gamma) (\omega + f - g - \omega_{mn} \pm 2i\gamma) + 4\gamma^2] \quad (7.92)$$

Sustituyendo (7.92) en las ecuaciones (7.91) se obtienen las relaciones :

$$G_{nn,nn}^{\pm}(\omega) = \frac{(\omega + f - g - \omega_{nm} \pm 2i\gamma) (\omega + f - g - \omega_{mn} \pm 2i\gamma) + 2\gamma^2}{(\omega + f - g \pm 2i\gamma) [(\omega + f - g \pm 2i\gamma) (\omega + f - g - \omega_{mn} \pm 2i\gamma) + 4\gamma^2]} \quad (7.93a)$$

$$G_{nm,nn}^{\pm}(\omega) = \frac{\mp \gamma (\omega + f - g - \omega_{mn} \pm 2i\gamma)}{(\omega + f - g \pm 2i\gamma) [(\omega + f - g - \omega_{nm} \pm 2i\gamma) (\omega + f - g - \omega_{mn} \pm 2i\gamma) + 4\gamma^2]} \quad (7.93b)$$

$$G_{mn,nn}^{\pm}(\omega) = \frac{\mp \gamma (\omega + f - g - \omega_{nm} \pm 2i\gamma)}{(\omega + f - g \pm 2i\gamma) [(\omega + f - g - \omega_{nm} \pm 2i\gamma) (\omega + f - g - \omega_{mn} \pm 2i\gamma) + 4\gamma^2]} \quad (7.93c)$$

$$G_{mm,nn}^{\pm}(\omega) = \frac{-2\gamma^2}{(\omega + f - g \pm 2i\gamma) [(\omega + f - g - \omega_{nm} \pm 2i\gamma) (\omega + f - g - \omega_{mn} \pm 2i\gamma) + 4\gamma^2]} \quad (7.93d)$$

que son las determinaciones en el intervalo $(-\omega_1, \omega_1)$ de los elementos de matriz de $G(z)$ correspondientes a los estados discretos de la energía sin perturbar.

2) Caso en que $\omega \in (\omega_2, \infty)$.

Las determinaciones de los elementos de matriz de R y S

en este intervalo vienen dadas por las ecuaciones (7.77a) y (7.78b), con lo que el sistema de ecuaciones (7.63) puede escribirse, en el intervalo (ω_2, ∞) , como :

$$(w + f(w) - g(w) \pm iy) G_{nn,nn}^{\pm}(w) - g(w) G_{nm,nn}^{\pm}(w) + (f(w) \pm iy) G_{mm,nn}^{\pm}(w) = 1 \quad (7.94a)$$

$$-g(w) G_{nn,nn}^{\pm}(w) + (w - \omega_{nm} + f(w) - g(w) \pm iy) G_{nm,nn}^{\pm}(w) + (f(w) \pm iy) G_{mm,nn}^{\pm}(w) = 0 \quad (7.94b)$$

$$-(f(w) \pm iy) G_{nn,nn}^{\pm}(w) + (w - \omega_{mn} + f(w) - g(w) \pm iy) G_{mn,nn}^{\pm}(w) - g(w) G_{mm,nn}^{\pm}(w) = 0 \quad (7.94c)$$

$$(f(w) \pm iy) G_{nm,nn}^{\pm}(w) - g(w) G_{mn,nn}^{\pm}(w) + (w + f(w) - g(w) \pm iy) G_{mm,nn}^{\pm}(w) = 0 \quad (7.94d)$$

Mediante el cambio parcial de base efectuado en el caso anterior, el sistema (7.94) adopta la forma :

$$(w + f - g \pm iy) G_{nn,nn}^{\pm}(w) \pm iy G_{mn,nn}^{\pm}(w) = 1 \quad (7.95a)$$

$$(w - \omega_{nm} + f - g \pm iy) G_{nm,nn}^{\pm}(w) \pm iy G_{mm,nn}^{\pm}(w) = 0 \quad (7.95b)$$

$$\pm iy G_{nn,nn}^{\pm}(w) + (w - \omega_{mn} + f - g \pm iy) G_{mn,nn}^{\pm}(w) = 0 \quad (7.95c)$$

$$\pm iy G_{nm,nn}^{\pm}(w) + (w + f - g \pm iy) G_{mm,nn}^{\pm}(w) = 0 \quad (7.95d)$$

en estudio :

$$G_{nn,nn}^{\pm}(\omega) = \frac{\omega + f - g - \omega_{nn} \pm i\gamma}{(\omega + f - g \pm i\gamma)(\omega + f - g - \omega_{nn} \pm i\gamma) + \gamma^2} \quad (7.98a)$$

$$G_{nm,nn}^{\pm}(\omega) = \frac{\mp i\gamma}{(\omega + f - g \pm i\gamma)(\omega + f - g - \omega_{nm} \pm i\gamma) + \gamma^2} \quad (7.98b)$$

$$G_{mn,nn}^{\pm}(\omega) = 0 \quad (7.98c)$$

$$G_{mm,nn}^{\pm}(\omega) = 0 \quad (7.98d)$$

7.3.5. Propiedades analíticas de los elementos de matriz de $G(z)$ correspondientes a los estados discretos de la energía sin perturbar.

Con objeto de efectuar las integraciones de las ecuaciones (7.43) para las poblaciones de los niveles $|n\rangle$, $n \in \{1,2\}$, en cada instante, es preciso realizar aún un estudio más general de las propiedades analíticas, en el plano complejo z , de los elementos de matriz del superoperador resolvente :

$$G(z) = (z - \mathcal{L})^{-1} \quad (7.99)$$

las cuales dependerán, evidentemente, del espectro de \mathcal{L} .

Puesto que desconocemos el espectro de \mathcal{H} , hemos de suponer, en principio, que se trata del caso más general en el que el Hamiltoniano \mathcal{H} posee un espectro continuo en el eje real a partir de $E = 0$, y un espectro discreto, de energías E_i , parte del cual puede estar superpuesto al espectro continuo.

cuya resolución nos lleva a dos determinaciones posibles en el intervalo (ω_2, ∞) para los elementos de matriz de $G(z)$ correspondientes a los estados discretos de la energía sin perturbar :

$$G_{nn,nn}^{\pm}(\omega) = \frac{\omega + f - g - \omega_{mn} \pm i\gamma}{(\omega + f - g \pm i\gamma)(\omega + f - g - \omega_{mn} \pm i\gamma) + \gamma^2} \quad (7.96a)$$

$$G_{mn,nn}^{\pm}(\omega) = \frac{\mp i\gamma}{(\omega + f - g \pm i\gamma)(\omega + f - g - \omega_{mn} \pm i\gamma) + \gamma^2} \quad (7.96b)$$

$$G_{nm,nn}^{\pm}(\omega) = 0 \quad (7.96c)$$

$$G_{mm,nn}^{\pm}(\omega) = 0 \quad (7.96d)$$

3) Caso en que $\omega \in (-\infty, -\omega_2)$

Procediendo de forma análoga al caso anterior y teniendo en cuenta que las determinaciones de los elementos de matriz de R y S en este intervalo vienen dadas por las ecuaciones (7.77b) y (7.78a), el sistema de ecuaciones (7.63) puede escribirse, efectuando el mismo cambio parcial de base que en casos anteriores, de la forma :

$$(\omega + f - g \pm i\gamma) G_{nn,nn}^{\pm}(\omega) \pm i\gamma G_{nm,nn}^{\pm}(\omega) = 1 \quad (7.97a)$$

$$\pm i\gamma G_{nn,nn}^{\pm}(\omega) + (\omega - \omega_{mn} + f - g \pm i\gamma) G_{nm,nn}^{\pm}(\omega) = 0 \quad (7.97b)$$

$$(\omega - \omega_{mn} + f - g \pm i\gamma) G_{mn,nn}^{\pm}(\omega) \pm i\gamma G_{mm,nn}^{\pm}(\omega) = 0 \quad (7.97c)$$

$$\mp i\gamma G_{mn,nn}^{\pm}(\omega) + (\omega + f - g \pm i\gamma) G_{mm,nn}^{\pm}(\omega) = 0 \quad (7.97d)$$

cuya resolución nos lleva a las dos posibles determinaciones en el intervalo $(-\infty, -\omega_2)$ para los elementos de matriz de $G(z)$

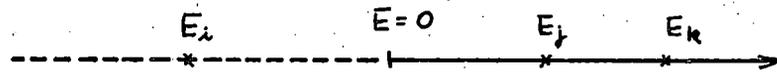


Fig. VII.6 - Espectro de un Hamiltoniano, \mathcal{H} , en general.

Designemos por b al conjunto de números cuánticos que sirven para distinguir los estados propios del espectro continuo de igual energía. Los estados propios discretos se designan por $|E_i\rangle$ y los continuos por $|bE'\rangle$, de modo que tendremos la relación de cierre :

$$\sum_i |E_i\rangle\langle E_i| + \sum_b \int dE' |bE'\rangle\langle bE'| = \mathbb{1} \quad (7.100)$$

El espectro de \mathcal{L} se obtendrá a partir de la definición (3.5) :

$$\mathcal{L}F = \frac{1}{\hbar} [\mathcal{H}, F] = \frac{1}{\hbar} (\mathcal{H}F - F\mathcal{H}) \quad (7.101)$$

siendo F un operador cualesquiera del sistema.

Como se ha visto en el apartado 3.2.2., a partir de una base en el espacio de los estados del sistema puede formarse una base en el espacio de Liouville, la cual, en este caso, estará definida por los operadores :

$$\{|E_i\rangle\langle E_j|, |E_i\rangle\langle bE'|, |bE'\rangle\langle E_i|, |bE'\rangle\langle bE''|\} \quad (7.102)$$

verificándose las ecuaciones de valores propios :

$$\mathcal{L} |E_i\rangle\langle E_j| = \frac{1}{\hbar} (E_i - E_j) |E_i\rangle\langle E_j| \quad (7.103a)$$

$$\mathcal{L} |E_i\rangle \langle bE'| = \frac{1}{\hbar} (E_i - E') |E_i\rangle \langle bE'| \quad (7.103b)$$

$$\mathcal{L} |bE'\rangle \langle E_i| = \frac{1}{\hbar} (E' - E_i) |bE'\rangle \langle E_i| \quad (7.103c)$$

$$\mathcal{L} |bE'\rangle \langle b'E''| = \frac{1}{\hbar} (E' - E'') |bE'\rangle \langle b'E''| \quad (7.103d)$$

apareciendo claro, entonces, que el espectro de \mathcal{L} está constituido por una serie de continuos situados en el eje real, con una serie de valores discretos superpuestos a ellos.

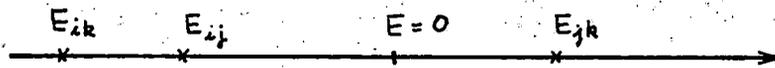


Fig. VII.7 - Espectro del superoperador de Liouville \mathcal{L} .

Sea $|\mu\rangle$ un estado normado (de norma finita), y pasemos a considerar las propiedades analíticas del elemento de matriz del superoperador resolvente :

$$G_{\mu}(\mathcal{L}) = G_{\mu\mu, \mu\mu}(\mathcal{L}) = \langle \mu | \left(\frac{1}{z - \mathcal{L}} | \mu \rangle \langle \mu | \right) | \mu \rangle \quad (7.104)$$

El operador $|\mu\rangle \langle \mu|$ puede ponerse como combinación lineal de los operadores base (7.102) :

$$\begin{aligned} |\mu\rangle \langle \mu| = & \sum_{i, i'} A_{ii'} |E_i\rangle \langle E_{i'}| + \sum_{i, bE'} A_{i, bE'} |E_i\rangle \langle bE'| \\ & + \sum_{i, bE'} A_{bE', i} |bE'\rangle \langle E_i| + \sum_{bE', b'E''} A_{bE', b'E''} |bE'\rangle \langle b'E''| \end{aligned} \quad (7.105)$$

siendo :

$$A_{ii} = \langle E_i | \mu \rangle \langle \mu | E_i \rangle$$

$$A_{i,bE'} = \langle E_i | \mu \rangle \langle \mu | bE' \rangle$$

(7.106)

$$A_{bE',i} = \langle bE' | \mu \rangle \langle \mu | E_i \rangle$$

$$A_{bE',bE''} = \langle bE' | \mu \rangle \langle \mu | bE'' \rangle$$

Haciendo uso de las ecuaciones (7.103) y (7.106), resulta :

$$\begin{aligned} \frac{1}{z - \mathcal{L}} |\mu\rangle\langle\mu| &= \sum_{i,i} \frac{A_{ii}}{z - \omega_{ii}} |E_i\rangle\langle E_i| + \sum_{i,bE'} \frac{A_{i,bE'}}{z - \omega_{i,bE'}} |E_i\rangle\langle bE'| \\ &+ \sum_{i,bE'} \frac{A_{bE',i}}{z - \omega_{bE',i}} |bE'\rangle\langle E_i| + \sum_{bE',bE''} \frac{A_{bE',bE''}}{z - \omega_{bE',bE''}} |bE'\rangle\langle bE''| \end{aligned} \quad (7.107)$$

con lo que el elemento de matriz $G_u(z)$ vendrá dado por :

$$\begin{aligned} G_u(z) &= \sum_{i,i} \frac{|\langle\mu|E_i\rangle\langle E_i|\mu\rangle|^2}{z - \omega_{ii}} + \sum_{i,bE'} \frac{|\langle\mu|E_i\rangle\langle bE'|\mu\rangle|^2}{z - \omega_{i,bE'}} \\ &+ \sum_{i,bE'} \frac{|\langle\mu|bE'\rangle\langle E_i|\mu\rangle|^2}{z - \omega_{bE',i}} + \sum_{bE',bE''} \frac{|\langle\mu|bE'\rangle\langle bE''|\mu\rangle|^2}{z - \omega_{bE',bE''}} \end{aligned} \quad (7.108)$$

Esta expresión nos permite realizar el siguiente análisis según los valores que tome z . Si z es diferente de cualquier valor propio de \mathcal{L} , existe siempre un número positivo no nulo Δ , que representa la distancia de z al valor propio más cercano, tal que :

$$|z - \omega_{ii}|, |z - \omega_{i,bE'}|, |z - \omega_{bE',i}|, |z - \omega_{bE',bE''}| \geq \Delta$$

Puesto que todos los numeradores que intervienen en (7.108) son positivos, se puede poner :

$$|G_u(z)| \leq \frac{1}{\Delta} \left(\sum_{i,i'} |\langle u|E_i\rangle\langle E_i|\mu\rangle|^2 + \sum_{i,bE'} |\langle u|E_i\rangle\langle bE'|\mu\rangle|^2 \right. \\ \left. + \sum_{i,bE'} |\langle u|bE'\rangle\langle E_i|\mu\rangle|^2 + \sum_{bE',bE''} |\langle u|bE'\rangle\langle bE''|\mu\rangle|^2 \right) \quad (7.109)$$

y usando la relación de cierre (7.100) :

$$|G_u(z)| \leq \frac{1}{\Delta} \left\{ \sum_i |\langle u|E_i\rangle|^2 \left(\sum_i \langle u|E_i\rangle\langle E_i|\mu\rangle \right. \right. \\ \left. \left. + \sum_{bE'} \langle u|bE'\rangle\langle bE'|\mu\rangle \right) \right. \\ \left. + \sum_{bE'} |\langle u|bE'\rangle|^2 \left(\sum_i \langle u|E_i\rangle\langle E_i|\mu\rangle \right. \right. \\ \left. \left. + \sum_{bE''} \langle u|bE''\rangle\langle bE''|\mu\rangle \right) \right\} = \\ = \frac{1}{\Delta} \langle u|\mu\rangle \left(\sum_i \langle u|E_i\rangle\langle E_i|\mu\rangle + \sum_{bE'} \langle u|bE'\rangle\langle bE'|\mu\rangle \right) = \\ = \frac{|\langle u|\mu\rangle|^2}{\Delta} = \frac{1}{\Delta} \quad (7.110)$$

ya que se ha supuesto a $|\mu\rangle$ normalizado. Por tanto, $G_u(z)$ está acotado si $|z - w_{i,i'}|, |z - w_{i,bE'}|, |z - w_{bE',i}|, |z - w_{bE',bE''}| \geq \Delta$

Por otra parte, de (7.108) se tiene :

$$\frac{dG_u(z)}{dz} = - \sum_{i,i'} \frac{|\langle u|E_i\rangle\langle E_i|\mu\rangle|^2}{(z - w_{i,i'})^2} - \sum_{i,bE'} \frac{|\langle u|E_i\rangle\langle bE'|\mu\rangle|^2}{(z - w_{i,bE'})^2} \\ - \sum_{i,bE'} \frac{|\langle u|bE'\rangle\langle E_i|\mu\rangle|^2}{(z - w_{bE',i})^2} - \sum_{bE',bE''} \frac{|\langle u|bE'\rangle\langle bE''|\mu\rangle|^2}{(z - w_{bE',bE''})^2}$$

y siguiendo el mismo razonamiento que para (7.110) resulta :

$$\left| \frac{d G_u(z)}{dz} \right| \leq \frac{1}{\Delta^2} \quad (7.111)$$

Las ecuaciones (7.110) y (7.111) implican que $G_u(z)$ y su primera derivada están acotadas en toda la región del plano complejo que no contenga al espectro de \mathcal{L} , siendo por tanto $G_u(z)$ analítica en dicha región (Churchill, 1960, Cohen-Tannoudji, 1966).

En el caso en que z tienda hacia uno de los valores propios del espectro discreto de \mathcal{L} , el término preponderante en $G_u(z)$ es, entonces, $\frac{|\langle u | E_i \rangle \langle E_i | u \rangle|^2}{(z - \omega_{iu})}$, el cual tenderá en dicho caso a infinito. Luego los valores propios del espectro discreto de \mathcal{L} son en general polos de $G_u(z)$ que tienen por residuo a $|\langle u | E_i \rangle \langle E_i | u \rangle|^2$. Puesto que los valores propios de \mathcal{L} son reales, dichos polos estarán necesariamente sobre la cortadura, verificándose $D^\pm(\omega) = 0$, para lo cual tendrían que ser iguales a cero las partes real e imaginaria de (7.92), pero esto es imposible al ser $\omega_{nm} \neq \omega_{mn}$. Por tanto, \mathcal{L} no tiene espectro discreto.

Se ve, pues, que la función $G_u(z)$ no tiene polos en el plano complejo y es analítica en todo el plano si exceptuamos la cortadura.

7.3.6. Población del nivel $|n\rangle$.

Como se ha visto en el apartado 7.3.1., la población del nivel $|n\rangle$, en el que ha sido preparado inicialmente el sistema, viene dada por la ecuación (7.43a) :

$$f_{nn}(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{C_2} dz e^{-izt} G_{nn,nn}(z) \quad (7.112)$$

Con objeto de aplicar a esta integral el teorema de los residuos, debemos cerrar convenientemente el contorno de integración C_2 , correspondiente a la recta orientada $(-\infty + i\eta, \infty + i\eta)$. Al ser $t > 0$, ha de cerrarse dicho contorno en el semiplano inferior de manera que la contribución de e^{-izt} haga tender a cero la integral sobre el tramo de contorno suplementario. Aparece, entonces, la dificultad de no poder considerar un contorno cerrado en la región de analiticidad de la función $G_{nn,nn}(z)$, pues, como se ha visto en el apartado 7.3.5., dicha función presenta una cortadura a lo largo de todo el eje real, no pudiéndose, entonces, cerrar de una manera trivial el contorno C_2 en el semiplano inferior.

Con el fin de salvar esta dificultad procedemos a prolongar por continuidad la función $G_{nn,nn}(z)$ en el semiplano inferior a partir del valor que toma en el semiplano superior. El valor tomado por la función prolongada por continuidad será diferente del valor tomado en el mismo punto por la determinación de la función original.

Se ha visto en el apartado 7.3.4., que la función $G_{nn,nn}(\omega)$ tomaba diferentes valores para sus posibles determinaciones sobre el eje real según que se alcanzase dicho eje en diferentes intervalos. En consecuencia, se obtendrán distintas prolongaciones en el semiplano inferior para dicha función según cual sea el intervalo del eje real a partir del cual se tome la determinación inicial de la función.

Procedemos, pues, a prolongar analíticamente la función

$G_{nn,nn}(z)$ en el semiplano inferior partiendo del semiplano superior a las diferentes hojas de Riemann según cual sea el intervalo del eje real sobre el que se efectúa dicha prolongación. Llamaremos, así, primera hoja de Riemann (I) al semiplano superior, segunda hoja de Riemann (II) a la región del semiplano inferior comprendida entre las rectas $w = -\omega_1$ y $w = \omega_1$, tercera hoja de Riemann (III) a la región del semiplano inferior comprendida entre la recta $w = \omega_2$ e ∞ , y cuarta hoja de Riemann (IV) a la región del semiplano inferior comprendida entre la recta $w = -\omega_2$ y $-\infty$.

Las prolongaciones analíticas de $G_{nn,nn}(z)$ en cada una de las diferentes hojas de Riemann, $G_{nn,nn}^{+II}(z)$, $G_{nn,nn}^{+III}(z)$ y $G_{nn,nn}^{+IV}(z)$ se obtendrán a partir de los valores que toma la función $G_{nn,nn}^+(w)$ en cada uno de los intervalos $(-\omega_1, \omega_1)$, (ω_2, ∞) y $(-\infty, -\omega_2)$ mediante las definiciones :

$$G_{nn,nn}^{+II}(z) = \frac{(z + f - g - \omega_{nn} + 2i\gamma)(z + f - g - \omega_{nn} + i\gamma) + 2\gamma^2}{D^{+II}(z)} \quad (7.113a)$$

$$G_{nn,nn}^{+III}(z) = \frac{z + f - g - \omega_{nn} + i\gamma}{D^{+III}(z)} \quad (7.113b)$$

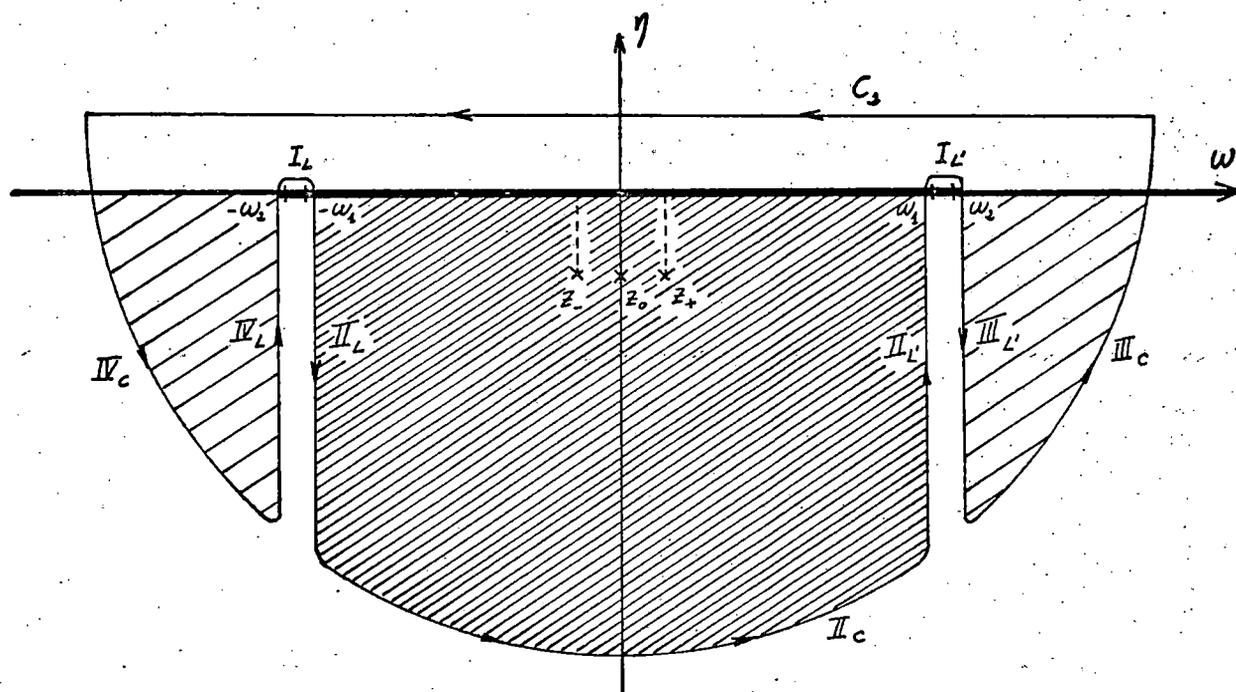
$$G_{nn,nn}^{+IV}(z) = \frac{z + f - g - \omega_{nn} + i\gamma}{D^{+IV}(z)} \quad (7.113c)$$

siendo :

$$D^{+II}(z) = (z + f - g + 2i\gamma)(z - z_+)(z - z_-) \quad (7.114a)$$

$$D^{+III}(z) = (z - p_+)(z - p_-) \quad (7.114b)$$

$$D^{+IV}(z) = (z - q_+)(z - q_-) \quad (7.114c)$$

Fig. VII.8 - Contorno C_T .

con :

$$z_{\pm} = \pm (\omega_{nm}^2 - 4\gamma^2)^{1/2} + g - f - 2i\gamma \quad (7.115a)$$

$$p_{\pm} = \frac{1}{2} \{ \omega_{nm} \pm (\omega_{nm}^2 - 4\gamma^2)^{1/2} \} + g - f - i\gamma \quad (7.115b)$$

$$q_{\pm} = \frac{1}{2} \{ \omega_{nm} \pm (\omega_{nm}^2 - 4\gamma^2)^{1/2} \} + g - f - i\gamma \quad (7.115c)$$

Al ser el término $(g - f)$ de segundo orden en la perturbación, sólo modificará ligeramente la posición de los polos, y dada su relativamente lenta variación hemos omitido su dependencia de ω , y por lo tanto de z en la prolongación analítica, para la determinación de los mismos.

Aplicando, ahora, el teorema de los residuos al contorno de la Fig. VII.8., en la que con los índices I, II, III y IV se indica si nos encontramos sobre la primera, segunda, tercera o cuarta hoja de Riemann respectivamente, y teniendo en cuenta que

los contornos II_c , III_c y IV_c no contribuyen en nada para $R \rightarrow \infty$, mientras que los contornos I_L , II_L y III_L para el lazo L y los contornos $I_{L'}$, $II_{L'}$ y $IV_{L'}$ para el lazo L' producen una contribución que no tiene interés para t pequeños al ser $\gamma \ll \omega_n$ (Mower, 1966), la ecuación (7.112) puede escribirse como :

$$f_{nn}(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{C_T} dz e^{-izt} G_{nn,nn}(z) \quad (7.116)$$

La función $G_{nn,nn}(z)$ no tiene polos en la primera hoja de Riemann y los polos correspondientes a sus prolongaciones analíticas, $G_{nn,nn}^{+III}(z)$ y $G_{nn,nn}^{+IV}(z)$, al encontrarse situados fuera del contorno de integración C_T , pues de las ecuaciones (7.115b) y (7.115c) se desprende que las partes reales de los polos p_{\pm} y q_{\pm} están contenidas en el intervalo $(-\omega_1, \omega_1)$ dado que los posibles valores de γ^2 , f , g y ω_{nm}^2 son mucho menores que ω_n , no contribuyen en la aplicación del teorema de los residuos. En estas condiciones, los únicos polos que contribuyen a la integral (7.116) corresponden a los puntos $z_0 = g - f - 2i\gamma$ y z_{\pm} , dados por la ecuación (7.115a), situados en la segunda hoja de Riemann, con lo que se tendrá :

$$f_{nn}(t) = \left\{ \begin{aligned} &\text{Residuo en } z_0 \text{ de } e^{-izt} G_{nn,nn}^{+II}(z) \\ &+ \text{Residuo en } z_+ \text{ de } e^{-izt} G_{nn,nn}^{+II}(z) \\ &+ \text{Residuo en } z_- \text{ de } e^{-izt} G_{nn,nn}^{+II}(z) \end{aligned} \right\} \quad (7.117)$$

Al encontrarse los polos z_0 y z_{\pm} en una región próxima al origen del plano complejo z , y al ser las variaciones de

$f(w)$ y $g(w)$ en esta región despreciables, pueden reemplazarse dichas funciones por su valor cerca del origen, con lo que, según la ecuación (7.74) es $g-f=0$, resultando para los polos de la segunda hoja de Riemann las expresiones :

$$z_0 = -2i\gamma \quad (7.118a)$$

$$z_{\pm} = \pm (\omega_{nm}^2 - 4\gamma^2)^{1/2} - 2i\gamma \quad (7.118b)$$

En estas condiciones, puede escribirse para (7.117) :

$$\begin{aligned} p_{nm}(t) = & \frac{e^{-2\gamma t} (2\gamma^2 - \omega_{nm}^2)}{(2i\gamma + z_+) (2i\gamma + z_-)} + \frac{e^{-iz_+ t} 2\gamma^2}{(z_+ + 2i\gamma) (z_+ - z_-)} \\ & + \frac{e^{-iz_- t} 2\gamma^2}{(z_- + 2i\gamma) (z_- - z_+)} \end{aligned} \quad (7.119)$$

Definiendo :

$$\Delta = \frac{1}{2} \omega_{nm} \quad (7.120a)$$

$$A = \frac{1}{2} (\omega_{nm}^2 - 4\gamma^2)^{1/2} = (\Delta^2 - \gamma^2)^{1/2} \quad (7.120b)$$

la ecuación (7.118b) se convierte en :

$$z_{\pm} = \pm 2A - 2i\gamma \quad (7.121)$$

verificándose las relaciones :

$$z_+ - z_- = 4A$$

$$z_+ + 2i\gamma = 2A$$

$$z_- + 2i\gamma = -2A$$

Con esta notación la ecuación (7.118) puede escribirse como :

$$\begin{aligned} \rho_{nn}(t) &= e^{-2\gamma t} \left(\frac{4\Delta^2 - 2\gamma^2}{4A^2} + \frac{\gamma^2 e^{-2iAt}}{4A^2} + \frac{\gamma^2 e^{2iAt}}{4A^2} \right) = \\ &= \frac{\Delta^2}{\Delta^2 - \gamma^2} e^{-2\gamma t} - \frac{\gamma^2 e^{-2\gamma t}}{2(\Delta^2 - \gamma^2)} \left(1 + \frac{1}{2} e^{2iAt} + \frac{1}{2} e^{-2iAt} \right) \quad (7.122) \end{aligned}$$

expresión que nos da la población del nivel $|n\rangle$, en el que ha sido preparado el sistema inicialmente, en el instante t .

Pasemos a analizar los siguientes casos :

1) El parámetro A es un número real.

Entonces, se verifica que $\omega_{nm}^2 > 4\gamma^2$, y la ecuación (7.122) adopta la forma :

$$\begin{aligned} \rho_{nn}(t) &= \frac{\Delta^2}{\Delta^2 - \gamma^2} e^{-2\gamma t} - \frac{\gamma^2 e^{-2\gamma t}}{2(\Delta^2 - \gamma^2)} \left\{ 1 + \cos 2(\Delta^2 - \gamma^2)^{1/2} t \right\} = \\ &= \frac{e^{-2\gamma t}}{\Delta^2 - \gamma^2} \left\{ \Delta^2 - \gamma^2 \cos^2 (\Delta^2 - \gamma^2)^{1/2} t \right\} \quad (7.123) \end{aligned}$$

que representa un proceso disipativo gobernado por dos términos, uno que decae exponencialmente y otro oscilatorio amortiguado de frecuencia $2(\Delta^2 - \gamma^2)^{1/2}$.

Cuando $\gamma^2 \ll \Delta^2$ la población del nivel $|n\rangle$ viene dada por :

$$\rho_{nn}(t) = e^{-2\gamma t} \quad (7.124)$$

que nos da una ley exponencial para la desexcitación del nivel $|n\rangle$ idéntica a la que obtendríamos si no existiese el otro nivel $|m\rangle$ acoplado al continuo. El tiempo de vida, t_r , del

nivel $|n\rangle$ está definido por la relación :

$$e^{-2\gamma t} = e^{-t/t_r}$$

es decir :

$$t_r = (2\gamma)^{-1} \quad (7.125)$$

Al ir aumentando la intensidad del acoplamiento la dependencia de la población con el tiempo se va haciendo cada vez menos exponencial, mientras que el período de oscilación aumenta.

2) El parámetro A es imaginario puro.

En este caso puede escribirse :

$$A = i(\gamma^2 - \Delta^2)^{1/2}$$

y la ecuación (7.122) toma la forma :

$$\rho_{nn}(t) = \frac{e^{-2\gamma t}}{\gamma^2 - \Delta^2} \left\{ -\Delta^2 + \gamma^2 \cosh^2(\gamma^2 - \Delta^2)^{1/2} t \right\} \quad (7.126)$$

que corresponde como en el caso anterior a un proceso disipativo.

3) El parámetro A es nulo ($A = 0$).

En este caso crítico resulta para la ecuación (7.122) la forma.:

$$\rho_{nn}(t) = e^{-2\gamma t} (1 + \gamma^2 t^2) \quad (7.127)$$

que sigue correspondiendo a un proceso disipativo gobernado, ahora, por dos términos, uno que decae exponencialmente y otro cuadrático. La ecuación (7.127), como en los casos anteriores, tiende a cero cuando $t \rightarrow \infty$.

7.3.7. Población del nivel $|m\rangle$.

Pasemos ahora a calcular la integral (7.43b) :

$$\rho_{mm}(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{C_2} dz e^{-izt} G_{mm,nn}(z) \quad (7.128)$$

que nos da la población del nivel $|m\rangle$ en el instante t , cuando el sistema ha sido preparado inicialmente en el estado $|n\rangle$.

Dado que la función $G_{mm,nn}(z)$ presenta únicamente una cortadura en el intervalo $(-\omega_1, \omega_1)$ del eje real, al ser nulas sus determinaciones sobre los intervalos (ω_2, ∞) y $(-\infty, -\omega_2)$, definimos, de forma análoga que en el apartado anterior, la prolongación analítica de $G_{mm,nn}(z)$ en la segunda hoja de Riemann como :

$$G_{mm,nn}^{+\Pi}(z) = \frac{-2\gamma^2}{D^{+\Pi}(z)} \quad (7.129)$$

siendo :

$$D^{+\Pi}(z) = (z - z_0)(z - z_+) (z - z_-)$$

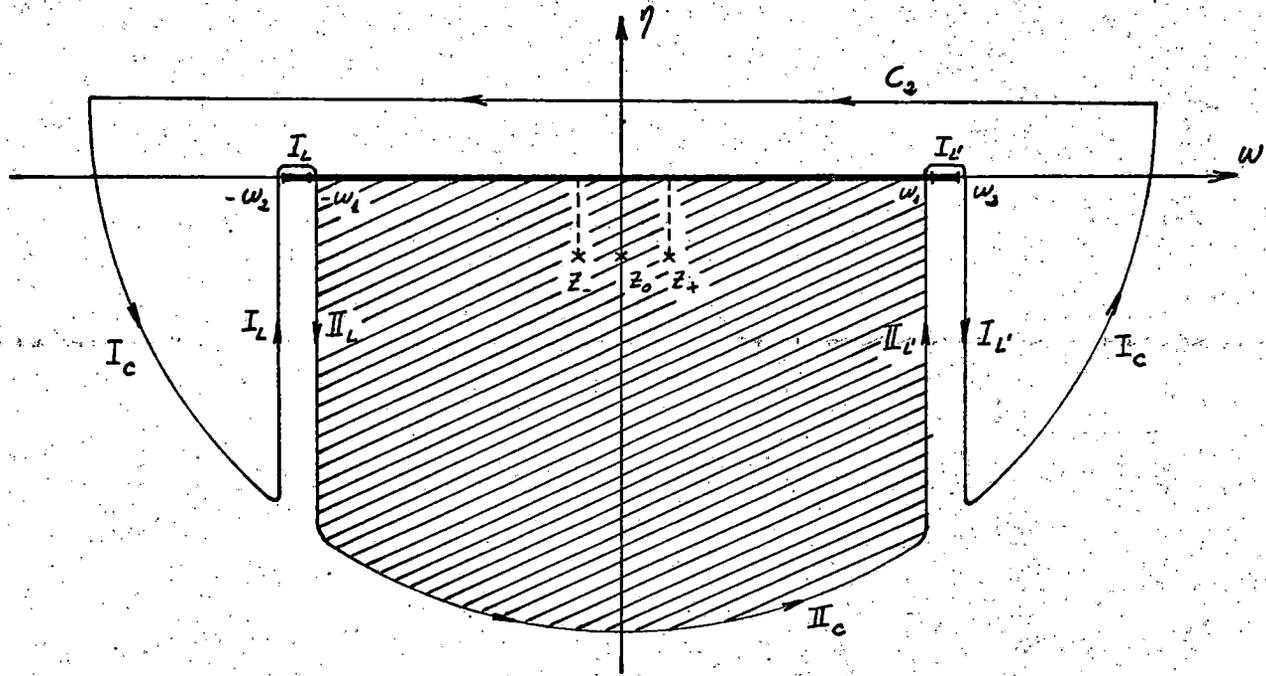
con

$$z_0 = g - f - 2i\gamma$$

$$z_{\pm} = \pm (\omega_{nm}^2 - 4\gamma^2)^{1/2} + g - f - 2i\gamma$$

Efectuando el mismo razonamiento que para la obtención de (7.116), la ecuación (7.128) puede escribirse en la forma :

$$\rho_{mm}(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{C'_1} dz e^{-izt} G_{mm,nn}(z) \quad (7.130)$$

Fig. VII.9 - Contorno C'_T .

donde C'_T es el contorno de la Fig. VII.9.

Puesto que $G_{mm,nn}(z)$ no tiene polos en la primera hoja de Riemann, los únicos polos que intervienen en la aplicación del teorema de los residuos corresponden a la prolongación analítica en la segunda hoja de Riemann, z_0 y z_{\pm} , y dicho teorema permite escribir (7.130) en la forma :

$$\begin{aligned}
 f_{mm}(t) = & \left\{ \text{Residuo en } z_0 \text{ de } e^{-izt} G_{mm,nn}^{+\text{II}}(z) \right. \\
 & + \text{Residuo en } z_+ \text{ de } e^{-izt} G_{mm,nn}^{+\text{II}}(z) \\
 & \left. + \text{Residuo en } z_- \text{ de } e^{-izt} G_{mm,nn}^{+\text{II}}(z) \right\} \quad (7.131)
 \end{aligned}$$

La hipótesis efectuada en el apartado anterior sobre el término $(g-f)$, permite poner los polos de interés como :

$$z_0 = -2i\gamma$$

$$z_{\pm} = \pm (\omega_{nm}^2 - 4\gamma^2)^{1/2} - 2i\gamma$$

lo que permite escribir para (7.131) :

$$\rho_{mm}(t) = - \frac{2\gamma^2 e^{-2\gamma t}}{(2i\gamma + z_+)(2i\gamma + z_-)} - \frac{2\gamma^2 e^{-iz_+ t}}{(z_+ + 2i\gamma)(z_+ - z_-)} - \frac{2\gamma^2 e^{-iz_- t}}{(z_- + 2i\gamma)(z_- - z_+)} \quad (7.132)$$

que puede expresarse con ayuda de las (7.120) como :

$$\rho_{mm}(t) = \frac{\gamma^2 e^{-2\gamma t}}{2(\Delta^2 - \gamma^2)} \left(1 - \frac{1}{2} e^{-2iAt} - \frac{1}{2} e^{2iAt} \right) \quad (7.133)$$

expresión que nos da la población del nivel $|m\rangle$ en el instante t .

Pasemos a considerar los siguientes casos :

1) El parámetro A es real.

Entonces la ecuación (7.133) adopta la forma :

$$\begin{aligned} \rho_{mm}(t) &= \frac{\gamma^2 e^{-2\gamma t}}{2(\Delta^2 - \gamma^2)} \left\{ 1 - \cos 2(\Delta^2 - \gamma^2)^{1/2} t \right\} = \\ &= \frac{\gamma^2 e^{-2\gamma t}}{\Delta^2 - \gamma^2} \sin^2 (\Delta^2 - \gamma^2)^{1/2} t \end{aligned} \quad (7.134)$$

ecuación que pone de manifiesto el acoplamiento entre los niveles $|n\rangle$ y $|m\rangle$ a través del medio. Se trata de un proceso disipativo gobernado por una función exponencial y por una función oscilatoria amortiguada de frecuencia $2(\Delta^2 - \gamma^2)^{1/2}$.

2) El parámetro A es imaginario puro.

Entonces se verifica :

$$\rho_{mm}(t) = \frac{\gamma^2 e^{-2\gamma t}}{\gamma^2 - \Delta^2} \sinh^2 (\gamma^2 - \Delta^2)^{1/2} t \quad (7.135)$$

3) $\Delta = 0$. En este caso resulta :

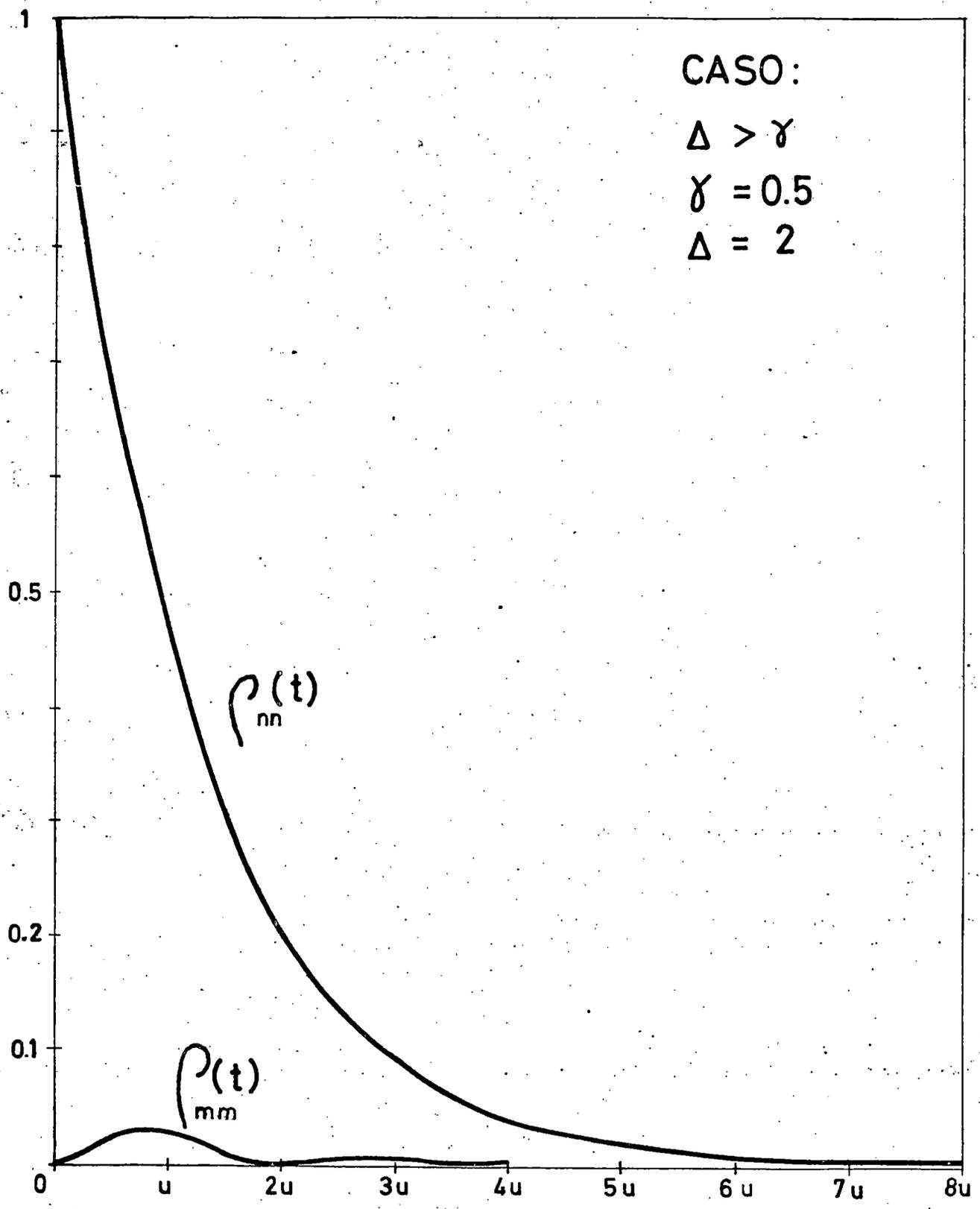
$$\rho_{mm}(t) = e^{-2\gamma t} \gamma^2 t^2 \quad (7.136)$$

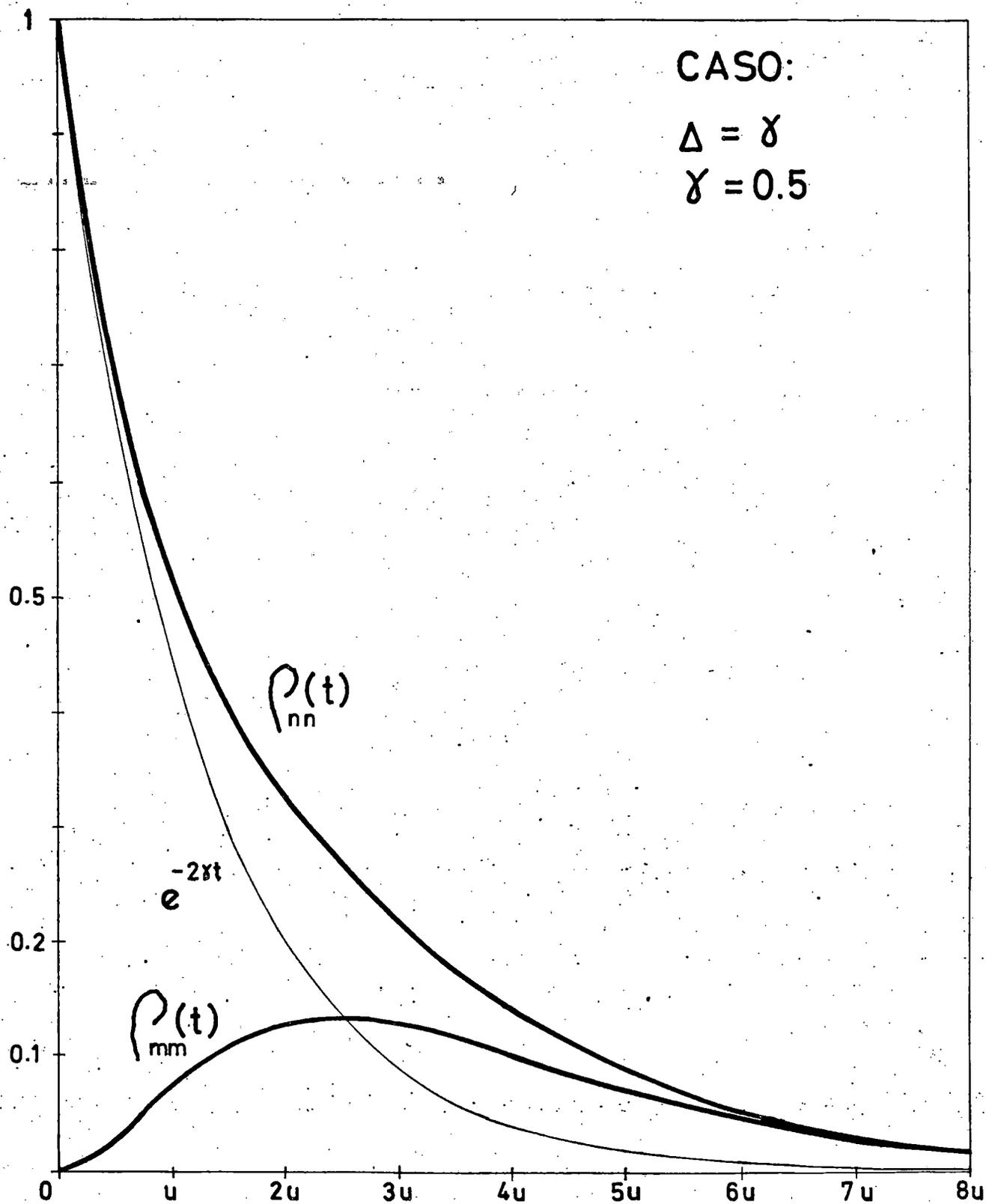
En estos dos casos últimos, así como en el primero, se verifica la relación :

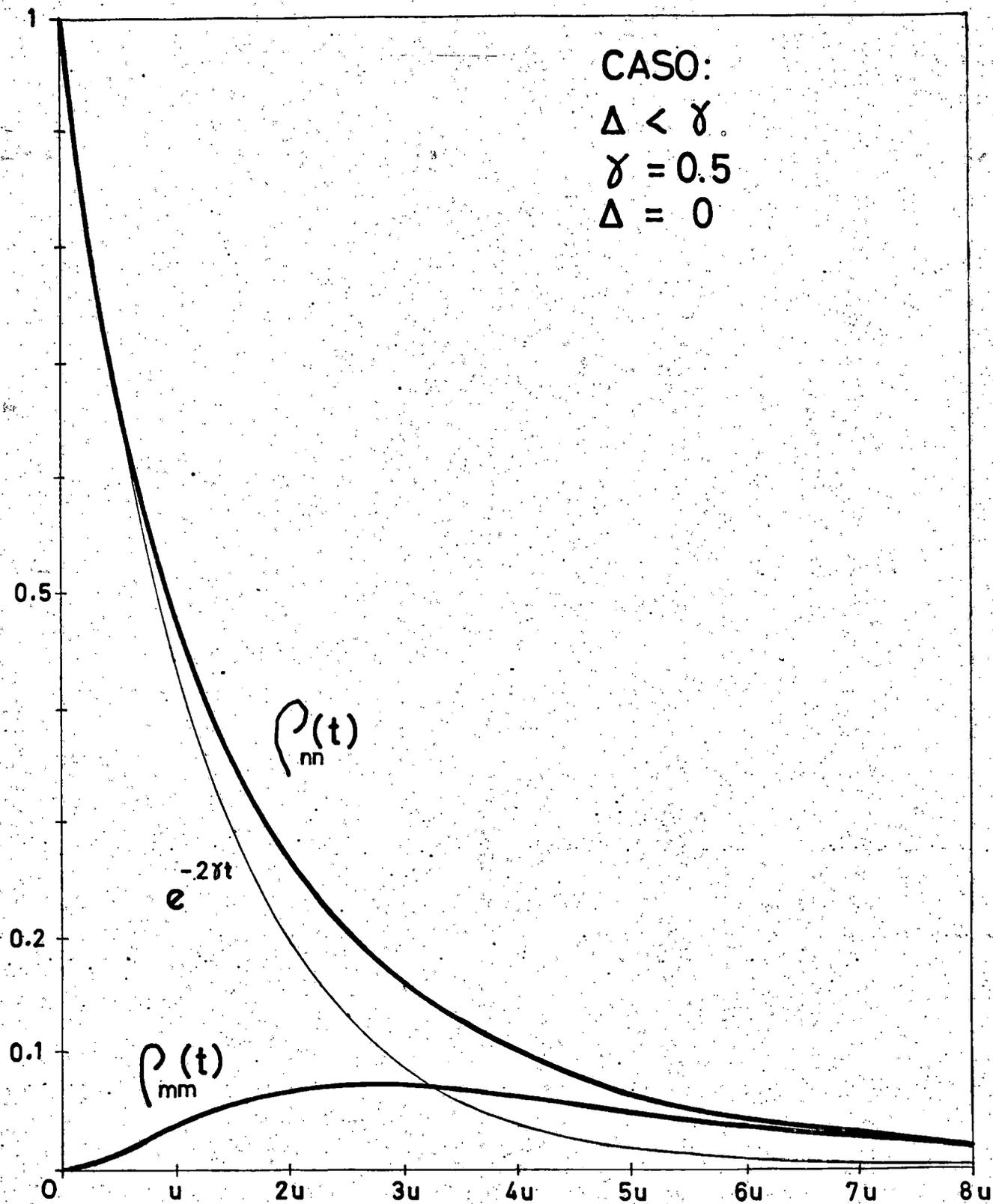
$$\rho_{nn}(t) - \rho_{mm}(t) = e^{-2\gamma t} \quad (7.137)$$

ecuación que nos da la relación entre las poblaciones de los niveles discretos en todo instante.

A continuación se representan las poblaciones correspondientes a cada spin para los tres casos : a) $\Delta > \gamma$, b) $\Delta = \gamma$ y c) $\Delta = 0$.







CONCLUSIONES.

Los resultados fundamentales a los que se llega en esta memoria pueden resumirse en los siguientes puntos :

1.- Se obtiene la ecuación (5.56) para la evolución del operador densidad reducido del sistema de spines mediante el método de Nakajima-Zwanzig, siendo una ecuación integro-diferencial en el tiempo, de carácter no-markoviano. Dicha ecuación es exacta y describe un proceso "reversible", constituyendo un excelente punto de partida para diversas aproximaciones.

2.- Haciendo uso de la aproximación de Wigner-Weisskopf, suponiendo que la red se encuentra en equilibrio térmico a temperatura T (no muy baja) durante el proceso de relajación del sistema de spines y teniendo en cuenta que el acoplamiento es débil se obtiene, a partir de (5.56), la ecuación (5.71), que es ahora de carácter markoviano, para la evolución del operador densidad reducido del sistema de spines. Esta ecuación viene dada en función de los operadores de creación, \mathcal{F}_n^+ , y de aniquilación, \mathcal{F}_n^- , asociados a los spines, en la representación de Schrödinger.

3.- A partir de (5.75) y (5.71) se obtienen las ecuaciones de evolución (5.79), (5.82) y (5.85) para los valores esperados de los operadores dinámicos del spín n , las cuales en forma integral pueden escribirse como (5.89).

Es interesante observar en estas ecuaciones la presencia de términos cruzados que dependen de los operadores dinámicos del otro spín, lo cual refleja la influencia de cada spín en el

proceso de relajación del otro como consecuencia de estar ambos acoplados al mismo medio.

4.- El hecho de que el parámetro $\Delta\omega$, definido por (5.63a), sea prácticamente nulo (von Foerster, 1970), y de que el parámetro γ sea mucho menor que γ_n^T , como puede apreciarse en una estimación numérica a temperaturas normales, sugiere tomar como solución de orden cero de las ecuaciones (5.89) las (5.90), las cuales ponen claramente de manifiesto la existencia de un amortiguamiento en el sistema de spines, que, preparado en un estado inicial arbitrario, evoluciona irreversiblemente hacia una situación de equilibrio. La aparición de esta conducta irreversible está motivada por la gran cantidad de grados de libertad de la red, la cual se encuentra en el límite estadístico, de manera que cualquier movimiento organizado de los spines, al interaccionar con la misma, llega pronto a ser tan complejo que podamos considerarlo como caótico.

Las ecuaciones (5.90) establecen que cada especie de spines verifica las ecuaciones de Bloch, en las que aparece para cada especie un tiempo de relajación longitudinal, $T_2 = (2\gamma_n^T)^{-1}$, y otro transversal, $T_1 = (\gamma_n^T)^{-1}$, que prácticamente son iguales para cada spin.

5.- En el equilibrio (para tiempos muy grandes) se obtiene para el valor esperado del operador número de ocupación del spin n la ecuación (5.91), que es precisamente la ley de distribución correspondiente a una colectividad de fermiones en equilibrio térmico, lo que está de acuerdo con la idea de que la red

se comporta como un "baño térmico" para los spines.

6.- El acoplamiento de los spines a la red introduce un pequeño desplazamiento de la energía Zeeman de cada spin, como se pone de manifiesto en la ecuación (5.78a), en la que aparece la frecuencia modificada ω_n' .

Este desplazamiento consta de dos términos, uno de ellos, $\Delta\omega$, definido por (5.63a), es el desplazamiento Lamb producido como consecuencia de estar acoplados los spines a un cuasi-continuo (la red), mientras que el otro, $2\Delta^T\omega$, definido por (5.63b), refleja la contribución térmica a dicho desplazamiento.

7.- La constante efectiva de amortiguamiento para el spin n , γ_n^T , viene dada por la ecuación (5.88) que puede escribirse en la forma :

$$\gamma_n^T = \gamma \cdot (1 + \langle N(\omega_n) \rangle_T)$$

siendo :

$$\gamma = \pi \sum_{\nu} |G_{n,\nu}(\omega_n)|^2 \rho_{\nu}(\omega_n)$$

$$\langle N(\omega_n) \rangle_T = (e^{\hbar\beta\omega_n} - 1)^{-1}$$

Es de destacar que γ_n^T no sólo depende de la intensidad de acoplamiento con la red (mediante el parámetro γ), sino también de la población de fonones de frecuencia igual a la del spin n , $\langle N(\omega_n) \rangle_T$, la cual depende a su vez de la temperatura de equilibrio siguiendo la ley de distribución de Bose-Einstein.

8.- Considerando que los spines son estadísticamente independientes, las soluciones de orden cero (5.90) se utilizan para determinar unas soluciones aproximadas de las ecuaciones integrales (5.89), obteniéndose las (5.96), particularizándose dichas ecuaciones para el caso en que los dos spines están situados en posiciones equivalentes.

9.- El método de Mori-Zwanzig nos ha permitido llegar de forma directa, basándose también en la técnica del operador de proyección, a la ecuación de evolución (6.52) para la función de correlación ordinaria, $\langle \sigma_n^+(0) \sigma_n^-(t) \rangle$, asociada al spin n , la cual describe la fluctuación del spin alrededor del equilibrio. Es de destacar que para obtener dicha ecuación se ha seguido un esquema perturbacional análogo al empleado por Kim y Wilson (Kim y Wilson, 1973) para analizar el problema de un oscilador armónico sumergido en un baño térmico, y por Bose y Ng (Bose y Ng, 1975) para analizar el problema del laser.

En esta ecuación puede observarse que la influencia de la red sobre los spines se traduce en un amortiguamiento, γ_n^T , y en un desplazamiento de la frecuencia intrínseca del spin, resultados que están en consonancia con los obtenidos mediante la aplicación del método de Nakajima-Zwanzig.

10.- Haciendo uso del teorema de fluctuación-disipación se obtiene, a partir de la función de correlación ordinaria, la potencia absorbida por el spin en un experimento de RMN, ecuación (6.93).

En este caso de acoplamiento débil, en el que el ancho de

línea es mucho menor que la frecuencia de resonancia, y en la aproximación de altas temperaturas ($\hbar \gamma_n H_i \ll kT$) se encuentra que el perfil de línea asociado a cada spín es de tipo lorentziano, ecuación (6.98).

11.- Para estudiar la evolución de las poblaciones del sistema de spines en el caso límite de bajas temperaturas se sigue la técnica del "resolvente" asociado al superoperador de Liouville del sistema. De esta manera se obtiene para la población del spín n en el instante t , cuando el sistema ha sido preparado inicialmente con dicho spín en su estado excitado el otro en el estado fundamental y la red en el estado de vacío, las ecuaciones (7.123), (7.126) y (7.127), que representan un proceso disipativo gobernado por dos términos, uno que decae exponencialmente y otro amortiguado que, según los casos, es oscilatorio, hiperbólico o cuadrático, y que es consecuencia de la presencia del otro spín acoplado al mismo continuo.

Cuando la distancia entre los niveles es mucho mayor que el amortiguamiento, la población $\rho_{nn}(t)$ decae según la ecuación (7.124), que es el decaimiento exponencial que hubiésemos obtenido si sólo existiese un spín. Por tanto, en este caso la presencia del otro spín no afecta a la relajación del primero. Es de destacar que al ir pasando de situaciones en que la distancia entre los niveles es mucho mayor que el amortiguamiento a otras en que éste es mayor que aquella, la dependencia temporal de la población se va haciendo menos exponencial.

Para la población $\rho_{mm}(t)$ se obtienen, en las mismas condiciones iniciales anteriores, las ecuaciones (7.134), (7.135) y

(7.136). Esta población es una función amortiguada que, según los casos es oscilatoria, hiperbólica o cuadrática, y pone de manifiesto el acoplamiento entre los spines a través del continuo.

12.- Es de destacar que tanto en el caso de altas temperaturas como en el caso límite de bajas temperaturas, los resultados obtenidos en esta memoria coinciden con los obtenidos por F. Mauricio en el trabajo citado, en el cual se analiza el problema mediante la técnica de Langevin en el caso de altas temperaturas, y mediante la técnica del resolvente asociado al Hamiltoniano del sistema para $T = 0$.

BIBLIOGRAFIA.

ABRAGAM, A.

The principles of nuclear magnetism.

Oxford University Press, 1961.

AGARWAL, G.S.

Springer tracts in modern Physics, 70.

Quantum optics.

Springer Verlag, 1974.

BARTON, G.

Physical Review, A5, 468, (1972)

BETHE, H.A.

Physical Review, 72, 339, (1947)

BOSE, S.K. y NG, D.T.

Physical Review, A11, 1001, (1975)

CALLEN, H.B. y WELTON, T.A.

Physical Review, 83, 34, (1951)

CHURCHILL, R.V.

Complex variables and aplicaciones.

McGraw-Hill Book Co., 1960.

COHEN-TANNOUJJI, C., DIU, B. y LALOE, F.

Mecanique Quantique, Vol. I y II.

Hermann, 1973.

ESTES, L., KEIL, T.H. y NARDUCCI, L.M.

Physical Review, 175, 286, (1968)

FANO, U.

Reviews of modern Physics, 29, 74, (1957)

Von FOERSTER, T.

American journal of Physics, 40, 854, (1972)

GOLDBERGER, M.L. y WATSON, K.M.

Collision theory.

John Wiley, 1967.

GORDON, J.P., WALKER, L.R. y LOUISELL, W.H.

Physical Review, 130, 806, (1963)

HAAKE, F.

Springer tracts in modern Physics, 66.

Springer Verlag, 1973.

Ter HAAR, D.

Repts. Progr. Phys., 24, 304, (1961)

HUSIMI, K.

Proc. Phys. Math. Soc., Japan, 22, 264, (1940)

JANCEL, R.

Foundations of clasical and quantum statistical mechanics.

Pergamon Press, 1963.

KIM, S.K. y WILSON, R.S.

Physical Review, A7, 1396, (1973)

KLEIN, M.J.

Physical Review, 87, 111, (1952)

KUBO, R.

Journal Phys. Soc. Japan, 12, 570, (1957)

LEVINE, R.D.

Quantum mechanics of molecular rate processes.

Oxford University Press, 1969.

LOUISELL, W.H.

a) Radiation and noise in quantum electronics.

McGraw-Hill Book Co., 1964.

b) Quantum statistical properties of radiation.

John Wiley, 1973.

MAURICIO, F.

Tesis doctoral: "Sistema de dos spines en un medio denso".

Universidad de La Laguna, Noviembre 1974.

MERZBACHER, E.

Quantum mechanics.

John Wiley, 1961.

MONTEROLL, E.W.

Lectures in theoretical Physics (Boulder), 3, 221, (1960).

MORI, H.

Prog. Theor. Phys., 33, 423, (1965)

MORSE, P.M. y FESBACH, H.

Methodos of theoretical Physics.

McGraw-Hill Book Co., 1953.

MOWER, L.

Physical Review, 142, 799, (1966)

NAKAJIMA, S.

Prog. Theor. Phys., 20, 948, (1958)

NITZAN, A. y JORTNER, J.

The journal of Chemical Physics, 58, 2412, (1973)

PAULI, W.

Festschrift zum 60.

Geburtstage A. Sommerfeld, S. 30. Leipzig : Hirzel 1928.

POPLE, J.A., SCHNEIDER, W.G. y BERNSTEIN, H.J.

High-resolution nuclear magnetic resonance.

McGraw-Hill Book Co., 1959.

PRIGOGINE, I. y RESIBOIS, P.

Physica, 27, 629, (1961)

RAMSEY, N.F.

Nuclear moments.

John Wiley, 1953.

SAKURAI, J.J.

Advanced quantum mechanics.

Addison-Wesley, 1967.

SWENSON, R.J.

Journal Math. Phys., 3, 1017, (1962)

TOLMAN, R.C.

The principles of statistical mechanics.

Oxford University Press, 1967 (1ª Ed. 1938).

WALSCH, J.E.

Physical Review Letters, 27, 208, (1971)

WEISSKOPF, V.F. y WIGNER, E.P.

Z. Physik, 63, 54, (1930)

WHITE, R.M.

Quantum theory of magnetism.

McGraw-Hill Book Co., 1970.

ZWANZIG, R.

- a) The journal of Chemical Physics, 33, 1338, (1960)
- b) Lectures in theoretical Physics (Boulder), 2, 106, (1961)
- c) Physica, 30, 1109, (1964)
- d) Ann. Rev. Phys. Chem., 16, 67, (1967)

La presente Tesis fué leída en La Laguna ante el Tribunal formado por Jesús Morcillo Rubio (Presidente); Vicente Gándia Gomas, Názare Kayek Calil, Juan de la Rubia Pacheco (Vocales) y Arturo Hardisson de la Rosa (Secretarios) mereciendo la calificación de.....

La Laguna, 4 de Octubre de 1975.

J. Morcillo
V. Gándia
N. Kayek
J. de la Rubia
A. Hardisson
de la Rosa