



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

26  
2ej.

FACULTAD DE CIENCIAS

INTERACCION DE PULSOS ULTRACORTOS DE RADIACION LASER CON SISTEMAS MOLECULARES

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
F I S I C O  
P R E S E N T A I  
RICARDO MARTINEZ GALICIA



MEXICO, D. F.



1994

TESIS CON  
FALDA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CIUDAD UNIVERSITARIA



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS  
División de Estudios  
Profesionales  
Exp. Núm. 55

M. EN C. VIRGINIA ABRIN BATULE  
Jefe de la División de Estudios Profesionales  
Universidad Nacional Autónoma de México.  
P r e s e n t e .

Por medio de la presente, nos permitimos informar a Usted, que habiendo  
revisado el trabajo de tesis que realizo el pasante Ricardo  
Martínez Galicia  
con número de cuenta 0534742-4 con el título: "Interacción  
de pulsos ultracortos de radiación láser con sistemas moleculares"

Consideramos que reúne los méritos necesarios para que pueda conti-  
nuar el trámite de su Examen Profesional para obtener el título de -  
Físico.

GRADO NOMBRE Y APELLIDOS COMPLETOS

Dr. Víctor Manuel Romero Rocha.  
Director de Tesis  
Dr. Wolf Luis Rocha Cantel.  
Dr. Doré Ignacio Jiménez Nieto Terán.  
Dr. Rolando Castillo Escalero.  
Suplente  
Dr. Víctor Manuel Castano Kenases.  
Suplente

FIRMA

Ciudad Universitaria, D.F., a de

de 199

## AGRADECIMIENTOS

Cualquier trabajo de este tipo necesariamente representa la influencia y ayuda de muchas personas. Deseo en primer lugar darle las gracias a Dios porque me ha dado la oportunidad de estar en el lugar en el que me encuentro y por que sin su ayuda jamás hubiera hecho posible todos mis propósitos. Gracias.

Deseo agradecer al Dr. Víctor M. Romero Rochín como director de la presente tesis, por toda la paciencia y el interés que mostró al dirigir mi trabajo de tesis. Gracias por toda la experiencia científica que aprendí de usted.

También en este breve espacio deseo agradecer a mi papá Miguel Martínez C. y a mi hermano Vicente por todo el apoyo que me brindaron a lo largo de la carrera.

Agradezco a mi mamá María Luisa Galicia R., porque ha estado conmigo desde siempre y porque me consiente, y a mi amiga Olímpica Obregon V. porque en ellas encontré todo el apoyo moral que necesité a lo largo de mi carrera, y porque siempre me echaron porras en los momentos difíciles, porque nunca me dejaron solo y porque nunca dejaron de creer en mi. Gracias por ese pequeño pero grande mundo que son ustedes. Le llamé a una ecuación  $Oli[x]$  espero no te moleste Olímpica.

Deseo mencionar a mi abuelita Marina Rosas R. y a mi abuelito Eligio Galicia M., así como a mi padrino Fernando Martínez S. que para mi estan aún conmigo.

Agradezco a cada uno de mis sinodales por su valiosos comentarios y sugerencias sobre mi tesis lo cual me ayudo a entender aún más sobre el tema. Gracias.

Deseo mencionar también a mi maestro Héctor Mendez Lango quien me devolvió el interés por las matemáticas, al Dr. Ramiro García G., a mi maestra Silvia de Jesús Gonzales P. S. que siempre me ayudo con todas mis dudas, a mi maestro Víctor Romero Rochín porque siempre me sorprendió con sus clases y a mi maestro Víctor Castaño. Espero no haber omitido a alguien mas.

Finalmente deseo mencionar brevemente a mis amigos de siempre: José Luis Lara Solares (psicólogo), Moises Martínez M., María de Jesús Orozco. A., Luis Armando, Javier, Teresa Monroy, Luis Ricardo, Pa-

tricia (matemática) todos ellos de la Fac. de Ciencias. A mis nuevos amigos: Enrique, Oswaldo, Celestino, Rosalba Caballero, Claudia, y Alejandra, todos ellos de la fac. de Química UNAM; y también a Juan Antonio Trejo V., y Julio Cesar Círiga H., de la UAM Iztapalapa.

Al Dr. David Baner en quien inspire mi vida como científico y a una amiga incógnita que nunca supé su nombre y a quien solo conocí por unos minutos pero que me dió una palabra de aliento cuando estuve a punto de abandonar la carrera de Física.

“ Respondiendo Jesús les dijo: Tened fe en Dios.

Porque de cierto os digo que cualquiera que dijere a este monte: Quitate y échate en el mar, y no durare en su corazón, sino creyere que será hecho lo que dice, lo que diga le será hecho.

Por tanto, os digo que todo lo que pidieréis orando, creed que lo recibireis, y os vendrá.”

Marcos 11 : 22 – 24.

**“ ... No sentir otro sabor sino el del azahar de los naranjos en la tibieza del tiempo.”**

**Juan Rulfo.  
(Pedro Páramo).**

# Contenido

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Dispersión Raman Estimulada</b>	<b>7</b>
<b>3</b>	<b>Dispersión Impulsiva e Interferometría de Paquetes de Onda: Teoría</b>	<b>15</b>
3.1	Pulso de luz en resonancia. . . . .	15
3.2	Pulso de luz fuera de resonancia . . . . .	20
<b>4</b>	<b>Problemas Cuasisolubles</b>	<b>27</b>
<b>5</b>	<b>Excitación Impulsiva e Interferometría de Paquetes de Onda: Resultados.</b>	<b>31</b>
5.1	Pulso de luz fuera de resonancia. . . . .	32
5.1.1	Evolución del paquete ondas . . . . .	34
5.1.2	Valor de expectación del momento . . . . .	44
5.1.3	Valor de expectación de la separación internuclear	48
5.1.4	Amplificación de la vibración. . . . .	52
5.2	Pulso de luz en resonancia . . . . .	54
<b>6</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>67</b>
<b>A</b>	<b>Algunas Deducciones del Capítulo 3</b>	<b>71</b>
<b>B</b>	<b>Obtención de las ec. (4.9), (4.10) y (4.11)</b>	<b>75</b>
<b>C</b>	<b>Programa</b>	<b>79</b>





# Capítulo 1

## Introducción

El advenimiento de nuevas técnicas de producción de pulsos de radiación láser, cuyas duraciones son mas cortas que un periodo vibracional molecular típico, ha abierto la posibilidad de interaccionar y preparar estados moleculares específicos de tal manera que podamos seguir su evolución tal y como esta ocurre, es decir, en tiempo real [1, 2]. Las situaciones experimentales de estos procesos de interacción de luz con la materia pueden ser diversos, asi por ejemplo se puede imponer que la frecuencia central del pulso esté fuera de resonancia con alguna transición electrónica, o bien podemos pensar en una secuencia de pulsos separados por un cierto tiempo y que produzcan transiciones electrónicas, entre otros.

Un importante aspecto de este tipo de interacción de luz y materia es la excitación impulsiva, por medio de dispersión Raman, de vibraciones moleculares debido al paso de un solo pulso ultracorto de luz láser[3].

En la dispersión Raman, como se sabe, la frecuencia de la luz dispersada por las moléculas es diferente de la frecuencia incidente. Si la radiación incidente es intensa y monocromática, de frecuencia  $\nu$ , se encuentra que la luz dispersada contiene no sólo radiación de frecuencia  $\nu$  (dispersión Rayleigh) sino tambien radiación de frecuencia  $\nu \pm \nu'$  (dispersión Raman) donde  $\nu'$  es la frecuencia vibracional del modo activo Raman del medio. La teoría del efecto Raman estimulado ha sido discutida por muchos autores tanto clásica como cuánticamente [4, 3, 5]. Clásicamente se ha dado una explicación de dicho efecto en términos de un acoplamiento entre ondas vibracionales y de luz así como de una po-

larización del medio a través del campo eléctrico de una onda luminosa [4].

Históricamente, los métodos originales para producir vibraciones moléculares por medio de dispersión de luz se realizaban enfocando sobre la muestra un intenso haz de luz láser de frecuencia  $\omega_L$ . De esta forma si el medio tenía un modo vibracional activo Raman de frecuencia  $\omega$ , se observaba una emisión de frecuencia  $\omega_L - \omega$  cuando la intensidad del láser excedía cierto umbral de intensidad [6].

Posteriores desarrollos hicieron posible los mismos resultados utilizando la superposición temporal y espacial de dos haces de radiación láser sobre el medio, de frecuencia y vectores de onda  $(\omega_1, K_1)$  y  $(\omega_2, K_2)$ , y con  $\omega_1 - \omega_2 = \omega$  sin importar la intensidad de la luz láser utilizada [6].

Con las nuevas técnicas de producción de pulsos ultracortos de luz láser, mencionada líneas arriba, (entendiéndose por ultracorto a un pulso cuya duración es del orden de  $10^{-15}$  a  $10^{-13}$  segundos), se han realizado novedosas formas de dispersión estimulada "impulsiva" para excitar fonones acústicos de forma coherente en líquidos y sólidos [7] así como fonones ópticos en cristales [8]. Al inicio de estas nuevas investigaciones lo que se hizo fue superponer dos pulsos de excitación cortos (temporalmente) en una muestra y por medio de la dispersión estimulada una onda vibracional coherente de frecuencia y vector de onda  $(\omega, \pm K)$  era excitada. El único requisito es que la duración del pulso del láser sea corto comparado con el tiempo de una única oscilación vibracional,  $\tau = \frac{2\pi}{\omega}$ . Sin embargo recientes trabajos muestran ahora que es posible realizar la dispersión estimulada impulsiva Raman aun cuando solo se utilice un solo pulso ultracorto de luz láser [3, 9].

El propósito de esta tesis es presentar las ideas básicas sobre la interacción de pulsos ultracortos de luz láser sobre moléculas, en particular moléculas diatómicas, por medio de la dispersión estimulada impulsiva Raman, analizando el caso en resonancia y fuera de resonancia de la frecuencia central del pulso con una transición electrónica [10, 11].

En el Capítulo 2 se presentará a manera de introducción al tema, los aspectos teóricos de la interacción entre pulsos y moléculas, incluyendo la dispersión estimulada impulsiva Raman. El propósito de este capítulo es obtener de forma cuántica un Hamiltoniano efectivo al problema considerado y que sólo nos relacionará el estado base electrónico y el primer estado excitado electrónico junto con sus respectivos esta-

dos vibracionales nucleares [11]. En base a este Hamiltoniano efectivo, en el Capítulo 3, se procederá a hacer un análisis sobre los dos casos que pueden ocurrir en lo que respecta al problema de la interacción del pulso corto de luz láser con la molécula, a saber, el caso en resonancia, para el cual la frecuencia central del láser coincide con la frecuencia de transición entre el estado base electrónico y el primer estado excitado, lo cual es básicamente un proceso de emisión-absorción [10], y finalmente el caso fuera de resonancia para el cual la frecuencia central del láser está por debajo de la frecuencia de excitación de los dos primeros estados electrónicos citados. En este último caso el proceso es Raman y se producen efectos ópticos no lineales así como excitaciones nucleares vibracionales [11].

En el Capítulo 4 se presentan las ideas de A. V. Turbiner [12], sobre los llamados problemas cuasisolubles, en el cual básicamente se presenta una forma de "construir"  $N$  funciones de onda y a partir de estas encontrar el potencial que les corresponde así como sus energías, tal que se cumpla la ec. de Schrödinger  $H\psi = E\psi$ . Lo interesante e importante con respecto al uso de la teoría de Turbiner de problemas cuasisolubles es que, entre los potenciales que se obtienen, están los del tipo *Morse* (*Morse Generalizado*). Para nuestros propósitos estos resultan de gran utilidad ya que, al incluir anarmonicidades, son más realistas como potenciales de una molécula diatómica. Como una pequeña observación, debemos recordar que en la mayor parte de los trabajos realizados sobre este tema [3, 10, 13, 14, 15] se han modelado las vibraciones moleculares como osciladores armónicos por lo que resultan poco realistas, mientras que cálculos más reales requieren cálculos computacionales demasiado complejos [16, 17, 18]. Por lo tanto, el análisis aquí presentado es novedoso porque podemos explorar los efectos de interacción luz-materia en forma semianalítica, esto es, el planteamiento es analítico y sólo la evaluación de las expresiones es numérica.

En el Capítulo 5 se presenta una solución numérica a los problemas considerados en el Capítulo 3, (resonancia y fuera de resonancia), para lo cual se hará uso de las ideas del Capítulo 4. Para tal fin se ha desarrollado un programa en *Mathematica* [19] el cual construye  $N$  funciones de onda a las cuales se les asociará un potencial obtenido de la misma teoría de Turbiner (en este caso de Morse generalizado) las cuales serán utilizadas para obtener una expresión analítica de la

evolución temporal del paquete de ondas que describe a la molécula después de la incidencia de un pulso ultracorto de radiación láser sobre la misma. Esta función de onda será utilizada a su vez para realizar el cálculo numérico de los valores de expectación de la separación nuclear de la molécula diatómica en cuestión, así como del momento transferido por el pulso y las energías correspondientes de cada estado. Finalmente, en el caso en resonancia se hará uso de las funciones de onda para la construcción de un interferograma de fluorescencia, en el dominio del tiempo y en el de frecuencias. Como sexto capítulo presento las conclusiones sobre la presente tesis.

Como se puede advertir los tres primeros Capítulos constituyen la herramienta teórica al problema que se está tratando [3, 4, 10, 11] , y lo novedoso de la presente tesis se encuentra en el análisis numérico de las expresiones encontradas en esta teoría utilizando un potencial más realista (de Morse) que el correspondiente al oscilador armónico, e introduciendo para este cálculo la también novedosa teoría de Turbiner[12].

## Capítulo 2

# Dispersión Raman Estimulada

En este capítulo se presenta la teoría cuántica de la interacción de un pulso ultracorto de radiación láser con una molécula diatómica [11], donde la idea principal es obtener un hamiltoniano efectivo que involucre solamente el estado base y primer estado excitado electrónico y además incluya las posibilidades de absorción-emisión e interacción Raman.

Considérese la siguiente situación física: una molécula diatómica está inicialmente en,  $t = t_0$ , en su estado electrónico base (pudiendo estar en un estado vibracional arbitrario). El centro de un pulso de luz láser golpea a la molécula a un tiempo  $t = t_p$ , y ésta evoluciona temporalmente bajo su propia dinámica para tiempos posteriores a  $t_p$ . Consideremos que la frecuencia central del pulso está dada por  $\Omega$  y sea  $\omega_{eg}$  la frecuencia de excitación entre el estado base electrónico y el primer estado excitado electrónico. De acuerdo a la frecuencia central que tenga el pulso en relación con  $\omega_{eg}$  podemos dividir el problema en dos partes: (i) el caso en resonancia para el cual  $\Omega \approx \omega_{eg}$  y (ii) fuera de resonancia para el cual  $\Omega \ll \omega_{eg}$ . (Fig. 2.1 y 2.2 respectivamente).

Empecemos escribiendo primeramente el hamiltoniano dependiente del tiempo el cual tiene la siguiente forma

$$H(t) = H_M + V(t), \quad (2.1)$$

donde  $H_M$  es el hamiltoniano molecular y  $V(t)$  el término de inter-

acción, debido a la radiación, dado por

$$V(t) = -\mu \cdot \vec{E}(t), \quad (2.2)$$

y el hecho de que el sistema se encuentre inicialmente en el estado vibracional mas bajo del estado base electrónico se expresa como:  $|\psi_I(t_0)\rangle = |g\rangle |\phi_g\rangle$  donde  $|g\rangle$  se refiere al estado electrónico base y  $|\phi_g\rangle$  es el estado base vibracional (del estado base electrónico).

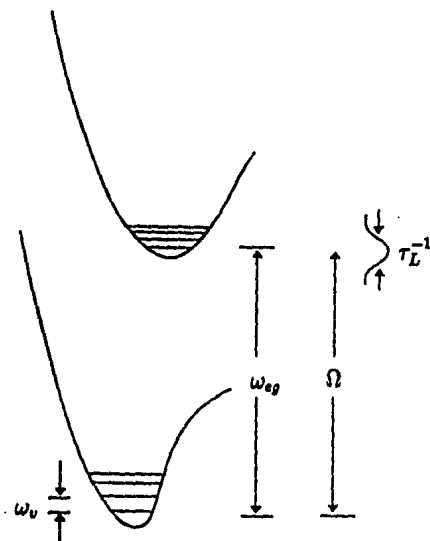


Figura 2.1 Pulso de luz en resonancia con una molécula diatómica.

Durante todo el desarrollo que a continuación se presenta se ha utilizado la aproximación de Born-Oppenheimer la cual se supone que es válida para todo tiempo [22]. En esta aproximación los estados electrónicos están dados por  $|n(\vec{R})\rangle$  lo cual significa que el estado electrónico depende paramétricamente de la posición de los núcleos,

$\vec{R}$ , de donde

$$\langle n(\vec{R}) | H_M | n(\vec{R}) \rangle \approx T_N + E_n(\vec{R}) \equiv H_n, \quad (2.3)$$

donde  $T_N$  es la energía cinética de los núcleos y  $E_n(\vec{R})$  son las superficies de energía potencial electrónica. El operador de dipolo electrónico es no diagonal en la representación utilizada; además  $\langle n(\vec{R}) | V(t) | n(\vec{R}) \rangle = 0$ .

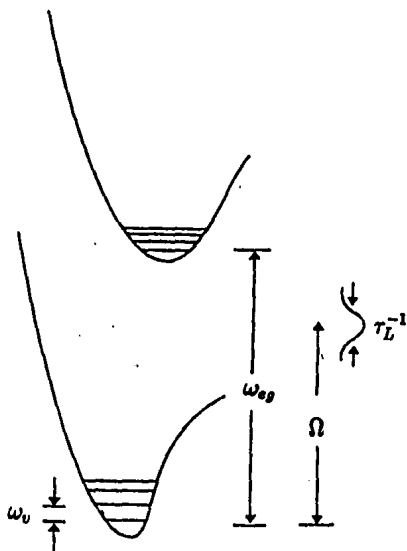


Figura 2.2 Pulso de luz fuera de resonancia con una molécula diatómica.

Ahora, escribamos para nuestros propósitos la ecuación de Schrödinger en la representación de interacción, la cual tiene la forma

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_I(t)\rangle = V_I(t) |\psi_I(t)\rangle, \quad (2.4)$$



donde tenemos que

$$|\psi_I(t)\rangle = e^{\hat{k}H_M t} |\psi(t)\rangle \quad (2.5)$$

y además

$$V_I(t) = e^{\hat{k}H_M t} V(t) e^{-\hat{k}H_M t}. \quad (2.6)$$

Puesto que de acuerdo a las condiciones iniciales la molécula se encuentra en el estado electrónico base,  $|g\rangle$ , y el campo eléctrico del láser transfiere una población significativa solamente al primer estado electrónico excitado,  $|e\rangle$ , la idea principal es obtener un hamiltoniano efectivo que involucre sólo ambos estados electrónicos  $|g\rangle$  y  $|e\rangle$ , incluyendo por supuesto los estados relacionados al movimiento vibracional nuclear y además las posibilidades de absorción-emisión así como la interacción Raman.

Para el propósito que se persigue introducimos los siguientes operadores de proyección [23]

$$\mathcal{P} \equiv |g\rangle\langle g| + |e\rangle\langle e| \quad (2.7)$$

$$\mathcal{Q} \equiv 1 - \mathcal{P} = \sum_{n \neq g, e} |n\rangle\langle n|. \quad (2.8)$$

Aplicando estos operadores a (2.4) se obtienen dos ecuaciones acopladas cuya solución es equivalente a resolver la ecuación de Schrödinger (2.4)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \mathcal{P} |\psi_I(t)\rangle = \mathcal{P} V_I(t) \mathcal{P} |\psi_I(t)\rangle + \mathcal{P} V_I(t) \mathcal{Q} |\psi_I(t)\rangle \quad (2.9)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \mathcal{Q} |\psi_I(t)\rangle = \mathcal{Q} V_I(t) \mathcal{P} |\psi_I(t)\rangle + \mathcal{Q} V_I(t) \mathcal{Q} |\psi_I(t)\rangle \quad (2.10)$$

Estas ecuaciones deben ser resueltas de acuerdo a las condiciones iniciales propuestas arriba, las cuales de acuerdo con los operadores de proyección se expresan como

$$\mathcal{P} |\psi_I(t_0)\rangle = |g\rangle e^{\hat{k}H_g t_0} |\phi_g(t_0)\rangle \quad (2.11)$$

$$\mathcal{Q} |\psi_I(t_0)\rangle = 0, \quad (2.12)$$

en donde  $|\phi_g(t_0)\rangle$  es el estado vibracional nuclear inicial,  $H_g$  es el hamiltoniano nuclear en el estado electrónico base dado por ec.(2.3) y la

última condición expresa el hecho de la ausencia inicial de población en niveles electrónicos superiores al primero y segundo. Resolviendo la ecuación para  $Q|\psi_I(t)\rangle$  dada por (2.10), de acuerdo con las condiciones iniciales, utilizando para ello un método iterativo, se obtiene como solución a

$$Q|\psi_I(t)\rangle = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau e_T^{-\frac{i}{\hbar} \int_{\tau}^t d\tau' QV_I(\tau')} QV_I(\tau) \mathcal{P}|\psi_I(\tau)\rangle, \quad (2.13)$$

donde  $e_T$  simboliza una exponencial de tipo ordenada en el tiempo, es decir, el operador del integrando que aparece en la exponencial actúa sobre lo que tiene enfrente de él de manera tal que siempre se actúa con el operador mas reciente y así sucesivamente, recordando el carácter de serie que representa a la exponencial [23].

Sustituyendo la solución anterior en (2.9) se obtiene una ecuación para la parte proyectada

$$i\hbar \mathcal{P}|\psi_I(t)\rangle = \mathcal{P}V_I(t) \mathcal{P}|\psi_I(t)\rangle - \frac{i}{\hbar} \mathcal{P}V_I(t) Q \int_{t_0}^t d\tau e_T^{-\frac{i}{\hbar} \int_{\tau}^t d\tau' QV_I(\tau')} QV_I(\tau) \mathcal{P}|\psi_I(\tau)\rangle. \quad (2.14)$$

Recuérdese que se pretende mostrar que un único pulso ultracorto de radiación láser es capaz de producir transiciones electrónicas y excitaciones nucleares por medio de dispersión Raman. Con esto en mente, la idea ahora es obtener el Hamiltoniano efectivo a partir de la ec. (2.14) para lo cual consideremos las siguientes aproximaciones:

(i) Como el segundo término del lado derecho de la ec. (2.14) es en realidad una serie infinita de términos ordenados en el tiempo, de la forma

$$\frac{i}{\hbar} \mathcal{P}V_I(t) QV_I(\tau_1) Q \dots QV_I(\tau_{n-2}) QV_I(\tau) \mathcal{P}, \quad (2.15)$$

y como sólo se está interesado en incluir términos que puedan dar origen a la dispersión Raman y además considerando que el campo externo no es muy fuerte, entonces se puede aproximar la exponencial a la unidad, es decir, incluir únicamente el término cuadrático del campo externo, por lo tanto

$$e_T^{-\frac{i}{\hbar} \int_{\tau}^t d\tau' QV_I(\tau')} \approx 1. \quad (2.16)$$

De esta manera, al sustituir en (2.13) y (2.14), la expresión restante toma la forma de  $\frac{i}{\hbar} \mathcal{P} V_I(t) \mathcal{Q} V_I(\tau) \mathcal{P}$ , la cual es un término cuadrático en  $\vec{E}(t)$ , y este a su vez es el que nos conduce a la dispersión Raman.

(ii) Como segunda aproximación consideramos que  $\mathcal{P} |\psi_I(\tau)\rangle \approx \mathcal{P} |\psi_I(t)\rangle$ ,

De acuerdo entonces con estas dos aproximaciones (i) y (ii) las ecuaciones (2.13) y (2.14) se reducen a

$$\mathcal{Q} |\psi_I(t)\rangle \approx -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau \mathcal{Q} V_I(\tau) \mathcal{P} |\psi_I(t)\rangle \quad (2.17)$$

y

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \mathcal{P} |\psi_I(t)\rangle \approx \mathcal{P} V_I(t) \mathcal{P} |\psi_I(t)\rangle - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau \mathcal{P} V_I(t) \mathcal{Q} V_I(\tau) \mathcal{P} |\psi_I(t)\rangle \quad (2.18)$$

La última aproximación es válida si existe separación de escalas de tiempo, esto es, necesitamos que la escala temporal de la evolución del estado  $\mathcal{P} |\psi_I(t)\rangle$  obtenido después de realizar esta aproximación sea mucho más grande que la escala temporal del integrando en la ec. (2.18). Para que esta aproximación sea válida se requiere que la frecuencia más pequeña del integrando en la ec. (2.18) sea más grande que la frecuencia de la evolución temporal del estado  $\mathcal{P} |\psi_I(t)\rangle$ ; esto es,

$$|(E_n - E_e)/\hbar - \Omega| \gg \left| \frac{\mu_{e2} \cdot E_0}{\hbar} \right|^2 / |(E_n - E_e)/\hbar - \Omega| \quad (2.19)$$

Sin embargo, como objeción podemos decir que estas últimas ecuaciones no describen correctamente al sistema en el intervalos de tiempo del orden de  $|(E_n - E_e)/\hbar - \Omega|^{-1}$ .

(iii) Finalmente debido a que no hay resonancia con los estados descritos por  $\mathcal{Q}$ , entonces la población en estos estados es despreciable. Por lo tanto, la aproximación consiste en despreciar la población que se encuentren en aquellos estados electrónicos, lo cual significa que

$$\langle \psi_I(t) | \mathcal{Q} \mathcal{Q} | \psi_I(t) \rangle \approx 0 \quad (2.20)$$

Esta ecuación es válida al mismo orden de aproximación dado por

(2.19). La ecuación (2.20) puede ser escrita de acuerdo con (2.17) como

$$\begin{aligned} \langle \psi_I(t) | \mathcal{Q} \mathcal{Q} | \psi_I(t) \rangle &\approx \frac{1}{\hbar^2} \int_{t_0}^t d\tau \int_{t_0}^t d\tau' \langle \psi_I(\tau) | \mathcal{P} V_I(\tau) \mathcal{Q} \mathcal{Q} V_I(\tau') \mathcal{P} | \psi_I(\tau') \rangle \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \int_{t_0}^t d\tau \int_{t_0}^t d\tau' (\langle \psi_I(\tau) | \mathcal{P} V_I(\tau) \mathcal{Q} V_I(\tau') \mathcal{P} | \psi_I(\tau') \rangle \\ &\quad + \langle \psi_I(\tau') | \mathcal{P} V_I(\tau') \mathcal{Q} V_I(\tau) \mathcal{P} | \psi_I(\tau) \rangle) \approx 0 \end{aligned} \quad (2.21)$$

donde la última línea se ha obtenido reescribiendo la primer integral como la suma de una parte hermitiana y de otra antihermitiana, observando que la parte antihermitiana es idénticamente cero y por lo tanto no contiene información.

Finalmente llegamos a la ecuación de Schrödinger efectiva para el problema en cuestión

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \mathcal{P} | \psi_I(t) \rangle &= \mathcal{P} V_I(t) \mathcal{P} | \psi_I(t) \rangle \\ &\quad - \frac{i}{2\hbar} \int_{t_0}^t d\tau (\mathcal{P} V_I(t) \mathcal{Q} V_I(\tau) \mathcal{P} - \mathcal{P} V_I(\tau) \mathcal{Q} V_I(t) \mathcal{P}) | \psi_I(t) \rangle, \end{aligned} \quad (2.22)$$

la cual debe ser resuelta de acuerdo con la condición inicial dada por (2.11). El primer término del lado derecho de esta última ecuación representa la absorción-emisión entre los dos estados electrónicos mientras que el segundo representa el término de la interacción Raman.

Utilizando las expresiones (2.5) y (2.6) de la representación de la interacción, usando las definiciones dadas para los operadores de proyección  $\mathcal{P}$  y  $\mathcal{Q}$  se tiene finalmente que (2.22) se puede escribir en los estados  $|e(\vec{R})\rangle$  y  $|g(\vec{R})\rangle$  en la siguiente forma

$$H_{eff}(t) = H_M^{(2)} - \mu^{(2)} \cdot \vec{E}(t) - \int_{t_0}^t d\tau \vec{E}(t) \cdot \vec{\alpha}^{(2)}(t - \tau) \cdot \vec{E}(\tau) \quad (2.23)$$

siendo este el Hamiltoniano efectivo buscado, donde han hecho las siguientes identificaciones

$$H_M^{(2)} = |g\rangle H_g \langle g| + |e\rangle H_e \langle e| \quad (2.24)$$

y

$$\vec{\mu}^{(2)} = |g\rangle \vec{\mu}_{ge} \langle e| + |e\rangle \vec{\mu}_{eg} \langle g| \quad (2.25)$$

y finalmente se identifica como el operador de polarizabilidad a

$$\begin{aligned} \vec{\alpha}^{(2)}(t - \tau) &= \frac{i}{2\hbar} \mathcal{P} \sum_{n \neq g, e} (\vec{\mu} | n \rangle \langle n | e^{-\frac{i}{\hbar} H_M(t-\tau)} \vec{\mu} e^{\frac{i}{\hbar} H_M(t-\tau)} \\ &\quad - e^{-\frac{i}{\hbar} H_M(t-\tau)} \vec{\mu} e^{\frac{i}{\hbar} H_M(t-\tau)} | n \rangle \langle n | \vec{\mu}) \mathcal{P} \end{aligned} \quad (2.26)$$

con lo cual el término Raman puede ser escrito como  $-\vec{E}(t) \cdot \vec{P}_M(t)$  siendo

$$\vec{P}_M(t) = \int_{t_0}^t d\tau \tilde{\alpha}(t - \tau) \cdot \vec{E}(\tau) \quad (2.27)$$

el vector de polarización molecular.

A manera de síntesis podemos decir que la ec.(2.22) representa el hamiltoniano efectivo dependiente del tiempo que se quería obtener, el cual reduce el problema considerado a dos estados electrónicos, es decir, únicamente involucra los estados  $|g(\vec{R})\rangle$  y  $|e(\vec{R})\rangle$ ; sin embargo nótese que el efecto del resto de los estados electrónicos está presente a través del operador de polarizabilidad de la molécula. El primer término de este Hamiltoniano toma en cuenta el proceso de emisión y absorción entre los dos estados electrónicos considerados mientras que el segundo considera la interacción Raman. Este hamiltoniano efectivo será utilizado para analizar los casos que nos interesan: en resonancia y fuera de resonancia.

## Capítulo 3

# Dispersión Impulsiva e Interferometría de Paquetes de Onda: Teoría

### 3.1 Pulso de luz en resonancia.

Consideremos en primer lugar el caso en resonancia. Esto es, enviamos un pulso de luz láser sobre una molécula (diatómica) en donde se cumple que la frecuencia central del láser  $\Omega$  es aproximadamente igual a  $\omega_{eg}$ , la frecuencia de excitación entre el estado base electrónico y el primer estado excitado electrónico (figura 2.1). Posteriormente veremos el efecto que tiene un segundo pulso que incide sobre la misma molécula a un tiempo  $t_d$  posterior al primero. Se hará entonces un desarrollo teórico sobre un interferograma de fluorescencia que se espera obtener de la molécula en cuestión, aislada y limitada a solo dos estados electrónicos, (el estado base y el primer estado excitado) [10, 24].

Se ha considerado para tal efecto potenciales para la molécula de tipo *Morse*, en donde se ha ignorado el movimiento rotacional y sólo se ha considerado estados vibracionales y electrónicos. Supongamos además que la molécula se encuentra inicialmente en el nivel mas bajo vibracional del estado electrónico base y que por lo tanto el sistema es excitado por resonancia a un estado electrónico superior (primero) por efecto del pulso ultracorto de luz laser. Entenderemos por ultracorto a

un pulso cuya duración temporal es del orden de  $10^{-15}$  a  $10^{-13}$  segundos, Fig. (2.1).

A grandes rasgos la situación física que se produce es la siguiente: el primer pulso, de una secuencia de dos pulsos, transfiere amplitud de probabilidad desde el estado base electrónico al primer estado excitado electrónico y por lo tanto se crea un paquete de ondas vibracional en la superficie de energía potencial del estado electrónico excitado. Este paquete de ondas no es estacionario bajo el Hamiltoniano de este estado electrónico y por lo tanto evolucionará en el tiempo, oscilando y ensanchándose, dentro de esta superficie de energía potencial. El segundo pulso de la secuencia puede crear un segundo paquete de ondas que también evolucionará en la misma superficie de energía potencial del estado electrónico excitado anterior, y por lo tanto existirá una superposición de ambos paquetes de ondas, de donde se puede tener interferencia constructiva o destructiva dependiendo del retraso entre ambos pulsos. Esto dará origen a una grande o pequeña población en el estado excitado electrónico. La señal de fluorescencia observada estará determinada por la población final existente en el estado excitado.

Ahora bien, considerando que el campo eléctrico total se debe a dos pulsos que interaccionan con la molécula y separados ambos por un tiempo  $t_d$ , éste puede ser escrito matemáticamente como

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_1(t) + \vec{E}_2(t), \quad (3.1)$$

donde los pulsos son considerados de tipo gaussiano dados por

$$\vec{E}_1(t) = \vec{E}_0^{(1)} \exp[-t^2/2\tau^2] \cos(\Omega t) \quad (3.2)$$

y

$$\vec{E}_2(t) = \vec{E}_0^{(2)} \exp[-(t - t_p)^2/2\tau_L^2] \cos(\Omega t + \phi), \quad (3.3)$$

donde  $\Omega$  se refiere a la frecuencia central del pulso del laser que se selecciona en esta caso (resonancia) del orden de la diferencia de energía entre los dos estados electrónicos considerados (base y primer estado excitado),  $\phi$  es la diferencia de fase de las dos componentes del campo y  $\tau_L$  es el ancho de los pulsos.

Para este problema consideremos al Hamiltoniano efectivo que se obtuvo en la sección anterior, ec.(2.22). El término dominante estará

dado por el término  $\vec{\mu} \cdot \vec{E}(t)$ , y por simplicidad no consideraremos la parte que contiene a la interacción Raman, de donde el Hamiltoniano se reduce para este caso a

$$H = H_M - \vec{\mu} \cdot \vec{E}(t), \quad (3.4)$$

donde  $H_M$  esta dado de acuerdo a la ec.(3.4) por

$$H_M = |g\rangle H_g \langle g| + |e\rangle H_e \langle e|. \quad (3.5)$$

Como ya se mencionó,  $|g\rangle$  y  $|e\rangle$  son los estados electrónico base y excitado respectivamente que se supone tienen un momento dipolar igual a cero. El operador de momento dipolar tiene la forma

$$\mu = \mu_{eg}(|e\rangle\langle g| + |g\rangle\langle e|) \quad (3.6)$$

y  $H_g$  y  $H_e$  son los hamiltonianos del estado base y excitado nuclear respectivamente de acuerdo con la aproximación de Born-Openheimer (Capítulo 1), los cuales están dados por

$$H_g = (P^2/2M) + V_1(x) \quad (3.7)$$

y

$$H_e = \epsilon + (P^2/2M) + V_2(x) \quad (3.8)$$

en los cuales  $V_1(x)$  y  $V_2(x)$  se han supuesto potenciales de tipo Morse,  $P$  es el operador de momento vibracional de los núcleos y  $\epsilon$  es la separación entre los mínimos de los potenciales, Fig.(2.1).

Sean  $t_1 = 0$  y  $t_2 = t_d$  los tiempos a los cuales interactúan los campos  $E_1$  y  $E_2$  respectivamente sobre la molécula considerada; esto es, cuando los pulsos son máximos. Observemos a la molécula a un tiempo  $t$  tal que  $t \gg t_2 \gg t_1 \gg t_0$ , y además  $t_1 - t_0 \gg 2\tau_L$ ,  $t_2 - t_1 \gg 2\tau_L$  y  $t - t_2 \gg 2\tau_L$ , con  $\tau_L$  el ancho de los pulsos. Comencemos entonces con la ecuación de Schrödinger en la representación de interacción, (por simplicidad  $\hbar = 1$ )

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\psi_I(t)\rangle = V_I(t) |\psi_I(t)\rangle \quad (3.9)$$

donde, como se menciona en la sección anterior,

$$|\psi_I(t)\rangle = e^{iH_M t} |\psi(t)\rangle \quad (3.10)$$



y además

$$V_I(t) = e^{iH_M t} V(t) e^{-iH_M t}. \quad (3.11)$$

Que de acuerdo a la forma de la interacción (dos pulsos) puede también ser puesta como

$$\begin{aligned} V_I(t) &= e^{iH_M t} (V^{(1)}(t) + V^{(2)}(t)) e^{-iH_M t} = \\ &= e^{iH_M t} V^{(1)}(t) e^{-iH_M t} + e^{iH_M t} V^{(2)}(t) e^{-iH_M t} = \\ &= V_I^{(1)}(t) + V_I^{(2)}(t) \end{aligned} \quad (3.12)$$

donde  $V^{(1)}(t) = -\mu \cdot \vec{E}_1(t)$  y  $V^{(2)}(t) = -\mu \cdot \vec{E}_2(t)$  con  $\vec{E}_1$  y  $\vec{E}_2$  dados por (3.2) y (3.3) respectivamente.

Ahora, como solución a (3.9) tenemos

$$|\psi_I(t)\rangle = e^{-i \int_{t_0}^t V_I(\tau) d\tau} |\psi_I(t_0)\rangle, \quad (3.13)$$

con  $|\psi(t_0)\rangle = |g\rangle|\phi_g\rangle$  el estado molecular inicial.

Sustituyendo en ella las ec. (3.10) y (3.11) se obtiene después de hacer la simplificación

$$|\psi(t)\rangle = e^{-iH_M t} e_T^{-i \int_{t_0}^t V_I(\tau) d\tau} e^{iH_M t_0} |\psi(t_0)\rangle \quad (3.14)$$

donde  $T$  indica que el operador está ordenado en el tiempo. Hagamos las siguientes definiciones:

$$U_t \equiv e^{-iH_M t} \quad (3.15)$$

que es la evolución propia del sistema sin interacción, y

$$W_j = e_T^{-i \int_{t_0}^t V_j(\tau) d\tau} \quad (3.16)$$

que es el operador del pulso. Para tratar la exponencial que aparece en la ec. (3.14) consideremos la aproximación de campo débil, esto es, consideramos un  $V(t)$  pequeño lo cual nos permite poder utilizar teoría de perturbaciones. Con esta idea desarrollemos la exponencial a primer orden

$$e_T^{-i \int_{t_0}^t V_I(\tau) d\tau} \simeq 1 - i \int_{t_0}^t V_I(\tau) d\tau \quad (3.17)$$

Sustituyendo este último resultado en la ecuación (3.14) se obtiene

$$|\psi(t)\rangle \simeq e^{-iH_M t} (1 - i \int_{t_0}^t V_I(\tau) d\tau) e^{iH_M t_0} |\psi(t_0)\rangle. \quad (3.18)$$

Consideremos un tiempo  $t^*$  intermedio tal que  $t_2 \gg t^* \gg t_1 \gg t_0$  y además  $2\tau_L \ll t^* - t_1$  y  $2\tau_L \ll t_2 - t^*$ . Entonces, tenemos de acuerdo con la ec.(3.12) que el efecto de los pulsos se separa y usando (3.15) y (3.16) se obtiene como resultado a

$$|\psi(t)\rangle \simeq (e^{-iH_M(t-t_0)} - iU_t \int_{t_0}^t V_I^{(2)}(\tau) U_{-t_0} d\tau - iU_t \int_{t_0}^{t^*} V_I^{(1)}(\tau) U_{-t_0} d\tau) |\psi(t_0)\rangle. \quad (3.19)$$

Este es el estado a primer orden en los campos.

Haciendo las sustituciones necesarias, ecuaciones (3.5) y (3.15), se encuentra (Ver Apéndice A)

$$\langle e|\psi(t)\rangle = ie^{-iH_e(t-t_d)} (\langle e|F_2|g\rangle e^{-iH_g t_d} + e^{-iH_e t_d} \langle e|F_1|g\rangle) |\phi_g\rangle, \quad (3.20)$$

la cual expresa que la amplitud en el estado electrónico excitado para un tiempo  $t$  después del paso de los dos pulsos está determinada por una contribución dada por el primer pulso ( $F_1$ ) más la contribución del segundo pulso ( $F_2$ ), y en donde se ha identificado a

$$\langle e|F_j|g\rangle = \int_{t_j-\delta}^{t_j+\delta} d\tau \langle e|U_{t_j-\tau} \mu E_j(\tau) U_{\tau-t_j}|g\rangle \quad (3.21)$$

como el efecto del pulso con  $j = 1, 2$  y donde  $\delta$  está determinada por  $\tau_L \ll 2\delta \ll t_2 - t_1$ . Calculando cada término de la ec.(3.20) de acuerdo con (3.21) se obtiene (Ver Apéndice A)

$$\langle e|\psi(t)\rangle = ie^{-iH_e(t-t_d)} \mu_{eg} (\int_{t_d-\delta}^{t_d+\delta} d\tau e^{-iH_e(t_d-\tau)} e^{-iE_{0g}\tau} E_2(\tau) + \int_{-\delta}^{\delta} d\tau e^{-iH_e(t_d-\tau)} e^{-iE_{0g}\tau} E_1(\tau)) |\phi_g\rangle. \quad (3.22)$$

donde se usó que  $|\phi_g\rangle$  es eigenfunción de  $H_g$ :  $H_g |\phi_g\rangle = E_{0g} |\phi_g\rangle$ . Nótese por otro lado que  $|\phi_g\rangle$  no es eigenfunción de  $H_e$  por lo tanto consideremos una superposición de estados de  $H_e$ ,  $|n_e\rangle$ , (considerándolo un conjunto completo) tales que

$$|\phi_g\rangle = \sum_n |n_e\rangle \langle n_e|\phi_g\rangle = \sum_n a_n^{(g)} |n_e\rangle, \quad (3.23)$$

en donde  $a_{n_e}^{(0)} = \langle n_e | \phi_g \rangle$  y además  $H_e |n_e\rangle = E_{n_e} n_e$ .

Sustituyendo entonces la ec. (3.23) en (3.22) se tiene

$$\langle e | \psi(t) \rangle = i e^{-iH_e(t-t_d)} \mu_{eg} \sum_{n_e} a_{n_e}^{(0)} \left( \int_{t_d-\delta}^{t_d+\delta} d\tau e^{-iE_{n_e}t_d} e^{-i(E_{0_g}-E_{n_e})\tau} E_2(\tau) + \int_{-\delta}^{\delta} d\tau e^{-iE_{n_e}t_d} e^{-i(E_{0_g}-E_{n_e})\tau} E_1(\tau) \right) |n_e\rangle \quad (3.24)$$

Ahora, calculando el producto  $P(t_d) = \langle \psi(t_d) | e \rangle \langle e | \psi(t_d) \rangle$  obtenemos

$$P(t_d) = \sum_{n_e} |a_{n_e}|^2 \mu_{eg}^2 \left[ \int_{t_d-\delta}^{t_d+\delta} d\tau e^{i(E_{0_g}-E_{n_e})\tau} E_2(\tau) + \int_{-\delta}^{\delta} d\tau e^{i(E_{0_g}-E_{n_e})\tau} E_1(\tau) \right] \times \left[ \int_{t_d-\delta}^{t_d+\delta} d\tau e^{-i(E_{0_g}-E_{n_e})\tau} E_2(\tau) + \int_{-\delta}^{\delta} d\tau e^{-i(E_{0_g}-E_{n_e})\tau} E_1(\tau) \right] \quad (3.25)$$

Finalmente, utilizando los campos Gaussianos dados por (3.2) y (3.3), escritos como suma de exponenciales, para realizar cada una de las integrales y además considerando que para el caso en resonancia se tiene que  $\Omega \approx E_{n_e} - E_{0_g}$ , de donde

$$e^{-\frac{\tau^2}{2}(\Omega + E_{n_e} - E_{0_g})^2} \approx 0 \quad (3.26)$$

entonces la ecuación (3.25) se puede escribir, haciendo las simplificaciones correspondientes, como

$$P(t_d) \approx \mu_{eg}^2 \sqrt{\pi/2} \tau_L^2 \sum_{n_e} |a_{n_e}|^2 e^{-(\Omega - E_{n_e} + E_{0_g})^2 \tau_L^2} \times \left[ (E_0^{(1)})^2 + (E_0^{(2)})^2 + 2E_0^{(1)}E_0^{(2)} \cos(\phi + t_d(\Omega - E_{n_e} + E_{0_g})) \right] \quad (3.27)$$

la cual es una expresión que nos da la población del estado excitado electrónico para tiempos posteriores al arribo del segundo pulso (en  $t = t_d$ ) y, por lo tanto, es proporcional a la señal de fluorescencia observada.

## 3.2 Pulso de luz fuera de resonancia

En esta sección se analizará el efecto que tiene sobre una molécula diatómica un pulso corto de luz laser cuya frecuencia central,  $\Omega$ , está por debajo de la transición entre el estado base y el primer estado excitado electrónico, fig.(3.2). Nuevamente como en el caso en resonancia

se supone que la duración del pulso es más corto que un periodo vibracional típico de la molécula lo cual quiere decir que el pulso es "ancho" en el espacio de frecuencias y por lo tanto existen dentro de este ancho espectral pares de frecuencias cuyas diferencias son iguales a la frecuencia de la onda vibracional que origina el pulso de luz. De esta forma ocurre la dispersión Raman Estimulada con un sólo pulso [3].

La situación física a tratar es la siguiente: A un tiempo  $t_p$  un pulso de radiación láser incide sobre una molécula y lo que nos interesa es describir el estado en que se encontrará la molécula para tiempos posteriores, esto es, hallar su evolución temporal.

Se puede mostrar que el campo eléctrico del pulso de luz transfiere cierta cantidad de movimiento al modo activo Raman dejando a la molécula en un estado coherente; es decir, en un estado temporal con la fase bien definida entre los diferentes eigenestados, y que además estando fuera de resonancia, el pulso excita a los estados vibracionales nucleares sin existir excitación electrónica. Esto es, la molécula permanece en su estado base electrónico, pero por interacción Raman la vibración nuclear es excitada [11].

Siguiendo la línea de los operadores de proyección, para este caso (fuera de resonancia) esperamos que la población permanezca en el estado base electrónico y por lo tanto, el operador  $\mathcal{P}$  apropiado únicamente involucra el estado electrónico base, por lo cual se escribe como:  $\mathcal{P} = |g\rangle\langle g|$ . Entonces de acuerdo a la ec. de Schrödinger efectiva deducida en el Capítulo uno, ec. (2.22), se obtiene como hamiltoniano efectivo para nuestro problema al siguiente

$$H_{ef} = H_g - \int_{t_0}^t d\tau \vec{E}(t) \cdot \vec{\alpha}(t - \tau) \cdot \vec{E}(\tau) \quad (3.28)$$

donde  $H_g = P^2/2M + \epsilon_g(\vec{R})$  es el hamiltoniano de los núcleos en el estado base electrónico, y en donde se ha utilizado a  $Q = \sum_{n \neq g} |n\rangle\langle n|$ . Además hemos identificado como el operador de polarizabilidad a

$$\vec{\alpha}(t - \tau) = \frac{i}{2\hbar} |g\rangle \sum_{n \neq g} (\vec{\mu}_{gn} \vec{\mu}_{ng}(t - \tau) - \vec{\mu}_{gn}(t - \tau) \vec{\mu}_{ng}) \langle g| \quad (3.29)$$

y en donde a su vez hemos llamado

$$\vec{\mu}_{gn}(t - \tau) = \langle g| e^{-\frac{i}{\hbar} H_M(t-\tau)} \vec{\mu} e^{\frac{i}{\hbar} H_M(t-\tau)} |n\rangle \quad (3.30)$$

y

$$\vec{\mu}_{gn} = \langle g | \vec{\mu} | n \rangle \quad (3.31)$$

Consideremos nuevamente, como en el caso de resonancia, que el campo eléctrico que interacciona con la molécula en cuestión proviene de un pulso de luz laser ultracorto cuya forma es la de un paquete Gaussiano. Por lo tanto, matemáticamente podemos representar al pulso de luz dado por

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 e^{-\frac{(t-t_p)^2}{2\tau_L^2}} \cos \Omega t, \quad (3.32)$$

donde  $\vec{E}_0$  es la amplitud del campo eléctrico incluyendo su polarización,  $\tau_L$  es la duración del pulso,  $\Omega$  es la frecuencia central del pulso, y  $t_p$  nos indica el tiempo al cual el pulso alcanza su máxima amplitud.

Otra vez como en el caso de resonancia se considera que el pulso es corto de tal forma que la duración de éste,  $\tau_L$ , es mucho menor que el periodo vibracional típico de una molécula  $\tau_v$

De acuerdo con estas suposiciones, experimentalmente factibles, el término de interacción Raman de la ec.(3.28) se reduce a [11]

$$\int_{t_0}^t d\tau \vec{E}(t) \cdot \vec{\alpha}(t-\tau) \cdot \vec{E}(\tau) \approx \vec{E}(t) \vec{E}(t) : \vec{\alpha}_0, \quad (3.33)$$

en donde  $\vec{\alpha}_0$  es la polarizabilidad a la frecuencia  $\Omega$  cuyos elementos de matriz (nuclear) están dados por

$$\langle m_g | \vec{\alpha}_0 | l_g \rangle = \frac{1}{2} \sum_{n \neq g} \sum_{k_n} \langle m_g | \vec{\mu}_{gn} | k_n \rangle \langle k_n | \vec{\mu}_{ng} | l_g \rangle \times \left( \frac{1}{E_{k_n} - E_{l_g} - \hbar\Omega} + \frac{1}{E_{k_n} - E_{m_g} + \hbar\Omega} \right), \quad (3.34)$$

donde los  $|m_n\rangle$  son los eigenestados del hamiltoniano nuclear en el estado electrónico excitado  $|n(R)\rangle$ , esto es,  $H_n |m_n\rangle = E_{m_n} |m_n\rangle$ , ver ecuación (2.3). En la deducción de la ec.(3.33) se ha supuesto que  $t_0$  es un tiempo lejano en el pasado de tal forma que  $\vec{E}(t_0) \approx 0$ .

Para resolver el problema que estamos considerando, en general  $\vec{\alpha}_0$  es una función (operador) no lineal complicada de  $\vec{R}$ . Por lo tanto, para simplificar los cálculos se hará un desarrollo a primer orden en  $\vec{R}$  de la polarizabilidad,  $\vec{\alpha}_0$ , (aproximación de Placzek) alrededor de la

configuración de equilibrio  $\vec{R}^0$  de los núcleos (en el estado electrónico base) lo cual resulta en

$$\tilde{\alpha}_o \approx \tilde{\alpha}_o^0 + \frac{\partial \tilde{\alpha}_o}{\partial R_k} \Big|_{R^0=0} R_k, \quad (3.35)$$

donde  $R_k$  representa las componentes del vector que une a los núcleos y el primer término nos da origen a la dispersión de tipo Rayleigh por lo cual para nuestros propósitos será ignorado. De acuerdo a esto y considerando el problema en una dimensión apropiado a una molécula diatómica se tiene

$$\tilde{\alpha}_o \approx \frac{\partial \tilde{\alpha}_o}{\partial R} R \equiv \tilde{\alpha}' R \quad (3.36)$$

Con estas consideraciones se tiene que el término de interacción Raman se puede escribir como

$$\frac{1}{2} \vec{E}(t) \vec{E}(t) : \tilde{\alpha}' R \equiv \nu(t) R, \quad (3.37)$$

donde

$$\nu(t) = \frac{1}{2} \vec{E}(t) \vec{E}(t) : \tilde{\alpha}', \quad (3.38)$$

de donde finalmente el Hamiltoniano efectivo toma la forma con las definiciones de líneas arriba de:

$$H_{ef} = H_g(\hat{R}) - \nu(t) \hat{R} \quad (3.39)$$

en donde  $\hat{R}$  nos recuerda el caracter de operador de  $R$ .

Ahora, aplicando este  $H_{ef}$  al problema para los núcleos encontraremos los estados vibracionales correspondientes en el estado electrónico base,  $|\phi_g(t)\rangle$ . Para ello resolvemos la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo:

$$\frac{i}{\hbar} \frac{\partial}{\partial t} |\phi_g(t)\rangle = (H_g(\hat{R}) - \nu(t) \hat{R}) |\phi_g(t)\rangle, \quad (3.40)$$

en donde como ya se mencionó,  $|\phi_g(t)\rangle$  es una función de onda vibracional del núcleo en el estado electrónico base.

Haciendo una integración de  $t_0$  a  $t$  sobre la ecuación (3.40) y realizando una iteración se encuentra que la solución a dicha ecuación está dada por

$$|\phi_g(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}H_0 t} e^{\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau \nu(\tau) \hat{R}(\tau)} e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t_0} |\phi_g(t_0)\rangle \quad (3.41)$$

en donde se ha identificado

$$\hat{R}(\tau) = e^{\frac{i}{\hbar} H_0 \tau} \hat{R} e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 \tau}. \quad (3.42)$$

A continuación consideremos la interacción de pulsos infinitamente cortos con una molécula. Para esto consideremos el pulso Gaussiano dado por la ecuación (3.32) de donde  $\nu(t)$  del término Raman puede ser escrito como

$$\nu(t) = \frac{1}{2} \vec{E}_o \vec{E}_o e^{\frac{(t-t_p)^2}{\tau_L^2}} \cos^2 \Omega t : \tilde{\alpha}', \quad (3.43)$$

pero  $\cos^2 \Omega t = 1/2 + 1/2 \cos 2\Omega t$  entonces la ec. (3.43) se puede reescribir como:

$$\nu(t) = \frac{1}{4} \frac{\sqrt{\pi}}{n} \vec{E}_o \vec{E}_o \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2(t-t_p)^2} : \tilde{\alpha}', \quad (3.44)$$

donde se ha omitido el término proporcional a  $\cos(2\Omega t)$  puesto que no conduce a una transición efectiva y se ha hecho la identificación de  $n^2 = \frac{1}{\tau_L^2}$ . Como se está considerando pulsos "infinitamente cortos" entonces se debe tener que  $\tau_L \rightarrow 0$  (lo que en realidad se está queriendo decir es que es pequeño en la escala de tiempo de las vibraciones nucleares pero no en la escala de tiempo electrónicas) de donde de acuerdo con la definición de  $n$  se tiene que  $n \rightarrow \infty$  por lo que se puede ver que

$$n/\sqrt{\pi} e^{-n^2(t-t_p)^2} \approx \delta(t-t_p), \quad (3.45)$$

de donde la ecuación (3.44) se puede reescribir de acuerdo con (3.45) como:

$$\nu(t) = 1/4 \sqrt{\pi} \tau_L \vec{E}_o \vec{E}_o : \tilde{\alpha}' \delta(t-t_p), \quad (3.46)$$

y por lo tanto la exponencial de la ec. (3.41) se puede aproximar a:

$$\begin{aligned} e^{\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau \nu(\tau) \hat{R}(\tau)} &\approx e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{\sqrt{\pi} \tau_L}{4} \vec{E}_o \vec{E}_o : \tilde{\alpha}' \hat{R}(t_p)} \\ &= e^{\frac{i}{\hbar} \nu \hat{R}}, \end{aligned} \quad (3.47)$$

en donde se ha identificado a:

$$p \equiv \frac{1}{4} \sqrt{\pi} \tau_L \vec{E}_o \vec{E}_o : \vec{\alpha}' \quad (3.48)$$

con la magnitud del operador de transferencia de momento del término de interacción. Haciendo la sustituciones correspondientes en la ecuación (3.41) se obtiene finalmente:

$$|\phi_g(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} H_g(t-t_p)} e^{\frac{i}{\hbar} p \hat{R}} e^{-\frac{i}{\hbar} H_g(t_p-t_0)} |\phi_g(t_0)\rangle. \quad (3.49)$$

Ambas ec.(3.48) y (3.49) son resultados importantes de esta teoría porque muestran de manera analítica el hecho de que el campo transfiera una cantidad de movimiento a la molécula por medio de dispersión Raman y sin haber resonancia, y son tan generales que las podemos aplicar a cualquier potencial electrónico [11].

Resumiendo lo que se ha obtenido en las últimas ecuaciones se observa que el término de interacción se ha convertido en un operador de transferencia de momento con magnitud  $p$  dado por (3.48). Esto significa que el pulso ultracorto le transmite cierta cantidad de movimiento a la molécula y la evolución temporal del estado vibracional de la molécula esta dado por la ec.(3.49).

Asi mismo la ec.(3.49) muestra que desde el tiempo inicial  $t_0$  hasta la llegada del pulso de luz, al tiempo  $t_p$ , el sistema evoluciona bajo el Hamiltoniano  $H_g$ . Al tiempo de llegada del pulso,  $t_p$ , el campo eléctrico del mismo le transfiere un cierta cantidad de movimiento  $p$  con magnitud dada por (3.48) y para tiempos  $t > t_p$  el sistema evoluciona otra vez bajo su propia dinámica. Como se ha supuesto que el campo es débil no se espera obtener grandes amplitudes de movimiento debido al momento transferido. Pero uno puede, en principio, obtener grandes amplitudes simplemente golpeando a la molécula con un tren de pulsos, esto es, pulsos ultracortos separados por intervalos de tiempo mayores que la duración de cada pulso. Entonces para este caso la evolución temporal del estado vibracional nuclear estaría dado por:

$$|\phi_g(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} H_g(t-t_N)} e^{\frac{i}{\hbar} p_N \hat{R}_N} e^{-\frac{i}{\hbar} H_g(t_N-t_{N-1})} \dots e^{-\frac{i}{\hbar} H_g(t_2-t_1)} e^{\frac{i}{\hbar} p_1 \hat{R}_1} e^{-\frac{i}{\hbar} H_g(t_1-t_0)} |\psi_g(t_0)\rangle \quad (3.50)$$

donde los pulsos llegan a los tiempos  $t_1, t_2, \dots, t_N$ . De acuerdo con el retraso de tiempo entre cada pulso sucesivo con respecto al periodo



vibracional de la molécula uno puede amplificar o disminuir la amplitud de dicho movimiento vibracional [11].

# Capítulo 4

## Problemas Cuasisolubles

El siguiente tema está basado en la teoría de A. V. Turbiner [12], la cual es un método para resolver problemas cuánticos que no tienen solución exacta basándose para ello en otros problemas que sí la tienen. La idea principal en la teoría de Turbiner consiste en proponer funciones de onda  $\psi$ , para estados ligados, y a partir de estas encontrar el potencial que les corresponde así como sus energías, tal que se cumpla la ec. de Schrödinger  $H\psi = E\psi$  en donde  $H = P^2/2m + V(x)$ .

Esta teoría por lo tanto, propone la forma de construir a las  $\psi(x)$  pero tal que sólo se pueden hallar los primeros  $N$  estados de forma explícita y el potencial que les corresponde va a depender por lo tanto del valor de  $N$ , en otras palabras, si queremos hallar  $N + 1$  funciones de onda o más, se modifica  $V(x)$ . Debe recalarse que dichos potenciales son no triviales, por lo cual la teoría de Turbiner tiene gran importancia. Por lo tanto, el problema será exacto hasta  $N$  funciones de onda (problemas cuasisolubles).

Comencemos con la ecuación de Schrödinger unidimensional

$$H\psi(x) = E\psi(x) \quad (4.1)$$

en la cual

$$H = -\frac{d^2}{dx^2} + V(x) \quad (4.2)$$

en donde se ha hecho  $\hbar^2/2m = 1$ .

Debido a que se buscan estados ligados, se propone una función de onda de la forma

$$\psi(x) = p(x)e^{-\varphi(x)} \quad (4.3)$$

donde  $p(x)$  es un polinomio, con coeficientes por determinar, que contiene información acerca de los nodos o ceros de  $\psi(x)$ , y  $\varphi(x)$  es una función dada que solo diverge conforme  $x$  tiende a  $\pm\infty$ .

Sustituyendo en (4.1) la ecuación propuesta (4.3) se obtiene

$$-\frac{d^2}{dx^2}p(x)e^{-\varphi(x)} + V(x)p(x)e^{-\varphi(x)} = Ep(x)e^{-\varphi(x)} \quad (4.4)$$

y haciendo el cambio de variable  $y = \varphi'(x)$  obtenemos una ecuación equivalente a la de Schrödinger accesible a nuestros propósitos

$$y' - y^2 - p^{-1}(p'' - 2yp') = E - V(x), \quad (4.5)$$

donde se ha dividido toda la ecuación por el polinomio  $p(x)$ . El objetivo a continuación será reducir la fracción que se origina del lado izquierdo de la ecuación (4.5) de tal forma que no haya singularidades en ella puesto que si existieran implicaría que  $y(x)$  o  $V(x)$  también tuvieran singularidades pero se pide que ninguna de las dos funciones las tengan. El término no reducible se hará igual a cero y esto nos llevará a una ecuación que posteriormente dará lugar a la función de energía potencial  $V(x)$ , y a la energía  $E$ , de la cual  $\psi(x)$  es eigenfunción. La idea entonces será construir las funciones de onda correspondientes a esa función de energía potencial (en realidad sólo construiremos los primeros estados correspondientes pero nosotros decidiremos el número de estados que queremos construir). Para esta construcción se supone que a partir del requerimiento de la no singularidad podemos determinar los coeficientes de  $p(x)$ , y como se ha propuesto  $y(x)$  para un problema en particular, entonces las funciones de onda  $\psi(x)$  estarán dadas por la ecuación (4.3).

Por lo tanto, resumiendo, podemos con este método encontrar los primeros  $N$  estados de forma explícita asociados a un cierto potencial, así como las energías correspondientes a cada estado, pero no podemos conocer los estados superiores a  $N$ , esto es, no se puede hallar el estado  $N + 1$  a menos que se cambie el potencial. De aquí el porqué del nombre que se le ha dado a este tipo de tratamiento como problemas cuasisolubles.

Siguiendo esta teoría vamos a construir las funciones de onda asociadas a una molécula que está gobernada por un potencial generalizado de Morse para de esta forma realizar un cálculo numérico en base a la teoría que se ha desarrollado a lo largo de los capítulos anteriores.

Las consideraciones siguientes dan lugar a un potencial de Morse generalizado para el cual se toma como ecuación a

$$y = -ae^{-\alpha x} + b + ce^{\alpha x} \quad a > 0, \alpha > 0, c > 0 \quad (4.6)$$

Nótese que la función  $\varphi(x)$  correspondiente solo diverge conforme  $x \rightarrow \pm\infty$ . Se propone a  $p(x)$  de la siguiente forma:

$$p(x) = \sum_{j=0}^{N-1} A_j e^{-\alpha(N-j-1)x}, \quad (4.7)$$

en donde la variable del polinomio propuesto es  $e^x$  y las  $A_j$ , con  $j = 0, \dots, N-1$ , son los coeficientes por determinar. Se puede mostrar que para  $N \rightarrow \infty$ ,  $c \rightarrow 0$  este procedimiento da como resultado el potencial de Morse[12]. Nótese que la expresión anterior tiene  $N$  términos y por lo tanto sólo encontraremos  $N$  funciones de onda.

Reescribiendo la ecuación (4.2) como

$$V(x)p = Ep - py' + py^2 + p'' - 2yp' \quad (4.8)$$

y sustituyendo en ella las ec.(4.6) y (4.7), después de realizar el álgebra (ver Apéndice C) se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$EA_{N-1} + 2acA_{N-2} + (b^2 - 2ac)A_{N-1} = 0 \quad (4.9)$$

$$EA_0 + 2a\alpha A_1 + 2b\alpha(N-1)A_0 + (b^2 - 2ac)A_0 + A_0\alpha^2(N-1)^2 = 0 \quad (4.10)$$

$$EA_j + 2bA_j\alpha(N-j-1) + (b^2 - 2ac)A_j + A_j\alpha^2(N-j-1)^2 + 2A_{j+1}\alpha(j+1) + 2cA_{j-1}\alpha(N-j) = 0 \quad (4.11)$$

Con  $j = 1, 2, 3, \dots, N-1$ . Estas ecuaciones forman un sistema de  $N$  ecuaciones que tiene por incógnitas a la  $E$  (cuya interpretación física está referida a la energía del sistema en un estado dado) y a las  $A_j$  con  $j = 1, 2, \dots, N-1$ , (hemos considerado  $A_0 = 1$  para todo valor de  $N$ ), en otras palabras, hemos obtenido un sistema de  $N$  ecuaciones

con  $N$  incógnitas que puede ser resuelto para ciertos valores dados de  $a, b, c, \alpha, N$  y  $A_0$ . Encontrando la solución a tal sistema hallamos los valores numéricos de  $A_j$  con  $j = 1, 2, \dots, N-1$ , con estos valores podemos construir a  $p(x)$  definido por la ec.(4.7), y de la ec.(4.3) obtenemos las funciones de onda asociadas puesto que  $\varphi'(x) = y$ , y de esta podemos obtener a  $\varphi$  con una simple integración, esto es, las funciones de onda estarán dadas por:

$$\psi_n(x) = Mp_n(x)e^{-\varphi(x)} \quad (4.12)$$

donde  $M$  es una constante de normalización y  $n$  se refiere al estado en cuestión. Aun más, se puede mostrar que estas funciones de onda son ortonormales.

Lo importante de esto es que tenemos  $N$  funciones de onda las cuales están asociadas a un potencial que de acuerdo a la teoría está dado por (Ver Apéndice C):

$$V_0(x) = a^2e^{-2\alpha x} - a(\alpha + 2b)e^{-\alpha x} + c(2b - \alpha)e^{\alpha x} + c^2e^{2\alpha x} - 2a\alpha(N - 1)e^{-\alpha x} \quad (4.13)$$

y finalmente las energías salen de las ec.(4.9), (4.10) y (4.11). Nótese la dependencia de  $V(x)$  en  $N$ .

## Capítulo 5

# Excitación Impulsiva e Interferometría de Paquetes de Onda: Resultados.

En este capítulo veremos resultados numéricos referente al problema de un pulso de luz láser ultracorto que "golpea" a una molécula diatómica que originalmente se encuentra en el estado base vibracional del estado base electrónico. Como ya hemos visto en los capítulos anteriores, dependiendo de la frecuencia central del pulso de luz uno puede o no provocar una transición del estado base al primer estado excitado electrónico lo cual nos llevó a tratar dos casos por separado, uno el caso fuera de resonancia y el otro en resonancia. En el primer caso ilustraremos la excitación impulsiva y en el otro la interferometría de paquetes de onda. La teoría para ambos casos ha sido ampliamente desarrollada en los primeros capítulos por lo que sólo tomaremos los resultados deducidos y los adaptaremos a nuestra conveniencia para un mejor manejo en los cálculos numéricos a realizar utilizando para ello el programa de un modelo de molécula diatómica desarrollado en *Mathematica* para construir las funciones de onda nucleares.

## 5.1 Pulso de luz fuera de resonancia.

Analicemos entonces como primer punto el caso fuera de resonancia, esto es, consideramos que la frecuencia central del pulso de luz esta por debajo de la frecuencia de excitación del estado base al primer estado excitado electrónico, Fig. (2.2). Como condiciones iniciales consideremos que el centro del pulso de luz pasa a través de la molécula al tiempo  $t = 0$  la cual se ha supuesto se encuentra inicialmente en el estado base vibracional mas bajo del estado base electrónico,  $(\psi_0(x))$ . Entonces la evolución temporal de la molécula estará dada para un instante después de ser golpeada por el pulso por [11]:

$$\Psi_1(x, 0) = e^{ipx}\psi_0(x) \quad (5.1)$$

en donde sólo hemos multiplicado la función de onda que representa al estado base vibracional mas bajo por la exponencial  $e^{ipx}$  tal como lo sugiere la ecuación (3.49) de la sección (3.2) donde  $p$  es el momento del pulso de luz dado por:

$$p \equiv \frac{1}{4} \sqrt{\pi} \tau_L \vec{E}_0 \vec{E} : \vec{\alpha}' \quad (5.2)$$

de acuerdo con ec.(3.48).

La evolución temporal de éste estado es:

$$\Psi_1(x, t) = \sum_{n=1}^N a_n e^{-iE_n t} \psi_n(x) \quad (5.3)$$

donde

$$a_n = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n(x) e^{ipx} \psi_0(x) dx \quad (5.4)$$

y donde las  $\psi_n(x)$  son las funciones de onda vibracionales del estado base electrónico, en nuestro caso vamos a trabajar con  $N = 10$ ;  $p$  es el momento del pulso de luz, y  $\psi_0(x)$  es la función de onda vibracional mas baja del estado base electrónico.

La ecuación (5.3) nos describe el estado de la molécula después de la aplicación de un único pulso corto de luz láser. A partir de ella podemos calcular los valores de expectación de la separación internuclear,

el valor de expectación del momento del estado vibracional y otros valores interesantes al problema, incluyendo gráficas de la densidad de probabilidad.

La forma de obtener las funciones de onda asociadas a un potencial generalizado de Morse ya lo hemos tratado en el Capítulo 4, por lo que podemos aplicarlo a este problema. Pero como sólo podemos conocer de manera exacta los primeros estados (primeras funciones de onda) entonces debemos tener cuidado en no perder probabilidad a lo largo del problema, esto es,  $\sum_{n=1}^N |a_n|^2 \approx 1$ . Para esto debemos tomar en cuenta cada una de las suposiciones hechas para la deducción de la ec.(5.3) del Capítulo 2 y una de ellas es la suposición de un pulso débil, esto es, el pulso no debe llevar un momento muy grande al menos para garantizar que la molécula ocupe sólo los primeros estados nucleares. De acuerdo a esto es como debemos fijar el número de funciones de onda a ser construidas.

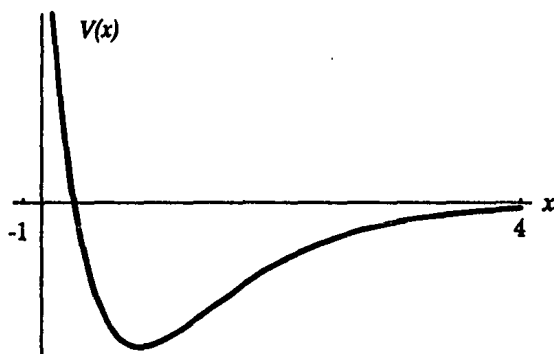


Figura 5.1 Potencial del estado base electrónico.

Para comenzar nuestro problema numérico, regresemos al Capítulo 4. De entre todos los valores posibles de los parámetros  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha \equiv z$ ,



$N$ ,  $A_0$ , hemos seleccionado aquel grupo que representa bien un potencial electrónico y que es del tipo Morse, los cuales son:  $a = 15$ ,  $b = 5$ ,  $c = 0.001$ ,  $z \equiv \alpha \approx 1$ ,  $N = 10$  y  $A_0 = 1$ , Fig. (5.1).

A lo largo de el cálculo numérico hemos hecho  $\frac{\hbar}{2m} = 1$ . De acuerdo con lo anterior hemos empezado trabajando con pulsos cuyo momento ( $p$ ) es de 1, 3, 5, 7 y 9. Se observa que para valores de  $p$  mayores a 9 se pierde probabilidad de donde la molécula alcanza estados superiores a los 10 que estamos utilizando por lo cual nos conformaremos con estos valores de  $p$  que, sin embargo, nos muestran cosas interesantes. (Claro está que nosotros decidimos el número de funciones de onda construidas lo cual está restringido a la capacidad de la computadora utilizada. Además, en la realidad los valores de  $p$  son muy pequeños, en la escala utilizada son menores a 1) [10].

Teniendo las funciones de onda correspondientes se hace ya posible construir para cada uno de los momentos diferentes propuestos la función de onda dependiente del tiempo de la molécula, ec.(5.3).

### 5.1.1 Evolución del paquete ondas

Gráficas hechas de la densidad de probabilidad  $|\Psi_1(x,t)|^2$ , ec.(5.3), contra la distancia internuclear para diferentes tiempos se muestran en las fig.(5.2) a (5.6).

A partir de ellas podemos ver la evolución temporal de la molécula, así por ejemplo, nótese como para  $p = 1$  y  $p = 3$  (fig. 5.2 y 5.3) es mínima la distorsión que se observa en la función densidad de probabilidad que describe a la molécula,  $|\Psi(x,t)|^2$ , conforme transcurre el tiempo, esto es, la vibración internuclear de la molécula casi no se ve afectada por el pulso de radiación láser cambiando sólo ligeramente su amplitud vibracional. Lo anterior se puede observar de las gráficas mostradas en las fig.(5.2) y (5.3) notando como el pico o punto máximo de estas gráficas permanece casi en la misma posición lo cual físicamente indica que la molécula ha modificado solo ligeramente su amplitud vibracional.

En otras palabras, para estos valores de  $p$  existe una gran probabilidad de que la molécula continúe en el estado base vibracional, como estaba originalmente, y por lo tanto no sufra transiciones vibracionales. Claro está, que siempre existe una probabilidad aunque sea pequeña de

que sí se efectúe la transición mencionada.

Por otro lado obsérvese como para  $p = 5, 7$  y  $9$ , fig.(5.4, 5.5 y 5.6 respectivamente), la función densidad de probabilidad sufre una gran distorsión conforme transcurre el tiempo. Para estos casos la molécula ha tenido transiciones vibracionales y por lo tanto la función de onda que describe a la molécula evoluciona en el tiempo como un paquete de ondas o como una superposición de estados vibracionales, donde cada estado contribuye significativamente en la suma que define a  $\Psi(x, t)$ , ec.(5.3).

En la fig. (5.7) podemos visualizar la evolución temporal de la función densidad de probabilidad de la molécula para el caso de un pulso de radiación láser con  $p = 9$ . Nótese como la función densidad de probabilidad oscila dentro del potencial de Morse que se muestra en la figura (5.7) chocando contra las paredes del mismo y ensanchándose conforme transcurre el tiempo. Esta oscilación físicamente indica que la vibración de la separación internuclear de la molécula está cambiando puesto que los máximos (y por lo tanto el centroide) de la función densidad de probabilidad están cambiando corriéndose hacia la derecha o izquierda en el eje de la separación internuclear ( $x$ ) y por lo tanto aumentando la amplitud vibracional.

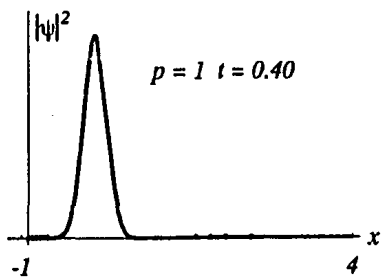
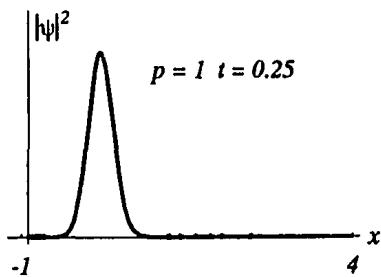
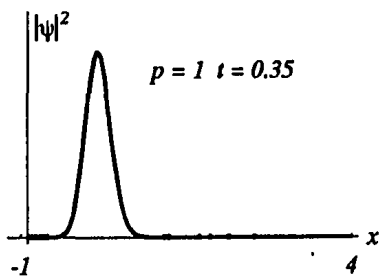
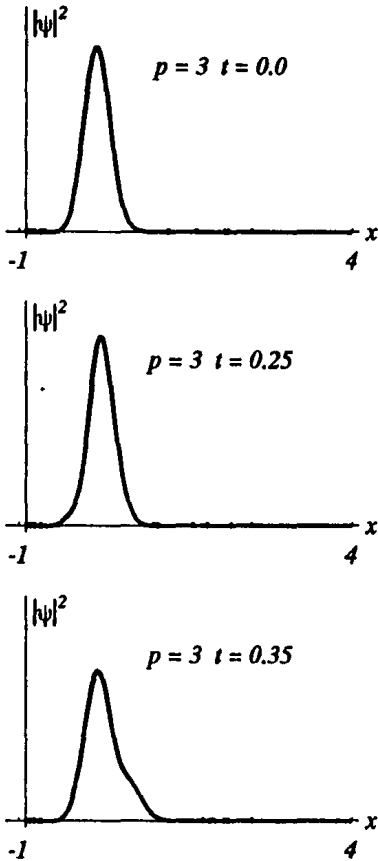


Figura 5.2 Función de onda  $p = 1$

Fig. 5.3 Función de onda  $p = 3$

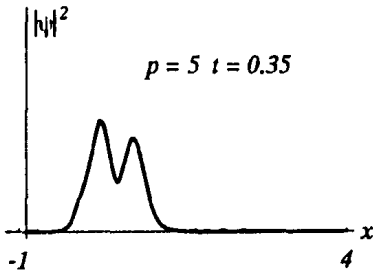
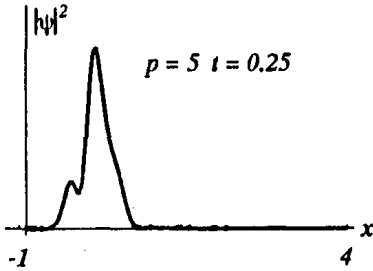
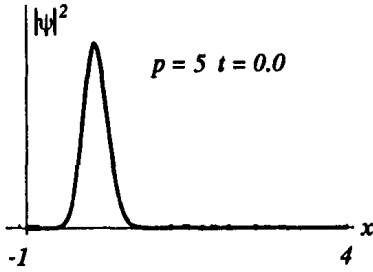


Figura 5.4a Función de onda  $p = 5$

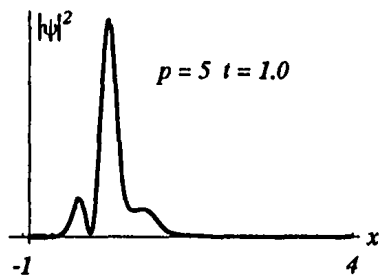
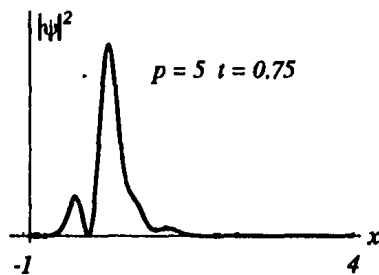
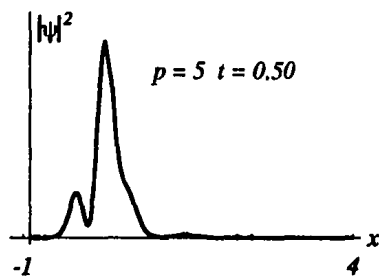


Fig. 5.4b Función de onda  $p = 5$

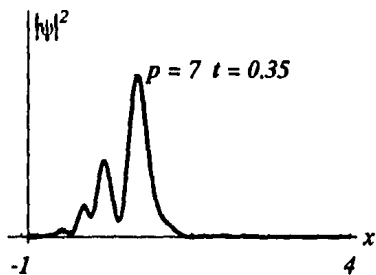
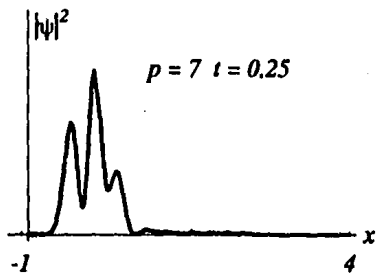
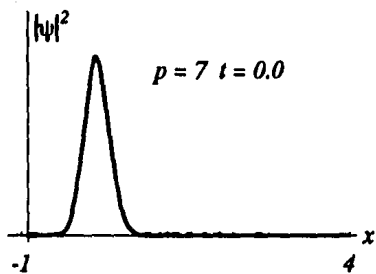


Fig.5.5a Función de onda  $p = 7$

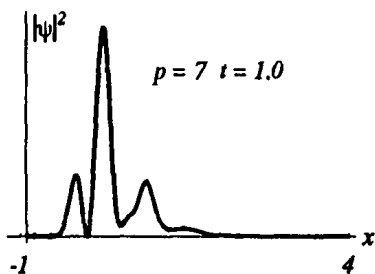
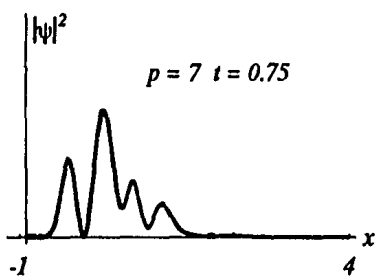
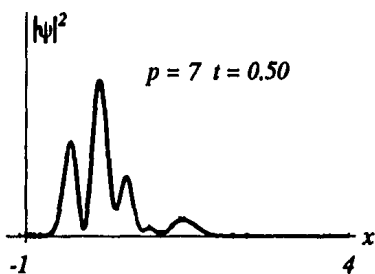
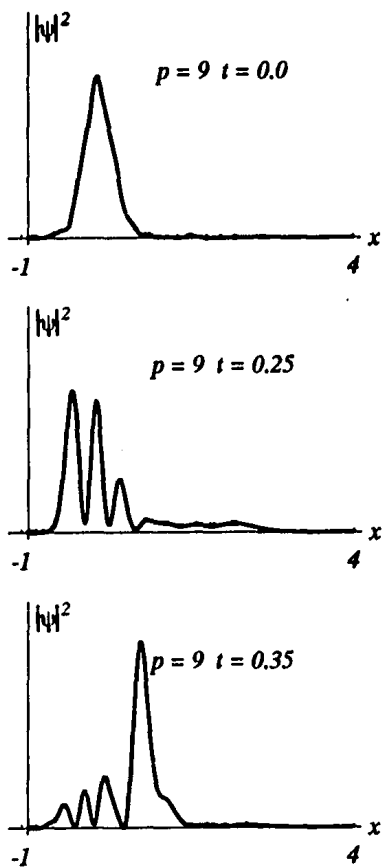
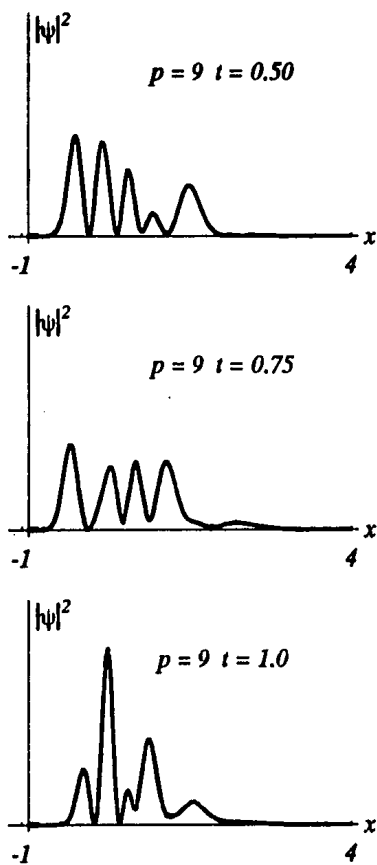


Figura 5.5b Función de onda  $p = 7$



Figura 5.6a Función de onda  $p = 9$

Fig. 5.6b Función de onda  $p = 9$

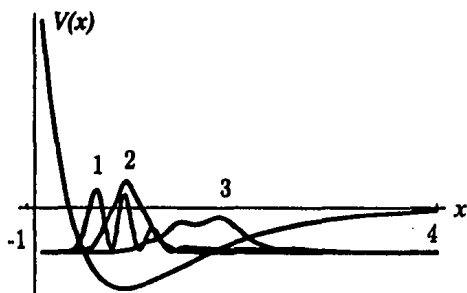


Fig. 5.7. Oscilación de la función de onda para  $p = 9$  observada a distintos tiempos.

(1)  $t = 0$  (después del pulso); (2)  $t = 0.25$ ; (3)  $t = 0.4$ .

### 5.1.2 Valor de expectación del momento

El hecho de que a la molécula se le haya transferido una cierta cantidad movimiento o momento,  $p$ , se refleja al calcular y graficar los valores de expectación tanto de  $p$  como de  $x$ . El valor de expectación del momento está dado por

$$\langle p(t) \rangle = -i \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_1^*(x, t) \frac{\partial}{\partial x} \Psi_1(x, t) dx. \quad (5.5)$$

De acuerdo a las fig. (5.8 a, b, c, d y e) donde se ha graficado el valor de expectación de  $p$  como función del tiempo, se muestra el valor de

expectación del momento inicial transferido a la molécula por el pulso al tiempo  $t = 0$ . A partir de estas gráficas se observa que efectivamente el pulso de radiación láser le ha transferido a la molécula su momento  $p$  como se puede leer directamente en el eje horizontal de cada gráfica. Nótese sin embargo que para pulsos de luz con momento arriba de 5, para tiempos posteriores a  $t = 0$  la molécula va sufriendo lo que parece ser "amortiguaciones" pero que en realidad esta reflejando la anarmonicidad del potencial considerado, recuerdese que estamos utilizando funciones de onda de un potencial de tipo Morse, las cuales son mas realistas que los correspondientes a un oscilador armónico. Estos efectos de anarmonicidad se observan claramente en las fig. (5.8 d y e), en las cuales se ve inmediatamente como la molécula comienza a vibrar con el momentum inicial transferido por el pulso y en cada oscilación el valor de expectación del momentum va "disminuyendo". (Nota: La escala temporal para  $p = 1$  y  $3$  es de 0.05 en 0.05, mientras que para  $p = 5, 7$  y  $9$  es de 0.1 en 0.1).

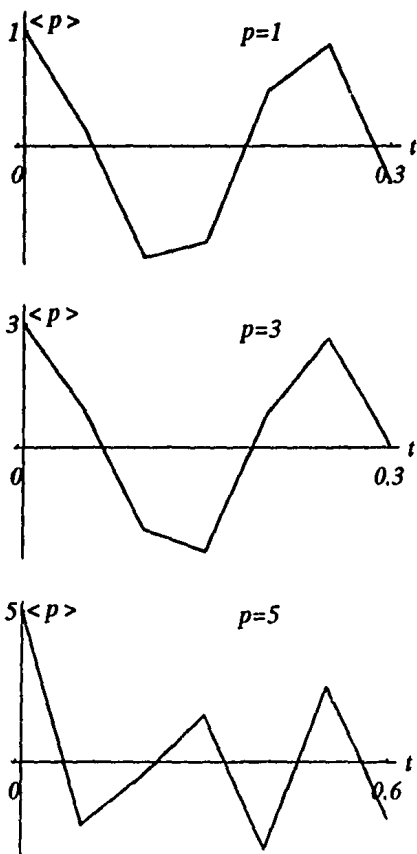


Fig. 5.8.a,b,c. Valor de expectación del momento transferido a la molécula para  $p = 1, p = 3$  y  $p = 5$ .

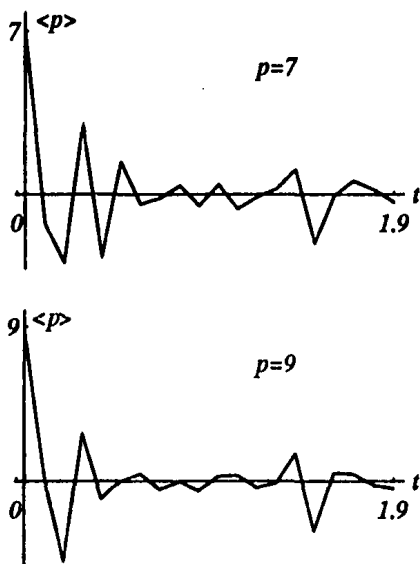


Fig. 5.8 d,e. Valor de expectation del momento transferido a la molécula para  $p = 7$  y  $9$ .

### 5.1.3 Valor de expectación de la separación internuclear

Las fig (5.9 a, b, c) y (5.10 a, b) muestran los valores de expectación de la separación o distancia internuclear de la molécula graficadas con respecto al tiempo, la escala temporal es la misma utilizada en las gráficas de  $p$ ; en ellas se observa la vibración de la molécula inducida por el pulso de luz. El valor de expectación de la separación internuclear esta dada por:

$$\langle x(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_1^*(x, t) x \Psi_1(x, t) dx \quad (5.6)$$

Nuevamente se observa que para  $p = 1$  la vibración inducida a la molécula por el pulso es pequeña. Algo interesante se observa para el caso de  $p = 9$ , de acuerdo con la fig.(5.10 b) el valor de expectación de la separación internuclear nunca es negativo cosa que si sucede en los demas casos considerados (a excepción de  $p = 1$ ) lo cual parecería indicar que la amplitud vibracional nuclear de la molécula se modificó sólo ligeramente por efecto de un pulso cuyo momento es de 9. Esto en realidad no implica que la modificación en la vibración nuclear sea mas pequeña para este caso, en realidad si se observa la fig.(5.6) se puede ver como la densidad de probabilidad se encuentra muy esparcida (desparramada) por efecto del pulso de tal forma que al promediar para obtener el valor de expectación de la separación internuclear este valor se encuentra muy cercano al que tenía originalmente la molécula antes de la llegada del pulso, por esto parece ser que la molécula no modificó su amplitud vibracional. Sin embargo obsérvense los picos de las gráficas (5.6a, b) los cuales nos indican que la amplitud vibracional si fue modificada significativamente. Aun más, nótese de la fig (5.7) como la función densidad de probabilidad para este mismo caso ( $p = 9$ ), choca contra las paredes del potencial indicando los picos mas pronunciados el valor mas probable de la separación internuclear pero observese la gran "cola" que presenta, la cual contribuye en el valor de  $\langle x(t) \rangle$  y por consiguiente este valor estará cercano al valor original del valor de expectación de la separación internuclear inicial ( $t = 0$ ). Otra vez se

hace notar que los efectos aquí observados se deben en gran medida a la anarmonicidad del potencial que se está considerando, el cual resulta ser más realista que el del oscilador armónico, comúnmente usado. Lo anterior también se puede aplicar al caso de  $p = 7$  aunque aquí sí tenemos un valor negativo, pero pequeño de  $\langle x(t) \rangle$ .

Nótese también en las fig.(5.9c, 5.10a, b), cómo después de cierto tiempo, los valores de expectación de la separación internuclear se conservan positivos (arriba del eje del tiempo) lo cual es el resultado de que tenemos una superposición de estados vibracionales y que por lo tanto está evolucionando en el tiempo, en otras palabras el efecto que se observa se debe a que la función de onda que describe a la molécula se está ensanchando conforme transcurre el tiempo.



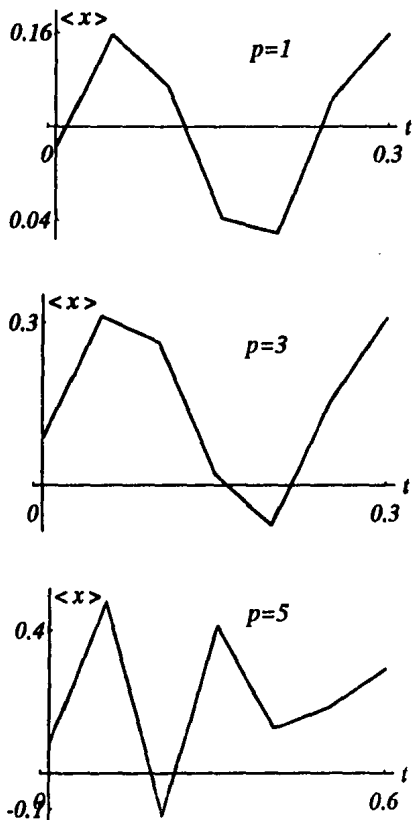


Fig. 5.9.a,b,c. Valor de expectacion de  $x$  para  $p = 1, 3$  y  $5$ .

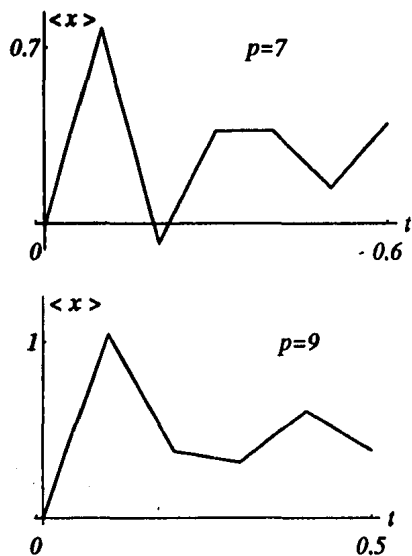


Fig. 5.10 a,b.. Valor de expectación de  $x$  para  $p = 7$  y  $9$ .

### 5.1.4 Amplificación de la vibración.

De acuerdo a las observaciones hechas sobre las gráficas anteriores se encuentra que el caso de  $p = 1$  nos muestra un sistema que casi no fue alterado por el pulso, por lo cual nos sugirió que podíamos ensayar en este caso con un tren de pulsos de luz y de esta forma ilustrar la amplificación de la amplitud vibracional prevista en la teoría. Para realizar esto, de acuerdo con los valores de expectación de la posición y de los momentos se debe obtener el tiempo  $t_d$  de retraso entre cada pulso sucesivo y de esta forma programar la secuencia de los pulsos. La idea principal es golpear a la molécula con un segundo pulso en el momento en que esta se encuentre en un estado vibracional superior al base por efecto del primer pulso (pero aún en el estado electrónico base) de tal forma que mandemos a la molécula a un estado superior al que se encontraba. Físicamente significa hacer el traslape de la función de onda dependiente del tiempo que describe a la molécula después del primer pulso con cada uno de los estados nucleares de la molécula. Matemáticamente hablando, la operación a realizar es:

$$\Psi_2(x, t) = \sum_{i=1}^N a'_n \psi_n(x) e^{-iE_n(t-t_p)} \quad (5.7)$$

donde ahora se tiene que

$$a'_n = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x) e^{ipx} \Psi_1(x, t_p) dx, \quad (5.8)$$

en donde como ya se mencionó  $t_d$  es el retraso en tiempo entre dos pulsos sucesivos,  $p$  es el momentum en este caso del segundo pulso,  $\psi_n(x)$  son las funciones de onda nucleares y  $E_n$  son las energías de cada estado. Para el problema numérico, el momento  $t_d$  justo para el segundo pulso se seleccionó de forma tal que el sistema (molécula) realizara una sola vibración completa y a continuación en el momento en que comenzara a realizar la segunda vibración enviar el segundo pulso.

De acuerdo con esta segunda función de onda ( Ver la corrida del programa en el Apéndice C) se obtuvieron las gráficas que se muestran en las fig.(5.11 a y b)

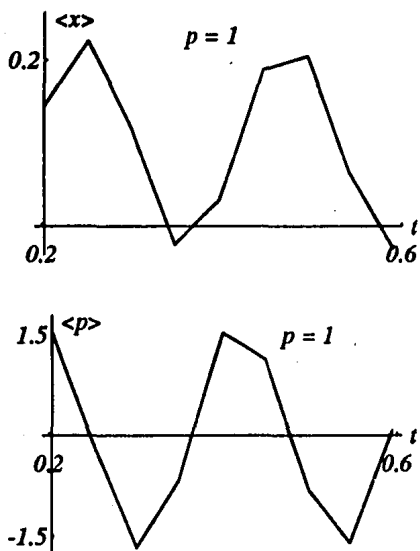


Fig. 5.11 a,b. Separación nuclear y momento transferido a una molécula después de ser golpeada por un segundo pulso de radiación láser.

Nótese que el origen del eje del tiempo (horizontal) esta en realidad corriendo a partir de  $t_d$ , y como lo hemos fijado en  $t_d = 0.2$  entonces nuestro tiempo inicial para cada gráfica construida con esta segunda función de onda será precisamente  $t = 0.2$ . De acuerdo a las gráficas de las fig.(5.11 *a y b*) se puede observar que efectivamente el segundo pulso amplifica la vibración de la molécula con respecto a la que tenía por efecto del primer pulso y por lo tanto la molécula se ha excitado a estados vibracionales superiores.

Observemos de la fig.(5.8*a*) que casi en el momento justo de la llegada del segundo pulso ( $t = 0.2$ ) la molécula tenía un momento de aproximadamente 0.6 mientras que en el momento justo de la llegada del segundo pulso este momento se eleva a 1.5 de acuerdo con la fig.(5.11*b*) lo cual nos representa un incremento casi de 1 (que de hecho es el momentum del segundo pulso) de donde concluimos que este segundo pulso efectivamente ha amplificado la amplitud vibracional de la molécula como fue previsto por la teoría.

Finalmente observemos los valores de expectación de la separación nuclear. También observamos que se ha incrementado. Nótese de la fig.(5.9*a*) que el valor de expectación a  $t = 0.2$  es de aproximadamente 0.03 mientras que después del segundo pulso es mandado a un valor de 0.15 de acuerdo con la fig.(5.11 *a*).

Un tercer pulso puede ser introducido de la misma forma como lo fue el segundo sólo que ahora la molécula se encontrara en el estado  $\Psi_2(x, t)$  y así sucesivamente.

## 5.2 Pulso de luz en resonancia

Ahora pasemos a discutir los cálculos numéricos referentes al caso en el cual se tiene que la frecuencia central del pulso de luz láser que pasa a través de la molécula coincide o está en resonancia con la transición entre el estado vibracional más bajo del estado electrónico base con un estado vibracional del estado electrónico excitado [10]. De forma análoga al caso fuera de resonancia, la teoría ha sido ampliamente desarrollada en el Capítulo 3, por lo que solo retomaremos los resultados

teóricos para hacer un cálculo numérico de la población transferida del estado base electrónico al primer estado excitado electrónico y en base a esto obtener un interferograma de fluorescencia para la transición entre los estados electrónicos mencionados.

Se obtuvo, ec.(3.22), que la amplitud de probabilidad para encontrar al sistema en el estado electrónico excitado era la suma de dos términos

$$\langle e|\psi(t)\rangle = ie^{-iH_0(t-t_d)} (\langle e|F_2|g\rangle e^{-iH_0 t_d} + e^{-iH_0 t_d} \langle e|F_1|g\rangle) |\phi_g\rangle. \quad (5.9)$$

El primer pulso crea un paquete de ondas que evoluciona en la superficie de energía potencial del primer estado electrónico excitado. Debido al segundo pulso, retrasado al primero por un tiempo  $t_d$ , se superpone al paquete de ondas preparado por el primer pulso un segundo paquete de ondas de tal forma que se produce interferencia entre ellos. Entonces, la presencia de ambos campos eléctricos dará lugar a una señal de fluorescencia con contribuciones proporcionales a  $E_1^2$ ,  $2E_1E_2$  y  $E_2^2$ , esta señal esta dada como se indicó por la población en el estado excitado, esto es

$$P(t_d) \approx \mu_{eg}^2 \sqrt{\pi/2} \tau_L^2 \sum_{n_e} |a_{n_e}|^2 e^{-(\Omega - E_{n_e} + E_{o_g})^2 \tau_L^2} \times \\ \times [(E_o^{(1)})^2 + (E_o^{(2)})^2 + 2E_o^{(1)}E_o^{(2)} \cos(\phi + t_d(\Omega - E_{n_e} + E_{o_g}))] \quad (5.10)$$

De esta expresión podemos ver que el término interesante es el que incluye al coseno puesto que éste es el término de interferencia, mientras que el resto de la expresión es constante y por lo tanto podemos restarlo de  $P(t_d)$ . Por lo tanto las gráficas que se construyen en esta sección solo incluyen al coseno de donde podemos ver que un valor positivo implicaría que la población del estado excitado se ha incrementado lo cual quiere decir que la superposición de ambos paquetes de onda ha sido de forma constructiva en el estado electrónico excitado, mientras que un valor negativo implicaría que la población del estado excitado se ha reducido por haber interferido los dos paquetes de onda de manera destructiva; esto explica las crestas y valles que se observan en cada una de las figuras que se muestran mas adelante por supuesto incrementos y reducciones son con respecto a la señal en ausencia de interferencia. Esto se ha dado en llamar interferometría de paquetes de onda[10].

Como se puede observar de la última ecuación, solo es necesario conocer la función de onda del estado base vibracional del estado base electrónico y las funciones de onda nucleares del primer estado excitado electrónico para de esta forma calcular las probabilidades  $a_{n_e}$ , también conocidas como factores de Franck-Condon. Otra vez, como en el caso de fuera de resonancia y de acuerdo al Capítulo 4, podemos construir las funciones de onda asociadas a un potencial conocido. En nuestro caso vamos a suponer que las superficies de potencial electrónico para la molécula en cuestión están dadas por potenciales de tipo Morse generalizado. Entonces, bastará con seleccionar valores apropiados para cada uno de los parámetros  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $N$  y  $A_0$  para modelar el potencial para el estado base y el estado excitado. El programa en cuestión se encargará de construir las funciones de onda correspondientes a cada potencial (Ver Apéndice C).

Teniendo las funciones de onda correspondientes a cada estado sólo nos resta hallar la superposición de la función de onda nuclear más baja del estado base electrónico con cada una de las funciones de onda nucleares del primer estado excitado electrónico, esto es:

$$a_{n_e} = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_{n_e}^*(x) \psi_0(x) \quad (5.11)$$

donde, por supuesto, la probabilidad de hallar a la molécula en el estado electrónico excitado está relacionada con los cuadrados de  $a_{n_e}$ , y finalmente, conociendo las cantidades anteriores, el problema está resuelto evaluando de manera numérica a  $P(t_d)$  dado por la ec. (5.10). En nuestro caso, sin embargo debemos cuidar el no perder probabilidad. Recuérdese el carácter cuasixacto de nuestro problema numérico: sólo podemos conocer los primeros  $N$  estados (de cualquiera de los dos estados base y excitado) de manera exacta. Pero lo anterior no es un inconveniente porque en principio podemos calcular todos los estados necesarios a fin de no perder probabilidad; además se ha supuesto en la teoría campos débiles de tal forma que consideramos que la función de onda del estado base nuclear sólo ocupará, por resonancia, los primeros  $N$  estados nucleares del primer estado excitado electrónico.

Entonces nos conformaremos con trabajar  $N = 10$  estados nucleares del estado excitado electrónico y sobre de estos se realizará el cálculo numérico de la ec.(5.11) y finalmente el interferograma de fluorescencia

sera obtenido de la ec.(5.10).

Como podemos apreciar, la forma del interferograma de fluorescencia estará en función de los valores fijados para la frecuencia central del pulso  $\Omega$ , el tiempo de duración del pulso  $\tau_L$ , la diferencia de fase entre los pulsos  $\phi$ , la intensidad de los campos  $E_1$  y  $E_2$ , del operador dipolo  $\mu_{eg}$  y por supuesto de los factores de Franck-Condon  $a_{n_e}$  así como  $E_{o_g}$  y  $E_{n_e}$  las cuales son la energías correspondientes a cada función de onda del estado base y excitado electrónico calculadas por el programa.

Para este caso se ha elegido como valores para el potencial del estado base a:  $a = 15$ ,  $b = 5$ ,  $c = 0.001$ ,  $\alpha = 1$  y  $A_o = 1$  mientras que para el potencial que representa al estado excitado lo hemos construido en base a los siguientes parámetros:  $a = 15$ ,  $b = 1$ ,  $c = 0.001$ ,  $\alpha = 1$  y  $A_o = 1$  los cuales se encuentran representados en la Figura 2.2. Se escogieron estos valores por su similitud semicuantitativa con la molécula de yodo,  $I_2$  [10]. Además se ha considerado la amplitud de los campos iguales y se ha hecho igual a 1 el término  $2\mu_{eg}^2 \sqrt{\pi/2} \tau_L^2 E_o^2$ .

Proponemos la construcción de gráficas de acuerdo a la ec.(5.10) variando los parámetros  $\phi$ ,  $\Omega$  y  $\tau_L$ , para los cuales tenemos los siguientes casos de interés:

(i)  $\phi = 0, \pi$  junto con  $\Omega$  del orden de la diferencia de la primer energía del estado excitado electrónico con relación a la energía del estado base vibracional del estado electrónico base y además variando el ancho del pulso,  $\tau_L$ , de tal forma que en el espacio de frecuencias el pulso abarque un mayor o menor número de estados del estado electrónico excitado.

(ii)  $\phi = 0$  y se propone a  $\Omega$  centrada en otros estados superiores al estado mas bajo vibracional del primer estado electrónico excitado incluyendo el caso en medio de dos estados vibrationales.

Cada uno de los resultados de las situaciones mencionadas en el párrafo anterior las podemos ver en las Fig.(5.13 a 5.17) en donde se muestra la señal de fluorescencia graficada con respecto al tiempo de retraso entre los dos pulsos.



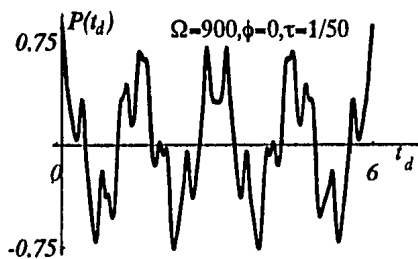
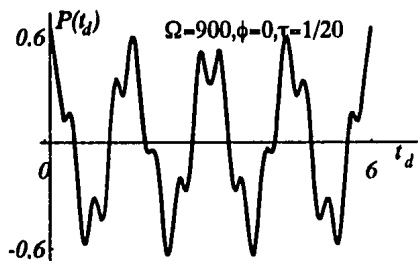
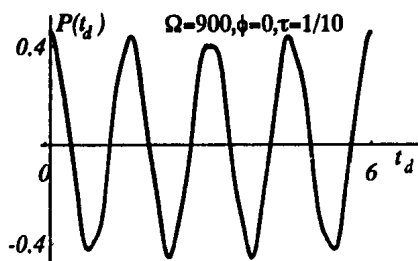


fig. 5.13 a,b y c. Señal de fluorescencia observada con  $\Omega = 900$ ,  $\phi = 0$  y diversos anchos del pulso. Nótese que el pulso se encuentra en resonancia (0-0).

Nótese por ejemplo en la figura (5.13 *a, b y c*), con  $\phi = 0$ , los picos positivos y negativos mencionados anteriormente. Podemos observar en estas Figuras como influye en la señal de fluorescencia el ancho del pulso. Lo cual debe ser claro si consideramos la ec.(5.10). Un pulso "ancho" en tiempo significa que es muy "angosto" en frecuencia y viceversa. Por lo tanto considerando la separación entre niveles de energía para el estado excitado,  $E_{ne}$ , podemos ver que un pulso muy corto en tiempo cubrirá un rango mas amplio de energías y por lo tanto habrá mas términos contribuyendo en la suma dada por la ec.(5.10). En otras palabras, si el pulso es corto en tiempo habra un mayor número de estados vibracionales del primer estado electrónico excitado contribuyendo en el estado de la molécula. Esto se hace evidente en las fig. (5.13.*a, b y c*). Nótese que en este caso están en resonancia aproximadamente los estados vibracionales más bajos de ambos estados electrónicos considerados ( $0 - 0$ ). Obsérvese como han cambiado las fig.(5.13.*a y 5.13.c*) a pesar de ser ambas de la misma frecuencia  $\Omega$ , sin embargo en (*c*) el pulso es demasiado angosto por lo que en frecuencia es mas extenso que en el (*a*) y por lo tanto los picos mas marcados asi como otras "rugosidades" muestran el efecto que tienen la contribución de los demas estados (aunque tambien es de notar que se ha conservado la posición de la curva).

Como otro caso, observemos las gráficas de las fig.(5.14 *a, b y c*). En este caso ambos pulsos de luz, aparte de estar separados temporalmente también tienen una diferencia de fase  $\phi$  distinta de cero; como caso ilustrativo se propone  $\phi = \pi$ , lo único que se observa es que ahora la diferencia de fase mencionada para que ambos paquetes de ondas interfieran de manera constructiva o destructiva se ve afectada por esta nueva diferencia de fase (pero ahora de los campos). Se observa que los valles y crestas se han invertido ( $\pi$ ), lo cual físicamente significa que lo que antes era una interferencia destructiva ahora es constructiva y lo que era destructivo ahora es constructivo, lo cual se hace evidente en las figuras mencionadas.

Como ya hemos mencionado las figuras también muestran el periodo de vibración de la molécula tal como lo muestra la transformada de Fourier tomada a la fig.(5.15 *a*) la cual se muestra en la fig.(5.15 *b*). El

pico principal de esta figura nos indica que la frecuencia promedio con la cual esta vibrando la molécula es de aproximadamente 4, de acuerdo a la escala y unidades correspondientes y aunque el pico menor también nos indica la contribución de otra frecuencia es de menor grado de importancia de acuerdo con la altura de ambos picos.

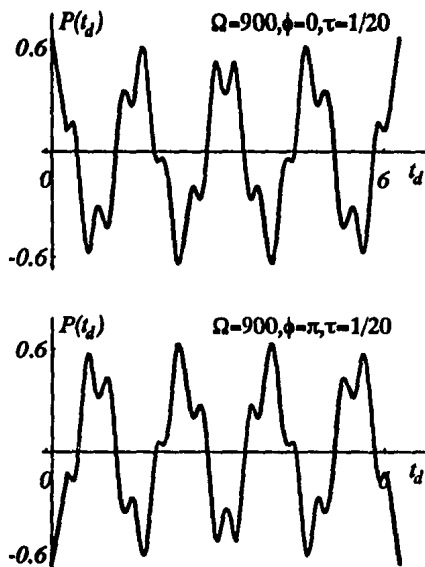


Fig. 5.14 a b y c. Señal de fluorescencia observada con  $\Omega = 900$  ,  
 $\phi = \pi$  y  $\phi = 0$ .

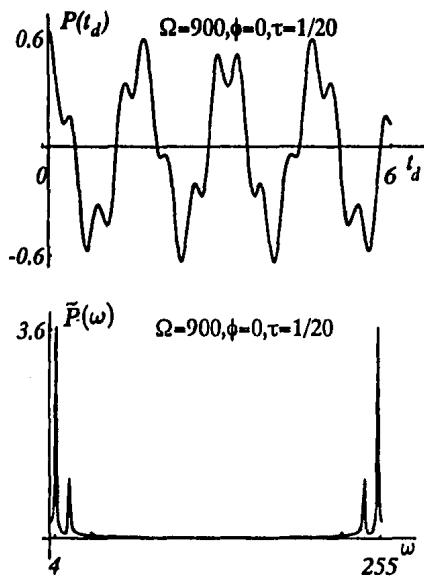


Fig.5.15 a y b. Transformada de Fourier.

De igual forma, observemos lo que pasa si la frecuencia central del pulso está en resonancia con una frecuencia que se encuentra en medio de dos estados sucesivos del estado excitado electrónico. Dependiendo nuevamente del ancho en tiempo del pulso veremos una señal de fluorescencia causada por los estados que logre cubrir el ancho del pulso en frecuencia tal y como se observa en las fig.(5.16 a, b y c), en las cuales tenemos la contribución del primer y segundo estado del estado electrónico excitado. Sin embargo, si el ancho del pulso en frecuencia es muy pequeño entonces no tocará ningún estado y por lo tanto la exponencial de la ec.(5.10) se hará muy pequeña casi cero (recuérdese que para que haya una señal significativa el exponente de la exponencial debe ser pequeño) con la consiguiente anulación de la señal de fluorescencia. Nótese, por ejemplo, como en la fig. (5.16 a) en la cual el ancho del pulso es grande en tiempo con respecto a los otros dos y por lo tanto la amplitud de la figura es muy pequeña y no muestra todas las "rugosidades" de las otras figuras, en las cuales se observa una mayor contribución de estados.

La última propuesta es fijar a  $\Omega$  en resonancia con el siguiente estado vibracional del primer estado excitado electrónico con relación al estado base vibracional del estado base electrónico. Nuevamente, dependiendo del ancho del pulso será más significativa la contribución de estados superiores e inferiores al estado considerado. Otra característica notable de este caso es que el nivel de referencia alrededor del cual se produce la ondulación está desplazado hacia arriba en comparación con los otros casos. Este nivel de referencia está fijado por la frecuencia correspondiente al estado vibracional considerado. Ver Fig.(5.17 a, b y c).

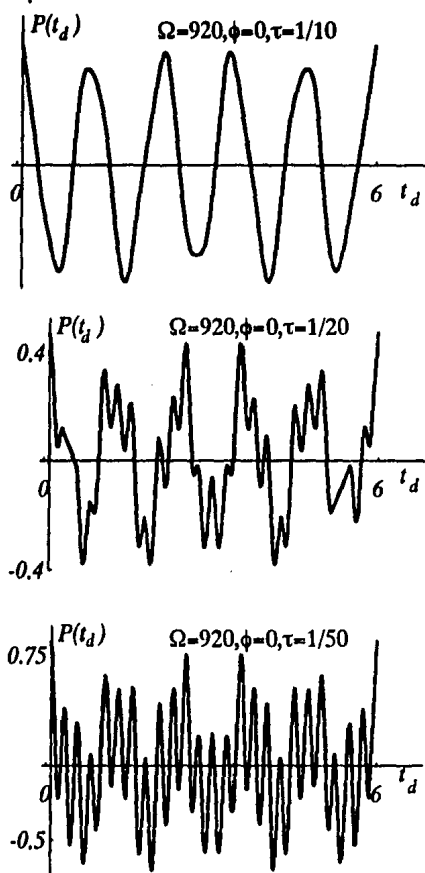


Fig.5.16 a,b,c. Señal de fluorescencia observada con  $\Omega = 920$  ,  $\phi = 0$  y diversos anchos del pulso.

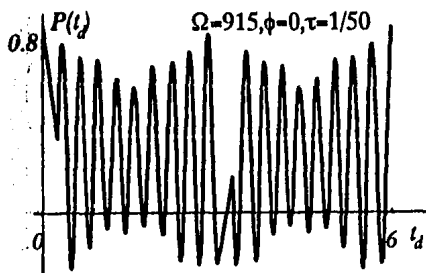
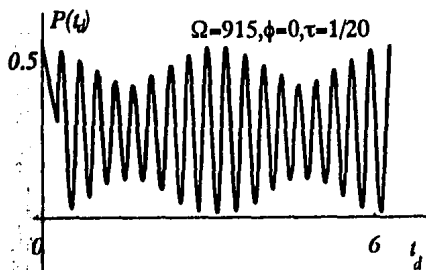
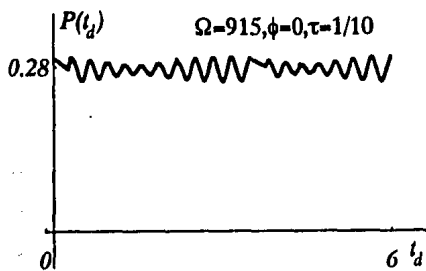


Fig. 5.17 a b y c. Señal de fluorescencia observada con  $\Omega = 915$ ,  $\phi = 0$  y diversos anchos del pulso.



Finalmente debe enfatizarse que cada punto de estas gráficas representan el resultado de un sólo experimento[10], es decir, se realiza una serie de experimentos en los cuales cada vez se da un tiempo de retraso diferente entre los dos pulsos. Lo que acontece es lo siguiente: El centro del primer pulso de luz pasa a través de la molécula a un tiempo  $t = 0$  y por resonancia la función de onda vibracional del estado base electrónico es transferida a uno de los estados vibracionales del primer estado excitado electrónico dependiendo de la frecuencia central del pulso de luz láser. Este paquete de ondas sufre un movimiento oscilatorio a lo largo del potencial que representa al estado excitado "chocando" con las paredes de este y en un cierto periodo  $T$ . A continuación, después de un tiempo  $t_d$  el centro de un segundo pulso de luz pasa a través de la misma molécula por lo que excita un segundo paquete de ondas hacia la superficie de energía potencial del estado excitado. Dependiendo del período de vibración y del retraso del segundo pulso  $t_d$  se observará una interferencia constructiva o destructiva de los paquetes de onda en el estado excitado electrónico. Así podemos decir, como se mencionó líneas arriba, una señal positiva implica que la población del estado excitado se ha incrementado lo cual quiere decir que la superposición de ambos paquetes de onda ha sido de una manera constructiva en el estado electrónico excitado, mientras que una señal negativa implica que el paquete de onda inicial de alguna forma ha cambiado su fase ( $\pi$ ) con respecto al segundo paquete de ondas y por lo tanto están ambas totalmente opuestas de tal forma que ocurre una interferencia destructiva y de esta forma la población del estado excitado decrece. Debemos recordar también que en cada gráfica en realidad estamos observando los efectos vibracionales de la molécula.

# Capítulo 6

## Conclusiones

A lo largo del problema hemos podido constatar los efectos que tienen sobre la materia (en particular una molécula diatómica) pulsos ultracortos de luz láser. Principalmente, se analizó efectos de resonancia y fuera de resonancia de la frecuencia central del pulso de radiación láser con respecto a la frecuencia de transición entre el estado base y el primer estado excitado electrónico. De acuerdo a la teoría desarrollada en los primeros capítulos se demostró cuánticamente que por medio de un sólo pulso de luz láser es posible excitar a una molécula que tenga un modo vibracional activo Raman. El único requisito es que el pulso de luz láser sea temporalmente ultracorto, entendiéndose por ultracorto a un pulso cuya duración es del orden, o menor, que el periodo de los movimientos vibracionales propios de la molécula ( $10^{-15}$  a  $10^{-13}$  segundos). De esta forma garantizamos que el pulso fuera muy ancho en frecuencia y por lo tanto siempre pudieramos encontrar pares de frecuencias cuyas diferencias fueran iguales a la de excitación Raman. Esto sugirió que podíamos controlar los movimientos vibracionales de una molécula con solo interaccionar en ella con pulsos de luz láser. El advenimiento de nuevas técnicas de láseres pudo hacer realidad el seguir la vibración de una molécula en tiempos reales.

Nótese que a lo largo del problema nos conformamos con trabajar con un sólo potencial (el potencial generalizado de Morse), pero el Hamiltoniano efectivo que se presenta en el Cap. 3 en realidad es válido para cualquier tipo de potencial. Sin embargo debe recordarse que la teoría fué desarrollada suponiendo un campo débil por lo que

debe tenerse cuidado al trabajar con estos resultados. El seleccionar la frecuencia central del láser nos llevo a considerar dos casos por separado y por lo tanto el hamiltoniano efectivo se ajustó para que incluyera la variedad de estados que nos interesaban. El caso fuera de resonancia nos mostró a un sistema que fue excitado vibracionalmente por pulsos ultracortos de luz láser pero conservándose en el estado base electrónico. En él se mostró la amplificación de la amplitud vibracional de una molécula por medio de un tren de pulsos ultracortos así como el hecho de que un sólo pulso de luz transmite a la molécula una cierta cantidad de movimiento ó momento  $p$ , observándose como la función de onda vibracional de la molécula sufre oscilaciones entre las paredes del potencial chocando con ellas con un cierto periodo  $T$  relacionado con el periodo vibracional de la molécula. Obsérvense cada uno de los valores de expectación de la posición así como de los momentos con referencia a la vibración que sufre la molécula. Cabe mencionar que en otros trabajos [16, 17, 18] se han hecho cálculos con potenciales armónicos o utilizando programas muy complejos, por lo cual el trabajo aquí realizado es significativo puesto que el potencial propuesto (generalizado de Morse) es más real y por lo tanto se pudieron analizar los efectos de anarmonicidad que ocurren en los sistemas reales.

En el caso fuera de resonancia pudimos observar el efecto que tiene un par de pulsos ultracortos de luz láser separados uno del otro temporalmente por un tiempo  $t_d$  y cuya frecuencia central está en resonancia con el estado base electrónico y el primer estado excitado electrónico. La gráficas que se construyeron de la señal de fluorescencia nos mostraron el hecho de la interferencia destructiva y constructiva que existe entre los paquetes de onda preparados por ambos pulsos de luz. Obsérvense que dependiendo de la separación de ambos pulsos de luz se obtuvieron señales positivas y negativas de fluorescencia lo cual nos indica interferencia destructiva o constructiva. En realidad estamos observando en tiempo real el movimiento vibratorio de la molécula puesto que el paquete de ondas preparado por ambos pulsos esta oscilando dentro de la superficie de energía potencial del estado excitado con una frecuencia promedio igual a la de vibración de la molécula.

Otro punto importante es el carácter cuasisoluble del problema aquí considerado. Los resultados están basados principalmente en la suposición de campos débiles y esto fue lo que nos permitió utilizar sólo

unos cuantos estados y despreciar los demás. Considero que no se ha perdido realidad porque se tuvo cuidado en construir tantos estados necesarios para no perder probabilidad. Nuevamente decimos que los cálculos están limitados básicamente a la capacidad de la computadora utilizada.

Finalmente, podemos concluir que hoy en día es posible interactuar con una molécula siguiendo cada movimiento vibracional o rotacional (aunque este último no fue tratado aquí). Podemos controlar cada movimiento en tiempo real y por lo tanto podemos disminuir o aumentar la amplitud vibracional o rotacional por medio de un sólo pulso ultracorto de luz. Y como último comentario dire que la simulación numérica fue posible por las ideas de la teoría de Turbiner, con las cuales las funciones de onda fueron construidas. Por lo cual considero que estas ideas son muy importantes y con futuras aplicaciones.



# Apéndice A

## Algunas Deducciones del Capítulo 3

i) Deducción de la Ec. (3.22).

Consideremos

$$F_j = \int_{t_j - \delta}^{t_j + \delta} d\tau U_{t_j - \tau} \mu E_j(\tau) U_{\tau - t_j} \quad (\text{A.1})$$

y seleccionando las condiciones iniciales  $t_0 = -\delta$ ,  $t_1 = 0$ , y  $t_2 = t_d$  donde de nueva cuenta se tiene que  $t_2 - t_1 \gg 2\delta \gg \tau_L$ . podemos hacer las siguientes identificaciones:

Para  $t_1 = 0$  y  $t^* \gg \delta$  se obtiene

$$U_t \int_{t_0}^{t^*} V_I^{(1)}(\tau) U_{-t_0} d\tau = U_t \int_{-\delta}^{t^*} V_I^{(1)}(\tau) U_\delta d\tau = U_t \int_{-\delta}^{\delta} U_{-\tau} V^{(1)}(\tau) U_\tau U_\delta d\tau, \quad (\text{A.2})$$

donde se ha usado las definiciones dadas por la ec. (4.5) y (3.15). Finalmente identificando

$$F_1 = - \int_{-\delta}^{\delta} U_{-\tau} V^{(1)}(\tau) U_\tau d\tau \quad (\text{A.3})$$

la ecuación (A.2) se reduce a

$$U_t \int_{t_0}^{t^*} V_I^{(1)}(\tau) U_{-t_0} d\tau = -U_t F_1 U_\delta. \quad (\text{A.4})$$

Ahora consideremos el caso para el cual  $t_2 = t_d$ , donde se tiene que  $t_2 - t^* \gg \delta$  y  $t - t_2 \gg \delta$ . Entonces:

$$\begin{aligned}
 U_t \int_{t^*}^t V_I^{(2)}(\tau) U_{-t_d} d\tau &= U_t \int_{t^*}^t V_I^{(2)}(\tau) U_\delta d\tau = U_t \int_{t^*-\delta}^{t+\delta} U_{-\tau} V^{(2)}(\tau) U_\tau U_\delta d\tau \\
 &= U_t U_{-t_d} \int_{t_d-\delta}^{t_d+\delta} U_{t_d} U_{-\tau} V^{(2)}(\tau) U_\tau U_{-t_d} U_{t_d} U_\delta d\tau \\
 &= U_{t-t_d} \int_{t_d-\delta}^{t_d+\delta} U_{t_d-\tau} V^{(2)}(\tau) U_{\tau-t_d} U_{t_d} U_\delta d\tau \\
 &= -U_{t-t_d} F_2 U_{t_d} U_\delta
 \end{aligned} \tag{A.5}$$

donde se ha utilizado  $U_{-t_d} U_{t_d} = 1$  y se ha hecho la sustitución

$$F_2 = - \int_{t_d-\delta}^{t_d+\delta} U_{t_d-\tau} V^{(2)}(\tau) U_{\tau-t_d} d\tau. \tag{A.6}$$

Sustituyendo las ecuaciones (A.4) y (A.5) en (3.19) obtenemos

$$|\psi(t)\rangle = [U_{t+\delta} + i/\hbar U_{t-t_d} F_2 U_{t_d} U_\delta + i/\hbar U_t F_1 U_\delta] |\psi(-\delta)\rangle. \tag{A.7}$$

Ahora, usando el hecho de que  $|\psi(-\delta)\rangle = U_{-\delta} |\psi(0)\rangle$  con  $|\psi(0)\rangle = |g\rangle |\phi_g\rangle$ . Entonces la ecuación (A.7) se reduce finalmente a:

$$|\psi(t)\rangle = [U_t + i/\hbar U_{t-t_d} F_2 U_{t_d} + i/\hbar U_t F_1] |\psi(0)\rangle \tag{A.8}$$

Calculando la amplitud de probabilidad de encontrar al sistema en el estado electrónico excitado, de acuerdo con (A.8) se obtiene

$$\begin{aligned}
 \langle e|\psi(t)\rangle &= \langle e|U_t + iU_{t-t_d}F_2U_{t_d} + iU_tF_1|g\rangle|\phi_g\rangle \\
 &= \langle e|U_t|g\rangle|\phi_g\rangle + i\langle e|U_{t-t_d}F_2U_{t_d}|g\rangle|\phi_g\rangle + i\langle e|U_tF_1|g\rangle|\phi_g\rangle
 \end{aligned} \tag{A.9}$$

donde se ha hecho  $\hbar = 1$  para facilidad en el cálculo (unidades atómicas). Finalmente haciendo las sustituciones necesarias y recordando que  $U_t = e^{-iH_M t}$  y que además  $H_M = |g\rangle H_g \langle g| + |e\rangle H_e \langle e|$  de acuerdo con la ec. (3.5), obtenemos la ec.(3.20)

$$\begin{aligned}
 \langle e|\psi(t)\rangle &= i(e^{-iH_e(t-t_d)}\langle e|F_2|g\rangle e^{-iH_g t_d} + e^{-iH_e t}\langle e|F_1|g\rangle)|\phi_g\rangle \\
 &= i e^{-iH_e(t-t_d)} (\langle e|F_2|g\rangle e^{-iH_g t_d} + e^{-iH_e t_d} \langle e|F_1|g\rangle) |\phi_g\rangle
 \end{aligned} \tag{A.10}$$

## ii) Cálculo del valor de expectación de $F_j$

Utilizando la ec.(3.4), la definición de  $U_t$  y la ec. (3.6), el integrando puede ser escrito en la siguiente forma

$$\begin{aligned} \langle e|U_{t_j-\tau}\mu E_j(\tau)U_{\tau-t_j}|g\rangle &= \langle e|e^{-iH_M(t_j-\tau)}\mu_{eg}(|e\rangle\langle g| \\ &+ |g\rangle\langle e|)e^{-iH_M(\tau-t_j)}|g\rangle E_j(\tau) \\ &= e^{-iH_e(t_j-\tau)}e^{-iH_g(\tau-t_j)}\mu_{eg}E_j(\tau) \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

de donde el resultado final de la integral que define al valor de expectación de  $F_j$  de acuerdo con la ec. (3.21) y (A.11) es:

$$\langle e|F_j|g\rangle = \int_{t_j-\delta}^{t_j+\delta} d\tau e^{-iH_e(t_j-\tau)}e^{-iH_g(\tau-t_j)}\mu_{eg}E_j(\tau) \quad (\text{A.12})$$

y finalmente de este resultado podemos hallar los valores de expectación de  $F_1$  y  $F_2$  dando como resultado:

$$\langle e|F_1|g\rangle = \mu_{eg} \int_{t_1-\delta}^{t_1+\delta} d\tau e^{-iH_e(t_1-\tau)}e^{-iH_g(\tau-t_1)}E_1(\tau) \quad (\text{A.13})$$

y tambien

$$\langle e|F_2|g\rangle = \mu_{eg} \int_{t_2-\delta}^{t_2+\delta} d\tau e^{-iH_e(t_2-\tau)}e^{-iH_g(\tau-t_2)}E_2(\tau) \quad (\text{A.14})$$





## Apéndice B

### Obtención de las ec. (4.9), (4.10) y (4.11)

Reescribiendo la ecuación (4.2) como

$$V(x)p = Ep - py' + py^2 + p'' - 2y p' \quad (\text{B.1})$$

y sustituyendo en esta ecuación las ecuaciones (4.6) y (4.7) se obtiene:

$$\begin{aligned} V(x)p(x) = & E \sum_{j=0}^{N-1} A_j e^{-\alpha(N-j-1)x} \\ & - (a\alpha e^{-\alpha x} + c\alpha e^{\alpha x}) \sum_{j=0}^{N-1} A_j e^{-\alpha(N-j-1)x} \\ & + (a^2 e^{-2\alpha x} + b^2 + c^2 e^{2\alpha x} - 2abc e^{-\alpha x} + 2bce^{\alpha x} - 2ac) \\ & \times \sum_{j=0}^{N-1} A_j e^{-\alpha(N-j-1)x} \\ & + \sum_{j=0}^{N-1} A_j \alpha^2 (N-j-1)^2 e^{-\alpha(N-j-1)x} \\ & + 2(-ae^{-\alpha x} + b + ce^{\alpha x}) \sum_{j=0}^{N-1} A_j \alpha (N-j-1) e^{-\alpha(N-j-1)x} \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

La ecuación anterior puede ser factorizada ahora como:

$$\begin{aligned} V(x)p = & [a^2 e^{-2\alpha x} - a(\alpha + 2b)e^{-\alpha x} + c(2b - \alpha)e^{\alpha x} + c^2 e^{2\alpha x}]p \\ & + 2ae^{-\alpha x} \alpha \sum_{j=0}^{N-1} A_j j e^{-\alpha(N-j-1)x} \\ & + 2(b + ce^{\alpha x}) \sum_{j=0}^{N-1} A_j \alpha (N-j-1) e^{-\alpha(N-j-1)x} \\ & + (b^2 - 2ac) \sum_{j=0}^{N-1} A_j e^{-\alpha(N-j-1)x} \\ & + \sum_{j=0}^{N-1} A_j \alpha^2 (N-j-1)^2 e^{-\alpha(N-j-1)x} \\ & + E \sum_{j=0}^{N-1} A_j e^{-\alpha(N-j-1)x} \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

donde  $p$  esta dado por la ec.(4.7) y se ha separado la última suma de la ecuación anterior.

La expresión anterior la podemos simplificar aun mas si hacemos la siguiente identificación:

$$V_0(x) = a^2 e^{-2\alpha x} - a(\alpha + 2b)e^{-\alpha x} + c(2b - \alpha)e^{\alpha x} + c^2 e^{2\alpha x} - 2a\alpha(N - 1)e^{-\alpha x} \quad (\text{B.4})$$

la cual desde ahora podemos considerarla como una función de energía potencial. Con esto en mente y ademas observando que en las sumas restantes se encuentran términos constantes se obtiene:

$$\begin{aligned} V(x)p = & V_0(x)p + (2\alpha c A_{N-2} + (b^2 - 2ac)A_{N-1} + EA_{N-1}) \\ & + 2a\alpha e^{-\alpha x} \sum_{j=0}^{N-1} j A_j e^{-\alpha(N-j-1)x} \\ & + 2b \sum_{j=0}^{N-1} A_j \alpha(N-j-1) e^{-\alpha(N-j-1)x} \\ & + 2c e^{\alpha x} \sum_{j=0}^{N-3} A_j \alpha(N-j-1) e^{-\alpha(N-j-1)x} \\ & + (b^2 - 2ac) \sum_{j=0}^{N-2} A_j e^{-\alpha(N-j-1)x} \\ & + \sum_{j=0}^{N-1} A_j \alpha^2 (N-j-1)^2 e^{-\alpha(N-j-1)x} \\ & + E \sum_{j=0}^{N-2} A_j e^{-\alpha(N-j-1)x} \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

Observando cada una de las sumas podemos proceder ahora a juntarlas en una sola, para lo cual debemos considerar los términos comunes en todas ellas. Haciendo la consideración anterior se obtiene como expresión a:

$$\begin{aligned} V(x)p = & V_0(x)p + (2\alpha c A_{N-2} + (b^2 - 2ac)A_{N-1} + EA_{N-1}) \\ & + [2a\alpha A_1 + 2b\alpha(N-1)A_0 + (b^2 - 2ac)A_0 \\ & + A_0 \alpha^2 (N-1)^2 + EA_0] e^{-\alpha(N-j-1)x} \\ & + 2b \sum_{j=1}^{N-2} A_j \alpha(N-j-1) e^{-\alpha(N-j-1)x} \\ & + (b^2 - 2ac) \sum_{j=1}^{N-2} A_j e^{-\alpha(N-j-1)x} \\ & + \sum_{j=1}^{N-2} A_j \alpha^2 (N-j-1)^2 e^{-\alpha(N-j-1)x} \\ & + E \sum_{j=1}^{N-2} A_j e^{-\alpha(N-j-1)x} \\ & + 2a\alpha \sum_{j=2}^{N-1} j A_j e^{-\alpha(N-j)x} \\ & + 2c \sum_{j=0}^{N-3} A_j \alpha(N-j-1) e^{-\alpha(N-j-2)x} \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

Realizando un cambio de índices en las dos últimas sumas se obtiene que éstas se pueden reescribir como:

$$2a\alpha \sum_{j=2}^{N-1} j A_j e^{-\alpha(N-j)x} = 2a\alpha \sum_{j=1}^{N-2} (j+1) A_{j+1} e^{-\alpha(N-j-1)x} \quad (\text{B.7})$$

y

$$2c \sum_{j=0}^{N-3} A_j \alpha (N-j-1) e^{-\alpha(N-j-2)x} = 2c \sum_{j=1}^{N-2} A_{j-1} \alpha (N-j) e^{-\alpha(N-j-1)x} \quad (\text{B.8})$$

de tal forma que ahora si podemos proceder a reagrupar todas las sumas en una sola lo cual da como resultado final:

$$\begin{aligned} V(x)p = & V_0(x)p + (2\alpha c A_{N-2} + (b^2 - 2ac)A_{N-1} + EA_{N-1}) \\ & + (2\alpha A_1 + 2b\alpha(N-1)A_0 + (b^2 - 2ac)A_0 + \\ & A_0\alpha^2(N-1)^2 + EA_0) e^{-\alpha(N-1)x} \\ & + \sum_{j=1}^{N-2} (2bA_j\alpha(N-j-1) + (b^2 - 2ac)A_j \\ & + A_j\alpha^2(N-j-1)^2 + EA_j + 2A_{j+1}\alpha(j+1)\alpha \\ & + 2cA_{j-1}\alpha(N-j)) e^{-\alpha(N-j-1)x} \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

Al iniciar el problema se pidio que no existieran singularidades en la ecuación (B.9), la única forma de lograr esto es igualar a cero aquellos términos que no esten multiplicados por p y por lo tanto no puedan simplificarse con la p del lado izquierdo. De acuerdo con lo anterior el único término accesible a ser simplificado es  $V_0(x)p$  lo cual me indica que todos los demas términos deben ser cero. A partir de este requerimiento obtenemos finalmente las ecuaciones(4.9), (4.10) y (4.11).



## Apéndice C

### Programa

El siguiente programa fue realizado utilizando el paquete **Mathematica**. El propósito del mismo es construir analíticamente funciones de onda junto con sus energías correspondientes a las cuales se les asociará un potencial que de igual forma el programa lo construye. Estas funciones de onda servirán para realizar el cálculo numérico de las ecuaciones deducidas en el Capítulo 3 y cuyos resultados se presentan en el Capítulo 5.

El programa esta basado en las ecuaciones (4.9), (4.10) y (4.11), por lo tanto necesitamos especificar los parámetros existentes, a saber:  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $A_0$  y  $\alpha$  para los cuales tenemos un potencial dado por la ec.

$$V(x, N) := a^2 e^{-2\alpha x} - a(\alpha + 2b)e^{-\alpha x} + c(2b - \alpha)e^{-\alpha x} + c^2 e^{2\alpha x} - 2a\alpha(N-1)e^{-\alpha x}$$

Por lo tanto, antes de correr el programa debe especificarse estos valores, por ejemplo para el estado base electrónico hemos propuesto como valores a  $a = 15$ ,  $b = 5$ ,  $c = 0.001$ ,  $A_0 = 1$  y hemos identificado a:  $z \equiv \alpha = 1$ .

En las primeras líneas del programa se encuentran las definiciones de acuerdo a *Mathematica* de las ecuaciones (4.9), (4.10) y (4.11):

```
m:=Table[A[i],{i,0,100}]
ecuacion1[N_] := e m[[N]] + (b^2 - 2 a c) m[[N]] + 2 z c m[[N-1]]
ecuacion2[N_] := e A[0] + 2 a z A[1] + 2 b z (N-1) A[0] + (b^2 -
2 a c) A[0] + z^2 (N-1)^2 A[0]
ecuacion3[N_,j_] := e m[[j+1]] + 2 b z (N-j-1) m[[j+1]] + (b^2 -
a c) m[[j+1]] + z^2 (N-j-1)^2 m[[j+1]] + 2 a (j+1) z m[[j+2]]
```

ecuacion4[N\_] := Table[ ecuacion3[N,j], {j,1,N-2}]

h[N\_] := Table[ A[j], {j,1,N-1}]

l[N\_] := Union[ {e}, h[N]]

La siguiente instrucción resuelve el sistema de ecuaciones simultáneas; es aquí donde se obtienen las energías correspondientes a cada estado para una N dada así como los coeficientes de la función propuesta  $p(x)$ .

solucion[N\_] := Solve[{ecuacion1[N] == 0, ecuacion2[N] == 0, ecuacion4[N] == 0}, l[N]]

La siguiente línea define el potencial que corresponde a N funciones de onda:

$$V[x_, N_] := a^2 \text{Exp}[-2zx] - a(z+2b) \text{Exp}[-zx] + c(2b-z) \text{Exp}[zx] + c^2 \text{Exp}[2zx] - 2az(N-1) \text{Exp}[-zx]$$

Las funciones de onda se obtienen en las siguientes líneas:

p[x\_, N\_] := Sum[A[j] Exp[- z (N-j-1) x], {j,0,N-1}]

psi1[x\_, N\_] := p[x, N] Exp[- a/z Exp[- z x] - c/z Exp[z x] - b x]

psi2[N\_] := Table[NIntegrate[psi1[x, N][[n]]^ 2, {x, -10, 10}], {n, 1, N}]

psi3[N\_] := Sqrt[psi2[N]]

psi4[x\_, N\_] := psi1[x, N]/psi3[N]

Finalmente, esta última línea construye N funciones de onda ortonormalizadas a las cuales les corresponde el potencial obtenido líneas arriba.

# Bibliografía

- [1] R. L. Fork, B. I. Greene, and C. V. Shank, *Appl. Phys. Lett.* **38**, 671 (1981); W. H. Knox, R. L. Fork, M. C. Downer, R. H. Stolen, C. V. Shank, and J. Valdmanis, *Appl. Phys. Lett.* **46**, 1120 (1985).
- [2] M. M. Robinson, Y. X. Yan, E. B. Gamble, L. R. Williams, J. S. Meth, and K. A. Nelson, *Chem. Phys. Lett.* **112**, 491 (1984); S. D. Silvestri, J. G. Fujimoto, E. P. Ippen, E. B. Gamble, L. R. Williams, and K. A. Nelson, *Chem Phys. Lett.* **116**, 146 (1985); S. Ruhman, A. G. Joly, and K. A. Nelson, *J. Chem. Phys.* **86**, 6563 (1987); Y-X. Yan, L-T Cheng, and K. A. Nelson, in *Advances in Non-Linear Spectroscopy*, R.. Clark and R. Hester, eds. (J. Wiley, 1988).
- [3] Yong-Xin Yan, E.B. Gamble, and K.A. Nelson, *J. Chem. Phys.* **83**, 5391 (1985).
- [4] Y. R. Shen and N. Bloembergen, *Phys. Rev. A.* **137**, 6 (1965).
- [5] R. H. Helwarth, *Prog. Quant. Electr.* **5**, 1 (1977).
- [6] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics* (Wiley, New York, 1984).
- [7] M. M. Robinson, Y.-X. Yan, E. B. Gamble, Jr., L. R. Williams, and K. A. Nelson, *Chem. Phys. Lett.* **112**, 491 (1984).
- [8] S. de Silvestri, J. G. Fujimoto, E. P. Ippen, E. B. Gamble, Jr., L. R. Williams, and K. A. Nelson, *Chem. Phys. Lett.* **116**, 146 (1985).



- [9] M. Dantus, R.M. Bowman and A.H. Zewail, *Nature* **343**, 22 (1990).
- [10] Norbert F. Scherer, Roger J. Carlson, Alexander Matro, Mei Du, Anthoni J. Ruggiero, Victor Romero Rochin, Jeffrey A. Cina, Graham R. Fleming and Stuart A. Rice, *J. Chem. Phys.* **95**, 3 (1991).
- [11] Victor Romero-Rochín and J. A. Cina, *Phys. Rev. A.* (En prensa) (1994).
- [12] 5. A.V. Turbiner, *Sov. Phys. JETP* **67**, 2 (1988).
- [13] J. A. Cina and T. J. Smith, *J. Chem. Phys.* **98**, 9211 (1993).
- [14] Y. J. yan and S. Mukamel, *J. Chem. Phys.* **94**, 997 (1991).
- [15] . B. Fain and S. H. Lin, *J. Chem. Phys.* **93**, 6387 (1990).
- [16] R. Bavli, V. Engel, and H. Metiu, *J. Chem. Phys.* **96**, 2600 (1992).
- [17] D. J. Tannor and S. A. Rice, *Adv. Chem. Phys.* **70**, 441 (1988); R. Kosloff, A. D. Hammerich, and D. J. Tannor, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2172 (1992).
- [18] A. M. Walsh and R. F. Loring, *J. Chem. Phys.* **93**, 7566 (1990).
- [19] Wolfram Stephen, *Mathematica* (Addison-Wesley, California, 1991).
- [20] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *The Classical Theory of Fields* (Pergamon Press, Great Britain, 1985).
- [21] John David Jackson, *Classical Electrodynamics* (Wiley, New York, 1975).
- [22] H. A. Bethe and R. W. Jackiw, *Intermediate Quantum Mechanics* (Benjamin/Cummings, USA, 1983).
- [23] Cohen-Tannoudji, C., Diu, B., and Laloë, F., *Quantum Mechanics*, Vol. 1 (Wiley, New York, 1977).
- [21] Jeffrey A. Cina and Victor Romero -Rochín, *J. Chem. Phys.* **93**, 3844 (1990).