

00362  
3



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO**

Posgrado en Ciencias Físicas  
Facultad de Ciencias

ESPECTROSCOPIA ULTRARRÁPIDA: PREPARACIÓN  
Y DETECCIÓN DE ESTADOS MOLECULARES EN  
FASES GASEOSAS Y CONDENSADAS

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
**DOCTOR EN CIENCIAS ( FÍSICA )**  
**P R E S E N T A :**  
**ROBERTO PEDRO DUARTE ZAMORANO**

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

DIRECTOR DE TESIS: DR. VICTOR MANUEL ROMERO ROCHIN



MÉXICO, D.F.

posgrado en ciencias físicas  
UNAM

JUNIO DE 2002



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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 esta 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.

11

ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA

1900  
1900

*A mi Madre, que siempre ha estado conmigo.  
A la memoria de mi Padre<sup>(†)</sup>, donde quiera que esté.  
A mis queridas hermanas Rosa María y Elizabeth.*



Agradezco al Dr. Víctor Manuel Romero Rochín por haber dirigido esta Tesis, por su paciencia y el ánimo que siempre mostró para hacer realidad este proyecto, por el apoyo brindado para crear las condiciones óptimas que permitieron la conclusión de este trabajo; pero sobre todo, por la invaluable amistad que me ha brindado desde tiempo atrás. Muchas Gracias, Víctor.

A los miembros de mi sínodo, por su disposición para revisar esta tesis y por sus valiosas sugerencias y comentarios. Muchas Gracias al Dr. Roberto Ortega Martínez, al Dr. Rubén Barrera Pérez, al Dr. José Francisco Recamier Angelini, al Dr. Antonio Flores Riveros, al Dr. Eugenio Ley Koo y al Dr. José Ignacio Jiménez Mier y Terán.

A todos mis amigos y compañeros del Instituto de Física de la UNAM, por su amistad, y por hacerme la estancia en este Instituto y en esta Ciudad mucho mas agradable y provechosa. Quiero mencionar especialmente a Beatriz Guadalupe Zaragoza Palacios y a José Guadalupe Segovia López por todas las anécdotas que tendremos para contar; y a Federico Jesús Cázarez Bush por su amistad de tantos años, y que espero sean muchos más. A todos, Mil Gracias.

Quiero expresar un reconocimiento muy especial a los Profesores Armando Rivera Ruiz y María del Consuelo Rodríguez de Rivera, y a su estimada hija, la Ing. María Itzel Rivera Rodríguez, por hacerme sentir parte de su familia brindándome el cariño que no estoy seguro merecer, pero que haré hasta lo imposible para no defraudar.

También agradezco profundamente a los Profesores Pedro Peñaloza Ochoa y Elvia Marquina de Peñaloza, por todo el apoyo que me han dado, pero sobre todo por la confianza y amistad que me han brindado desde el primer día; manteniendo el deseo de que esta amistad perdure para siempre.

Finalmente deseo agradecer al Patronato de Estudiante Sonorenses por el apoyo económico que me brindó durante la segunda mitad de mis estudios de Posgrado, en particular a sus presidentes más recientes, el Arq. Fernando Islas Ramírez y el Lic. Luis Orcé Gándara. También agradezco el apoyo parcial de Conacyt-México para la realización de este trabajo mediante el Proyecto 32634 E; así como el apoyo de la Universidad de Sonora durante varias fases de este trabajo, mediante proyecto FOMES (para la realización de mis estudios de Maestría) y convenio SEP-UniSon (para realizar los estudios de Doctorado).



# Índice General

Índice General	vii
Índice de Figuras	ix
<b>1 Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2 Solución numérica de la Ecuación de Schrödinger</b>	<b>11</b>
2.1 La Ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo . . . . .	12
2.2 Método de Kosloff y Kosloff . . . . .	15
2.3 Método de 'Split Operator' . . . . .	18
2.4 Una aplicación numérica . . . . .	21
2.4.1 Cálculo de eigenenergías y eigenfunciones . . . . .	21
2.4.2 Tunelaje de un paquete de ondas a través de una barrera cuadrada	25
2.4.3 Transmisión "superluminal" de un pulso a través de un material dieléctrico . . . . .	27
2.5 Notas finales . . . . .	28
<b>3 Preparación y detección de estados quirales</b>	<b>41</b>
3.1 El modelo molecular . . . . .	43
3.2 Teoría de CH para preparar y detectar la superposición quiral . . . . .	47
3.3 Análisis numérico e interferogramas de fluorescencia . . . . .	54
3.4 Notas finales . . . . .	59
<b>4 Relajamiento y pérdida de coherencia de estados excitados</b>	<b>65</b>
4.1 El formalismo de la Matriz de Densidad Reducida . . . . .	66
4.1.1 La matriz de densidad . . . . .	66
4.1.2 Incorporación del relajamiento y la decoherencia . . . . .	68
4.1.3 Un modelo de molécula . . . . .	75
4.1.4 Un cálculo sencillo . . . . .	83
4.2 Esquema numérico . . . . .	87



---

4.3	Interferograma de fluorescencia completo . . . . .	90
4.4	Notas finales . . . . .	93
<b>5</b>	<b>Resumen y conclusiones</b>	<b>101</b>
5.1	Conclusiones . . . . .	107
<b>A</b>	<b>Transformada rápida de Fourier (FFT)</b>	<b>111</b>
A.1	Ideas básicas acerca de la transformada de Fourier (TF) . . . . .	113
A.2	La transformada discreta de Fourier . . . . .	116
A.3	Propuesta de Kosloff y Kosloff . . . . .	117
A.4	Subrutina FORTRAN para la FFT . . . . .	118
<b>B</b>	<b>Cálculo del interferograma de fluorescencia completo</b>	<b>121</b>
<b>C</b>	<b>Artículos publicados</b>	<b>125</b>
	Bibliografía	155

# Índice de Figuras

1.1	Figura 7 de la Referencia [1] . . . . .	9
1.2	Figura 14 de la Referencia [1] . . . . .	10
2.1	Gráfica de los potenciales cuárticos simétrico y asimétrico . . . . .	24
2.2	Eigenestados $\psi_0 \cdots \psi_5$ calculados para el potencial simétrico . . . . .	30
2.3	Eigenestados $\psi_0 \cdots \psi_5$ calculados para el potencial asimétrico . . . . .	31
2.4	Estados “izquierdo” y “derecho” para el potencial cuártico simétrico . . . . .	32
2.5	Instantáneas para $E = 0.25V_b$ y $d = 0.25$ . . . . .	33
2.6	Instantáneas para $E = 0.25V_b$ y $d = 0.50$ . . . . .	34
2.7	Instantáneas para $E = 0.75V_b$ y $d = 0.50$ . . . . .	35
2.8	Instantáneas para $E = 0.75V_b$ y $d = 0.75$ . . . . .	36
2.9	Posición y amplitud de probabilidad para $E = 0.25V_b$ . . . . .	37
2.10	Posición y amplitud de probabilidad para $E = 0.50V_b$ . . . . .	38
2.11	Posición y amplitud de probabilidad para $E = 0.75V_b$ . . . . .	39
3.1	Estado inicial $\Phi_L$ . . . . .	44
3.2	Descripción esquemática del proceso de preparación . . . . .	49
3.3	Probabilidades de la población después del segundo pulso . . . . .	50
3.4	Probabilidades de la población después del tercer pulso . . . . .	52
3.5	Interferograma de fluorescencia calculado por Cina y Harris . . . . .	53
3.6	Interferograma de fluorescencia para $b = 8$ . . . . .	57
3.7	Interferograma de fluorescencia para $b = 8$ . . . . .	58
3.8	Interferograma de fluorescencia para $b = 50$ . . . . .	59
3.9	Interferograma de fluorescencia para $b = 50$ . . . . .	60
3.10	Interferograma de fluorescencia para $b = 100$ . . . . .	61
3.11	Población en el pozo derecho para el caso en que $b = 7$ y $m = 0.5$ . . . . .	63
4.1	Poblaciones para $t = 0.75T = \frac{3\pi}{16}$ . . . . .	91
4.2	Poblaciones para $t = 1.50T = \frac{3\pi}{8}$ . . . . .	94
4.3	Poblaciones para $t = 2.00T = \frac{\pi}{2}$ . . . . .	95
4.4	Poblaciones para $t = 0.75T$ considerando relajamiento . . . . .	96

---

4.5	Poblaciones para $t = 1.50T$ considerando relajamiento . . . . .	97
4.6	Poblaciones para $t = 2.00T$ considerando relajamiento . . . . .	98
4.7	Norma de los estados, como función de $t$ . . . . .	99
4.8	Interferograma con y sin relajamiento, como función del tiempo . . . . .	100

# Capítulo 1

## Introducción

La interacción de la radiación electromagnética con la materia ha sido durante muchos años uno de los aspectos de la naturaleza que más interés ha despertado en los físicos y en los químicos; entender los mecanismos en que esta se da, ha llevado a proponer modelos teóricos y diseñar experimentos de los que sea posible obtener cada vez mas información al respecto.

Un gran avance que se ha tenido en esta dirección ha sido producto del desarrollo de láseres capaces de generar pulsos de muy corta duración, llegando incluso a ser del orden de los femtosegundos ( $10^{-15}$  seg.); por ejemplo, el láser de tipo Nd:YAG (Neodymium-Yttrium Aluminum Garnet) utilizado por Scherer *et.al.*<sup>[1]</sup> produce un tren de pulsos de 60ps de anchura a medio máximo (Full-Width Half-Maximum, FWHM por sus siglas en inglés) y con una potencia promedio de 15W a  $1.064\mu m$ , con una frecuencia de repetición de 76MHz; sin embargo, mediante el empleo de materiales cristalinos que presentan características ópticas no lineales y que permiten generar segundos armónicos, es posible modificar estos parámetros, para lograr incluso pulsos de duración menor, aunque de menor potencia; por ejemplo Scherer y coautores lograron pulsos de 40ps FWHM y 1.2W a 532nm mediante el empleo de un cristal KTP de 5mm de largo, que al ser manipulados de manera adecuada, empleando un láser con una cavidad resonante, lograron ser modificados para tener una energía de  $2 - 3nJ$ , una duración de 50 - 70fs (FWHM) y una longitud de onda centrada en el intervalo de 608 - 613nm.

Recientemente, Ch. Spielmann y su grupo de fotónica han desarrollado técnicas para generar pulsos del orden de 5 - 8fs con errores de fase menores que 0.3rads mediante lo que llaman "Few-cycles optical waveform synthesis"<sup>[2]</sup>. Siguiendo esta línea de investigación han empezado a desarrollar una técnica bastante novedosa para convertir los pulsos láser



en rayos X dentro de un chorro de gas, para lo cual emplean un sistema que genera pulsos con duración del orden de  $5 - 7 fs$  y energía de  $0.5 mJ$  y mediante el empleo de un espejo de multicapas  $Mo/Si$  con un ancho de banda cercano a los  $5 eV$  centrado alrededor de  $90 eV$  y una reflectividad de 60% obtienen pulsos con duración en la escala de los attosegundos ( $\approx 600 as$ ) localizados en la región de los rayos X<sup>13, 41</sup>, sin embargo la eficiencia en el proceso de conversión de pulsos láser a rayos X es muy baja, por lo que actualmente se están proponiendo experimentos para aumentar tal eficiencia.

Este tipo de herramientas láser ha permitido estudiar procesos atómicos y moleculares con resoluciones temporales comparables a las escalas de tiempo mecánico-cuánticas involucradas, de tal forma que ha sido posible tomar "instantáneas" de reacciones moleculares que pueden ser del orden de los picosegundos, apoyados en estas tecnologías láser de femtosegundos<sup>15, 6, 71</sup>; o emplear este tipo de láseres para "enfriar" y atrapar átomos que permita estudiar su dinámica en condiciones de movimiento muy lento.

En este trabajo vamos a considerar la interacción de este tipo de radiación electromagnética pulsada con sistemas moleculares, en la que se considerarán pulsos ultracortos, de tal manera que podamos modelar esta interacción mediante la inclusión de un Hamiltoniano de la forma

$$H_{Interacción} = -\hat{\mu} \cdot \vec{E}_P(t), \quad (1.1)$$

donde  $\hat{\mu}$  es el operador de momento dipolar electrónico del sistema molecular, mientras que  $\vec{E}_P(t)$  es la representación clásica del pulso de radiación láser, y que consideraremos como gaussiano.

En este sentido, la manipulación de moléculas por medio de secuencias de pulsos láseres ultracortos para preparar estados específicos se ha vuelto un tema de investigación importante, no sólo debido a sus aspectos interesantes relacionados con el conocimiento de los estados moleculares, sino también debido a sus aplicaciones potenciales, en la preparación de estados con características bien definidas y que pueden ser de utilidad en las industrias química, farmacéutica, etc.

Hay ya varios ejemplos experimentales donde uno puede ver que estas técnicas son una realidad y que los pulsos de luz se pueden moldear de tal forma que se ajusten a los detalles particulares de un sistema molecular dado<sup>12, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16</sup>.

Por otro lado, también existen ya varios esquemas teóricos que se han desarrollado para entender cómo una situación experimental debería desarrollarse acorde a lo anterior<sup>17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27</sup>. En estos esquemas, uno de los aspectos que se han considerado es ajustar las fases entre los pulsos empleados en la preparación y detección de los estados, considerar un retardo entre ellos, con la finalidad de obtener interferogramas

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

de fluorescencia que permitan inferir la dinámica cuántica del sistema.

En particular, el trabajo desarrollado por Scherer y coautores<sup>11, 17</sup> propone una técnica espectroscópica que utiliza una secuencia de dos pulsos láser con duración del orden de los femtosegundos y con fases fijas, con la finalidad de excitar resonantemente transiciones vibracionales de una molécula de Yodo. Comparada con otras técnicas espectroscópicas la diferencia de esta propuesta consiste en mantener fija la fase entre los dos pulsos de una misma secuencia, aun cuando se varía la separación temporal entre ellos; este comportamiento se logra con bastante precisión mediante un arreglo interferométrico, que controla el retardo óptico de los pulsos que conforman la secuencia. En una analogía con experimentos de interferencia óptica mediante el uso de una doble rejilla, en esta propuesta se tiene una interferencia cuántica de las amplitudes de dos paquetes de onda nucleares en un estado electrónico excitado de la molécula. Debido a que el primer pulso realiza una "copia" del estado electrónico base hacia el estado electrónico excitado mediante la transferencia de población que realiza, el segundo pulso resonante permite realizar una segunda copia del estado electrónico base que interfiere cuánticamente con la primera copia, a este proceso se le llama *interferometría de paquete de onda* (wavepacket interferometry).

La detección de esta interferencia se puede realizar mediante mediciones de la fluorescencia<sup>11</sup>, que resulta de la emisión de luz ocasionada por el decaimiento de la población en el estado electrónico excitado hacia el estado electrónico base; en particular, Scherer y coautores utilizaron Yodo molecular y pulsos láser del orden de  $50 - 70 fs$  y con longitudes de onda del orden de  $608 - 613 nm$ , para realizar la comparación entre el modelo propuesto y el experimento realizado. En la Figura 1.1 se presenta un interferograma de fluorescencia obtenido por Scherer *et. al.* en el que se muestra la señal de fluorescencia como función del retardo entre ambos pulsos.

Con la finalidad de interpretar los interferogramas obtenidos mediante esta técnica, Scherer y coautores desarrollaron un modelo teórico basado en teoría de perturbaciones a primer orden y cálculos mecánico cuánticos de paquetes de onda, logrando encontrar que esta propuesta es bastante acertada debido a su capacidad para reproducir de manera adecuada el experimento. En particular, lograron explicar el aspecto del interferograma de fluorescencia en función del desajuste entre la frecuencia central de los pulsos y la frecuencia asociada con la diferencia de energía entre los niveles vibracionales de ambos estados electrónicos. Con la finalidad de mostrar en este momento la capacidad de predicción cualitativa de esta propuesta teórica, en la Figura 1.2 se presenta un interferograma calculado con los parámetros correspondientes al interferograma experimental que ha sido mostrado en la Figura 1.1, y en el cual se puede advertir que el modelo reproduce el comportamiento de los "picos". Por ejemplo, en las Figuras 7(a) y 14(a) los picos van siendo cada vez mas pequeños, pero sin mostrar el proceso de inversión que aparece en las Figuras 7(b) y 14(b)

alrededor de 1.3ps, mientras que en las Figuras 7(c) y 14(c) las inversiones se presentan entre 0.5ps y 1.0ps, entre 1.25ps y 1.75ps y alrededor de 2.25ps, este comportamiento permite establecer que existe una similitud cualitativa entre ambos interferogramas.

En este trabajo, y como parte principal de esta tesis, vamos a plantear un esquema de preparación y detección de estados quirales en un modelo de molécula que presenta un tiempo de tunelaje muy grande, esquema que detallaremos en el Capítulo 3 y que ha sido publicado en *Journal of Chemical Physics*<sup>128</sup>. La idea de estudiar un sistema de este tipo está basada en el interés que surge en el análisis del comportamiento de sistemas que presentan características de quiralidad, que consiste en que una molécula no puede superponerse a su imagen especular resultando ser esta la condición necesaria y suficiente para que podamos hablar de molécula quiral. En la naturaleza hay una cantidad muy grande de este tipo de moléculas, pudiendo ser estas de tipo orgánico como algunos aminoácidos, o por presentar helicidad en su estructura, de tal forma que podamos establecer estados "izquierdos" o "derechos", dependiendo de la conformación o arreglo entre sus átomos. Biológicamente es muy importante el estudio de compuestos quirales, ya que como consecuencia de que las células diferencian entre uno y otro estado, debe entenderse el comportamiento y la conformación de estos compuestos de una forma muy completa; en particular, el efecto que puede tener uno u otro estado sobre un organismo puede cambiar dramáticamente, un ejemplo particularmente trágico atribuido a la quiralidad ocurrió a principios de los años 60's en que un tranquilizante sintético llamado talidomida fué prescrito extensamente como sedante y al ser utilizado por algunas mujeres embarazadas provocó que dieran a luz a niños con deformaciones físicas, la causa de esto es que la droga fué administrada como una mezcla racémica (mezcla de estados "izquierdos" y "derechos"); encontrándose posteriormente que uno de los isómeros de la mezcla era teratogénico e interfería con el metabolismo del ADN, mientras que el otro isómero era seguro, el problema aquí fué mayor ya que en este compuesto sintético los isómeros se intercambiaban entre sí de manera muy rápida, es decir el tiempo de tunelaje entre ellos era muy corto.

En particular, y con la finalidad de modelar la quiralidad que presenta un sistema molecular, vamos a considerar que ésta se puede representar mediante el empleo de una superficie electrónica de potencial descrita por un potencial cuártico simétrico (de la forma  $V_0(x) = ax^4 - bx^2 + c$ ) debido a que este tipo de potencial mantiene a la población localizada en uno de los pozos durante un tiempo muy grande (como consecuencia del tunelaje que presenta y que dependerá de la altura de la barrera), lo que puede describir de manera muy adecuada el comportamiento de una molécula quiral, pudiendo hablar de estados "izquierdos" o "derechos" dependiendo de la rama del potencial en que se localice la población. Como parte del estudio que realizaremos, vamos a utilizar un enfoque del llamado control cuántico, que consiste en considerar que los parámetros como duración, intensidad, tiempo y frecuencia central, fase, etc., que definen un pulso gaussiano pueden ser optimizados ade-

cuadamente, con la finalidad de obtener un estado particular del sistema. Este esquema teórico ha sido desarrollado todavía más por Cina y Harris<sup>(24)</sup> en el contexto de la preparación de superposiciones quirales mediante el empleo de secuencias de pares de pulsos láser, como se explicará más adelante, y que recientemente ha sido extendido por Cina<sup>(27)</sup> para estudiar moléculas poliatómicas. En tal teoría, y a fin de mantener la simplicidad que un tratamiento analítico requiere, se deberán hacer algunas aproximaciones físicas, como considerar pulsos muy cortos, usar teoría de perturbaciones, introducir la aproximación de Franck-Condon, y otras, que serán detalladas en su momento. El proceso de preparación y detección de tal superposición de estados quirales, y que desarrollamos como parte de este estudio, requiere considerar un sistema de dos niveles electrónicos de tal forma que el estado base sea, como se mencionó líneas arriba, de tipo cuártico, mientras que el estado excitado se considera del tipo armónico; en esta representación vamos a considerar que el estado inicial del sistema es tal que puede ser descrito mediante un estado quiral "izquierdo" en la superficie de potencial electrónica base, mientras que en la superficie de potencial electrónica excitada no hay población.

El esquema que emplearemos consiste de dos procesos que llamaremos de preparación y de detección, respectivamente, y donde cada uno de ellos consiste de una secuencia de dos pulsos de muy corta duración. El proceso de preparación se inicia cuando aplicamos el primer pulso de la primera secuencia (al tiempo  $t_{P_1}$ ) y que producirá, al tener una frecuencia en resonancia con la asociada a la diferencia de energías entre los estados vibracionales de ambas superficies electrónicas, una transferencia de población hacia el estado electrónico excitado mediante la formación de una copia del estado inicial. Esta copia evoluciona bajo la influencia del potencial electrónico excitado de tal forma que después de un tiempo  $\Delta t = 0.5T_e$  se ubicará justo encima del pozo derecho<sup>1</sup>, siendo este el momento en que se aplica el segundo pulso ( $t_{P_2} = t_{P_1} + \Delta t$ ) y que producirá una transferencia de población del estado en el potencial electrónico base (localizada en el pozo izquierdo) hacia el estado electrónico excitado. Pero también realiza una transferencia de población del estado electrónico excitado (localizada sobre el pozo derecho) hacia el estado electrónico base; de tal forma que, una vez aplicado este segundo pulso ( $t = t_{P_2}^+$ ), hemos construido una superposición de estados quirales en el estado electrónico base, mientras que en el estado electrónico excitado también tenemos población localizada sobre ambos pozos del potencial que representa a la molécula quiral<sup>2</sup>.

La segunda parte de este esquema corresponderá al desarrollo de un proceso que nos permita detectar esta superposición recién creada. Para ello, usaremos una segunda secuencia de pulsos tal que el primero de los dos pulsos será aplicado al tiempo  $t_{P_3} = t_{P_2} +$

<sup>1</sup> $T_e$  representa el periodo asociado con el potencial  $V_e$ , en particular si consideramos que éste es del tipo armónico, a saber  $V_e(x) = \frac{1}{2}m\omega_e^2x^2$ , entonces  $T_e = \frac{2\pi}{\omega_e}$

<sup>2</sup>Este esquema de preparación puede ser visualizado en la Figura 3.2.



$0.25T_e$ , que corresponde al instante en que la evolución del estado en la superficie electrónica excitada es tal que la población se localiza justo encima de la barrera, en este caso este tercer pulso (primero de la segunda secuencia) realiza una copia de la superposición quiral hacia la superficie electrónica excitada, mientras que la población en esta superficie no es transferida hacia abajo por ubicarse justo encima de la barrera. A partir de este momento y con tiempos de separación variable ( $t_d$ ) se envía un cuarto pulso (al tiempo  $t_{P_4} = t_{P_3} + t_d$ ) que transferirá población hacia la superficie electrónica excitada que interfiere con la población existente en la misma lo que dará la posibilidad de construir un interferograma de fluorescencia, tal como lo proponen Scherer *et.al.* y que llamaron "interferometría de paquetes de onda". Es decir, después de los 4 pulsos se monitorea la población final en el estado electrónico excitado, que es la responsable de la señal de fluorescencia; esta señal queda modulada por la interferencia de los diferentes paquetes de onda que intervienen en este esquema.

Es importante mencionar que en todo momento vamos a considerar que los pulsos empleados tienen las mismas características en cuanto a frecuencia central, intensidad y duración, mientras que la fase relativa entre ellos se mantiene fija, en particular vamos a considerar que  $\phi = 0$ .

Una vez realizado el análisis de la interacción de pulsos ultracortos con una molécula en fase gaseosa, es decir, sin considerar los efectos del medio ambiente en que está inmersa (otras moléculas de su misma especie o diferente, radiación externa de fondo, etc.), se nos abre la posibilidad y necesidad de estudiar el mismo sistema molecular, sólo que ahora considerando los efectos que produce la presencia de un baño térmico sobre la evolución cuántica del sistema, para lo cual el modelo anterior, así como la técnica numérica empleada, deberán modificarse para tomar en cuenta esta nueva realidad.

La idea de desarrollar este estudio radica básicamente en que deseamos estudiar la evolución del sistema en un ambiente menos idealizado, esto es, más apegado a la realidad, de tal forma que en un momento dado podamos, con el modelo que construyamos, comparar con resultados experimentales de espectroscopía en moléculas simples, o incluso, proponer esquemas de preparación y detección de estados cuánticos de sistemas en interacción con un baño externo, de tal forma que el alcance y propósito de este trabajo es precisamente construir un modelo más realista que los propuestos hasta el momento.

Con la finalidad de cumplir este propósito en este trabajo hemos desarrollado tres grandes actividades, que corresponden a cada uno de los capítulos siguientes, y que brevemente se describen a continuación.

En el Capítulo 2, una vez descrito el modelo básico con el que vamos a trabajar, y tomando como punto de partida la Ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, nos concentraremos en describir de manera breve, y lo mas clara posible, las herramientas

numéricas que emplearemos en la resolución de la Ecuación de Schrödinger. En particular vamos a describir dos métodos numéricos que nos van a permitir calcular la evolución temporal del sistema; cada uno de ellos será empleado en distintos momentos: (a) cuando la interacción con el pulso ultracorto esté llevándose a cabo, usaremos un método propuesto por R. Kosloff y D. Kosloff<sup>[29]</sup>; y (b) durante la evolución del sistema sin interacción con el pulso (que será la mayor parte del tiempo), se hará uso de un método que llamaremos de "Split Operator", y que M.D. Feit *et.al.*<sup>[30]</sup> llamaron "Método espectral". Finalmente, y una vez desarrollados los algoritmos respectivos, vamos a realizar un par de cálculos que nos permitirán probar la eficiencia y funcionalidad de tales métodos, para lo cual calcularemos, en un primer tiempo, las energías propias (o eigenenergías) de un potencial cuártico, tanto simétrico como asimétrico, para posteriormente construir las funciones propias (o eigenfunciones) respectivas, cuyos resultados se presentarán en la Sección 2.4.1; como un segundo cálculo, se analizará el paso de una partícula a través de una barrera cuadrada de tal forma que estudiaremos el tunelaje de esta, así como la existencia del efecto Hartman<sup>[31]</sup>, y que se presentarán en la Sección 2.4.2. Finalmente, y observando la analogía presente entre el tunelaje de una partícula a través de una barrera y el paso de un pulso a través de un material dieléctrico, realizaremos el análisis de la transmisión de un pulso electromagnético a través de una placa dieléctrica de espesor finito, reportándose los resultados obtenidos en la Sección 2.4.3 y en dos artículos ya publicados<sup>[32, 33]</sup>.

Una vez que se haya probado la efectividad de los métodos numéricos, en el Capítulo 3 vamos a estudiar un esquema de preparación y detección de una superposición de estados quirales, que acorde a una propuesta de J.A. Cina y R.A. Harris<sup>[24]</sup>, será realizada mediante el empleo de secuencias de pulsos láser ultracortos que actúan sobre una molécula que presenta quiralidad, y cuyo modelo será descrito en la Sección 3.1. De tal forma que, en apego a lo mencionado en párrafos anteriores, vamos a realizar este estudio en dos partes: un primer proceso de preparación de la superposición, y un segundo proceso que nos permita detectar tal superposición mediante la construcción de un interferograma de fluorescencia. Este esquema de preparación-detección será detallado en la Sección 3.2 mientras que los resultados obtenidos serán presentados y discutidos en las Secciones 3.3 y 3.4, respectivamente. La realización de este cálculo en fases gaseosas permitió la publicación de un artículo aparecido en el *Journal of Chemical Physics*, y el cual se anexa en el apéndice C.

A continuación, en el Capítulo 4 vamos a estudiar un modelo de interacción radiación pulsada láser con sistemas moleculares, que tome en cuenta los efectos de relajamiento y decoherencia, para lo cual en la Sección 4.1 vamos a introducir el formalismo de la matriz de densidad reducida del sistema que nos permita tomar en cuenta los efectos de un baño, sobre la evolución del sistema, mediante la introducción de un operador de proyección siguiendo las ideas desarrolladas por V.M. Romero-Rochín<sup>[34]</sup>, así como el modelo de molécula que vamos a considerar; posteriormente, y una vez que hayamos definido el

modelo de sistema a estudiar, en la Sección 4.2 presentamos el esquema numérico que seguiremos para el desarrollo de este análisis, que básicamente intentará repetir el estudio desarrollado, para las fases gaseosas, en el Capítulo 3, pero ahora considerando las fases condensadas. Finalmente en la Sección 4.3, se presentarán y discutirán los resultados obtenidos, además se realizará una comparación entre los interferogramas de fluorescencia que se obtienen para cada situación, gaseosas y condensadas.

Finalmente en el Capítulo 5, se presentará una discusión de los resultados obtenidos en este trabajo de Tesis, tanto en el aspecto teórico, mediante la utilización de la matriz de densidad reducida, como en el aspecto numérico mediante la comparación de diferencias obtenidas en los interferogramas cuando se desprecia el entorno del sistema y cuando este se toma en cuenta durante la evolución del sistema. Además, y para concluir este trabajo, en la segunda parte del capítulo se hará una presentación de las implicaciones de los resultados obtenidos y, sobretodo, de los cálculos que quedaron pendientes y que darán pauta para algunas líneas futuras de investigación en este tipo de modelos de interacción de la radiación electromagnética, en forma de pulsos ultracortos, con sistemas moleculares mas detallados.

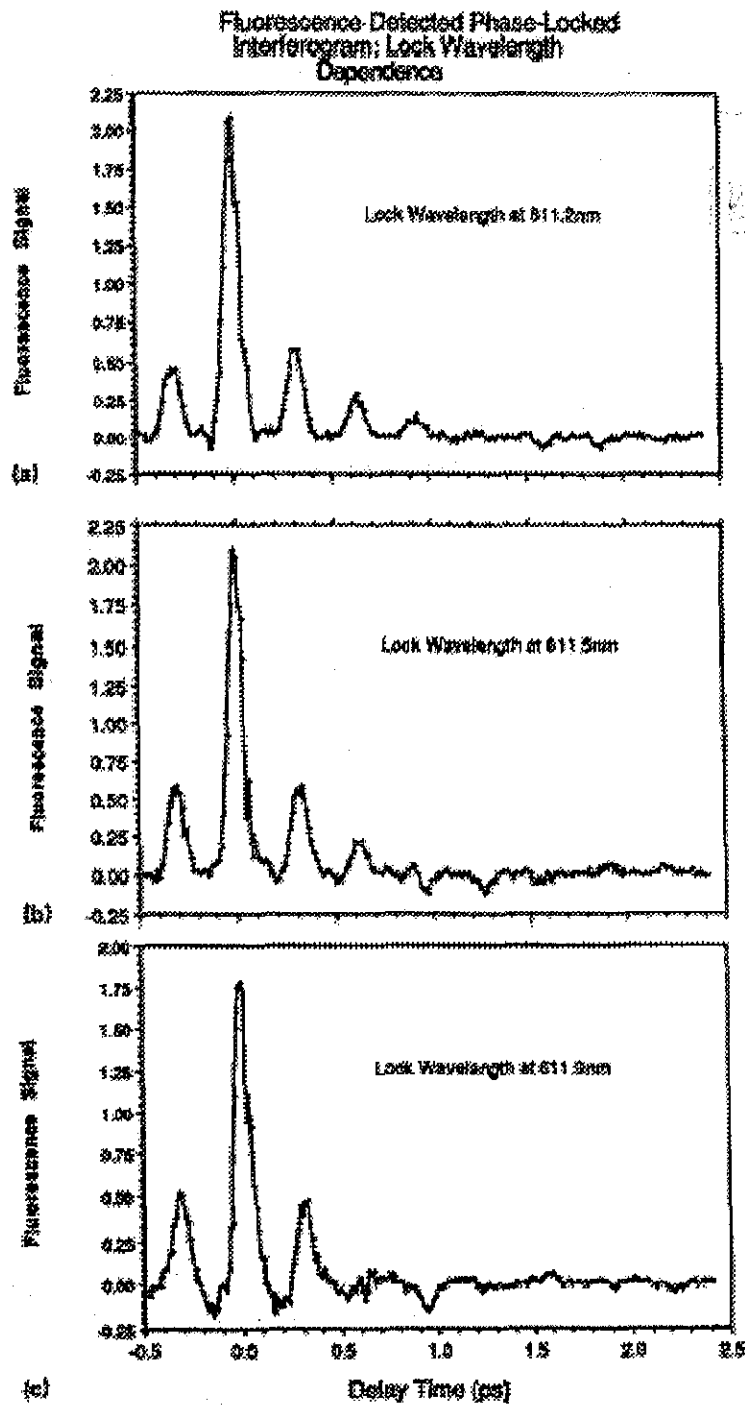


FIG. 7. Dependence of in-phase interferogram on locked wavelength with 611 nm carrier wavelength. (a) 611.2 nm locked wavelength. (b) 611.5 nm locked wavelength. (c) 611.9 nm locked wavelength. Nearly symmetric pulse spectrum (Ref. 33).

Figura 1.1: Figura 7 publicada en la Referencia [1] (Pág. 1496).

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Excited State Interference Population  
(arbitrary units)

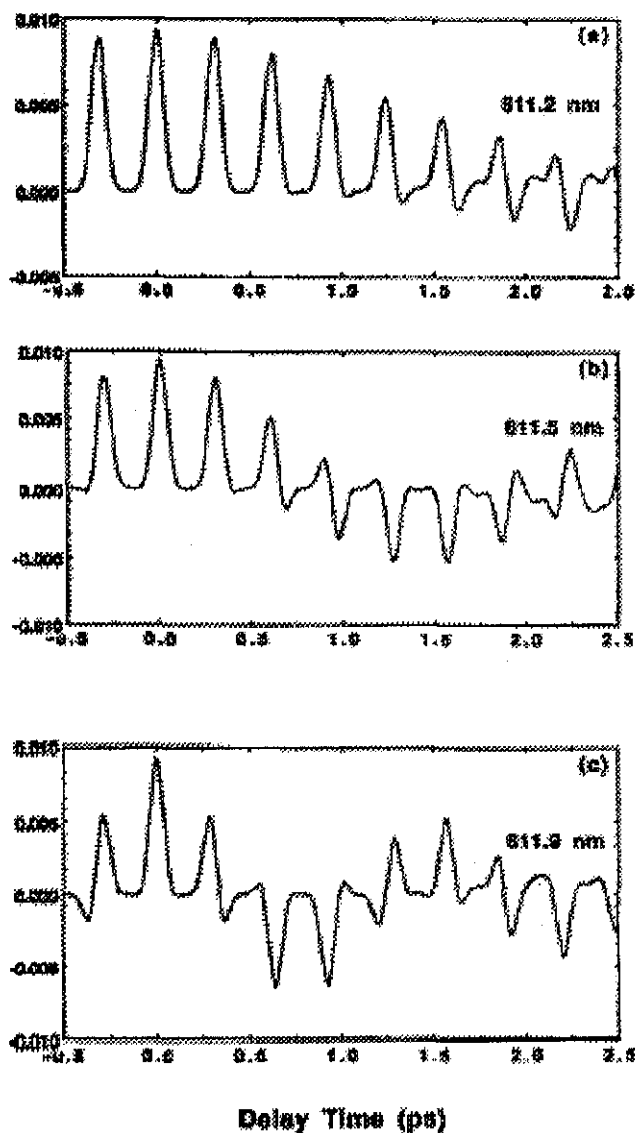


FIG. 14. Theoretical locked wavelength detuning studies with 610.0 nm carrier wavelength. (a) Locked wavelength 611.2 nm. (b) Locked wavelength 611.5 nm. (c) Locked wavelength 611.9 nm. Compare Fig. 7.

Figura 1.2: Figura 14 publicada en la Referencia [1] (Pág. 1496).

## Capítulo 2

# Solución numérica de la Ecuación de Schrödinger

En este capítulo vamos a desarrollar con cierto detalle las herramientas numéricas utilizadas para el desarrollo de este trabajo de investigación; con esta finalidad, en la Sección 2.1 hacemos un breve resumen de la Ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para partículas no-relativistas y sin espín, así como de la aproximación de Born-Oppenheimer, que es ampliamente utilizada en el estudio de sistemas moleculares, ya que permite hacer una clara separación de las escalas de movimiento involucradas.

Más adelante se presentan un par de métodos numéricos empleados para la resolución de la Ecuación de Schrödinger; en particular, en la Sección 2.2 se hace una presentación y descripción del método de solución a la Ecuación de Schrödinger presentado por R.Kosloff y D.Kosloff<sup>291</sup>, donde se discuten las ventajas y desventajas que presenta este método de solución numérica; mientras que en la Sección 2.3 hacemos una breve presentación del método de "split operator", así como de las condiciones bajo las que opera de manera satisfactoria; se establecen algunos requerimientos numéricos en las variables de integración y se discute la validez física de las mismas.

Como parte de esta descripción de los métodos empleados hemos incluido el Apéndice A donde se describen de manera clara y precisa los detalles técnicos involucrados en la llamada Transformada rápida de Fourier (FFT por sus siglas en inglés) que será empleada en ambos métodos: para el cálculo de la segunda derivada espacial en el método de Kosloff y Kosloff); y para el operador de energía cinética en el método de "Split Operator".

Finalmente en la Sección 2.4 se presentan un par de cálculos numéricos donde se

aplican los métodos anteriores para resolver, en un caso, la propagación de un paquete de ondas a través de una barrera de potencial cuadrada, y en otro caso, la estimación de las eigenenergías y la construcción de las eigenfunciones de un potencial cuártico, que a fin de cuentas utilizamos en una buena parte del estudio aquí presentado y que será detallado en capítulos posteriores. También como parte de estos cálculos, en la última parte de esta sección se hace la presentación de un tercer cálculo, y del cual se publicaron dos artículos que se anexan en el Apéndice C, que se desarrolló usando parte de las técnicas anteriores y que corresponden al estudio de la transmisión de pulsos láser a través de materiales dieléctricos y la aparente “superluminalidad” resultante.

## 2.1 La Ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

De nuestros cursos de física cuántica elemental, sabemos que la ecuación fundamental que rige la evolución de los estados cuánticos de un sistema no relativista es la *Ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo* que se escribe como

$$\hat{H}\psi(\vec{x}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{x}, t), \quad (2.1)$$

donde  $\psi(\vec{x}, t)$  es la función de onda al tiempo  $t$ ; y  $\hat{H}$  es el operador Hamiltoniano del sistema que, generalmente, está formado por un operador de energía cinética  $\hat{T}$  más uno correspondiente a la energía potencial  $\hat{V}(\vec{x})$ .

Como fué mencionado en el capítulo anterior, nuestro interés está centrado en estudiar la interacción de una molécula con un pulso láser de muy corta duración, de tal forma que para ir fijando ideas vamos a considerar un sistema molecular en la aproximación de Born-Oppenheimer, que básicamente consiste en suponer que el movimiento de los núcleos es muy lento, comparado con el movimiento de los electrones, de tal forma que en un momento dado se puede considerar que los núcleos se mueven en respuesta a un campo de potencial electrónico producido por la nube de electrones que se mueve a su alrededor. Como uno espera que en equilibrio la molécula se encuentre en el estado base, vamos a considerar que el pulso (o campo eléctrico externo) tiene una frecuencia central que está en resonancia con la separación existente entre el estado base electrónico y el primer estado excitado, de tal forma que al entrar en interacción con la molécula prácticamente va a inducir un acoplamiento entre estos dos estados, dejando a los siguientes estados excitados con escasa población, lo que va a justificar el emplear sólo estos primeros dos niveles electrónicos y despreñar los restantes.

Con esto, en nuestro modelo de molécula serán despreciados los efectos del movimiento rotacional de la molécula, y por lo tanto, el acoplamiento rotación-vibración, preservando sólo los estados vibracionales de la molécula y considerando dos niveles electrónicos, por lo que uno puede describir el sistema a considerar mediante el empleo de dos ecuaciones de onda asociadas con cada uno de los dos niveles electrónicos a considerar: base y excitado,  $\psi_g$  y  $\psi_e$ , respectivamente. Bajo este supuesto, uno puede escribir la Ecuación de Schrödinger (2.1) en una dimensión como

$$\hat{H} \begin{bmatrix} \psi_g(x, t) \\ \psi_e(x, t) \end{bmatrix} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} \psi_g(x, t) \\ \psi_e(x, t) \end{bmatrix}, \quad (2.2)$$

donde  $\hat{H}$ , en esta representación, corresponde a una matriz hermitiana de  $2 \times 2$ , que por lo pronto escribiremos como

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \hat{H}_{gg} & \hat{H}_{ge} \\ \hat{H}_{eg} & \hat{H}_{ee} \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

con  $\hat{H}_{\alpha\alpha}$  representando el Hamiltoniano del sistema asociado a la superficie de potencial electrónico  $V_\alpha(x)$ , mientras que los términos fuera de la diagonal  $\hat{H}_{\alpha\beta}$  son los encargados del acoplamiento entre ambos niveles electrónicos, que en nuestro caso se da mediante el empleo de un campo eléctrico externo en interacción con el dipolo electrónico de la molécula.

En particular, la Ecuación 2.2 puede ser reescrita como

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_g(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi_g(x, t) + V_g(x) \psi_g(x, t) - \vec{\mu}(x) \cdot \vec{E}_p(t) \psi_e(x, t) \quad (2.4)$$

y

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_e(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi_e(x, t) + V_e(x) \psi_e(x, t) - \vec{\mu}(x) \cdot \vec{E}_p(t) \psi_g(x, t), \quad (2.5)$$

donde los primeros dos términos del lado derecho de las Ecuaciones (2.4) y (2.5) corresponden a la evolución de cada uno de los estados  $\psi_g(x, t)$  y  $\psi_e(x, t)$  por separado; mientras que el último término en ambas ecuaciones corresponde al efecto del pulso sobre la molécula, mediante el acoplamiento que genera entre ambas ecuaciones, y por lo tanto, entre los estados electrónicos que estamos considerando.

Una vez que hemos descrito y fijado nuestro sistema a estudiar, el siguiente paso es resolver este par de ecuaciones diferenciales acopladas que nos permita encontrar la evolución temporal de los estados; sin embargo, y como es ampliamente conocido, cuando uno busca estudiar un sistema cuántico de manera analítica generalmente se introducen una



serie de aproximaciones e hipótesis, con la finalidad de poder extraer la mayor cantidad de información posible.

Retomando las Ecuaciones (2.4) y (2.5), podemos advertir que tenemos dos situaciones diferentes, cuando está el pulso debemos resolver las dos ecuaciones tomando en cuenta el acoplamiento inducido por este; pero cuando el pulso no actúa, las ecuaciones se desacoplan y entonces podemos analizar la evolución de cada estado por separado.

Con lo anterior, la idea de utilizar dos métodos que difieren entre sí, como lo hacen los que aquí serán presentados, es producto, precisamente, de sus características. El primero de ellos, y que llamaremos Método de Kosloff y Kosloff, se empleará para evolucionar el estado del sistema en presencia del campo eléctrico externo (pulso láser) ya que su estructura así lo permite; mientras que el segundo de ellos, y que llamaremos Método de Split Operator será empleado para calcular la evolución libre de interacción, es decir, durante el tiempo en que el pulso deje de actuar, y por lo tanto se desacoplen las ecuaciones de evolución. La razón que justifica el empleo de este segundo método radica en el hecho de que, aún cuando el Método de Kosloff y Kosloff puede ser utilizado durante todo el tiempo que dure la evolución, el número de iteraciones que emplea el segundo método es significativamente menor, lo que permite realizar la evolución en menos tiempo (bastante menos) que si sólo se emplease el primero de ellos.

Este hecho será explotado en el planteamiento de solución numérica a nuestro sistema, a partir de un estado inicial  $\psi(x, t = 0)$ . Así que la idea principal que subyace en la solución numérica de la Ecuación de Schrödinger es obtener una discretización adecuada del espacio de Hilbert del problema, en donde tanto los operadores como las funciones de estado conserven sus propiedades fundamentales presentes en su naturaleza. Para lograr lo anterior se debe realizar tal discretización del tiempo y el espacio mediante el empleo de una malla uniforme, de tal manera que podamos asociar a cada valor una celda única, por lo que escribiremos

$$\text{para el tiempo:} \quad t_n = n\Delta t \quad (2.6)$$

$$\text{y para la coordenada:} \quad x_i = i\Delta x \quad (2.7)$$

donde  $\Delta t$  y  $\Delta x$  representan el tamaño mínimo de la malla empleada en las coordenadas temporal y espacial, respectivamente.

Con esta idea básica, es posible discretizar la función de estado  $\psi(x, t)$  como

$$\psi(x, t) = \psi(i\Delta x, n\Delta t) = \psi_i^{(n)} \quad (2.8)$$

en particular a un tiempo  $t$  la función de onda completa se puede representar como el

conjunto de valores

$$\psi_i^{(n)} \quad \text{con } i = 1, 2, \dots, N \quad (2.9)$$

donde  $N$  es el número de puntos en que se divide la coordenada espacial; de manera análoga, la función de onda a un tiempo  $t + \Delta t$  se representará como  $\psi_i^{(n+1)}$ .

Con esta convención es posible desarrollar los elementos básicos del par de métodos de solución numérica, que nos proporcionará la solución exacta<sup>1</sup>, aunque numérica a la Ecuación de Schrödinger, que está dada por la Ecuación (2.2).

En las secciones siguientes presentamos algunos detalles básicos de ambos métodos numéricos y la forma en que nos permitirán construir las funciones de onda  $\psi(x, t)$  que nos describirán la evolución temporal del sistema.

## 2.2 Método de Kosloff y Kosloff

En esta sección describiremos brevemente el método de solución numérica a la ES propuesto por R. Kosloff y D. Kosloff<sup>[29]</sup> para el caso en que se tiene un sistema representado por una función de onda en un espacio cartesiano  $n$ -dimensional.

Para fijar ideas, partamos del par de ecuaciones diferenciales acopladas

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_g(x, t) = \hat{H}_{gg} \psi_g(x, t) + \hat{H}_{ge} \psi_e(x, t) \quad (2.10)$$

y

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_e(x, t) = \hat{H}_{ee} \psi_e(x, t) + \hat{H}_{eg} \psi_g(x, t) \quad (2.11)$$

en que puede ser desarrollada la Ecuación (2.2).

Para la evaluación de las derivadas con respecto al tiempo presentes en el par de ecuaciones anteriores se puede hacer uso de una aproximación de diferencias finitas, a saber

$$\frac{\partial}{\partial x} f(x) = \frac{f(x + \Delta x) - f(x - \Delta x)}{2\Delta x} \quad (2.12)$$

<sup>1</sup>En este trabajo cuando hablemos de "solución exacta aunque numérica", estamos diciendo que la solución encontrada ha sido construida de la manera más precisa (con las únicas limitaciones que impongan el hardware y software de la computadora) y sin emplear aproximación alguna sobre la ecuación resuelta.

Esta derivada es de una precisión de segundo orden  $[\mathcal{O}((\Delta x)^2)]^{(35)}$ . Con este resultado es posible establecer una fórmula de iteración, ya que

$$f(x + \Delta x) = f(x - \Delta x) + 2\Delta x \frac{\partial}{\partial x} f(x). \quad (2.13)$$

por lo que las Ecuaciones (2.10) y (2.11) nos llevan a

$$\psi_g(x, t + 2\Delta t) = \psi_g(x, t) - \frac{i}{\hbar} \left[ \hat{H}_{gg} \psi_g(x, t + \Delta t) + \hat{H}_{ge} \psi_e(x, t + \Delta t) \right] \quad (2.14)$$

$$\psi_e(x, t + 2\Delta t) = \psi_e(x, t) - \frac{i}{\hbar} \left[ \hat{H}_{ee} \psi_e(x, t + \Delta t) + \hat{H}_{eg} \psi_g(x, t + \Delta t) \right] \quad (2.15)$$

En este momento, y con la finalidad de ir particularizando las ecuaciones vamos a considerar, acorde a lo ya mencionado en la Sección 2.1, que nuestro sistema está formado por una molécula diatómica en la aproximación de Born-Oppenheimer, y que el Hamiltoniano de la interacción considera la presencia de un campo electromagnético externo  $\vec{E}_p(t)$ , de tal manera que podamos escribir cada uno de los operadores  $H_{\alpha\beta}$  como

$$\hat{H}_{gg} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V_g(x) \quad (2.16)$$

$$\hat{H}_{ge} = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}_p(t) \quad (2.17)$$

$$\hat{H}_{eg} = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}_p(t) \quad (2.18)$$

$$\hat{H}_{ee} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V_e(x) \quad (2.19)$$

donde hemos supuesto que es aplicable la aproximación de Franck-Condon, que establece que como una consecuencia del movimiento rápido de los electrones respecto al de los núcleos es posible suponer que la transición electrónica ocurre con los núcleos en reposo, de tal forma que los elementos del operador dipolar de transición no dependen de la coordenada  $x$ , así que podemos escribir

$$\vec{\mu}_{ge}(x) = \vec{\mu}_{eg}(x) = \vec{\mu}. \quad (2.20)$$

Con lo anterior, las ecuaciones de iteración se escriben formalmente como

$$\psi_g(x, t + 2\Delta t) = \psi_g(x, t) - \frac{i}{\hbar} \left[ \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V_g(x) \right) \psi_g(x, t + \Delta t) - \vec{\mu} \cdot \vec{E}_p(t) \psi_e(x, t + \Delta t) \right]$$

(2.21)

y

$$\psi_e(x, t+2\Delta t) = \psi_e(x, t) - \frac{i}{\hbar} \left[ \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V_e(x) \right) \psi_e(x, t + \Delta t) - \vec{\mu} \cdot \vec{E}_p(t) \psi_g(x, t + \Delta t) \right] \quad (2.22)$$

y de manera discreta, usando la notación referida anteriormente,

$$\psi_{gi}^{(n+2)} = \psi_{gi}^{(n)} - \frac{i}{\hbar} \left[ \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V_{gi} \right) \psi_{gi}^{(n+1)} - \vec{\mu} \cdot \vec{E}_p(t) \psi_{ei}^{(n+1)} \right] \quad (2.23)$$

y

$$\psi_{ei}^{(n+2)} = \psi_{ei}^{(n)} - \frac{i}{\hbar} \left[ \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V_{ei} \right) \psi_{ei}^{(n+1)} - \vec{\mu} \cdot \vec{E}_p(t) \psi_{gi}^{(n+1)} \right] \quad (2.24)$$

Aquí uno puede notar que el esquema se reduce a realizar una serie de operaciones algebraicas elementales, excepto por el primer término (la segunda derivada espacial). Para resolver esta situación, y aprovechando la definición y las propiedades de la Transformada de Fourier (ver por ejemplo el Apéndice A) que permiten mostrar que a una derivada en el dominio espacial corresponde una multiplicación por  $ik$  en el dominio de la frecuencia, Kosloff y Kosloff<sup>[29]</sup> propusieron la siguiente solución: Para obtener el término laplaciano se aplica la transformada de Fourier a  $\psi_{\alpha i}^{(n+1)}$  para pasarla al espacio de las frecuencias, se multiplica dicha transformada por  $-k^2$  y al resultado obtenido se le aplica la transformada inversa de Fourier para regresarla al dominio espacial.

Con lo anterior, se puede resumir que en los cálculos numéricos, las derivadas espaciales se efectúan mediante transformadas (directa e inversa) de Fourier, y con la finalidad de hacer más eficientes dichas operaciones se hace necesario el uso de la Transformada Rápida de Fourier (FFT). Por lo que un paso típico del algoritmo consiste de lo siguiente:

1. Dada  $\psi_{\alpha i}^{(n)}$  y  $\psi_{\alpha i}^{(n+1)}$ , se calcula el laplaciano mediante una FFT ejecutada sobre  $\psi_{\alpha i}^{(n+1)}$ , se multiplica la función transformada por  $-k^2$  y se ejecuta una IFFT sobre el resultado.
2. Por separado se multiplica  $\psi_{\alpha i}^{(n+1)}$  por  $V_{\alpha i}$ , donde  $V_{\alpha i}$  es el valor del potencial discretizado.
3. Se suman ambos resultados y se emplean las relaciones de iteración dadas por las Ecuaciones (2.23) y (2.24), para calcular el término  $\psi_{\alpha i}^{(n+2)}$ .

4. Se asignan  $\psi_{\alpha i}^{(n+1)} \rightarrow \psi_{\alpha i}^{(n)}$  y  $\psi_{\alpha i}^{(n+2)} \rightarrow \psi_{\alpha i}^{(n+1)}$ .
5. Se repite el procedimiento hasta que se ha alcanzado el tiempo  $t$ .

Para finalizar, es conveniente notar que para este algoritmo son requeridos dos estados previos de la función de estado, a saber  $\psi_{\alpha i}^{(n)}$  y  $\psi_{\alpha i}^{(n+1)}$ ; por lo que antes de iniciar con el algoritmo de evolución es necesario construir el estado  $\psi_{\alpha i}^{(n+1)}$ , lo que se logra mediante el empleo de un esquema de diferencias finitas a primer orden, el cual se escribe como<sup>[35]</sup>:

$$f(x + \Delta x) = f(x) + \Delta x \frac{\partial}{\partial x} f(x). \quad (2.25)$$

y a partir de allí se inicia la iteración.

## 2.3 Método de ‘Split Operator’

En esta sección se presenta un breve resumen acerca del llamado Método de “split operator” (SO) que consiste en “separar” el operador de evolución en operadores de evolución asociados a la energía potencial y a la energía cinética que se aplican de manera secuencial sobre el estado cuántico que se desea evolucionar. Este método ha sido desarrollado con la finalidad de resolver numéricamente la Ecuación de Schrödinger (ES) que resulta, por ejemplo, en el análisis y descripción del movimiento nuclear en moléculas dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer o en la descripción de átomos y moléculas en las aproximaciones de campo auto-consistente, etc.<sup>[30]</sup>

Aún cuando el método se puede aplicar a esquemas multi-dimensionales<sup>2</sup>, en la solución a la ES mediante este método partiremos de su representación en una dimensión, a saber

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi = (\hat{T} + \hat{V})\psi \quad (2.26)$$

es decir,

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + V(x)\psi. \quad (2.27)$$

De tal forma que la solución a la ecuación anterior se puede escribir como

$$\psi(x, t + \Delta t) = e^{\frac{-i}{\hbar} \hat{T} \Delta t} e^{\frac{-i}{\hbar} \hat{V} \Delta t} e^{\frac{-i}{\hbar} \hat{T} \Delta t} \psi(x, t) + \mathcal{O}[(\Delta t)^3] \quad (2.28)$$

<sup>2</sup>En tal caso deberíamos sustituir la derivada espacial por el operador  $\nabla$  en  $n$  dimensiones, en la Ecuación (2.31) agregar una suma sobre el índice  $n$ , digamos  $m$  y aplicar la FFT en una “malla”  $n$ -dimensional<sup>[30]</sup>.

donde el último término ( $O[(\Delta t)^3]$ ) proviene de la conmutación involucrada, así que podemos escribir de manera aproximada

$$\psi(x, t + \Delta t) \approx e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{T}\Delta t} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{V}\Delta t} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{T}\Delta t} \psi(x, t) \quad (2.29)$$

En esta última ecuación, el operador  $e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{T}\Delta t}$  aplicado a  $\psi(x, t)$  es equivalente a resolver la ecuación de onda de una partícula libre

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \quad (2.30)$$

sobre un medio-intervalo de tiempo ( $\Delta t/2$ ), considerando la función de onda inicial como  $\psi(x, t)$ . Así, la solución a la ecuación anterior se obtiene usando una representación en serie de Fourier, a saber

$$\psi(x, t + \Delta t) = \sum_{n=-N/2+1}^{N/2} \psi_n(t + \Delta t) e^{\frac{2\pi i}{L_0} n x} \quad (2.31)$$

donde

$$\psi_n(t + \Delta t) = \psi_n(t) e^{-i \frac{\hbar^2}{2m} \Delta t \frac{2\pi n}{L_0}} \quad (2.32)$$

y  $L_0$  es la longitud (espacial) de la malla de integración, de tal forma que

$$\Delta x = L_0/N. \quad (2.33)$$

Con esto, el lado derecho de la Ecuación (2.29) es equivalente a tener un propagador de partícula libre aplicado sobre un medio-paso temporal ( $\Delta t/2$ ), seguido de un cambio de fase debido al potencial  $V$  sobre un paso temporal ( $\Delta t$ ) y finalmente una nueva evolución de partícula libre sobre un medio-paso temporal ( $\Delta t/2$ ). La aplicación sucesiva de este esquema conduce a tener una evolución aplicada en el espacio de momentos (debido al operador de energía cinética), seguida de un cambio de fase de la función de onda en el espacio de configuración (debido a la presencia del potencial), ambas aplicadas sobre un paso temporal completo. Es importante tener presente que en el primer y último pasos, esta evolución deberá realizarse sobre un medio-paso temporal

Este procedimiento es bastante eficiente cuando se hace uso de la transformada rápida de Fourier (FFT), ya que como es sabido este algoritmo permite calcular de manera bastante eficiente la transformada de Fourier presente en este método ("Split Operator"). Para tener un buen resultado en el uso de la FFT se debe escoger el tamaño de la malla  $L_0$

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

lo suficientemente grande para que la función de onda sea despreciable (prácticamente cero) en la frontera de la malla. Además, dado que el tamaño del paso espacial  $\Delta x$  depende de  $L_0$  y del número de puntos en la malla, debemos escoger este número  $N$  lo suficientemente grande para que  $\Delta x$  se acomode al ancho de banda espacial de la función de onda, en otras palabras  $\Delta x$  debe ser lo suficientemente pequeño para que logre reproducir adecuadamente a la función de onda.

Por otro lado, el paso de evolución temporal  $\Delta t$  se debe escoger lo suficientemente pequeño para que logre realizarse un cálculo adecuado de la evolución de la función de onda dependiente del tiempo  $\psi(x, t)$ . Para esto, se requiere del uso de un criterio basado en el ancho del espectro de energías determinado por la transformada de Fourier de la correlación de la función de onda, a saber  $\langle \psi(x, 0) | \psi(x, t) \rangle$ . El intervalo temporal  $\Delta t$  limita el ancho de banda espacial de una función que se puede representar por medio de una serie de Fourier determinada a partir de  $N$  puntos. Este máximo del ancho de banda está dado por la relación

$$\Delta E_{max} = \pi / \Delta t \quad (2.34)$$

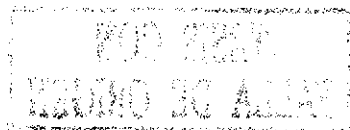
por lo que el intervalo  $\Delta t$  deberá ser escogido lo suficientemente pequeño para que pueda acomodar, al menos, el espectro completo de los niveles de energía correspondientes a los estados ligados, es decir

$$\Delta t < \pi / \Delta V_{max} \quad (2.35)$$

donde  $\Delta V_{max}$  es el valor máximo que toma el potencial  $V$ , si uno equivoca el valor de este  $\Delta t$  se obtendrán resultados inexactos debido a la presencia de "enrollamiento" (aliasing) en la malla de trabajo.

Con lo anterior, podemos resumir que, una vez construida la malla de manera adecuada y establecidos los valores óptimos para el paso temporal (de evolución), el método de "Split Operator" consiste del siguiente algoritmo:

1. Se discretiza la función de onda inicial  $\psi_0(x) = \psi(x, t = 0)$  en el arreglo  $\psi_n$ .
2. Se evoluciona mediante un esquema de partícula libre durante un medio intervalo ( $\Delta t/2$ ).
3. El resultado se multiplica por una fase dada por el potencial  $V$ , durante un intervalo completo ( $\Delta t$ ).
4. Se evoluciona, de nuevo, mediante un esquema de partícula libre durante un medio intervalo ( $\Delta t/2$ ).



5. El proceso se repite entre los pasos 2 y 4, hasta completar el intervalo de tiempo que se desee ( $t = n\Delta t$ ).

## 2.4 Una aplicación numérica

En la primera parte (Subsección 2.4.1) haremos una breve descripción de una aplicación numérica que desarrollamos utilizando la FFT y que nos permitió calcular las energías propias o eigenenergías más bajas (para ser precisos:  $n = 0, 1, \dots, 5$ ), así como sus respectivas funciones propias o eigenfunciones, correspondientes a un potencial cuártico simétrico, es decir de la forma  $V(x) = ax^4 - bx^2 + c$  con  $a$  y  $b$  positivos; en la segunda parte (Subsección 2.4.2), presentamos algunos resultados que fueron obtenidos al analizar el paso de un paquete de ondas a través de una barrera cuadrada; y finalmente, en una tercera parte (Subsección 2.4.3) detallaremos brevemente un cálculo que nos permitió estudiar la transmisión de pulsos láser a través de un material dieléctrico caracterizado por una función dieléctrica  $\epsilon(\omega)$  para un caso, y una multicapa de dieléctricos de constantes  $n_1$  y  $n_2$  que se alternan, para otro caso; y cuyos resultados dieron lugar a la escritura de dos artículos que fueron publicados en coautoría con V. Romero-Rochín, R.G. Barrera y S. Nilsen-Hoffsett<sup>[32, 33]</sup>, y que se anexan en el Apéndice C.

### 2.4.1 Cálculo de eigenenergías y eigenfunciones

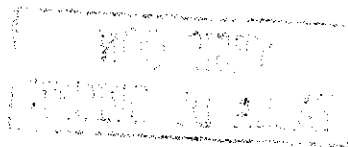
Con la finalidad de visualizar una aplicación de las herramientas numéricas bosquejadas en la sección anterior, y en particular del método de "Split Operator", nos dimos a la tarea de afinar los detalles de su operación. Para ello decidimos, como un primer cálculo, encontrar los valores que toman las eigenenergías correspondientes a un potencial cuártico, mediante el empleo de un método espectral.

¿En qué consiste el método espectral? Para responder a esta pregunta de manera breve recordemos que la Ecuación de Schrödinger unidimensional se escribe como

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(x, t) \quad (2.36)$$

y su solución puede expresarse como la superposición lineal

$$\psi(x, t) = \sum_{n\gamma} A_{n\gamma} \varphi_{n\gamma}(x) e^{-i \frac{E_{n\gamma} t}{\hbar}} \quad (2.37)$$





donde el índice  $\gamma$  se introduce para distinguir estados degenerados, y  $\varphi_{n\gamma}$  satisface la ecuación de eigenvalores, a saber

$$E_n \varphi_{n\gamma}(x) = \hat{H} \varphi_{n\gamma}(x). \quad (2.38)$$

Si a continuación se define una función de correlación  $\mathcal{C}(t)$  como

$$\mathcal{C}(t) \equiv \int dx \psi^*(x, 0) \psi(x, t) \quad (2.39)$$

que podemos escribir, usando la Ecuación (2.37), como

$$\mathcal{C}(t) = \sum_{n\gamma} |A_{n\gamma}|^2 e^{-i \frac{E_n t}{\hbar}} \quad (2.40)$$

cuya transformada de Fourier es

$$\tilde{\mathcal{C}}(E) = \frac{1}{\hbar} \sum_{n\gamma} |A_{n\gamma}|^2 \delta(E - E_n) \quad (2.41)$$

Es importante notar que en esta última ecuación está implícito el conocimiento de  $\mathcal{C}(t)$  para todo tiempo  $t$ . Como en la práctica esto no es posible, vamos a suponer que disponemos de  $\mathcal{C}(t)$  para todo tiempo  $t < T$ , ya sea producto de observaciones o cálculos numéricos; en nuestro caso será esta última la razón para proceder como sigue.

Para tomar en cuenta el tamaño finito de nuestro muestreo vamos a multiplicar la función de correlación  $\mathcal{C}(t)$  por una "función ventana", en particular escogeremos una estandarizada que recibe el nombre de función ventana de Hanning<sup>3</sup>  $w(t)/T$ , donde

$$w(t) = \begin{cases} 1 - \cos(2\pi t/T), & \text{si } 0 \leq t \leq T \\ 0, & \text{si } t > T \end{cases} \quad (2.42)$$

El empleo de esta función "ventana" permite emplear la transformada de Fourier para el caso en que se tiene un muestreo finito, obteniendo en el espacio recíproco un espectro de energías que presentan "picos" cuyos máximos pueden ser asociados a las diferentes energías  $E_n$ .

Para el cálculo de las eigenfunciones, una vez encontradas las eigenenergías, se procede de la siguiente manera. Si uno multiplica la Ecuación (2.37) por  $T^{-1}w(t)e^{i \frac{E_n t}{\hbar}}$ , e integra desde 0 hasta  $T$ , se encuentra que

$$\psi_n(x) = \text{constante} \times \int_0^T dt \psi(x, t) w(t) e^{i \frac{E_n t}{\hbar}} \quad (2.43)$$

<sup>3</sup>Ver por ejemplo la sección 13.4 de la Referencia [35].

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

por lo que numéricamente este resultado nos indica que debemos conocer la evolución completa del estado  $\psi(x, t)$  en el intervalo temporal  $[0, T]$ , multiplicarla por la función “ventana” y por la exponencial cuyo argumento corresponde al de la eigenenergía cuya eigenfunción  $\psi_n(x)$  nos interesa calcular. Es evidente que la *constante* involucrada en la Ecuación (2.43) se fija al momento de normalizar la eigenfunción  $\psi_n$ .

Finalmente es importante notar que este método espectral permite calcular con bastante precisión las eigenenergías y las eigenfunciones para un potencial dado  $V$ , ya que sólo será necesario considerar una función  $\psi(x, 0)$  que incluya las suficientes componentes de eigenestados, lo cual se satisface de manera bastante adecuada cuando se considera como función de estado inicial, una gaussiana.

En particular, y con la finalidad de verificar la eficiencia y exactitud de este método, procedimos a calcular las energías y los eigenestados correspondientes al potencial de doble pozo asimétrico (ver la Figura 2.1), a saber

$$V_a(x) = x^4 + 0.5x^3 - 7x^2 - 100 \quad (2.44)$$

que fué escogido de esta manera con la finalidad de comparar los resultados obtenidos con aquellos reportados en la literatura<sup>4</sup>, obteniéndose para las primeras seis eigenenergías

n	Calculado	Reportado	Diferencia
0	-112.256457446569	-112.258438	0.0019806
1	-106.044032842177	-106.045418	0.0013852
2	-105.281672875238	-105.286089	0.0044162
3	-100.643976272038	-100.646627	0.0026508
4	-99.303913091787	-99.308796	0.0048829
5	-95.941487378791	-95.946771	0.0052836

Como podemos advertir, nuestra aplicación de esta herramienta es bastante satisfactoria (con diferencias de 5 partes en  $10^{-5}$ ) así que nuestra siguiente tarea fué calcular las eigenenergías correspondientes a un potencial de doble pozo simétrico similar al anterior (sólo que sin la parte de asimetría -término cúbico-), a saber

$$V_s(x) = x^4 - 7x^2 - 132.7074997 \quad (2.45)$$

obteniéndose los siguiente valores

<sup>4</sup>Se recorrieron los valores reportados<sup>[30]</sup> para que fuesen comparables entre sí.

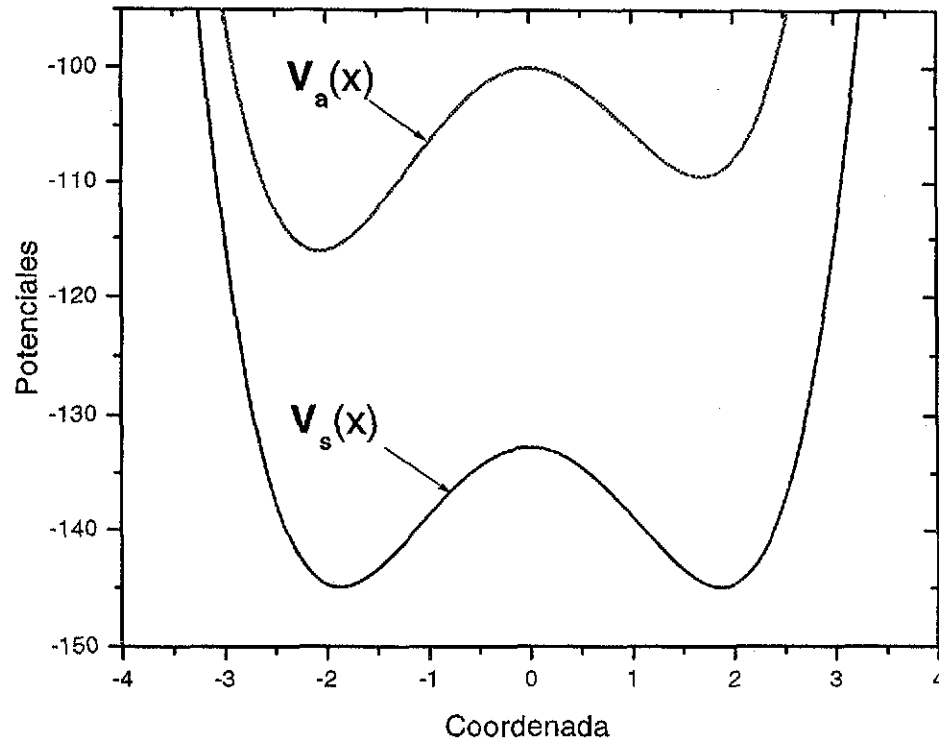


Figura 2.1: Gráfica de los potenciales cuárticos simétrico y asimétrico, dados por (2.45) y (2.44), respectivamente.

n	Calculado
0	-141.376650910697
1	-141.367985069479
2	-135.247740902697
3	-134.815202148439
4	-131.029616017122
5	-128.495661128284

Con estos valores de las eigenenergías para ambos potenciales mencionados anteriormente, procedimos a realizar el cálculo de las eigenfunciones correspondientes. Para el

potencial cuártico simétrico se muestran los primeros seis eigenestados  $\psi_0 \cdots \psi_5$  en la Figura 2.2.

Similarmente, para el potencial cuártico asimétrico se calcularon los primeros eigenestados; de tal forma que en la Figura 2.3 se muestran estos primeros seis eigenestados  $\psi_0 \cdots \psi_5$ .

Como puede observarse en las figuras mencionadas, los eigenestados construidos con este método son bastante precisos, de hecho se puede ver en la Figura 2.4 que los dos eigenestados correspondientes a los dos valores más bajos para las eigenenergías del potencial simétrico al ser sumados y restados dan lugar a estados conocidos como “izquierdos” y “derechos”, respectivamente. En líneas sólidas se han graficado las partes reales, mientras que se han usado líneas “punteadas” para graficar las partes imaginarias: Sin embargo, como una consecuencia del propio método de solución que involucra trabajar en el espacio de Fourier, podemos observar que las partes imaginarias no es estrictamente nulas, pero aún así, son bastantes cercanas a cero.

### 2.4.2 Tunelaje de un paquete de ondas a través de una barrera cuadrada

Uno de los problemas más interesantes de la mecánica cuántica, y de hecho bastante antiguo, es el estudio de la probabilidad que presenta una partícula para atravesar una barrera de potencial con una altura mayor a su energía, y que ha sido bastante bien establecido experimentalmente.

Así que como una segunda aplicación del método aquí presentado se estudió esta situación; para lo cual se analizó el comportamiento cuántico de una partícula (representada por un paquete de ondas gaussiano) que viajando en una dimensión se proyecta sobre una barrera, modelada mediante un potencial cuadrado, finito y que se extiende sobre una región delimitada, a saber

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{para } x < 0 \\ V_b & \text{para } 0 < x < d \\ 0 & \text{para } d < x \end{cases} \quad (2.46)$$

En particular se analizaron varias situaciones, en las que se varió el ancho de la barrera  $d$ , así como la energía de las partículas en términos de la altura de la barrera  $V_b$ .

En la Figura 2.5 se presentan algunas “instantáneas” que muestran la evolución temporal del paquete de ondas para el caso en que se considera una partícula con una

energía  $E$  que corresponde a un cuarto de la altura de la barrera, es decir  $E = 0.25V_b$ , y un ancho  $d = 0.25$ . Las líneas punteadas corresponden a la evolución libre del paquete de ondas que como podemos apreciar, conforme transcurre el tiempo se desplaza a la derecha sin perder su aspecto cualitativo, pero sin dejar de mostrar el efecto de dispersión que predice la mecánica cuántica. De manera similar, en la Figura 2.6 se presentan “instantáneas” que corresponden a considerar la misma energía  $E = 0.25V_b$ , pero un ancho de barrera  $d = 0.50$ .

En este punto, y antes de continuar la presentación de otros resultados, es conveniente hacer notar la aparición de un adelanto del valor máximo de la gaussiana que representa el paquete, de hecho en la Figura 2.9 se presentan el comportamiento del valor de expectación de la posición como función de las iteraciones realizadas durante la evolución temporal, así como la amplitud de probabilidad.

Antes de pasar a presentar una breve discusión de este resultado, en la Figura 2.7 se muestran algunas “instantáneas” que corresponden a la evolución temporal del paquete de ondas con una energía  $E = 0.75V_b$ , y un ancho  $d = 0.50$ ; mientras que en la Figura 2.8 se presentan las “instantáneas” que corresponden a considerar la misma energía, pero un ancho de barrera  $d = 0.75$ .

En las Figuras 2.5 a 2.8 se muestra de manera muy clara cómo el paquete de ondas se desplaza a la derecha conforme avanza el tiempo, a la vez que este se dispersa (para tal efecto, nótese la diferencia de escalas en la coordenada mostrada en los ejes inferior y superior.); evidentemente, las líneas punteadas con mayor altura corresponden a valores del tiempo iniciales, ya que conforme este transcurre la amplitud de probabilidad disminuye, asociado a estas líneas punteadas se presentan sus correspondientes amplitudes para el caso de la partícula que ha tunelado. Es interesante notar que en todos los casos se puede apreciar un “adelanto” en las posiciones de los máximos de amplitud (“picos”), lo cual está directamente relacionado con el conocido efecto Hartman<sup>[31]</sup> que se presenta al analizar este proceso.

Como se mencionó líneas arriba, una vez que advertimos la presencia de este adelanto en la posición, decidimos calcularlo cuantitativamente obteniéndose los resultados mostrados en las Figuras 2.9, 2.10 y 2.11.

En estas tres figuras se muestran, en la misma escala de evolución representada por el número de iteraciones realizadas<sup>5</sup> tanto la posición del máximo de amplitud ( $\langle x \rangle$ ), como la propia amplitud asociada, que para ser graficada en la misma figura debió utilizarse una escala logarítmica. Como puede advertirse en estas figuras los valores asociados con la partícula libre han sido graficados mediante una línea punteada, mientras que los corres-

<sup>5</sup>Cada iteración representa un intervalo de tiempo adimensional de  $\Delta t = 1 \times 10^{-5}$ .



pondientes a la partícula “tuneleando” se representan mediante líneas continuas y donde claramente se observa el “adelanto” que presenta la partícula que “tunelea”, así como su amplitud de probabilidad, esta última disminuida en una proporción bastante considerable respecto a la correspondiente a la partícula que ha viajado libremente.

### 2.4.3 Transmisión “superluminal” de un pulso a través de un material dieléctrico

Finalmente, y como una breve presentación, queremos mencionar que una vez entendido el comportamiento del tunelaje de una partícula y, sobre todo, desarrollado el aparato numérico que nos permitió analizar el proceso de tunelaje de una partícula (representada por un paquete de ondas gaussiano) a través de una barrera, decidimos estudiar un caso similar en cuanto a la matemática: la transmisión de un pulso a través de una placa de material dieléctrico.

La razón de esto se fundamenta en el hecho de que la ecuación que deben satisfacer los campos electromagnéticos asociados con el pulso (Ecuaciones de Maxwell) son ecuaciones diferenciales de segundo orden, de tal forma que la resolución es parecida a la Ecuación de Schrödinger que requerimos resolver en el caso de la partícula.

En este caso consideramos dos tipos de material dieléctrico: (a) uno formado por una placa de ancho  $d$  de un material con un índice de refracción  $n(\omega)$  que presenta una resonancia Lorentziana en  $\omega_0$ <sup>[36]</sup>, modelado por

$$n(\omega) = \sqrt{1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}}, \quad (2.47)$$

donde  $\omega_p$  es un parámetro del modelo con unidades de frecuencia,  $\omega_0$  es la frecuencia de resonancia y  $\gamma$  es el parámetro de amortiguamiento asociado con la disipación de energía; y (b) otro formado por una multicapa de dieléctricos alternados, con índices de refracción reales grande y pequeño  $n_1$  y  $n_2$ , y espesores iguales  $d/2$ , el cual ha sido analizado experimentalmente por Spielmann *et.al.*<sup>[37]</sup>.

Los resultados obtenidos en este cálculo permitieron mostrar un adelanto en la señal que se transmite a través del material, similar al encontrado para el caso de la partícula a través de la barrera. Este resultado es bastante interesante ya que a partir de argumentos clásicos, y causales sobre todo, pudimos mostrar que si uno considera que el valor máximo del pulso está asociado con el valor medido en un laboratorio, entonces podemos decir que existe una transmisión “superluminal”, es decir a una velocidad mayor que la luz, ya que

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

este “pico” se encuentra adelantado a la posición del “pico” correspondiente al pulso que viajó libremente (a la velocidad  $c$ ). Sin embargo es importante notar que en este proceso NO se ha violado la causalidad que debe existir en el sistema, y la razón es elemental: la intensidad (o altura) del pulso en la posición del máximo del pulso “superluminal” es MENOR que la altura, en esta posición, correspondiente al pulso que se transmitió libremente.

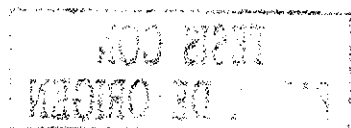
Como en este trabajo de tesis estamos interesados en el estudio de sistemas cuánticos, y dado que este trabajo se menciona aquí sólo como un referencial mas en las múltiples aplicaciones que se le pueden dar al formalismo numérico presentado a lo largo del presente capítulo, ha sido muy breve su mención. Sin embargo, y antes de concluir, es importante mencionar que estos resultados han sido publicados en 2001 tanto en *Physical Review E*<sup>[32]</sup>, como en la *Revista Mexicana de Física*<sup>[33]</sup>, en donde se mencionan algunos detalles técnicos, así como la fundamentación física del problema, a la vez que se muestran algunos resultados interesantes acerca de la transmisión de pulsos a través de una barrera ópticamente opaca y su analogía con el Efecto Hartman<sup>[31]</sup>.

## 2.5 Notas finales

Como se ha mostrado en las secciones previas, mediante el empleo de algunas técnicas numéricas se han podido desarrollar algunos cálculos sencillos, que han permitido estimar con bastante precisión, por ejemplo y en primera instancia, las eigenenergías asociadas con un potencial cuártico; además, los eigenestados construidos con estas herramientas han sido lo suficientemente precisos como para permitirnos estudiar, por ejemplo, tiempos de tunelaje en potenciales de doble pozo.

También se mostró, en un segundo ejemplo de aplicaciones, que el tunelaje cuántico de una partícula a través de una barrera presenta el conocido efecto Hartman que predice un adelanto en el valor de expectación (o esperado) de la posición de un paquete de ondas como función del ancho de la barrera, con respecto al correspondiente al mismo paquete que evoluciona libremente. Por lo que podemos afirmar que este efecto ha sido reproducido por nuestro cálculo, además de mostrar que no se rompe el principio de causalidad, ya que la amplitud de probabilidad en todo momento permanece menor a la correspondiente a la partícula libre.

Una vez que hemos recopilado de manera sucinta algunos conceptos de la mecánica cuántica que nos serán de gran utilidad en el desarrollo de este trabajo de tesis doctoral, así como de las técnicas numéricas que serán necesarias en el análisis que pretendemos



desarrollar en los capítulos siguientes, consideramos pertinente hacer notar que el empleo de estas técnicas numéricas nos permitirá un desarrollo bastante completo de los cálculos asociados con el estudio de sistemas cuánticos, así como de su evolución temporal.



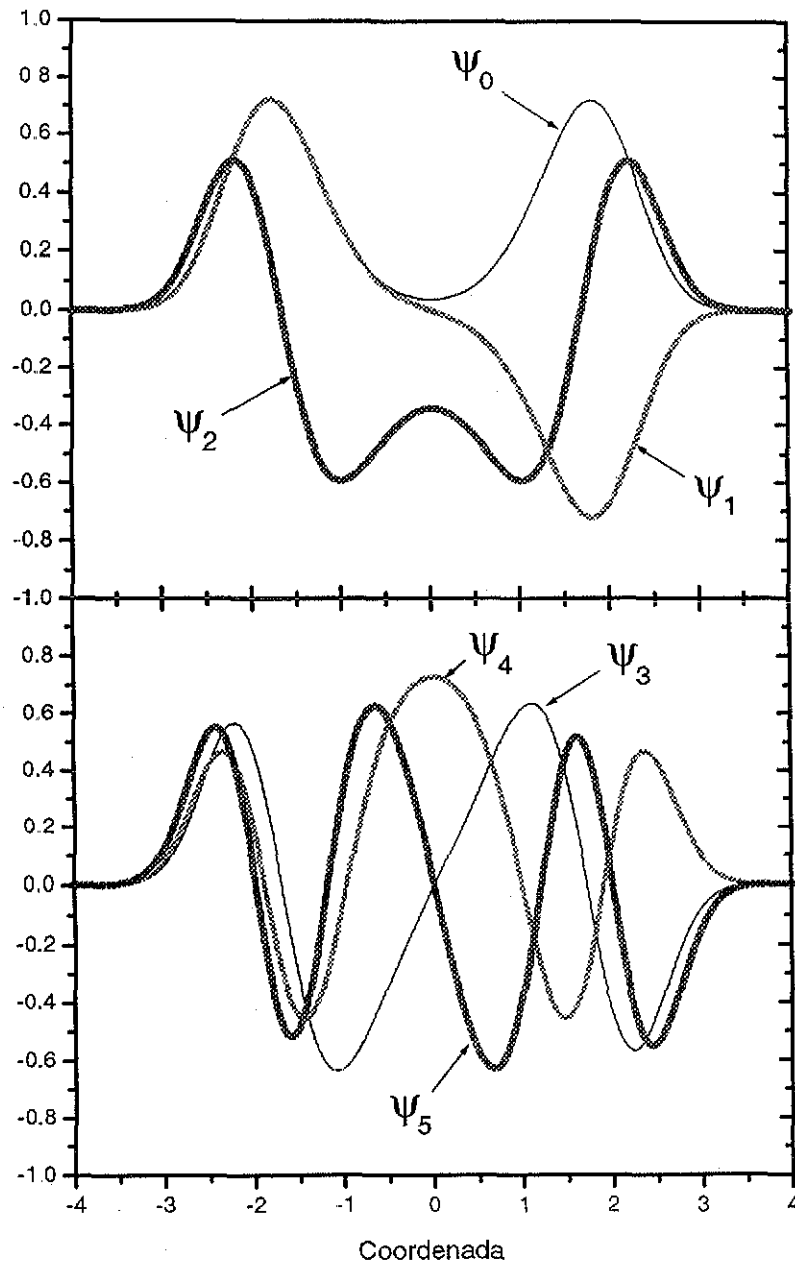
**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

Figura 2.2: Eigenestados  $\psi_0 \dots \psi_5$  calculados para el potencial simétrico, dado por (2.45).

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

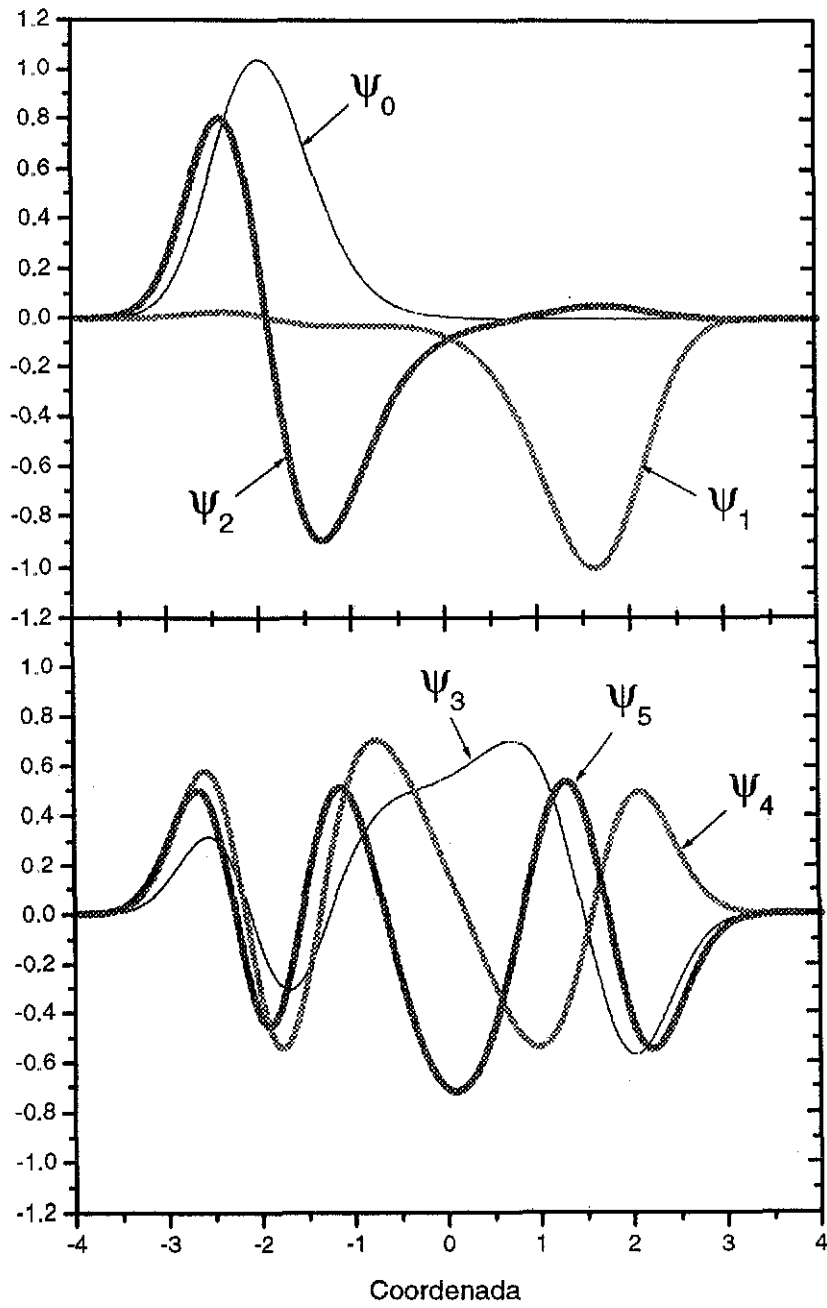


Figura 2.3: Eigenestados  $\psi_0 \dots \psi_5$  calculados para el potencial asimétrico, dado por (2.44).

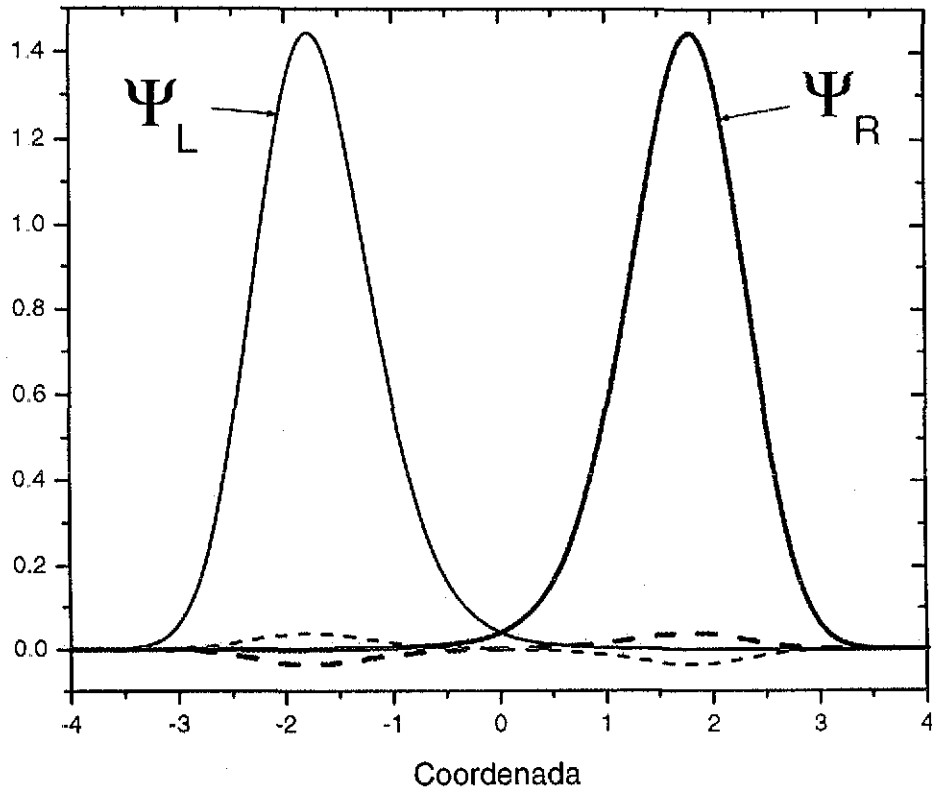


Figura 2.4: Estados "izquierdo" y "derecho" para el potencial cuártico simétrico. Las líneas continuas corresponden a la parte real, mientras que las líneas "punteadas" representan las partes imaginarias de cada uno de los estados.

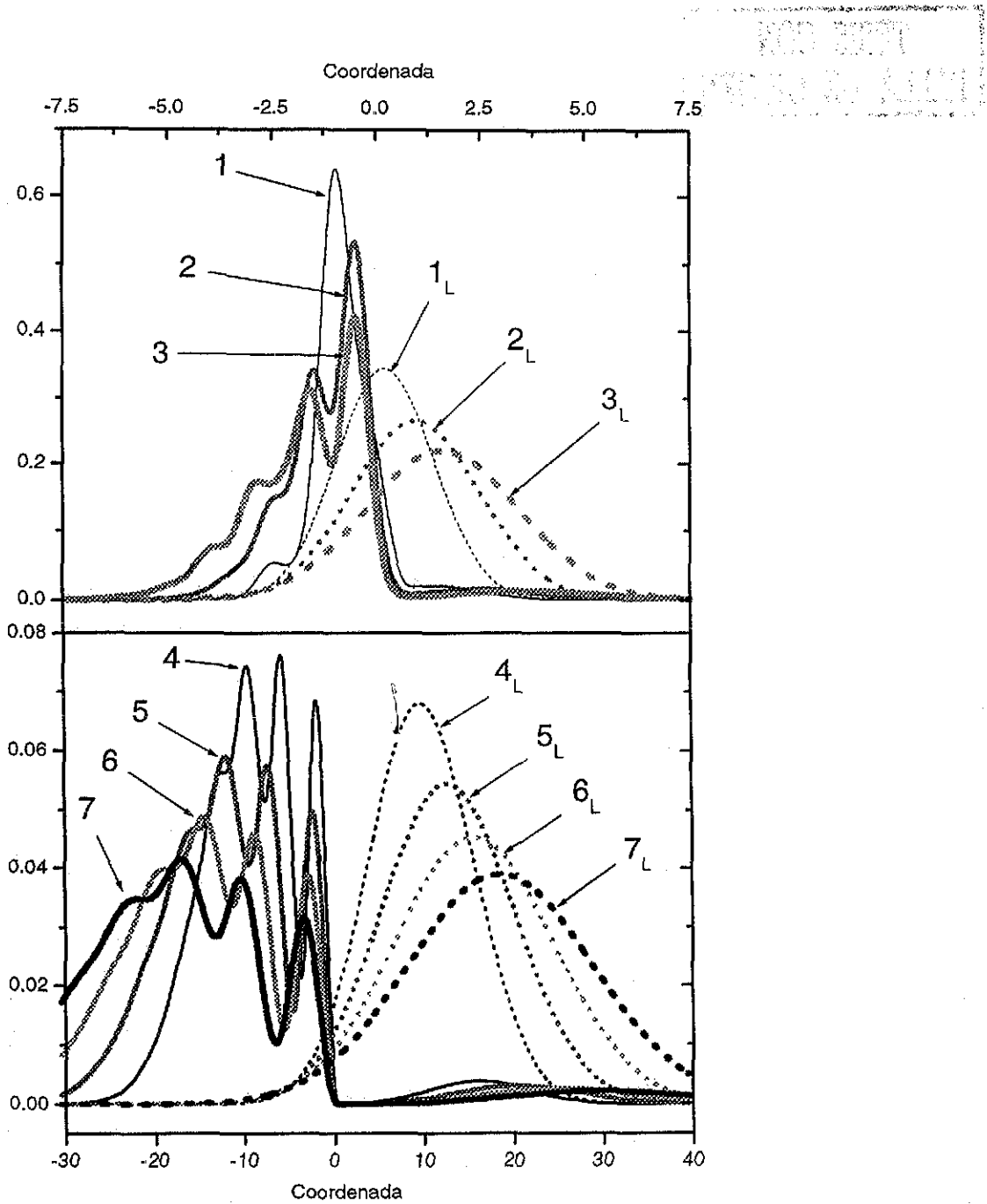


Figura 2.5: Instantáneas para  $E = 0.25V_b$  y  $d = 0.25$ . Los números crecientes indican tiempos cada vez mayores, mientras que las etiquetas con subíndice  $L$  corresponden a las instantáneas asociadas con la partícula libre.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

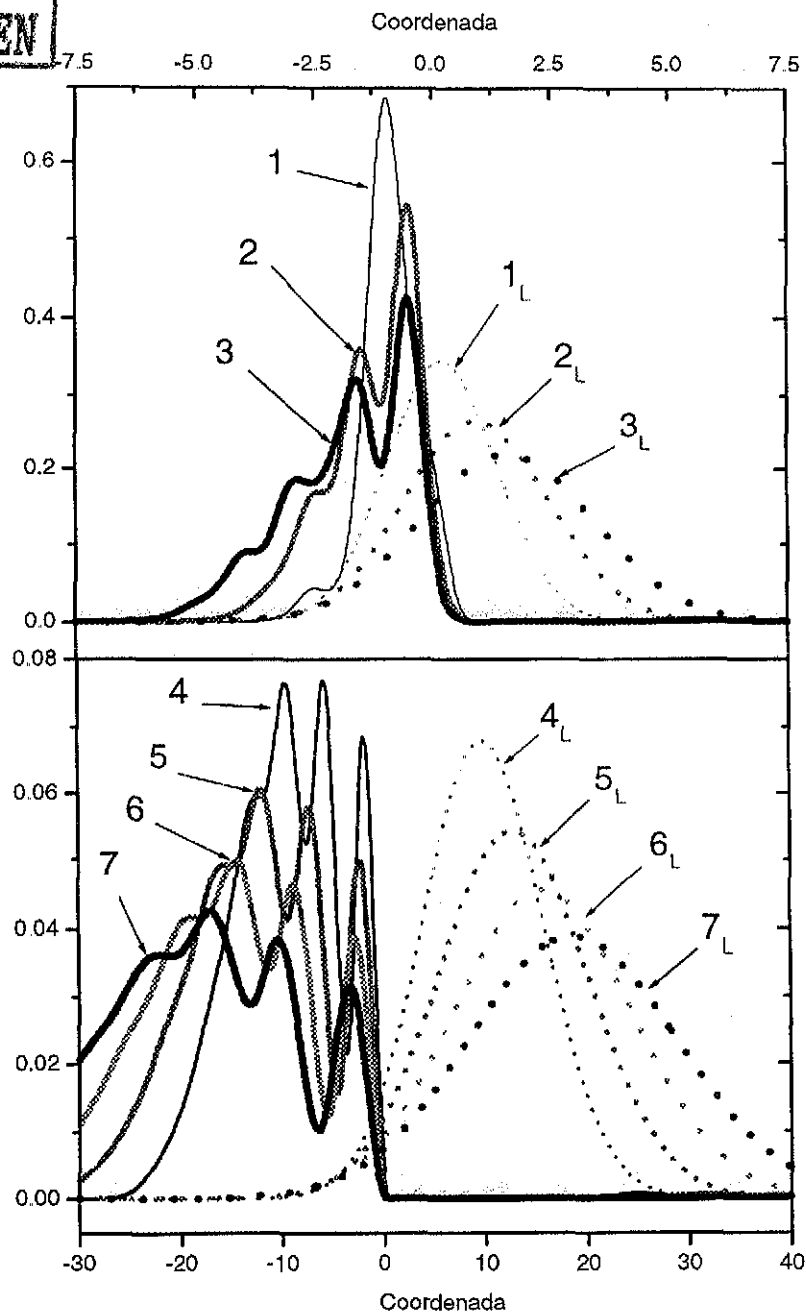


Figura 2.6: Instantáneas para  $E = 0.25V_b$  y  $d = 0.50$ . Los números crecientes indican tiempos cada vez mayores, mientras que las etiquetas con subíndice  $L$  corresponden a las instantáneas asociadas con la partícula libre.

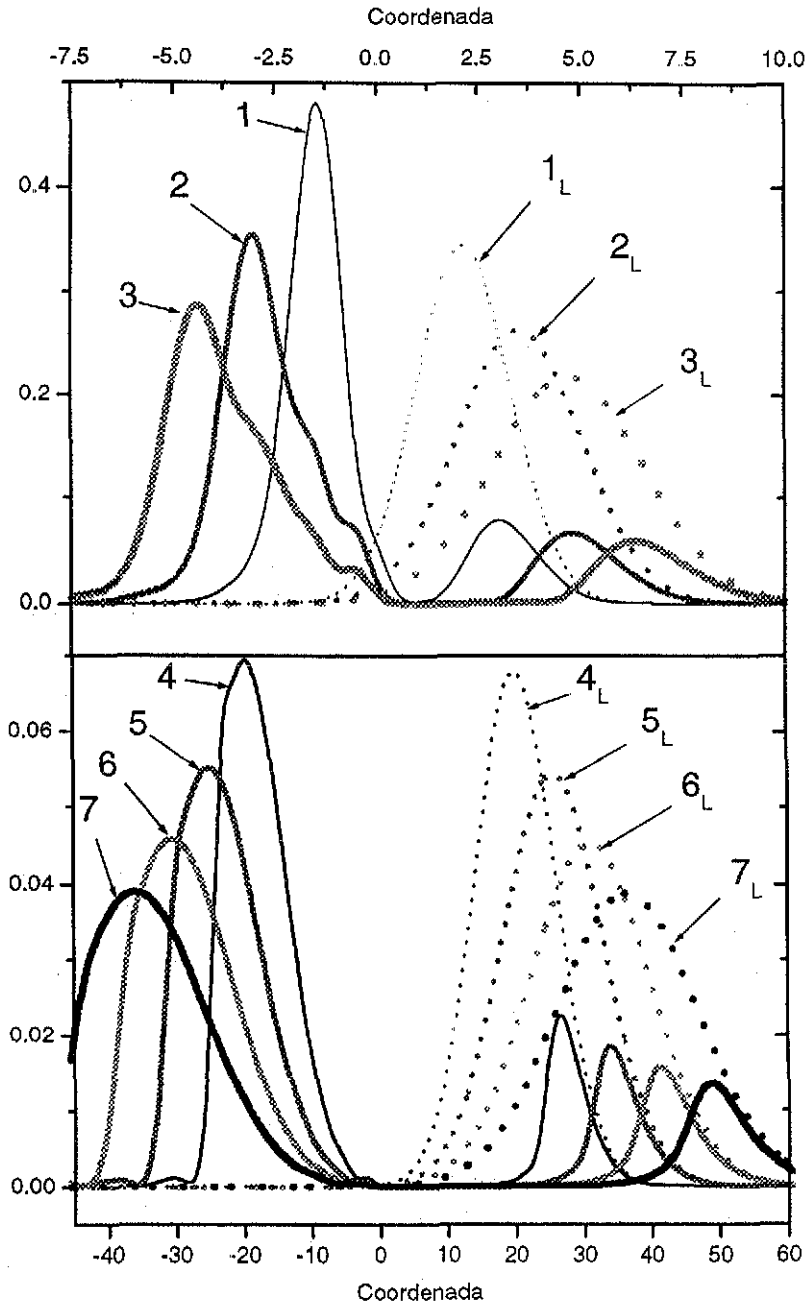


Figura 2.7: Instantáneas para  $E = 0.75V_b$  y  $d = 0.50$ . Los números crecientes indican tiempos cada vez mayores, mientras que las etiquetas con subíndice  $L$  corresponden a las instantáneas asociadas con la partícula libre.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

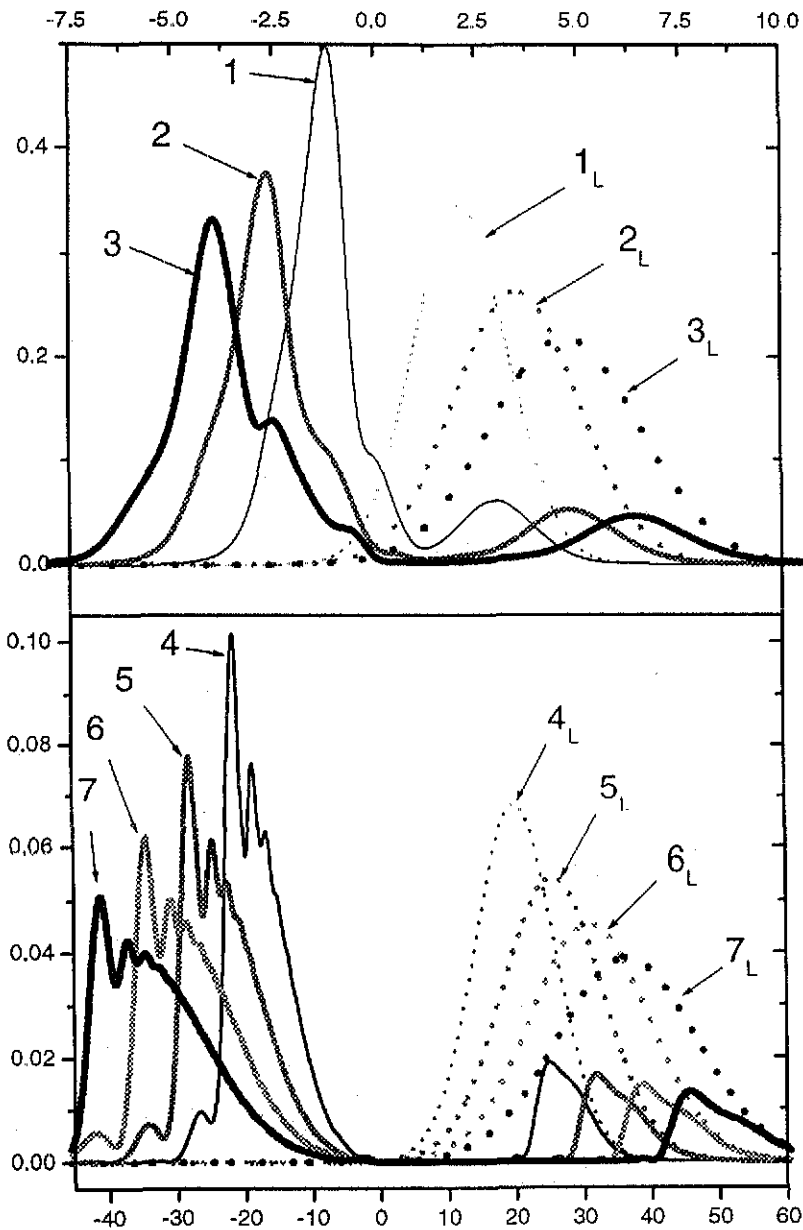
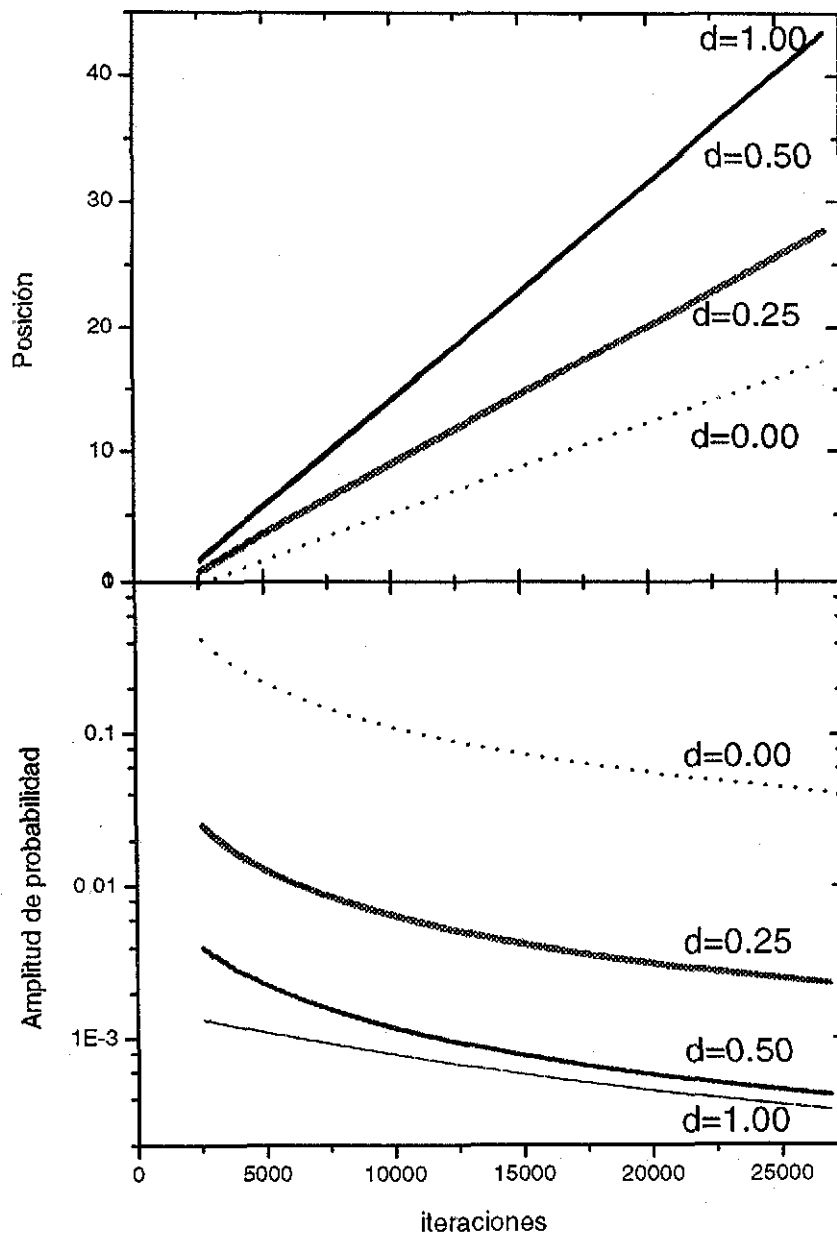


Figura 2.8: Instantáneas para  $E = 0.75V_0$  y  $d = 0.75$ . Los números crecientes indican tiempos cada vez mayores, mientras que las etiquetas con subíndice  $L$  corresponden a las instantáneas asociadas con la partícula libre.



TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

Figura 2.9: Posición y amplitud de probabilidad para  $E = 0.25V_b$ . En la gráfica se indica el ancho  $d$  de la barrera, nótese que para el caso de la posición prácticamente no hay diferencia para  $d = 0.50$  y  $d = 1.00$ .



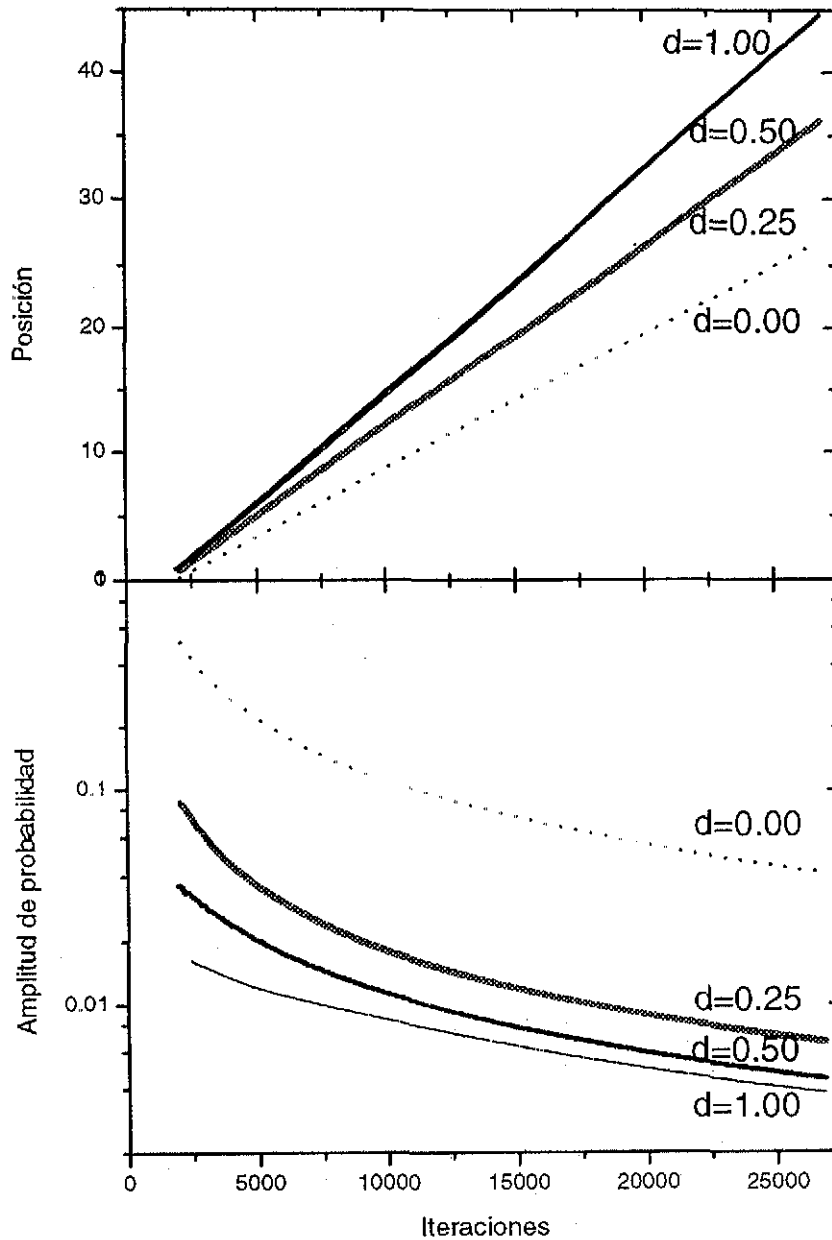
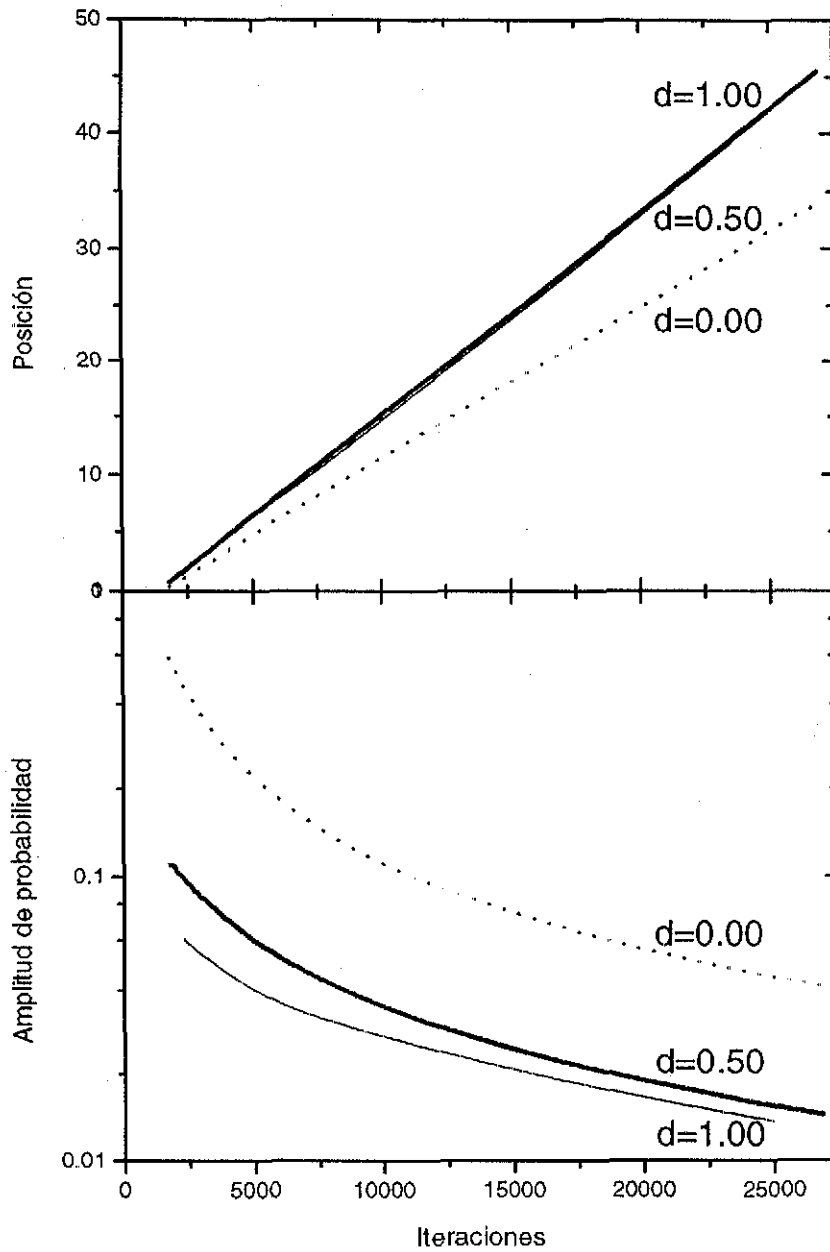


Figura 2.10: Posición y amplitud de probabilidad para  $E = 0.50V_b$ . En la gráfica se indica el ancho  $d$  de la barrera, nótese que para el caso de la posición prácticamente no hay diferencia para  $d = 0.50$  y  $d = 1.00$ .



TESIS CON  
 FALTA DE ORIGEN

Figura 2.11: Posición y amplitud de probabilidad para  $E = 0.75V_b$ . En la gráfica se indica el ancho  $d$  de la barrera, nótese que para el caso de la posición prácticamente no hay diferencia para  $d = 0.50$  y  $d = 1.00$ .



## Capítulo 3

# Preparación y detección de estados quirales

Nuestro interés en este capítulo es el estudio de un mecanismo de preparación y de detección de estados producto de una superposición de estados cuánticos que presentan el fenómeno de quiralidad, mediante el uso de secuencias de pulsos láser con fases fijas (phase-locked) como ha sido propuesto por J.A. Cina y R.A. Harris<sup>[24]</sup>, a partir de aquí llamado Cina-Harris (CH).

Para conseguir esto, resolveremos la correspondiente Ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, procurando usar el mínimo de hipótesis y aproximaciones posibles. Primero, la molécula sólo tiene dos estados electrónicos de paridad invariante: el estado base que tiene una estructura de potencial ( $V_g$ ) de doble pozo y el estado excitado que tiene asociado un potencial ( $V_e$ ) con una forma simétrica simple, como puede ser un oscilador armónico. Y segundo, la aproximación de Condon<sup>[38]</sup>, que establece que el operador de dipolo electrónico  $\mu$  es independiente de las coordenadas nucleares (o iónicas)

También veremos que para el tipo de experimentos que aquí son considerados, el uso de la aproximación de Condon, es una cuestión muy importante y que deberá tenerse muy presente.

El modelo se presenta en la Sección 3.1. En este punto es importante hacer notar que en esta parte del estudio no se están considerando los efectos de relajación y desfasamiento y, por consiguiente, es posible hacer nuestro estudio de manera directa empleando un formalismo de función de onda y seguir su evolución temporal por medio de la ecuación de Schrödinger. Aunque debe hacerse notar que esos efectos son ciertamente muy importantes,

sobre todo en el momento en que estemos interesados en hacer una comparación directa con los experimentos, sin embargo estos efectos no son relevantes para los detalles de una preparación ideal de un estado molecular<sup>[27, 39]</sup>. También es importante señalar que estamos despreciando los efectos de polarizabilidad provenientes de los estados electrónicos excitados superiores que, aunque podrían ser incluidos en este formalismo<sup>[23]</sup>, no serán esenciales para el análisis ya que los pulsos siempre son considerados en resonancia con la transición electrónica relevante.

Además del aspecto de presentar y desarrollar un análisis técnico de una teoría dada, el estudio de estados quirales es interesante *per se*; véanse, por ejemplo las referencias [40, 41, 42, 43, 44]. El interés principal radica en el hecho de que las moléculas que presentan características quirales son muy comunes y, debido a los efectos estabilizantes de sus alrededores, casi siempre se encuentran en estados quirales (por decir "izquierdo" o "derecho"), mientras que sus estados estacionarios, por simetría, deben ser aquirales. Es más, los tiempos de tunelaje típicos entre "izquierdo" y "derecho" son tan extremadamente grandes que la dinámica entre esos estados es muy difícil de observar. De hecho, este tiempo tan grande es el que nos puede proporcionar una explicación de la estabilidad de los estados dados; aunado a esto, los procesos de colisiones y otros tipos de interacciones con los alrededores, que poseen escalas de tiempo más cortas, modifican la evolución del tunelaje forzando a la molécula a permanecer en uno de los estados dados, como ha sido mencionado por R.A Harris y L. Stodolsky<sup>[44]</sup>; es decir, estos procesos en vez de acelerar el tunelaje, lo retardan.

La situación experimental que consideraremos aquí es la siguiente: la molécula inicialmente está en un estado quiral dado, por decir "izquierdo". Entonces, mediante una secuencia apropiada de dos pulsos láser con fases fijas (phase-locked) uno puede preparar una superposición de estados "izquierdo" y "derecho".

Cina-Harris han ido más lejos y han propuesto una manera de detectar el estado preparado de esta forma. El proceso de la detección consiste en enviar otro par de pulsos con fases fijas cuyo efecto sea preparar diferentes estados de paquete de onda en el estado electrónico excitado. Como una función del retraso entre los pulsos del segundo par, la población del estado electrónico excitado puede ser medida mediante su posterior fluorescencia. Se puede mostrar que esta población refleja la interferencia de los diferentes paquetes de onda en el estado electrónico vibracional que fueron generados por los diferentes pulsos empleados. Cina-Harris han hecho un estudio teórico de este experimento usando varias hipótesis que permiten simplificar el análisis, y han predicho cómo tal superposición puede ser preparada y medida.

En las subsecuentes dos secciones (Secs. 3.2 y 3.3) presentamos una solución numérica del modelo propuesto por Cina-Harris sin hacer uso de hipótesis alguna, sal-

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

vo las dos mencionadas anteriormente. Hemos encontrado que el proceso de *preparación* de la superposición de estados quirales es muy bien descrito por la teoría simplificada, aún cuando encontramos una omisión en el cálculo de Cina-Harris que simplifica el interferograma de fluorescencia, pero también encontramos que las restricciones de la teoría pueden ser demasiado severas para una realización experimental del proceso de *detección*. En esta parte del trabajo haremos énfasis en algunos aspectos extras que se obtienen al realizar un cálculo exacto, es decir, discutiremos los requisitos necesarios que deben satisfacer las diferentes escalas de tiempo y de las energías para tener una detección clara de la superposición quiral (es decir el tiempo de tunelaje, la altura de la barrera, la duración del pulso, y las energías del estado vibracional en ambas superficies electrónicas de potencial  $V_g$  y  $V_e$ ).

No obstante, también queremos enfatizar que hemos identificado las características del interferograma que señalan, sin duda alguna, que se ha preparado una superposición de estados quirales, tal como Cina-Harris lo enfatizan.

Finalmente se concluye este capítulo (Sección 3.4) con varios comentarios sobre los tiempos de tunelaje de diferentes estados quirales, así como señalando algunas formas alternativas de preparar estos estados.

### 3.1 El modelo molecular

Como se mencionó líneas arriba, para realizar nuestro estudio vamos a considerar una molécula con dos estados electrónicos y una coordenada nuclear  $x$  que determina la "quiralidad" de la molécula, es decir, una coordenada  $x$  negativa será interpretada como un estado quiral "izquierdo" y una coordenada  $x$  positiva, como uno "derecho", llamemos  $\mu$  al momento dipolar de transición electrónica que, en la aproximación de Condon, es independiente de la coordenada  $x$ , de tal forma que el Hamiltoniano total del sistema puede escribirse como<sup>[18, 19, 20, 21, 22, 23, 24]</sup>

$$H(t) = |g(x)\rangle H_g \langle g(x)| + |e(x)\rangle H_e \langle e(x)| - \mu E(t) [|g(x)\rangle \langle e(x)| + |e(x)\rangle \langle g(x)|] \quad (3.1)$$

donde  $H_g$  y  $H_e$  representan a los Hamiltonianos nucleares de los estados electrónicos base y excitado, respectivamente, y  $E(t)$  denota el campo eléctrico de la secuencia de pulsos gaussianos de láser que interactúa con la molécula.

Específicamente, los Hamiltonianos  $H_g$  y  $H_e$  son de la forma

$$H_\alpha = \frac{p^2}{2m} + V_\alpha(x), \quad (3.2)$$

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

donde las superficies de energía potencial (o potenciales) están dadas por

$$V_g(x) = ax^4 - bx^2 + \frac{b^2}{4a} \quad (3.3)$$

con  $a$  y  $b$  positivos, y

$$V_e(x) = \epsilon + \frac{1}{2}m\omega_e^2x^2, \quad (3.4)$$

siendo  $\epsilon$  la diferencia de energía entre los mínimos de los estados electrónicos base y excitado (ver Figura 3.1).

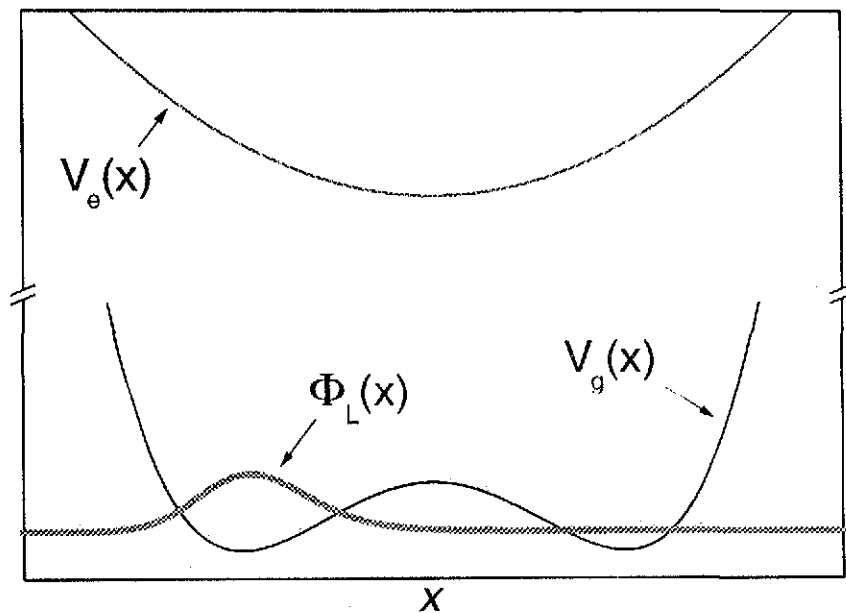


Figura 3.1: Estado inicial  $\Phi_L$  con los potenciales cuártico  $V_g$  y armónico  $V_e$  centrados en  $x = 0$ .

La secuencia de pulsos está dada por

$$E(t) = \sum_{i=1}^N E_i e^{-(t-t_i)^2/2\tau} \cos(\Omega t + \phi_i) \quad (3.5)$$



donde  $t_i$  son los tiempos centrales de cada pulso,  $\tau$  es el "ancho" del pulso,  $\Omega$  es la frecuencia central ("carrier frequency") del pulso y  $\phi_i$  es la fase relativa del pulso. Más adelante especificaremos los tiempos  $t_i$  así como las fases  $\phi_i$ .

Dependiendo de los valores relativos de  $a$  y  $b$ , el potencial  $V_g(x)$  muestra la característica de potencial de doble pozo con mínimos en  $x_0 = \pm\sqrt{b/2a}$ . En lo que sigue, y salvo dicho lo contrario, usaremos unidades tales que  $\hbar = 1.0$ ,  $m = 1.0$  y  $a = 1.0^1$ , por lo que al analizar diferentes casos lo que haremos será variar, principalmente el parámetro  $b$  en la Ecuación (3.3) a fin de discutir diferentes casos con diferentes tiempos de tunelaje.

Como es conocido<sup>2</sup>, y hemos mostrado en la Sección 2.4.1, los estados vibracionales del potencial  $V_g(x)$ , aquí llamados  $\chi_n(x)$ , tienen eigenenergías en "pares" para valores de la energía por debajo de la barrera y que cuentan para los llamados "desdoblamiento de tunelaje" (tunnelling splittings), que podemos calcular numéricamente hasta el estado  $n$  que consideremos necesario. Claramente, para un valor de  $b$  cada vez más grande existirán mas estados por debajo de la barrera y, por consiguiente, la separación de tunelaje se hace más pequeña.

Así, si nosotros llamamos  $V_b$  a la altura de la barrera y  $\omega_g$  a la frecuencia ajustada al fondo de los pozos, la proporción  $V_b/\omega_g$  nos dá aproximadamente el número de (pares de) estados por debajo de la cima de la barrera. Estas cantidades son,

$$V_b/\hbar = \frac{b^2}{4a} \quad (3.6)$$

y

$$\omega_g = \sqrt{\frac{4b}{m}}, \quad (3.7)$$

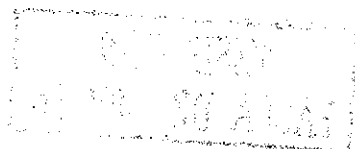
tal que la proporción  $N = V_b/\hbar\omega_g = \sqrt{mb^3/64a^2}$ . Como esta proporción se hace muy grande conforme aumente  $V_b$ , la energía media del estado vibracional más bajo se aproxima a  $\hbar\omega_g$  y por lo tanto, la separación de tunelaje se vuelve más pequeña.

Es de interés recordar aquí la fórmula clásica que estima el desdoblamiento de tunelaje<sup>[46]</sup>,

$$\Delta E_{approx} = \hbar\omega_0 e^{-2x_0(2mV_b)^{1/2}/\hbar} \quad (3.8)$$

<sup>1</sup>Para ser precisos, nuestras unidades están adimensionalizadas considerando a  $m$  como la unidad de masa;  $l_0 = (\hbar^2/ma)^{1/6}$  como la unidad de longitud; y  $t_0 = (m^2/\hbar a)^{1/3}$  como la unidad de tiempo. Así que para ajustar este modelo, uno necesita tres cantidades experimentales independientes, por ejemplo, la masa de la molécula, la altura de la barrera  $V_b$  y la separación de los mínimos  $2x_0$ .

<sup>2</sup>Ver la página 183 del libro de Landau<sup>[45]</sup>.





donde  $\omega_0$  es una frecuencia del orden de  $\omega_g$ . Nosotros hemos encontrado que esta fórmula realmente sobrestima la separación de tunelaje para el potencial cuártico. No obstante, dicha fórmula muestra la dependencia en las diferentes escalas de energía y además nos sirve para estimar de manera sencilla un límite superior para esta separación. Como veremos más adelante, es crucial para la detección de la superposición de estados quirales que el número de estados por debajo de la cima de la barrera sea grande.

Los estados de tunelaje en que estamos interesados son las combinaciones lineales de  $\chi_0(x)$  y  $\chi_1(x)$  que determinan los estados “izquierdo” y “derecho” localizados en el fondo de los pozos correspondientes. Nosotros los llamaremos  $\Phi_L(x)$  y  $\Phi_R(x)$ , respectivamente, y están dados por

$$\Phi_L(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_0(x) + \chi_1(x)) \quad (3.9)$$

y

$$\Phi_R(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_0(x) - \chi_1(x)). \quad (3.10)$$

Si el estado inicial de la superficie electrónica base es  $\Phi_L(x)$  (véase la Figura 3.1), la partícula “tuneará” a través de la barrera y su estado pasará a ser  $\Phi_R(x)$  en un tiempo dado por

$$\tau_T = \frac{\pi}{\Delta E}, \quad (3.11)$$

donde  $\Delta E = E_{g1} - E_{g0}$  es la separación de los niveles  $n = 0$  y  $n = 1$ . Este tiempo de tunelaje es de hecho mucho más grande que cualquier otro tiempo molecular característico involucrado en este problema.

Usando un esquema de correlación temporal con el método de “Split Operator”<sup>(30)</sup> para la evolución del estado, podemos resolver tanto las eigenenergías como los eigenestados, tal como se hizo en la Sección 2.4.1. Con este método encontramos que las separaciones de energía para  $b = 7, 8$  y  $10$  están dadas por  $\Delta E = 2.12 \times 10^{-4}$ ,  $\Delta E = 3.34 \times 10^{-5}$  y  $\Delta E < 3.8 \times 10^{-6}$ , respectivamente<sup>3</sup>. Para  $b = 50$  y  $100$ , los tiempos de tunelaje son tan extremadamente grandes que, tanto el costo de CPU como los requerimientos de memoria, hacen el cálculo impracticable. Sin embargo, del límite en el valor de la separación de energía para  $b = 10$  vemos que los tiempos de tunelaje para este valor de  $b$  y superiores es esencialmente “infinito”. Aunque nosotros tomamos  $m = 1$  dado que hay sólo una

<sup>3</sup>Nosotros mencionamos que para  $b = 10$  se cumple que  $\Delta E < 3.8 \times 10^{-6}$ , dado que no pudimos resolver este caso después de  $2^{24} (= 16777216)$  iteraciones considerando  $\Delta t = 1/64$ . Lo que ejemplifica que rápidamente el tiempo de tunelaje aumenta con un cambio mínimo en el valor del parámetro  $b$ .

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

masa involucrada en el problema, es ilustrativo verificar la dependencia sensible del tiempo de tunelaje con la masa; ya que encontramos, por ejemplo, que para  $b = 7$  y  $m = 0.5$ , el valor de la separación de la energía resultó  $\Delta E \approx 8.61 \times 10^{-3}$ , alrededor de 40 veces más grande que la separación de energía para  $m = 1$ . También es de interés recordar que para la molécula de amoníaco en la banda vibracional más baja<sup>47</sup> la separación de tunelaje es  $\Delta E \approx 1\text{cm}^{-1}$  y la altura de la barrera es  $V_b \approx 2000\text{cm}^{-1}$ . La proporción de estas dos cantidades está de acuerdo aproximadamente con el caso  $m = 0.5$ ,  $a = 1$ , y  $b = 7$ . Como veremos mas adelante, este caso no puede satisfacer los severos requisitos en la escala de tiempos para la detección de la superposición de estados quirales. Es decir, la preparación de la superposición de estados quirales para el amoníaco requiere, a lo mas, de un pulso láser de femtosegundos, pero la parte de detección sólo se puede realizar de manera apropiada por, al menos, un pulso de láser de picosegundos; por lo que esta molécula no es un candidato conveniente para una realización experimental del esquema presente.

En la Sección 3.4 consideramos superposiciones que incluyen los estados vibracionales  $n = 3$  y  $n = 4$ , encontrando que el tiempo de tunelaje puede reducirse por más de un orden de magnitud. De hecho, si uno considera un paquete de ondas Gaussiano ajustado al fondo de los pozos, el tiempo de tunelaje se acorta considerablemente como resultado de que el paquete de ondas necesariamente incluye mas estados que sólo los dos más bajos.

### 3.2 Teoría de CH para preparar y detectar la superposición quiral

La primera parte del experimento es la preparación de la superposición de estados quirales en los estados electrónicos base mediante una secuencia de dos pulsos ajustados en el tiempo de manera adecuada. A continuación se describe de manera cualitativa el proceso involucrado: El sistema se encuentra inicialmente en el estado "izquierdo",  $\psi_g(x, t_0) = \Phi_L(x)$ , y con amplitud cero en la superficie electrónica excitada,  $\psi_e(x, t_0) = 0$ . Entonces, al tiempo  $t = t_1$  el "pico" del primer pulso llega a la molécula. Dado que la frecuencia central (o portadora)  $\Omega$  de los pulsos se ecoge para ser casi una resonancia vertical en los valores de los mínimos  $x_0$  del potencial base y la duración  $\tau$  del pulso se toma mucho más corta que el periodo del estado vibracional  $2\pi/\omega_e$  de la superficie electrónica excitada, se crea una "copia" del estado inicial en ese estado. Justo después del paso del primer pulso  $t \approx t_1 + \tau$ , el paquete de ondas en el estado electrónico base es  $\psi_g(x, t) \approx \alpha\Phi_L(x)$  y el estado vibracional en el estado electrónico excitado es  $\psi_e(x, t) \approx \beta\Phi_L(x)$ , con  $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$ . Conforme el tiempo transcurre, el estado en la superficie electrónica base permanece esencialmente el mismo, es decir sin cambio debido a que su tiempo de tunelaje es varios órdenes de

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

magnitud mayor a los tiempo involucrados en este proceso, mientras que el paquete de onda en el estado excitado se mueve bajo la influencia del potencial armónico ( $V_e(x)$ ). Al tiempo  $t_2 = T_1 + \pi/\omega_e$ , a saber un medio periodo vibracional después del paso del primer pulso, el paquete de ondas alcanza el otro lado del potencial armónico, es decir está colocado encima del mínimo “derecho” del potencial de doble pozo, al mismo tiempo que esto ocurre se ajusta el tiempo del segundo pulso de tal forma que en ese instante, el pico de este segundo pulso llegue a la molécula, este segundo pulso es idéntico al primero, salvo por una fase relativa fija. El segundo pulso tiene los efectos de generar una segunda copia del estado izquierdo (del estado electrónico base) en el estado electrónico excitado, y también producir una copia del estado vibracional del potencial excitado de regreso al estado electrónico base pero ahora en el pozo *derecho* del potencial.

El resultado después de los dos pulsos es una superposición de amplitudes tanto en el pozo izquierdo como en el pozo derecho del potencial correspondiente al estado base electrónico. La amplitud en el pozo de la izquierda es esencialmente  $\Phi_L(x)$ , multiplicado por un factor menor que 1. Uno espera que si la duración del pulso se escoge de manera apropiada, la amplitud en el pozo derecho debe ser esencialmente  $\Phi_R(x)$ , también multiplicado por un factor menor que 1. En el análisis realizado por Cina-Harris, se involucran varias aproximaciones: (a) sólo se consideran las amplitudes  $\Phi_L(x)$  y  $\Phi_R(x)$ ; (b) se recurre a la aproximación de pulso “corto”, lo que permite hacer copias “instantáneas” del estado correspondiente; y (c) se emplea la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo incluyendo la aproximación de “onda rotante” (rotating wave approximation), siendo esta la aproximación menos crucial pero que permite escribir expresiones analíticas explícitas del estado final del sistema. Bajo estas aproximaciones puede mostrarse que el estado vibracional en el estado electrónico base puede escribirse como<sup>4</sup>

$$\psi_g(x, t) \approx \alpha(t)\Phi_L(x) + \beta(t)e^{i(\phi_2 - \phi_1)}\Phi_R(x) \quad (3.12)$$

donde  $\alpha(t)$  y  $\beta(t)$  dependen de la intensidad del campo eléctrico, del momento dipolar de transición electrónica  $\mu$ , de la duración del pulso, y de los factores de fase dependientes del tiempo; es conveniente hacer notar que  $\phi_2 - \phi_1$  es la diferencia de fase óptica entre los pulsos. Además es evidente que después de este proceso también queda población en el estado electrónico excitado ( $\psi_e(x, t)$ ), y que haciendo uso de las aproximaciones empleadas para escribir la Ecuación (3.12) uno puede encontrar la expresión correspondiente a esta amplitud (véase el Apéndice B). La Figura 3.2 ilustra el proceso involucrado en la preparación y que ha sido comentado anteriormente.

En la Figura 3.3 se muestran “instantáneas” de las amplitudes de probabilidad para la población en los dos estados, base ( $|\psi_g(x, t)|^2$ ) y excitado ( $|\psi_e(x, t)|^2$ ), que fueron

<sup>4</sup>Véase el Apéndice B, así como la Referencia [24].

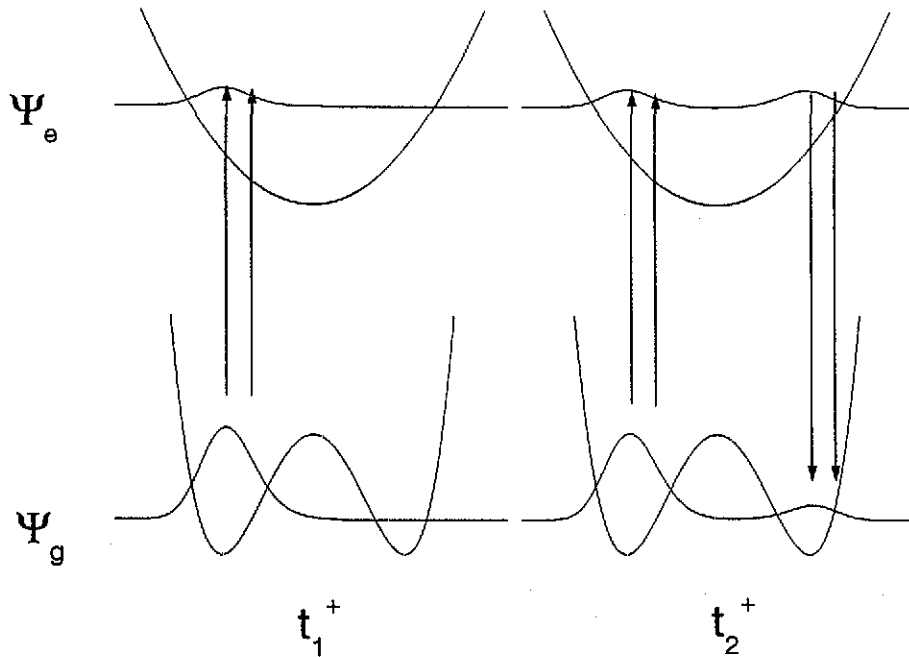
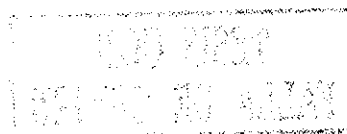


Figura 3.2: Descripción esquemática del proceso de preparación de la superposición quiral.

calculadas tomando como base las ideas expuestas líneas arriba, para un caso particular de los parámetros ya mencionados ( $\Omega = 4748.94$ ,  $\tau = 1/512$ ,  $E_0 = 100$ ,  $b = 50$ ,  $\epsilon = 875.0$ ,  $\omega_e = 16.0$  y  $m = 1.0$ ) justo después del paso del segundo pulso. Nótese que el estado base  $|\psi_g(x, t)|^2$  de hecho tiene población en ambos pozos como se esperaba, mientras que la amplitud en el estado excitado  $|\psi_e(x, t)|^2$ , refleja la población transferida del estado electrónico base por cada uno de los dos pulsos, lo que concuerda muy bien con el cálculo aproximado realizado por Cina-Harris. En la próxima sección se darán los detalles del cálculo numérico, así como algunos resultados interesantes que se obtuvieron.

Durante la realización de los cálculos, notamos que estos resultados requieren las siguientes restricciones en las escalas de tiempo involucradas en el proceso,

$$\tau_T \gg \frac{2\pi}{\omega_e} \gg \tau. \tag{3.13}$$



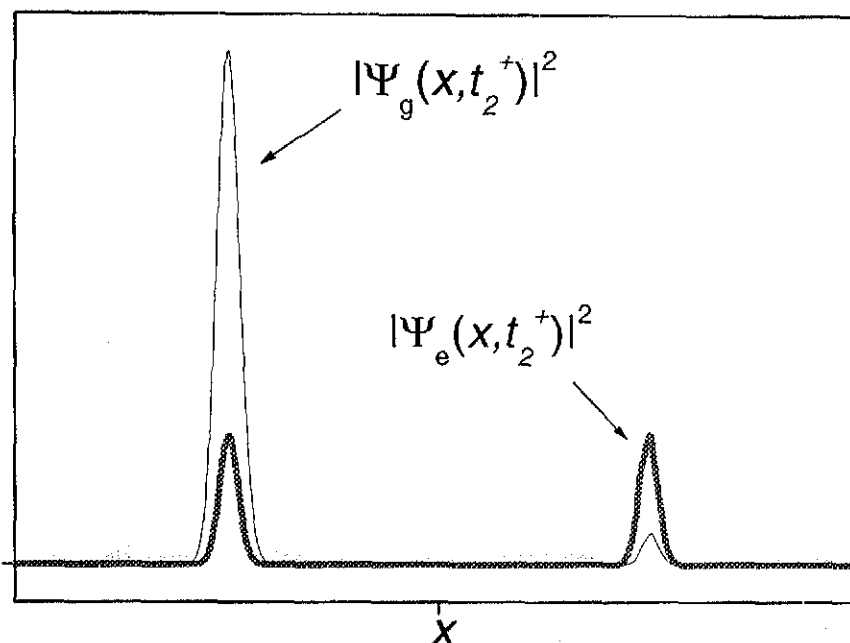


Figura 3.3: Probabilidades de la población después del segundo pulso del proceso de preparación.

La primera desigualdad es necesaria para tener un tiempo de tunelaje muy grande comparado con el periodo vibracional del estado electrónico excitado, mientras que la segunda nos permite la aproximación de pulso "corto" necesaria para realizar copias "instantáneas" de los estados nucleares. Más adelante haremos una descripción cuantitativa más detallada de estas desigualdades.

La segunda parte del experimento es la detección de la superposición de estados quirales preparada por el primer par de pulsos con fase fija. La idea propuesta por Cina-Harris es enviar un siguiente par de pulsos con fase fija y calcular la población del estado electrónico excitado como una función del retraso entre este par de pulsos, es decir, el tiempo entre los máximos ("picos") de este tercer y cuarto pulsos. Esta población depende esencialmente de la coherencia cuántica del estado molecular y por consiguiente podría ser medida mediante un interferograma de fluorescencia<sup>[1]</sup>. El tercer pulso, es decir el primer

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

pulso del par empleado para la detección, se ajusta para que llegue a la molécula al tiempo  $t_3 = t_2 + \pi/2\omega$ , esto es, un *cuarto* de periodo vibracional del estado electrónico excitado después del segundo pulso del par empleado para la preparación. La razón aquí es que el paquete de ondas que fué preparado por el segundo pulso, véase la Figura 3.3, ha tenido el tiempo suficiente para moverse hacia el centro de los potenciales (es decir  $x \approx 0$ ). Entonces, el tercer pulso debe hacer una copia de la superposición de estados del estado electrónico base hacia el estado electrónico excitado, y al mismo tiempo, de manera ideal, no debería haber ninguna transferencia de población del estado excitado al estado base proveniente del paquete de ondas cerca de  $x \approx 0$ , véase la Figura 3.4 (calculada con los mismos parámetros de la Figura 3.3). Si esto resulta cierto, un cuarto pulso retrasado un tiempo  $t_d$  respecto al tercero, es decir centrado en  $t_4 = t_3 + t_d$ , realizará *otra* copia de la superposición de estados al estado excitado (siempre y cuando  $t_d \ll \tau_T$ ). Esta última copia interferirá con el estado preparado por el tercer pulso y que ha evolucionado bajo el potencial electrónico excitado durante un tiempo  $t_d$ . La población final  $|\psi_e(x, t)|^2$  del estado electrónico excitado mostrará características únicas, como función del tiempo de retraso  $t_d$ , eso debe servir para inferir la calidad de búsqueda de la superposición quiral. La Figura 3.5 muestra el interferograma de fluorescencia “ideal” calculado por Cina-Harris.

En este punto es interesante señalar que el análisis presentado por Cina-Harris realmente no es completo ya que el interferograma sólo se calcula con la interferencia del estado preparado por el tercer pulso con el estado transferido mediante el cuarto pulso y dejando completamente de lado la superposición obtenida por el primero y segundo pulsos. Bajo las hipótesis de Cina-Harris, esto sólo puede hacerse cuando tal estado está en la región cercana al centro de los potenciales, es decir  $x \approx 0$ . Sin embargo, cuando tal estado está cercano a los pozos, es decir  $x \approx \pm x_0$ , uno no puede despreciarlo. En el Apéndice B rehacemos el cálculo de Cina-Harris y mostramos allí que existen términos adicionales del mismo orden que aquellos considerados por ellos. Sin embargo, aunque esto agrega estructura al interferograma, no modifica los aspectos esenciales del experimento propuesto ni las conclusiones principales. En dicho Apéndice podemos ver que, en general, los interferogramas de fluorescencia muestran ciertas características importantes no sólo a tiempos múltiples semi-enteros y enteros del periodo vibracional de la superficie de potencial excitado, como Cina-Harris encontraron, sino también en los cuartos y tres cuartos del periodo vibracional. Esto se verifica mediante el cálculo numérico realizado para tal fin.

En el esquema propuesto es crucial que la única transferencia de población entre los dos estados electrónicos ocurra alrededor del fondo de los pozos (es decir cerca de  $x = \pm x_0$ ) a fin de forzar a la molécula hacia una superposición de estados izquierdos y derechos. Por lo tanto, es esencial que mientras el paquete de ondas en el estado electrónico excitado esté sobre (o cerca de) la cima de la barrera de tunelaje (es decir, alrededor de  $x \approx 0$ ) no haya transferencia de población del estado electrónico excitado al estado electrónico base; de

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

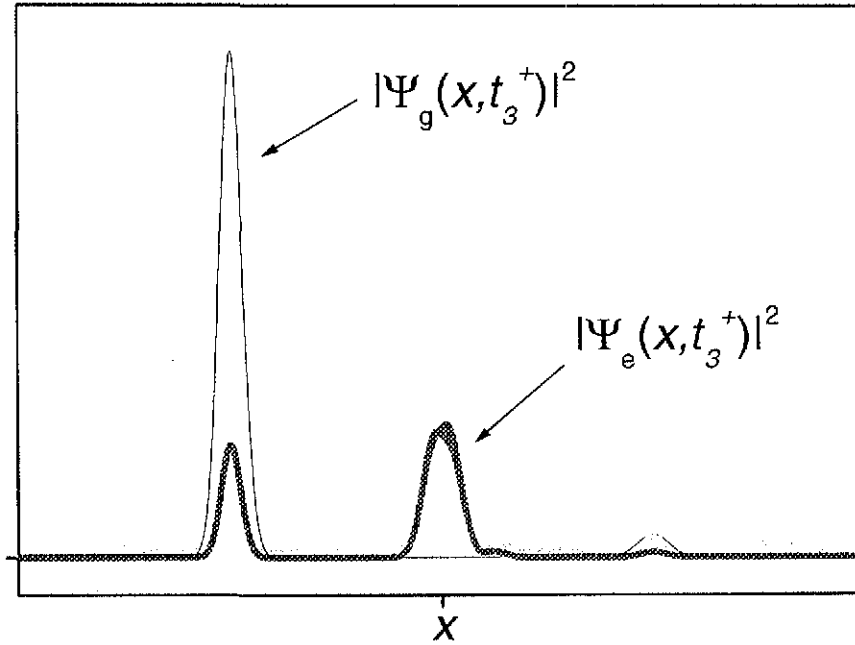


Figura 3.4: Probabilidades de la población después del tercer pulso (primer pulso del proceso de detección)

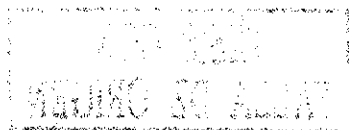
lo contrario, el estado vibracional en el estado electrónico base no será una superposición pura de estados quirales. Así que para evitar dicha transferencia de población de regreso al estado base, encontramos que se debe satisfacer la relación

$$V_b \tau / \hbar \gg 1. \quad (3.14)$$

De esta manera, claramente hay una probabilidad pequeña de excitar estados vibracionales sobre la barrera, de hecho el requisito de Cina-Harris es menos severo que este, pero el resultado final es el mismo. Así, para poder satisfacer todas las aproximaciones, la restricción de los tiempos dada por la Ecuación (3.13), es reemplazada por la siguiente:

$$\tau_I \gg \frac{2\pi}{\omega_e} \gg \tau \gg \frac{\hbar}{V_b}. \quad (3.15)$$

Como hemos visto, es de hecho bastante simple encontrar tiempos de tunelaje muy grandes tal que la primera desigualdad sea fácilmente satisfecha (sólo necesitamos aumentar el valor



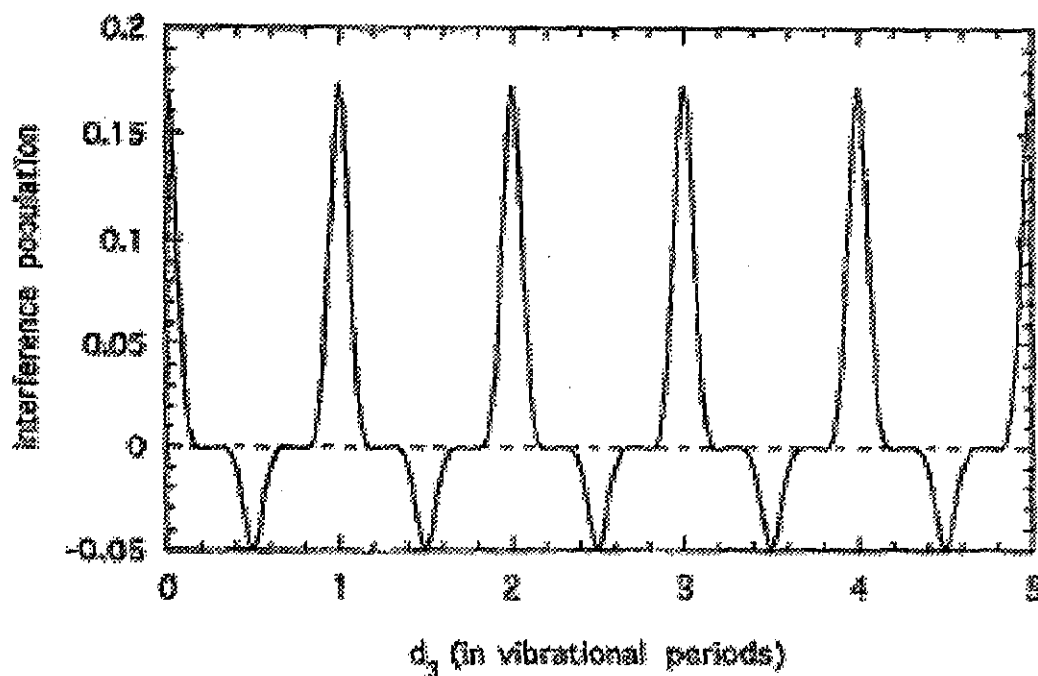


Figura 3.5: Interferograma de fluorescencia calculado por Cina y Harris [véase la fig. 2 en J.Chem.Phys. 100, 2531, (1994)]

de  $b$  en el potencial dado por la Ecuación (3.3)). La segunda desigualdad se refiere a la parte de la preparación que requiere "copias" buenas de los estados quirales (de  $y$ ) hacia la superficie excitada; lo cual puede satisfacerse reduciendo de manera arbitraria la duración del pulso, la realización de una copia "buena" o "instantánea" también puede expresarse en el dominio de frecuencia: uno necesita que el ancho de banda del pulso láser sea varias veces más ancho que la separación de los estados vibracionales en la superficie electrónica excitada. Sin embargo, la última desigualdad en la Ecuación (3.15) indica que los anchos de banda del pulso deben ser más pequeños que la altura de la barrera de tunelaje de la superficie electrónica base. Es decir, el pulso *no puede* hacerse arbitrariamente corto. Ahora, como argumentaremos en la próxima sección, resulta que es deseable para obtener buenas copias, que la frecuencia  $\omega_e$  no difiera mucho de la separación típica de los *pares de tunelaje* (tunneling pairs) en los estados excitados. Así, las dos últimas desigualdades pueden satisfacerse simultáneamente si uno escoge que el número de estados  $N$  por debajo de la barrera sea un número relativamente grande (por decir,  $N \approx 10$ ). Como una regla

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



arbitraria, y para propósitos prácticos, escogimos que el inverso de la duración del pulso  $\tau$  sea, al menos, la mitad de la barrera de tunelaje. Por lo que, si  $m = 1$  y  $a = 1$ , veremos en la próxima sección que para  $b = 50$  y  $b = 100$  el compromiso de las últimas dos desigualdades se logra y el esquema funciona bastante bien acorde con la teoría analítica, y que incluso para  $b = 8$  el interferograma de fluorescencia correspondiente todavía muestra características reconocibles. Dejamos los detalles numéricos, así como la discusión de los interferogramas para la próxima sección.

### 3.3 Análisis numérico e interferogramas de fluorescencia

En esta sección reportamos los cálculos exactos, aunque numéricos, de los procesos de preparación y de detección discutidos en la sección anterior. El cálculo procede como sigue: el estado molecular total, en la base de la aproximación de Born-Oppenheimer  $|g(x)\rangle$  y  $|e(x)\rangle$ , está dado por

$$\Psi(x, t) = \begin{pmatrix} \psi_g(x, t) \\ \psi_e(x, t) \end{pmatrix}. \quad (3.16)$$

Inicialmente, es decir al tiempo  $t = 0$  y antes del arribo de algún pulso, se tiene que  $\psi_e(x, 0) = 0$  y  $\psi_g(x, 0) = \Phi_L(x)$ . Considerando lo anterior como la condición inicial del sistema, se resuelve la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo mediante el uso de dos métodos diferentes de evolución temporal. Usamos el esquema de diferencias finitas temporales a segundo orden propuesto por Kosloff y Kosloff (KK)<sup>(29)</sup> mientras los pulsos están interactuando con la molécula (considerando un intervalo temporal de 10 veces  $\tau$  centrado en los tiempos  $t_i$  de cada pulso). Cuando los pulsos dejan de actuar usamos el método de "split operator" (SO)<sup>(30)</sup>. En las unidades aquí usadas, los intervalos de tiempo con los que se integra la ecuación de Schrödinger son  $\Delta t_{KK} = 2^{-12}, 2^{-16}, 2^{-20}, 2^{-21}$  para el esquema de Kosloff y Kosloff, y  $\Delta t_{SO} = 2^{-6}, 2^{-10}, 2^{-14}, 2^{-15}$  para el método de "Split operator", para los casos  $b = 7, 8, 50, 100$ , respectivamente. El método SO es claramente mucho más rápido que el método de KK, sin embargo, el método SO no puede ser usado mientras los pulsos están actuando debido a que el Hamiltoniano total, en tales circunstancias, depende del tiempo. El costo de CPU para el cálculo es esencialmente empleado durante la presencia de los pulsos.

Para un valor fijo del parámetro  $b$  del potencial electrónico base de doble pozo hemos hecho varios ensayos con pulsos diferentes (diferentes frecuencia portadora y duración), así como con diferentes frecuencias vibracionales  $\omega_e$  del estado electrónico excitado. Nosotros

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

realizamos nuestros cálculos satisfaciendo siempre el requisito necesario en las escalas de tiempo involucradas que hemos propuesto en la Ecuación (3.15). Aunque uno tiene cierta libertad para escoger la frecuencia  $\omega_e$  sin perder los aspectos principales del problema a estudiar, decidimos considerar en todo momento  $\omega_e$  igual a la frecuencia  $\omega_g$  que mejor ajusta al fondo de los pozos del potencial.

Lo anterior por un lado hace más fácil la comparación con el cálculo analítico de Cina-Harris, y por otro lado, también hace más fácil el proceso de copiado. No obstante, aún hay restricciones por considerar. Por ejemplo, si la frecuencia  $\omega_e$  es mucho mayor que  $\omega_g$ , entonces el movimiento del paquete de ondas en el estado excitado es tan rápido que uno necesita emplear pulsos cada vez más cortos a fin de tener una buena copia; pero hay un problema, como argumentamos en la Sección 3.2, los pulsos no pueden hacerse arbitrariamente cortos sin afectar el proceso de detección. Si, por otro lado,  $\omega_e$  es mucho menor que  $\omega_g$ , entonces el paquete de ondas resulta muy ancho y distorsionado produciendo un interferograma de fluorescencia muy difícil de interpretar. El único inconveniente de escoger  $\omega_e$  del orden de  $\omega_g$  es que el paquete de ondas en el estado excitado involucra estados vibracionales muy altos que lo convierten en poco realista. Como referencia, podemos considerar a la Figura 3.3 como un ejemplo de la parte de preparación, para  $b = 50$ . En este caso, como en todos los estudiados, usamos intensidades del campo eléctrico lo suficientemente grandes para lograr una amplitud apreciable en el estado "derecho" después del segundo pulso. Estas amplitudes grandes producen una transferencia amplia de población entre los estados electrónicos, a pesar de lo cual, como veremos más adelante, da muy buenos resultados. Bajo las restricciones propuestas líneas arriba, encontramos que los mejores valores para la duración de los pulsos son  $\tau = \frac{1}{90}, \frac{1}{512}, \frac{1}{1250}$  para  $b = 8, 50, 100$ , respectivamente.

Antes de proceder a mostrar y discutir los interferogramas numéricos, pasamos a escribir el resultado de teoría de perturbación de la parte de interferencia de la población del estado electrónico excitado,  $\Delta P_e$ . El interferograma de fluorescencia es proporcional a esta cantidad, y fué obtenido mediante la aplicación de varias hipótesis y aproximaciones, entre ellas "pulsos instantáneos", teoría de perturbaciones dependientes del tiempo, aproximación de Condon y con la finalidad de simplificar la escritura analítica de los términos involucrados en el cálculo se hace uso de la aproximación de onda rotante (RWA, Rotating Wave Approximation); de tal manera que los detalles del cálculo se encuentran en el Apéndice B (para ello vea la Ecuación B.11).

$$\begin{aligned} \Delta P_e \approx & 2 \operatorname{Re} [A_1 \langle L | e^{-i h_e t_d} | L \rangle + A_2^{(1)} \langle L | e^{-i h_e t_d} | R \rangle + A_2^{(2)} \langle R | e^{-i h_e t_d} | L \rangle \\ & + A_3^{(1)} \langle R | e^{-i h_e (t_d + \pi/2\omega_e)} | L \rangle + A_3^{(2)} \langle L | e^{-i h_e (t_d + 3\pi/2\omega_e)} | L \rangle \\ & + A_4^{(1)} \langle R | e^{-i h_e (t_d + 3\pi/2\omega_e)} | L \rangle + A_4^{(2)} \langle L | e^{-i h_e (t_d + \pi/2\omega_e)} | L \rangle]. \end{aligned} \quad (3.17)$$

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Encontrándose que los coeficientes  $A_1$ ,  $A_2^{(i)}$ ,  $A_3^{(i)}$  y  $A_4^{(i)}$  son todos del mismo orden de magnitud y además son proporcionales a la cuarta potencia de la intensidad del campo eléctrico (véase el Apéndice B). Como ya se ha mencionado, en el artículo de Cina-Harris se han dejado de lado los términos proporcionales a los coeficientes  $A_3^{(i)}$  y  $A_4^{(i)}$ . El origen de cada término es fácil de explicar. Primero, recordemos que después del segundo pulso hay paquetes de ondas vibracionales en ambos pozos del estado electrónico base y en la misma posición en el estado electrónico excitado, vea la Figura 3.3, por ejemplo. Después de un cuarto de periodo vibracional del estado electrónico excitado, los últimos paquetes de ondas se han movido al centro del potencial, colocándose sobre la cima de la barrera. Debido a las restricciones dadas por la Ecuación (3.15) el efecto del tercer pulso es hacer una copia de la superposición quiral hacia el estado electrónico excitado sin transferir población de este último hacia el estado base. La Figura 3.4 da una idea acerca de una realización típica de esta parte de la detección. Claramente, después de otro cuarto de periodo, el paquete de ondas localizado en el centro de la superficie excitada se ha movido hacia las regiones de los pozos, mientras que los ubicados en las posiciones de los pozos están ahora en el centro de la superficie excitada; así que un cuarto pulso interactuando con el sistema en ese instante producirá un cambio en el modelo de la interferencia. Este es el efecto del término proporcional a  $A_3^{(i)}$ . Si el retraso del cuarto pulso es la mitad de un periodo vibracional, entonces el paquete de ondas localizado en el centro está de nuevo en el centro, mientras que aquellos localizados en las posiciones de los pozos izquierdo y derecho han intercambiado las posiciones; el efecto del cuarto pulso en este momento es dado por el término proporcional a  $A_2^{(i)}$ , y estos términos son los que registran la existencia de la superposición de los estados quirales.

Evidentemente después de un periodo vibracional completo, el estado vibracional en el estado electrónico excitado regresa a un estado similar al existente justo después del tercer pulso y, por consiguiente, un cuarto pulso con este retraso producirá una interferencia; este caso es dado por el término proporcional a  $A_1$ .

Las Figuras 3.7, 3.9 y 3.10 muestran los interferogramas de fluorescencia correspondientes a  $b = 8, 50$  y  $100$ , respectivamente. Claramente los "picos" están mejor resueltos conforme se aumenta el valor del parámetro  $b$ . En esas figuras mostramos dos casos: los casos etiquetados como (A) en los que no se hace ninguna hipótesis o aproximación y donde las posiciones de los "picos" está en completo acuerdo con la Ecuación (3.17); y los casos etiquetados como (B) donde no consideramos la contribución del paquete de ondas resultante del segundo pulso, es decir, la contribución que quedó alrededor del centro de las superficies potenciales ( $x \approx 0$ ). Esto puede aislarse fácilmente debido a que la evolución temporal es lineal. Así, los casos (B) corresponden a las hipótesis de Cina-Harris y, por consiguiente no muestran los "picos" alrededor de los cuartos y tres cuartos de periodo vibracional. Nótese que en todos los casos parece haber una especie de "joroba" (o "chichón") muy pequeña

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

alrededor de los “picos”; es decir, pareciendo como si los interferogramas de fluorescencia estuviesen dados por la suma de un término dado por la fórmula aproximada (Ecuación (3.17)) más un término de fondo en la forma de “jorobas” (o “chichones”) alrededor de los rasgos de interferencia, lo cual se ve muy claramente en la Figura 3.10.

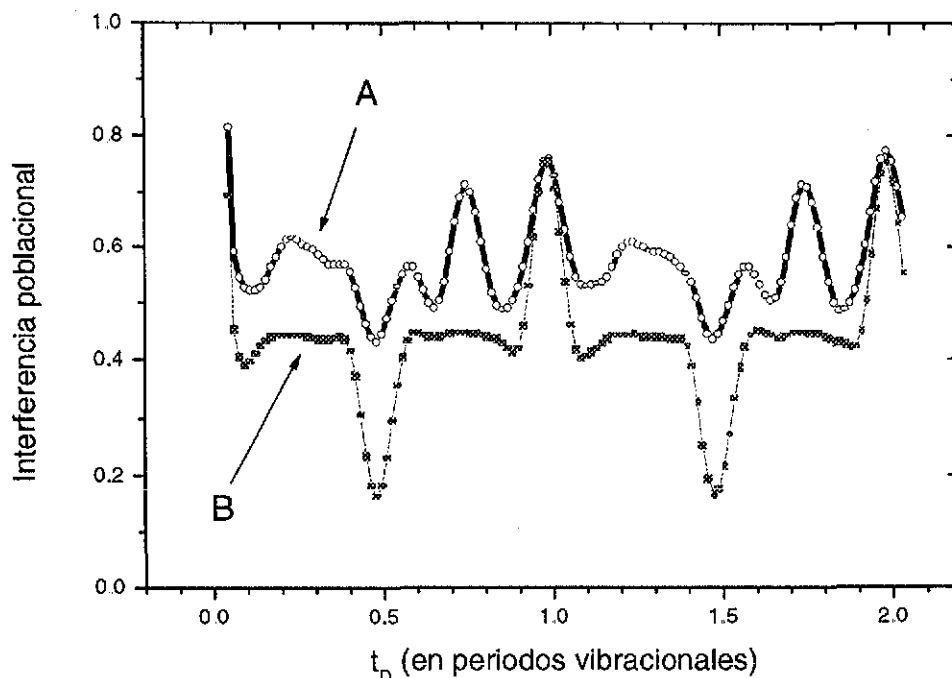


Figura 3.6: Interferograma de fluorescencia para  $b = 8$

Nosotros no hemos podido explicar estas características pero creemos que son debidas al hecho de que la intensidad de los campos realmente no satisfacen del todo la teoría de perturbación usada y que, además los pulsos no son realmente instantáneos.

Finalmente, queremos mencionar por qué los “picos” a veces están encima o por debajo del valor de fluorescencia totalmente incoherente ( $\Delta P_e = 0$ ). La explicación es la misma que se ha dado en la Referencia [1], y depende del desajuste o desintonía (detuning) de la frecuencia central (o portadora) del pulso  $\Omega$  con respecto a una resonancia perfecta con la diferencia de energía entre uno de los estados quirales en la superficie electrónica base y uno de los estados vibracionales de la superficie electrónica excitada. Es decir, los

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

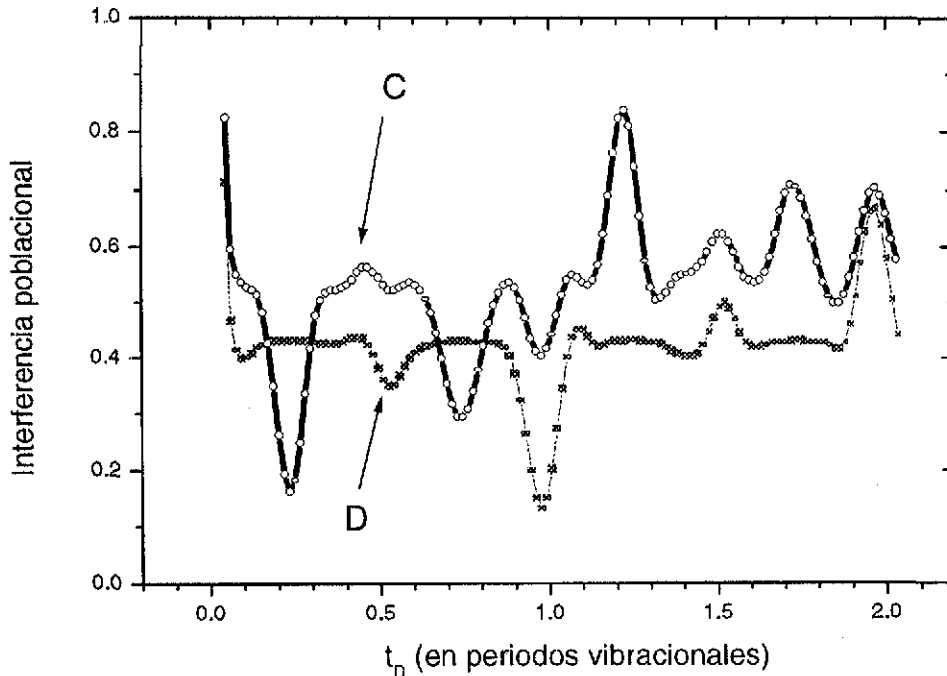
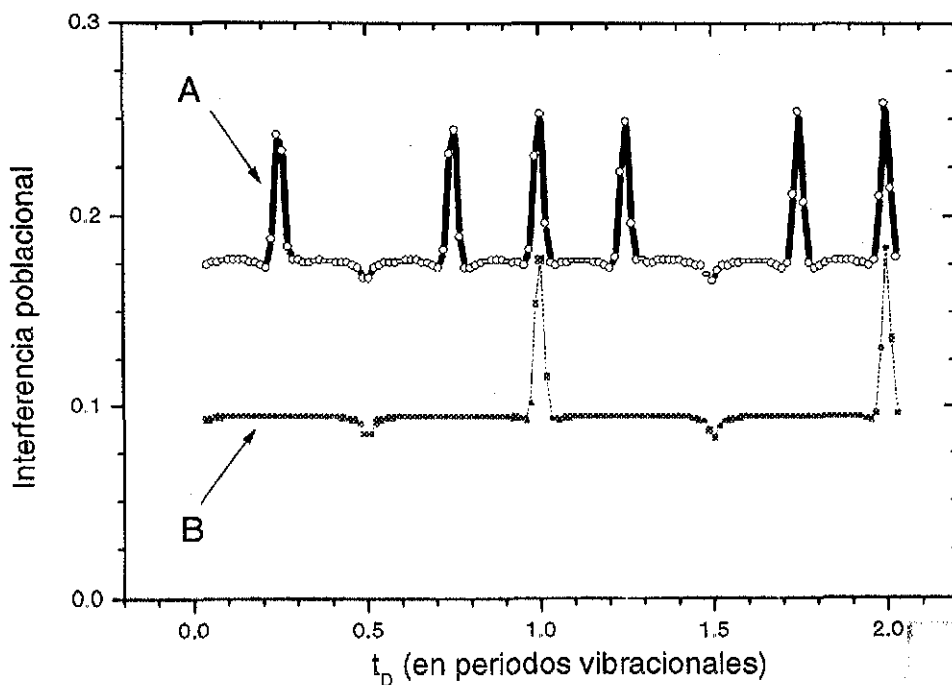


Figura 3.7: Interferograma de fluorescencia para  $b = 8$  (para su explicación véase el texto)

coeficientes  $A_1$  a  $A_4^{(i)}$  en la Ecuación (3.17) dependen de tal desajuste (o desintonía) de las fases ópticas también, vea por ejemplo la Ecuación (B.11) del apéndice correspondiente. Este desajuste está dado por

$$\Delta_{det} = |\Omega - (E_{en} - \epsilon_g)/\hbar| \quad (3.18)$$

donde el estado etiquetado como “ $en$ ” es un estado vibracional del estado electrónico excitado, y  $\epsilon_g$  es la energía de los estados quirales, tal que  $E_{e(n-1)} \leq \hbar\Omega \leq E_{en}$ . Así que si  $\Delta_{det} = 0$  los “picos” siempre son positivos o negativos pero si  $\Delta_{det} \neq 0$  entonces hay un término oscilando encima de la señal con frecuencia  $\Delta_{det}$ . Para los casos armónicos aquí considerados, si  $\Delta_{det} = \omega_e/2$ , es decir  $\hbar\Omega + \epsilon_g$  queda en medio de dos estados vibracionales, el signo relevante proporcional a  $A_2^{(i)}$  en los periodos vibracionales semi-enteros desaparece; este caso se muestra (aproximadamente) en las Figuras 3.9C, 3.9D, 3.10A y 3.10B. El desajuste (o desintonía) para las Figuras 3.7C y 3.7D es  $\Delta_{det} \approx \omega_e/20$  que, de acuerdo con



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 3.8: Interferograma de fluorescencia para  $b = 50$

la fórmula (3.17) produce "picos" con señales alternas. Finalmente las Figuras 3.7A, 3.7B, 3.9A y 3.9B corresponden a casos en los que el desajuste es prácticamente cero, que sería el considerado por Cina-Harris, véase la Figura 3.5 para visualizar la idea anterior.

### 3.4 Notas finales

En esta parte del trabajo hemos mostrado un estudio numérico del experimento propuesto por Cina y Harris<sup>[24]</sup> para la preparación y detección de superposiciones de estados quirales. Además hemos encontrado que la parte de la preparación es bastante factible y que incluso puede llevarse a cabo en moléculas con tiempos de tunelaje que no necesariamente son muy grandes. Sin embargo, el proceso de detección propuesto es más severo en

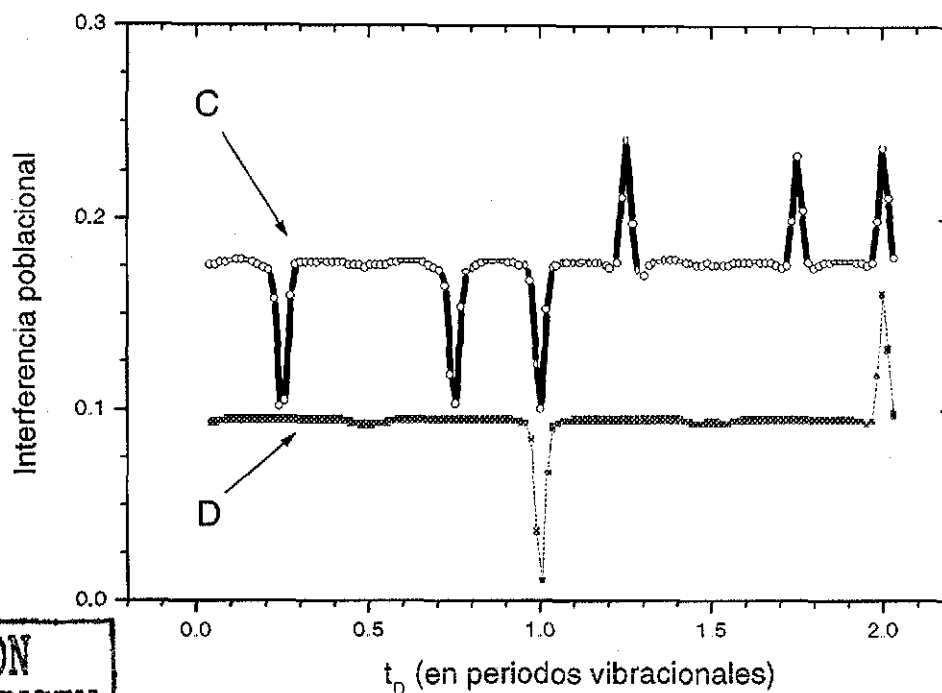


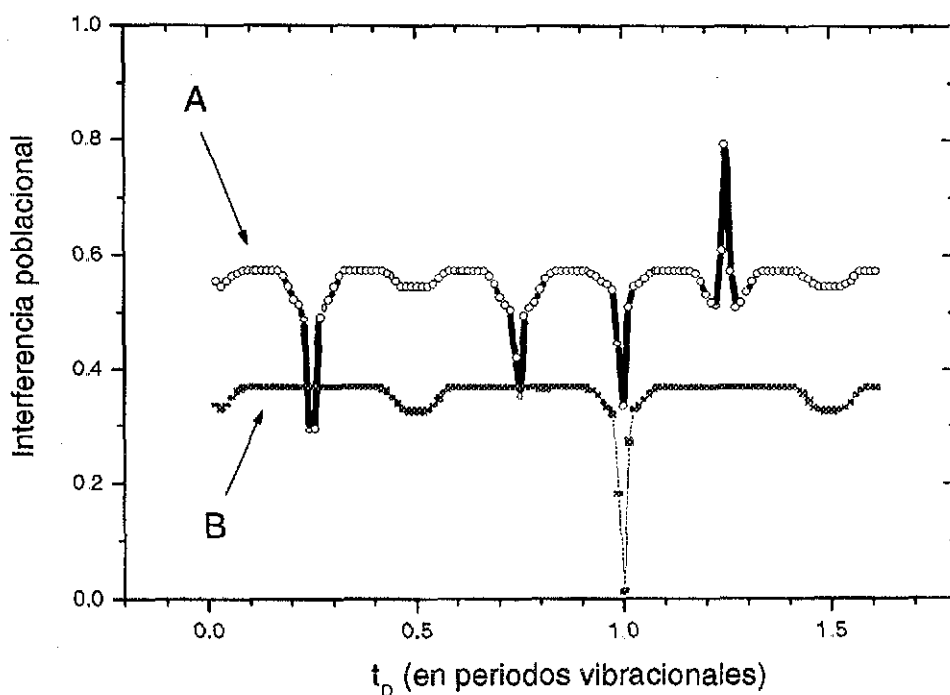
Figura 3.9: Interferograma de fluorescencia para  $b = 50$  (para su explicación véase el texto)

sus requisitos, lo cual se resume en la Ecuación (3.15).

El proceso de detección, en particular, exige que la duración del pulso sea lo suficientemente corta para producir una buena copia del estado de tunelaje inicial hacia la superficie excitada, pero al mismo tiempo se requiere que el pulso sea lo suficientemente grande para que la transferencia de población del estado excitado de regreso al estado base sólo ocurra a los estados de tunelaje derecho e izquierdo. De lo contrario, el proceso de detección del estado será alterado por la presencia de contribuciones de estados vibracionales con energías mayores, es decir, estaríamos considerando no sólo los primeros estados excitados en la superficie de potencial excitada,  $V_e$ .

Para comparar con la teoría analítica de Cina-Harris hemos supuesto un estado electrónico excitado muy particular, a saber, un estado armónico con una frecuencia igual

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 3.10: Interferograma de fluorescencia para  $b = 100$  (para su explicación véase el texto)

a la componente armónica del fondo del potencial de doble pozo. Realmente esta no es una limitación de nuestros cálculos y nosotros podemos llevarlo a cabo con cualquier otro potencial. También está claro, sin embargo, que las anarmonicidades grandes pueden dañar la propuesta debido a la gran dispersión que sufre el paquete de ondas durante su evolución temporal. Es más, se debe considerar que el trabajo presente se refiere a una situación idealizada en la que las coordenadas vibracionales relevantes, tanto la parte correspondiente al tunelaje como la armónica, son unidimensionales.

Es muy importante dejar en claro que esta suposición es relevante, ya que en general, la quiralidad es un efecto multidimensional, de tal forma que pueden ocurrir problemas significantes cuando la coordenada de quiralidad del estado electrónico excitado difiere de la correspondiente al estado electrónico base. Más adelante presentamos una breve



discusión de un esquema alternativo para los casos en donde no hay un estado electrónico excitado apropiado.

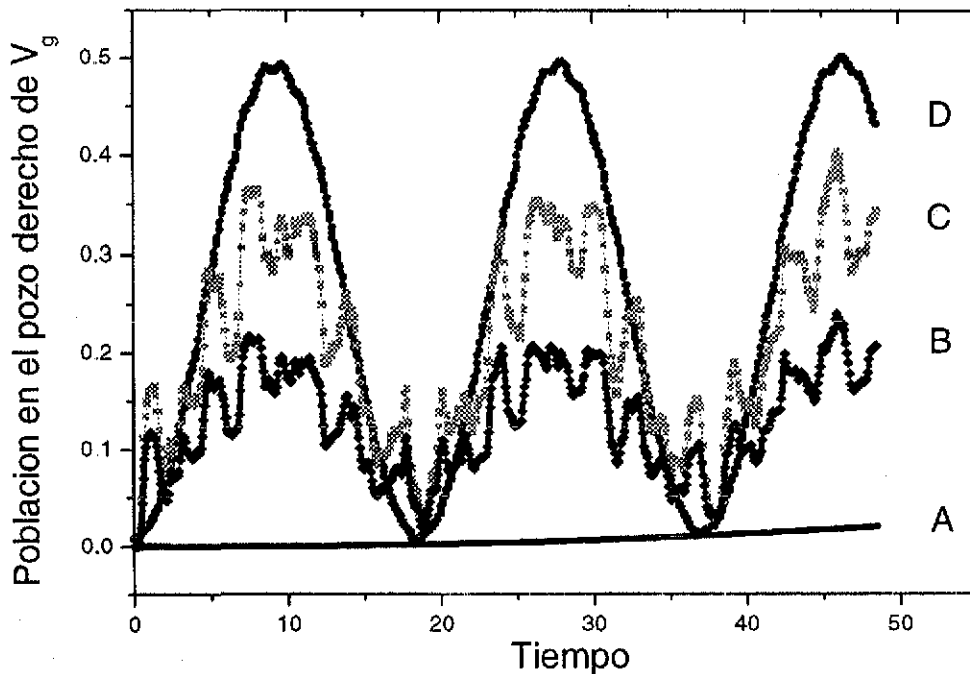
La propuesta que hemos discutido en esta parte del trabajo es más adecuada para sistemas con tiempos de tunelaje muy grandes, siendo este hecho precisamente la razón de querer preparar superposición de estados quirales mediante este procedimiento. Sin embargo, aquí nos gustaría señalar que el tiempo de tunelaje se puede reducir de manera muy importante si uno considera un número mayor de estados vibracionales excitados de la superficie electrónica base que los considerados hasta este momento (ver por ejemplo las Ecuaciones (3.9) y (3.10) donde sólo se han considerado los dos estados más bajos). Es claro que la dinámica de tunelaje de los estados izquierdo y derecho  $\Phi_L(x)$  y  $\Phi_R(x)$  es la más lenta de los diferentes tipos de estados de tunelaje que podemos considerar. Es decir, si uno toma en cuenta más de dos estados en la construcción del estado inicial de tunelaje, el tiempo que le toma a la dinámica de este estado para tunelear se ve acortado.

Así que la idea es poblar otros estados vibracionales primero, los que al tener una separación de tunelaje más grande entre ellos tendrán un tiempo de tunelaje más corto. Para ser precisos, podemos considerar que inicialmente el sistema está en el estado izquierdo  $\Phi_L(x)$ , dado por la Ecuación (3.9), y que se realiza un experimento de dispersión Raman estimulada impulsiva fuera de resonancia (*off-resonance impulsive stimulated Raman scattering ISRS*)<sup>[48]</sup>. Se puede mostrar que en este caso ninguna población es transferida al estado electrónico excitado debido a la condición de fuera de resonancia, pero debido a la polarizabilidad no lineal que se induce, la molécula es excitada vibracionalmente mediante la dispersión Raman efectuada. Es más, también se puede mostrar que si el pulso es lo suficientemente corto existe una transferencia "instantánea" de momento a la molécula, que produce un desplazamiento del paquete de ondas de su posición de equilibrio inicial<sup>[48, 49]</sup>.

Este desplazamiento dependerá de la intensidad y duración del pulso. Así, podemos asumir que mediante un pulso fuera de resonancia apropiado, el estado inicial se puede cambiar de posición de tal forma que resulte  $\Phi_L(x - x_d)$ , dando lugar a un estado que no es sólo la superposición de los dos estados más bajos, sino que involucra amplitudes de estados vibracionales excitados superiores. Nosotros hicimos evolucionar este estado desplazado y encontramos que para  $b = 7$ ,  $m = 0.5$ , y  $x_d \approx 0.1x_0$ , el tiempo de tunelaje es aproximadamente dos órdenes de magnitud más pequeño que el estado inicial considerado hasta aquí, por lo que si suponemos que la pérdida de coherencia debida al desfase intramolecular o a la relajación intermolecular no es demasiado grande<sup>[44]</sup>, es posible realizar un proceso de detección sin mayores problemas.

Como un ejemplo de lo anterior, para  $m = 0.5$  y  $b = 7$ , mostramos en la Figura 3.11 la población (evolucionada libremente con una amplitud inicial normalizada a la unidad) en el pozo derecho (es decir la integral de la distribución de probabilidad de  $x = 0$  a  $\infty$ ) como

una función del tiempo, para varios casos: En (A) hemos considerado el estado  $\Phi_L(x)$  que se compara con (B)  $\Phi_L(x - \alpha)$ ; el caso (C) corresponde a un paquete de ondas de mínima incertidumbre y que corresponde al potencial armónico ajustado al fondo del pozo (este caso es relevante para los cálculos tanto analítico como numérico); y (D) muestra el caso en que se considera un estado inicial formado por igual amplitud de los primeros *cuatro* eigenestados del potencial electrónico base,  $V_g(x)$ . Como puede advertirse, en los últimos tres casos (B, C, D), el tiempo de tunelaje se reduce drásticamente con respecto al valor correspondiente al caso (A).



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 3.11: Población en el pozo derecho para el caso en que  $b = 7$  y  $m = 0.5$  considerando diferentes estados iniciales  $\phi_0$

Se ve claramente que tanto el paquete de ondas de mínima incertidumbre (C) como el estado desplazado (B) tienen una población grande del tercer y cuarto eigenestados del potencial de doble pozo, por lo que su tiempo de tunelaje ha disminuído significativamente. Consideramos que el tomar en cuenta estos resultados puede abrir posibilidades alternas

para generar estados de tunelaje sin tener que considerar estados electrónicos excitados inaccesibles.

Es de interés mencionar aquí que Harris y Cina<sup>[50]</sup> han generalizado el concepto de quiralidad para incluir superposiciones más complejas de estados, similar al caso (D) mencionado anteriormente. Como un ejemplo, ellos han sostenido que una población térmica incoherente de estados localizados dentro de un pozo, puede ser afectada mediante pulsos de luz a fin de preparar una superposición quiral compleja de estados térmicos de los dos pozos.

Nos gustaría también señalar que, dentro del modelo electrónico de dos niveles, existen esquemas alternos para medir y controlar estados quirales sin necesidad de recurrir al proceso de detección que se ha presentado aquí. Por ejemplo: (a) suponiendo que la superposición quiral coherente ha sido preparada, Harris *et. al.*<sup>[51]</sup> han propuesto la realización de experimentos sensibles a la paridad con la finalidad de medir tales superposiciones usando dispersión de luz polarizada de onda continua; (b) Harris y Cina<sup>[50]</sup> han mostrado también que experimentos de actividad óptica del campo eléctrico son sensibles a la fase relativa (diferente de cero) de las superposiciones quirales izquierda y derecha; (c) Salam y Meath<sup>[52]</sup> discuten un método para controlar las poblaciones de los estados excitados levógiro contra dextrógiro mediante el uso de pulsos polarizados circularmente de duraciones variables; (d) Fujimura y coautores<sup>[53]</sup> analizan la preparación de enantiómeros (moléculas quirales) de una especie a partir de mezclas de moléculas quirales de ambas especies ("izquierda" y "derecha"), encontrando las condiciones óptimas en el campo eléctrico de dos pulsos linealmente polarizados, en este esquema sólo se considera un nivel electrónico pero tomando en cuenta toda la variedad vibracional completa del mismo. Este método ha sido aplicado a la preparación selectiva de enantiómeros de  $H_2POSH$  pre-orientados o pre-alineados, a partir de su mezcla, para lo cual se hace uso de modelos con coordenadas quirales uni- y bi-dimensionales. (e) Finalmente, queremos mencionar la existencia de otro método para la detección de una superposición coherente ya preparada de amplitudes quirales mediante un esquema de "teleportación"<sup>[54]</sup>. La idea es teleportar la información de las amplitudes quirales al vector de polarización de un fotón, mediciones posteriores dan la información completa sobre las amplitudes; en esta propuesta se explota el hecho de que los fotones circularmente polarizados a la izquierda y a la derecha adquieren fases diferentes al ser dispersados a través de una molécula quiral, lo que quita las restricciones en el estado electrónico excitado requerido por el método de cuatro pulsos que aquí se ha presentado.

En el siguiente capítulo se reportan algunos resultados obtenidos en el estudio de un sistema de dos niveles en el que se consideran los efectos que tienen en la evolución de los estados cuánticos el considerar el relajamiento y la pérdida de coherencia de los mismos; para lo cual haremos algunas simplificaciones adicionales a las discutidas líneas arriba.

## Capítulo 4

# Relajamiento y pérdida de coherencia de estados excitados

En este capítulo vamos a hacer un estudio y análisis de la evolución temporal de los estados cuánticos de un sistema molecular sobre el que actúa una secuencia de pulsos láser (i.e. un campo eléctrico) que inducirán transiciones entre estados electrónicos de la molécula, tanto en presencia de un baño externo como en ausencia del mismo. El análisis que haremos nos permitirá tomar en cuenta los efectos que aparecen en esta evolución al considerar la relajación y la decoherencia de tales estados, debido a la interacción del sistema con el baño y que se tomará en cuenta como parte de un modelo más realista. Además se realizará una comparación de los resultados obtenidos mediante este modelo, con aquellos que se obtienen en el caso en que no se considera el relajamiento y la pérdida de coherencia.

Con esta finalidad en la Sección 4.1 vamos a presentar el formalismo de la matriz de densidad que nos permita la inclusión de los efectos del medio ambiente (baño térmico) en la evolución de un sistema cuántico; una vez desarrollada la parte teórica, en la Sección 4.2 se presenta el esquema numérico que nos permitirá realizar el cálculo de un interferograma de fluorescencia y su comparación con el calculado en ausencia de los efectos del relajamiento y la decoherencia, lo cual se presenta en la Sección 4.3; terminando con algunas conclusiones que se incluyen en la Sección 4.4.

## 4.1 El formalismo de la Matriz de Densidad Reducida

### 4.1.1 La matriz de densidad

El método de la matriz de densidad es bastante usual en el análisis y tratamiento de procesos de relajación, espectroscopías láser lineal y no lineal, mecánica estadística fuera del equilibrio, etc., ya que permite considerar la existencia de estados no puros, es decir estados mezclados<sup>[55]</sup>.

Consideremos, por ejemplo, un subsistema dentro de un sistema aislado, de tal forma que el sistema completo se encuentra en un estado descrito por una función de estado  $\Psi(x, \xi, t)$  donde  $x$  describe las coordenadas del subsistema y  $\xi$  al resto de las coordenadas del sistema, se dice entonces que el estado está mezclado ya que, por lo general, no es posible descomponer este estado en un producto de una función de onda de  $x, t$  por una función de onda de  $\xi, t$ , es decir, el subsistema considerado NO posee su propia función de onda.

Esta propiedad, en vez de ser un problema, puede resultarnos de gran utilidad, ya que nos permite considerar subsistemas dentro de un sistema aislado de tal forma que podamos estudiar este subsistema "olvidándonos" del resto del sistema y sólo considerando sus efectos sobre este subsistema. Así que el uso de este método nos permite deducir las ecuaciones que gobiernan la evolución de este tipo de subsistemas, en las que sólo aparecen las coordenadas del subsistema ( $x$ ), sin hacer referencia explícita a las coordenadas fuera de él ( $\xi$ ). Más adelante, en la definición dada por la Ecuación (4.2), se hará evidente esta última afirmación al advertir que se integrará sobre las coordenadas correspondientes al entorno del mismo.

En nuestro caso estamos interesados en estudiar un sistema completo formado por una molécula (subsistema) en contacto con un baño (resto del sistema) tanto en fase gaseosa (sin interacción, y por lo tanto, sin efectos de relajamiento ni decoherencia), como en forma condensada (gas no diluido, donde los efectos de relajamiento y decoherencia empiezan a aparecer y a modificar la física del problema); por lo que este método será de gran utilidad permitiéndonos incluir efectos más complejos sobre la relajación y pérdida de coherencia de los estados excitados de dicha molécula al entrar en contacto con dicho baño.

Antes de entrar en algunos detalles del cálculo, retomemos la idea de un subsistema dentro de un sistema, que hemos considerado líneas arriba. En este caso, si tomamos una cantidad física  $f$  que corresponde al subsistema en consideración, es decir con operador que

sólo se aplica a las coordenadas  $x$ , entonces su valor de expectación es

$$\langle f(t) \rangle = \int \int \Psi^*(x, \xi, t) f(x) \Psi(x, \xi, t) d\xi dx. \quad (4.1)$$

Si ahora introducimos una función  $\rho(x, x', t)$  definida por

$$\rho(x, x', t) \equiv \int \Psi^*(x, \xi, t) \Psi(x', \xi, t) d\xi \quad (4.2)$$

y que llamaremos matriz de densidad del sistema, podemos escribir a la Ecuación (4.1), como

$$\langle f(t) \rangle = \int [\rho(x, x', t) f(x)]_{x'=x} dx. \quad (4.3)$$

Con esto se puede establecer que: si uno conoce la matriz de densidad de un sistema, Ecuación (4.2), es posible calcular el valor esperado de cualquier cantidad física característica del subsistema.

Con lo anterior en mente, vamos a considerar que la evolución del estado del sistema está regida, de acuerdo a la mecánica cuántica, por la Ecuación de Schrödinger,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \hat{H} |\Psi(t)\rangle, \quad (4.4)$$

donde  $\Psi(t)$  es el estado del sistema completo al tiempo  $t$ .

De tal forma que para poder continuar con la descripción de este método, será preciso construir, siguiendo la definición (4.2), el operador de Matriz de Densidad  $\hat{\rho}(t)$  del sistema. Para lo cual vamos a considerar, por así convenir a nuestro interés futuro, un sistema descrito por funciones de onda  $|\Psi(t)\rangle$ , de tal forma que

$$\hat{\rho}(t) = |\Psi(t)\rangle \langle \Psi(t)|. \quad (4.5)$$

Usando la propia definición del operador  $\hat{\rho}(t)$  y la Ecuación de Schrödinger (4.4), su variación temporal está dada por

$$\frac{\partial \hat{\rho}(t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}(t)]. \quad (4.6)$$

Esta última ecuación es el análogo cuántico al Teorema de Liouville de la mecánica estadística, a saber

$$\frac{\partial \rho(t)}{\partial t} = \{H, \rho(t)\}_{clas}. \quad (4.7)$$

En esta ecuación  $\{H, \rho(t)\}_{clas}$  representa los llamados "paréntesis de Poisson", mientras que en la Ecuación (4.6) al involucrar operadores cuánticos se trata de un conmutador.

Aprovechando la analogía existente entre la Ecuación (4.6) y el teorema de Liouville, Ecuación (4.7), podemos definir al operador de Liouville  $\hat{L}$ , tal que

$$\frac{\partial \hat{\rho}(t)}{\partial t} = \frac{1}{\hbar} \hat{L} \hat{\rho}(t), \quad (4.8)$$

de donde, al comparar con la Ecuación (4.6), vemos que

$$\hat{L} \hat{\rho}(t) \equiv -i [\hat{H}, \hat{\rho}(t)]. \quad (4.9)$$

Usualmente la Ecuación (4.8) se conoce como Ecuación de Liouville (o von Neumann-Liouville), mientras que  $\hat{L}$  se conoce también como Liouvilliano.

Finalmente, de la definición anterior se sigue que

$$Tr[\hat{\rho}] = \int dx \rho(x, x, t) = 1, \quad (4.10)$$

además  $\hat{\rho}$  satisface que el promedio mecánico cuántico de una variable dinámica se puede escribir como

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = Tr[\hat{\rho} \hat{A}] = Tr[\hat{A} \hat{\rho}]. \quad (4.11)$$

#### 4.1.2 Incorporación del relajamiento y la decoherencia

Para poder estudiar un procedimiento que nos permita incorporar efectos de relajamiento y decoherencia será necesario fijar con un poco más de detalle el sistema a considerar, así que para iniciar nuestro estudio vamos a considerar un sistema formado por una molécula en interacción con un baño térmico, de tal forma que el Hamiltoniano del sistema completo  $\hat{H}$  está dado por:

$$\hat{H} = \hat{H}_M + \hat{H}_B + \hat{H}_I, \quad (4.12)$$

donde

$$\hat{H}_M = \hat{T} + \hat{V}_\alpha - \hat{\mu} \cdot \vec{E}(t) \quad (4.13)$$

es el Hamiltoniano de la molécula sujeta a un potencial  $\hat{V}_\alpha$  y a un campo eléctrico externo  $\vec{E}(t)$ ; mientras que  $\hat{H}_B$  y  $\hat{H}_I$  representan los Hamiltonianos del baño y de la interacción baño-molécula, respectivamente.

Para realizar nuestros cálculos consideraremos las siguientes hipótesis:

- El baño es mucho más grande que el sistema molecular, es decir posee un número mucho mayor de grados de libertad;
- Existe un acoplamiento débil entre el baño y la molécula.
- El baño está en equilibrio a una temperatura  $T$ .
- Las escalas de tiempo están muy separadas, es decir el baño se mueve muy rápido en la escala temporal del sistema; de manera análoga a un “movimiento Browniano”.

A continuación, y con la finalidad de tomar en cuenta el efecto del baño sobre la molécula, definamos un operador  $\hat{\mathcal{P}}$ , con la propiedad de idempotencia, es decir

$$\hat{\mathcal{P}}^2 = \hat{\mathcal{P}} \quad (4.14)$$

y un operador  $\hat{\mathcal{Q}}$  tal que

$$\hat{\mathcal{P}} + \hat{\mathcal{Q}} = 1 \quad (4.15)$$

Llamaremos operador de proyección a  $\hat{\mathcal{P}}$ , debido a que nos permitirá “proyectar” el efecto del baño en el espacio del sistema molecular, es por ello que si consideramos un operador cualquiera  $\hat{A}$  que actúa en el sistema completo, es decir baño + sistema molecular, definimos

$$\hat{\mathcal{P}}\hat{A} = \hat{\rho}_B Tr_B \hat{A}, \quad (4.16)$$

donde

$$\hat{\rho}_B = \frac{e^{-\beta \hat{H}_B}}{Tr_B e^{-\beta \hat{H}_B}} \quad (4.17)$$

es la matriz de densidad del baño en equilibrio térmico. En estas ecuaciones  $Tr_B$  significa que se está calculando la traza sobre el baño<sup>156, 57)</sup>, en nuestro caso enfatizamos que el cálculo de la traza no es sobre el sistema completo (baño + molécula), sino sobre una parte de él (baño), ya que lo que estamos buscando es construir un modelo que aún cuando sólo involucre de manera explícita a la molécula y a su interacción con el baño, tome en cuenta los efectos que este produce sobre el sistema.

Si ahora aplicamos el operador  $\hat{\mathcal{P}}$  a la matriz de densidad completa  $\hat{\rho}(t)$  tenemos

$$\hat{\mathcal{P}}\hat{\rho}(t) = \hat{\rho}_B Tr_B \hat{\rho}(t), \quad (4.18)$$



lo que nos permite definir  $\hat{W}(t)$ , la matriz de densidad reducida del sistema, como

$$\hat{W}(t) \equiv \text{Tr}_B \hat{\rho}(t) \quad (4.19)$$

de tal forma que

$$\hat{\mathcal{P}}\hat{\rho}(t) = \hat{\rho}_B \hat{W}(t). \quad (4.20)$$

Como nos interesa conocer y construir la matriz de densidad reducida  $\hat{W}(t)$ , iniciemos con la Ecuación (4.8), a la que le aplicamos el operador de proyección  $\hat{\mathcal{P}}$  y su complemento  $\hat{\mathcal{Q}}$  obteniendo

$$\frac{\partial \hat{\mathcal{P}}\hat{\rho}(t)}{\partial t} = \frac{1}{\hbar} \hat{\mathcal{P}}\hat{L}\hat{\rho}(t) \quad y \quad \frac{\partial \hat{\mathcal{Q}}\hat{\rho}(t)}{\partial t} = \frac{1}{\hbar} \hat{\mathcal{Q}}\hat{L}\hat{\rho}(t) \quad (4.21)$$

si ahora hacemos uso de que  $\hat{\mathcal{P}} + \hat{\mathcal{Q}} = 1$  podemos escribir estas dos últimas ecuaciones como

$$\frac{\partial [\hat{\mathcal{P}}\hat{\rho}(t)]}{\partial t} = \frac{1}{\hbar} \left\{ \hat{\mathcal{P}}\hat{L} [\hat{\mathcal{P}}\hat{\rho}(t)] + \hat{\mathcal{P}}\hat{L} [\hat{\mathcal{Q}}\hat{\rho}(t)] \right\} \quad (4.22)$$

y

$$\frac{\partial [\hat{\mathcal{Q}}\hat{\rho}(t)]}{\partial t} = \frac{1}{\hbar} \left\{ \hat{\mathcal{Q}}\hat{L} [\hat{\mathcal{Q}}\hat{\rho}(t)] + \hat{\mathcal{Q}}\hat{L} [\hat{\mathcal{P}}\hat{\rho}(t)] \right\} \quad (4.23)$$

que resultan un sistema de dos ecuaciones diferenciales no homogéneas para  $[\hat{\mathcal{P}}\hat{\rho}(t)]$  y  $[\hat{\mathcal{Q}}\hat{\rho}(t)]$ .

Ahora iniciemos la resolución del sistema de ecuaciones diferenciales dado por las Ecuaciones (4.22) y (4.23), para lo cual reescribiremos a la Ecuación (4.23) (usando la idempotencia de los operadores  $\hat{\mathcal{P}}$  y  $\hat{\mathcal{Q}}$ ) como

$$\frac{\partial [\hat{\mathcal{Q}}\hat{\rho}(t)]}{\partial t} = \frac{1}{\hbar} \left\{ \hat{\mathcal{Q}}\hat{L}\hat{\mathcal{Q}} [\hat{\mathcal{Q}}\hat{\rho}(t)] + \hat{\mathcal{Q}}\hat{L}\hat{\mathcal{P}} [\hat{\mathcal{P}}\hat{\rho}(t)] \right\} \quad (4.24)$$

cuya solución es

$$\hat{Q}\hat{\rho}(t) = e^{\frac{1}{\hbar}\hat{Q}\hat{L}\hat{Q}t}\hat{Q}\rho(0) + \frac{1}{\hbar}\int_0^t d\tau e^{\frac{1}{\hbar}\hat{Q}\hat{L}\hat{Q}(t-\tau)}\hat{Q}\hat{L}\hat{P}\left[\hat{P}\rho(\tau)\right], \quad (4.25)$$

y que al ser sustituida en la Ecuación (4.22) nos permite escribir

$$\begin{aligned} \frac{\partial [\hat{P}\hat{\rho}(t)]}{\partial t} &= \frac{1}{\hbar}\hat{P}\hat{L}\hat{P}\left[\hat{P}\rho(t)\right] + \frac{1}{\hbar}\hat{P}\hat{L}\hat{Q}\left[e^{\frac{1}{\hbar}\hat{Q}\hat{L}\hat{Q}t}\hat{Q}\rho(0)\right] + \\ &\quad \frac{1}{\hbar^2}\hat{P}\hat{L}\hat{Q}\int_0^t d\tau e^{\frac{1}{\hbar}\hat{Q}\hat{L}\hat{Q}(t-\tau)}\hat{Q}\hat{L}\hat{P}\left[\hat{P}\rho(\tau)\right]. \end{aligned} \quad (4.26)$$

Para continuar con la resolución de la Ecuación (4.26), introduciremos la **primera** aproximación: al tiempo  $t = 0$  no hay correlación entre el baño y la molécula, de tal forma que podamos escribir

$$\hat{\rho}(0) = \hat{\rho}_B(0)\hat{W}(0); \quad (4.27)$$

en este punto es importante mencionar que esta aproximación no es del todo cierta, ya que no hay garantía de que se pueda construir, en un instante dado, un estado sin interacción entre el baño y el sistema, como lo supone esta aproximación. Sin embargo, si consideramos su validez (con esta limitación) podemos aplicarle el operador  $\hat{Q}$  y usar la Ecuación (4.18) para escribir a la Ecuación (4.26) como

$$\frac{\partial}{\partial t} [\hat{P}\hat{\rho}(t)] = \frac{1}{\hbar}\hat{P}\hat{L}\hat{P}\left[\hat{P}\rho(t)\right] + \frac{1}{\hbar^2}\hat{P}\hat{L}\hat{Q}\int_0^t d\tau \left\{ e^{\frac{1}{\hbar}\hat{Q}\hat{L}\hat{Q}(t-\tau)}\hat{Q}\hat{L}\hat{P}\left[\hat{P}\rho(\tau)\right] \right\} \quad (4.28)$$

Si ahora usamos la Ecuación (4.20) y dado que el operador de Liouville  $\hat{L}$  está dado por la contribución de las distintas componentes del Hamiltoniano del sistema, el cual está dado por la Ecuación (4.12), encontramos que podemos escribir a la Ecuación (4.28) como

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} [\hat{\rho}_B\hat{W}(t)] &= -\frac{i}{\hbar} \left\{ \hat{\rho}_B [\hat{H}_M, \hat{W}(t)] + \hat{\rho}_B [\langle \hat{H}_I \rangle_B, \hat{W}(t)] \right\} \\ &\quad + \frac{1}{\hbar^2} \left\{ \rho_B \text{Tr}_B \left( \hat{L}\hat{Q} \int_0^t d\tau \left\{ e^{\frac{1}{\hbar}\hat{Q}\hat{L}\hat{Q}(t-\tau)}\hat{Q}\hat{L}\hat{\rho}_B\hat{W}(\tau) \right\} \right) \right\}, \end{aligned} \quad (4.29)$$

donde

$$\langle \hat{H}_I \rangle_B \equiv \text{Tr} \rho_B \hat{H}_I, \quad (4.30)$$

representa el valor esperado del Hamiltoniano de la interacción (baño + molécula), al calcular la traza sobre las coordenadas del baño.

En este punto, y con afán de simplificar la ecuación anterior y por ende el cálculo, vamos a introducir la siguiente suposición

$$\langle \hat{H}_I \rangle_B = 0, \quad (4.31)$$

que significa que el promedio del Hamiltoniano de la interacción en las coordenadas del baño es cero, lo cual siempre se puede hacer ya que incluso en caso de no ser cierto es suficiente redefinir el Hamiltoniano de la molécula para que esto sea cierto, de hecho puede considerarse como una redefinición del “cero” de la energía. Esta suposición nos permite escribir a la Ecuación (4.29) como

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{W}(t) = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}_M, \hat{W}(t)] + \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t d\tau \left( \text{Tr}_B \left[ \hat{L} \hat{Q} e^{\frac{i}{\hbar} \hat{Q} \hat{L} \hat{Q}(t-\tau)} \hat{Q} \hat{L} \right] \hat{\rho}_B \right) \hat{W}(\tau). \quad (4.32)$$

Es interesante mostrar que la Ecuación (4.32) puede ser reescrita como

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{W}(t) = [\hat{H}_M, \hat{W}(t)] + \frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau \mathcal{K}(t-\tau) \hat{W}(\tau) \quad (4.33)$$

con

$$\mathcal{K}(t-\tau) = \text{Tr}_B \left[ \hat{L} \hat{Q} e^{\frac{i}{\hbar} \hat{Q} \hat{L} \hat{Q}(t-\tau)} \hat{Q} \hat{L} \right] \hat{\rho}_B \quad (4.34)$$

que llamaremos el kernel de disipación y decoherencia.

Antes de continuar, es conveniente notar que el argumento de la integral, a saber  $\mathcal{K}(t-\tau) \hat{W}(\tau)$ , se puede escribir como

$$\mathcal{K}(t-\tau) \hat{W}(\tau) = \text{Tr}_B \left[ \hat{L}_I \hat{Q} e^{\frac{i}{\hbar} \hat{Q} \hat{L} \hat{Q}(t-\tau)} \hat{Q} \hat{L}_I \hat{\rho}_B \hat{W}(\tau) \right] \quad (4.35)$$

para poder evaluar la exponencial vamos a considerar que  $\hat{L}_I$  es “pequeño”, de tal modo que

$$\hat{L} = \hat{L}_M + \hat{L}_B + \hat{L}_I \approx \hat{L}_M + \hat{L}_B \equiv \hat{L}_0 \quad (4.36)$$

lo que nos permite aproximar

$$e^{\frac{i}{\hbar}\hat{Q}\hat{L}\hat{Q}(t-\tau)} \approx e^{\frac{i}{\hbar}\hat{Q}\hat{L}_0\hat{Q}(t-\tau)} + \mathcal{O}(\hat{L}_I). \quad (4.37)$$

Esta será nuestra segunda aproximación, que implica físicamente un acoplamiento débil entre el baño y el sistema molecular y que usaremos sólo dentro del kernel, como una manera de simplificarlo; ya que fuera de él, seguiremos tomando en cuenta la presencia de este acoplamiento *baño-molécula*, dado por  $\hat{L}_I$ , para estudiar la evolución del sistema en cuestión. De hecho, esta aproximación es análoga a una teoría de perturbaciones en  $\hat{L}_I$ , debido a que la Ecuación (4.35) ya es a segundo orden en  $\hat{L}_I$ .

Con lo anterior, se reescribe a la ecuación de evolución para la matriz reducida del sistema,  $\hat{W}(t)$ , como

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{W}(t) = [\hat{H}_M, \hat{W}(t)] + \frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau \text{Tr}_B \left[ \hat{L}_I \hat{Q} e^{\frac{i}{\hbar}\hat{L}_0(t-\tau)} \hat{Q} \hat{L}_I \hat{\rho}_B \hat{W}(\tau) \right], \quad (4.38)$$

que si usamos la equivalencia

$$e^{\frac{i}{\hbar}\hat{L}t} \rho(0) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \rho(0) e^{+\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}, \quad (4.39)$$

podemos reescribirla como

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{W}(t) = [\hat{H}_M, \hat{W}(t)] + \frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau \text{Tr}_B \left[ \hat{L}_I e^{-\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_M + \hat{H}_B)(t-\tau)} \hat{Q} \hat{L}_I \hat{\rho}_B \hat{W}(\tau) e^{+\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_M + \hat{H}_B)(t-\tau)} \right], \quad (4.40)$$

y si consideramos las propiedades de  $\hat{Q}$  y la definición del Liouvilliano, es posible escribir finalmente

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{W}(t) = [\hat{H}_M, \hat{W}(t)] - \frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau \text{Tr}_B \left[ \hat{H}_I, e^{-\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_M + \hat{H}_B)(t-\tau)} \left[ \hat{H}_I, \hat{\rho}_B \hat{W}(\tau) \right] e^{+\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_M + \hat{H}_B)(t-\tau)} \right]. \quad (4.41)$$

En esta ecuación podemos advertir que todavía tenemos problemas, como consecuencia de que el integrando aún involucra a  $\hat{W}(\tau)$ .

Con la idea de continuar simplificando la escritura de esta ecuación, en este momento vamos a tomar en cuenta que existe una separación de escalas temporales entre el sistema y el baño, lo que nos permitirá emplear lo que llamaremos una correlación de "corta duración" del baño y que se justifica al considerar que los tiempos típicos del baño, representados por  $\tau_B$ , son tales que  $t \gg \tau_B$ , de tal forma que podemos cambiar el límite superior en la integral, sobre  $d\tau$ , sin alterarla sustancialmente, es decir

$$\int_0^t \rightarrow \int_0^\infty ;$$

y como un segundo paso, vamos a aplicar el operador de evolución al conmutador interno<sup>(34)</sup>, a saber

$$e^{-\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_M + \hat{H}_B)(t-\tau)} \left[ \hat{H}_I, \hat{\rho}_B \hat{W}(\tau) \right] e^{+\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_M + \hat{H}_B)(t-\tau)} \quad (4.42)$$

que se puede desarrollar como

$$e^{-\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_M + \hat{H}_B)(t-\tau)} \hat{H}_I \hat{\rho}_B \hat{W}(\tau) e^{+\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_M + \hat{H}_B)(t-\tau)} - e^{-\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_M + \hat{H}_B)(t-\tau)} \hat{\rho}_B \hat{W}(\tau) \hat{H}_I e^{+\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_M + \hat{H}_B)(t-\tau)}. \quad (4.43)$$

Si ahora consideramos que  $\hat{W}(t)$  pertenece al espacio de Hilbert de la molécula  $\mathcal{H}_M$ , mientras que  $\hat{H}_I$  conecta tanto al espacio de Hilbert de la molécula  $\mathcal{H}_M$  como al espacio de Hilbert del baño  $\mathcal{H}_B$ , podemos introducir un "uno" en el desarrollo del primer término, a saber

$$e^{-\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_M + \hat{H}_B)(t-\tau)} \hat{H}_I \hat{\rho}_B \hat{W}(\tau) e^{+\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_M + \hat{H}_B)(t-\tau)} = e^{-\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_M + \hat{H}_B)(t-\tau)} \hat{H}_I e^{+\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_M + \hat{H}_B)(t-\tau)} \times e^{-\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_M + \hat{H}_B)(t-\tau)} \hat{\rho}_B \hat{W}(\tau) e^{+\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_M + \hat{H}_B)(t-\tau)}; \quad (4.44)$$

y usar que

$$\hat{H}_I(t + \Delta t) = e^{-\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_M + \hat{H}_B)\Delta t} \hat{W}(t) e^{+\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_M + \hat{H}_B)\Delta t} \quad (4.45)$$

y

$$\hat{W}(t + \Delta t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_M\Delta t} \hat{W}(t) e^{+\frac{i}{\hbar}\hat{H}_M\Delta t}, \quad (4.46)$$

para finalmente escribir el primer término de la Ecuación (4.43) como

$$e^{-\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_M + \hat{H}_B)(t-\tau)} \hat{H}_I \hat{\rho}_B \hat{W}(\tau) e^{+\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_M + \hat{H}_B)(t-\tau)} = \hat{H}_I(-\tau) \hat{\rho}_B W(t); \quad (4.47)$$

procediendo de manera similar con el segundo término en la Ecuación (4.43), encontramos que

$$e^{-\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_M + \hat{H}_B)(t-\tau)} \hat{\rho}_B \hat{W}(\tau) \hat{H}_I e^{+\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_M + \hat{H}_B)(t-\tau)} = \hat{\rho}_B \hat{W}(t) \hat{H}_I(-\tau). \quad (4.48)$$

Con lo anterior, es posible reagrupar ambos resultados para escribir finalmente la ecuación de evolución para la matriz de densidad reducida del sistema  $\hat{W}(t)$ , como

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{W}(t) = [\hat{H}_M, \hat{W}(t)] - \frac{i}{\hbar} \int_0^\infty d\tau \text{Tr}_B[\hat{H}_I, [\hat{H}_I(-\tau), \rho_B \hat{W}(t)]] \quad (4.49)$$

que representa una ecuación diferencial de primer orden para  $\hat{W}(t)$  con características de una ecuación Markoviana en el sentido de que la evolución al tiempo  $T$  sólo depende del propio valor de  $\hat{W}(t)$  y de su primera derivada.

Es interesante notar que el primer término del lado derecho de la Ecuación (4.49) corresponde a una evolución gobernada sólo por la parte del Hamiltoniano asociado a la molécula ( $\hat{H}_M$ ), mientras que el segundo término toma en cuenta el efecto de la interacción del baño con la molécula a través del Hamiltoniano  $\hat{H}_I$  y la traza sobre el baño del doble conmutador presente en el integrando; sin olvidar que hasta este momento  $\hat{H}_M$  está dado por la Ecuación (4.13), mientras que  $\hat{H}_I$ , el Hamiltoniano de la interacción, es aún indeterminado. De hecho en la siguiente sección vamos a fijar un modelo de interacción entre la molécula y el baño con la finalidad de poder precisar cuál es la estructura de este Hamiltoniano.

### 4.1.3 Un modelo de molécula.

Como se mencionó al final de la sección anterior, hasta este punto no hemos definido con precisión el modelo de molécula que nos interesa, pero sobre todo cuál será la forma de la interacción, a saber  $\hat{H}_I$ . Por lo que para poder continuar con la construcción de este esquema vamos a considerar que nuestra molécula posee estados tanto electrónicos como vibracionales, en particular vamos a modelarla considerando todos los niveles vibracionales, pero restringiéndonos a dos niveles electrónicos. Con esto, los operadores manejados

hasta este punto se podrán representar mediante matrices  $2 \times 2$ , y más específicamente escribiremos el Hamiltoniano del sistema como

$$\hat{H}_M = \frac{1}{2}H_g(\hat{1} + \hat{\sigma}_z) + \frac{1}{2}H_c(\hat{1} - \hat{\sigma}_z) - \hat{\mu} \cdot \vec{E}(t) \quad (4.50)$$

con

$$H_\alpha = T + V_\alpha(x) \quad \text{y} \quad \hat{\mu} = \mu\hat{\sigma}_x \quad (4.51)$$

donde  $V_\alpha(x)$  representan las superficies de potencial electrónicas, en este caso  $V_g(x)$  y  $V_e(x)$ , y  $x$  es la coordenada nuclear, en la aproximación de Born-Oppenheimer.

De acuerdo a las ideas anteriormente desarrolladas, se puede mostrar<sup>1</sup> que el operador de Matriz de Densidad definido anteriormente, ver la Ecuación (4.5), es una matriz hermitiana; de tal forma que para un sistema de dos niveles como el que vamos a considerar, podemos escribir

$$\hat{\rho} = \begin{pmatrix} \hat{\rho}_{gg} & \hat{\rho}_{ge} \\ \hat{\rho}_{eg} & \hat{\rho}_{ee} \end{pmatrix} \quad (4.52)$$

donde  $\hat{\rho}_{gg}$  y  $\hat{\rho}_{ee}$  describen la población o probabilidad de que el sistema esté en el estado  $g$  y en el estado  $e$ , respectivamente. Mientras que  $\hat{\rho}_{ge}$  y  $\hat{\rho}_{eg}$  describen la fase (o coherencia) del sistema.

Además de lo anterior, y con la idea de completar el esquema de sistema a considerar, se hace necesario establecer un modelo de interacción, así que con esta finalidad, e inspirados en la aproximación de "onda rotante" (RWA), vamos a suponer que la interacción entre el sistema molecular y el baño se dá en términos de operadores de creación-aniquilación de estados, es decir: la creación de un "estado de baño" implica la aniquilación de un "estado de molécula", y viceversa, así que  $\hat{H}_I$  será supuesto como

$$\hat{H}_I = \hat{B}_+\hat{\sigma}_- + \hat{B}_-\hat{\sigma}_+ \quad (4.53)$$

donde  $\hat{\sigma}_\pm \equiv \hat{\sigma}_x \pm i\hat{\sigma}_y$ ; por lo que el Hamiltoniano de interacción así construido resulta ser un operador hermitiano que, mediante el empleo de la Ecuación (4.45), permite escribir

$$\hat{H}_I(-\tau) \approx \hat{B}_+(-\tau)\hat{\sigma}_- + \hat{B}_-(-\tau)\hat{\sigma}_+ \quad (4.54)$$

donde

$$\hat{B}_\pm(\tau) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_B\tau} \hat{B}_\pm e^{+\frac{i}{\hbar}\hat{H}_B\tau} \quad (4.55)$$

<sup>1</sup>Una demostración de esto se puede consultar en el libro de Landau<sup>[45]</sup>, §14.

Con todo lo anterior, la Ecuación (4.49) resulta ser

$$\begin{aligned}
 i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{W}(t) = & [\hat{H}_M, \hat{W}(t)] - \frac{i}{\hbar} \int_0^\infty d\tau \text{Tr}_B \left\{ \hat{B}_+ \hat{\sigma}_- \hat{B}_+(-\tau) \hat{\sigma}_- \rho_B \hat{W}(t) + \right. \\
 & \hat{B}_+ \hat{\sigma}_- \hat{B}_-(-\tau) \hat{\sigma}_+ \rho_B \hat{W}(t) + \hat{B}_- \hat{\sigma}_+ \hat{B}_+(-\tau) \hat{\sigma}_- \rho_B \hat{W}(t) + \\
 & \hat{B}_- \hat{\sigma}_+ \hat{B}_-(-\tau) \hat{\sigma}_+ \rho_B \hat{W}(t) - \hat{B}_+(-\tau) \hat{\sigma}_- \rho_B \hat{W}(t) \hat{B}_+ \hat{\sigma}_- - \\
 & \hat{B}_+(-\tau) \hat{\sigma}_- \rho_B \hat{W}(t) \hat{B}_- \hat{\sigma}_+ - \hat{B}_-(-\tau) \hat{\sigma}_+ \rho_B \hat{W}(t) \hat{B}_+ \hat{\sigma}_- - \\
 & \hat{B}_-(-\tau) \hat{\sigma}_+ \rho_B \hat{W}(t) \hat{B}_- \hat{\sigma}_+ - \hat{B}_+ \hat{\sigma}_- \rho_B \hat{W}(t) \hat{B}_+(-\tau) \hat{\sigma}_- - \\
 & \hat{B}_+ \hat{\sigma}_- \rho_B \hat{W}(t) \hat{B}_-(-\tau) \hat{\sigma}_+ - \hat{B}_- \hat{\sigma}_+ \rho_B \hat{W}(t) \hat{B}_+(-\tau) \hat{\sigma}_- - \\
 & \hat{B}_- \hat{\sigma}_+ \rho_B \hat{W}(t) \hat{B}_-(-\tau) \hat{\sigma}_+ + \rho_B \hat{W}(t) \hat{B}_+(-\tau) \hat{\sigma}_- \hat{B}_+ \hat{\sigma}_- + \\
 & \rho_B \hat{W}(t) \hat{B}_+(-\tau) \hat{\sigma}_- \hat{B}_- \hat{\sigma}_+ + \rho_B \hat{W}(t) \hat{B}_-(-\tau) \hat{\sigma}_+ \hat{B}_+ \hat{\sigma}_- + \\
 & \left. \rho_B \hat{W}(t) \hat{B}_-(-\tau) \hat{\sigma}_+ \hat{B}_- \hat{\sigma}_+ \right\}. \quad (4.56)
 \end{aligned}$$

Sin olvidar que la correlación del baño es de "corta duración", es decir

$$\langle \hat{B}_\delta(\tau) \hat{B}_\gamma \rangle \rightarrow 0 \quad (4.57)$$

cuando  $\tau > \tau_B$ .

Para continuar con nuestro análisis olvidemos por un momento el primer término del lado derecho de la Ecuación 4.56, es decir  $[\hat{H}_M, \hat{W}(t)]$ , y analicemos la estructura de la ecuación para cada elemento de la matriz  $\hat{W}(t)$ , a saber

$$\langle g|\hat{W}|g\rangle \equiv W_{gg}, \quad \langle g|\hat{W}|e\rangle \equiv W_{ge}, \quad \langle e|\hat{W}|g\rangle \equiv W_{eg} \quad y \quad \langle e|\hat{W}|e\rangle \equiv W_{ee}.$$

En este análisis usaremos las propiedades ya conocidas de la mecánica cuántica, como la ortonormalidad para los estados  $|\alpha\rangle$  y  $|\beta\rangle$ ,

$$\langle \alpha|\beta\rangle \equiv \delta_{\alpha\beta} \quad (4.58)$$

así como las propiedades de las matrices de Pauli ( $\hat{\sigma}$ ), a saber

$$\hat{\sigma}_+ |g\rangle = |e\rangle \quad (4.59)$$

$$\hat{\sigma}_- |e\rangle = |g\rangle \quad (4.60)$$

$$\hat{\sigma}_+ |e\rangle = 0 \quad (4.61)$$

$$\hat{\sigma}_- |g\rangle = 0 \quad (4.62)$$



además del hecho que  $\hat{W}_{\alpha\beta}$  no conmuta con  $\hat{B}_\gamma$ , con lo que resulta que el término para  $\langle g|\hat{W}|g\rangle$  es

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{W}_{gg}(t) = [\hat{H}_M, \hat{W}(t)]_{gg} - \frac{i}{\hbar}\int_0^t d\tau \text{Tr}_B \left\{ \hat{B}_+\hat{B}_-(-\tau)\rho_B\hat{W}_{gg}(t) - \hat{B}_+(-\tau)\rho_B\hat{W}_{ee}(t)\hat{B}_- - \hat{B}_+\rho_B\hat{W}_{ee}(t)\hat{B}_-(-\tau) + \rho_B\hat{W}_{gg}(t)\hat{B}_+(-\tau)\hat{B}_- \right\} \quad (4.63)$$

para  $\langle g|\hat{W}|e\rangle$  se tiene<sup>2</sup>

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{W}_{ge}(t) = [\hat{H}_M, \hat{W}(t)]_{ge} - \frac{i}{\hbar}\int_0^t d\tau \text{Tr}_B \left\{ \hat{B}_+\hat{B}_-(-\tau)\rho_B\hat{W}_{ge}(t) - \hat{B}_+(-\tau)\rho_B\hat{W}_{eg}(t)\hat{B}_+ - \hat{B}_+\rho_B\hat{W}_{eg}(t)\hat{B}_+(-\tau) + \rho_B\hat{W}_{ge}(t)\hat{B}_-(-\tau)\hat{B}_+ \right\} \quad (4.64)$$

y para  $\langle e|\hat{W}|e\rangle$  se tiene

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{W}_{ee}(t) = [\hat{H}_M, \hat{W}(t)]_{ee} - \frac{i}{\hbar}\int_0^t d\tau \text{Tr}_B \left\{ \hat{B}_-\hat{B}_+(-\tau)\rho_B\hat{W}_{ee}(t) - \hat{B}_-(-\tau)\rho_B\hat{W}_{gg}(t)\hat{B}_+ - \hat{B}_-\rho_B\hat{W}_{gg}(t)\hat{B}_+(-\tau) + \rho_B\hat{W}_{ee}(t)\hat{B}_-(-\tau)\hat{B}_+ \right\} \quad (4.65)$$

Para poder continuar con la simplificación de la Ecuación (4.56), veamos cómo están dados los elementos en las coordenadas espaciales, es decir, calculemos los elementos  $\langle x|$  y  $|x'\rangle$  de cada una de las ecuaciones anteriores (4.63) a (4.65).

Para empezar, veamos cómo se escribe el elemento correspondiente a la Ecuación (4.63); mediante la introducción de las siguientes definiciones

$$B_{\alpha\beta}(0, -\tau) \equiv B_\alpha B_\beta(-\tau) \quad (4.66)$$

$$B_{\alpha\beta}(-\tau, 0) \equiv B_\alpha(-\tau) B_\beta \quad (4.67)$$

<sup>2</sup>A partir de este momento no vamos a explicitar la evolución de  $\langle e|\hat{W}|g\rangle$  ya que usando la propiedad de hermiticidad de  $\hat{W}(t)$ , se tiene que  $\hat{W}_{eg}(t) = \hat{W}_{ge}^\dagger(t)$ .

y con la notación

$$\hat{A}(t; x, x') = \langle x | \hat{A}(t) | x' \rangle \quad (4.68)$$

podemos escribir tal ecuación como

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{W}_{gg}(t; x, x') &= \langle x | [\hat{H}_M, \hat{W}(t)]_{gg} | x' \rangle \\ &\quad - \frac{i}{\hbar} \int dx'' \hat{W}_{gg}(t; x'', x') \int_0^\infty d\tau \text{Tr}_B [\rho_B \hat{B}_{+-}(0, -\tau; x, x'')] \\ &\quad - \frac{i}{\hbar} \int dx'' \hat{W}_{gg}(t; x, x'') \int_0^\infty d\tau \text{Tr}_B [\rho_B \hat{B}_{+-}(-\tau, 0; x'', x')] \\ &\quad + \frac{i}{\hbar} \int dx'' \int dx''' \hat{W}_{ee}(t; x'', x''') \int_0^\infty d\tau \text{Tr}_B [\rho_B \hat{B}_+(-\tau; x, x'') \hat{B}_-(0; x''', x')] \\ &\quad + \frac{i}{\hbar} \int dx'' \int dx''' \hat{W}_{ee}(t; x'', x''') \int_0^\infty d\tau \text{Tr}_B [\rho_B \hat{B}_+(0; x, x'') \hat{B}_-(-\tau; x''', x')] \end{aligned} \quad (4.69)$$

Similarmente, las Ecuaciones (4.64) y (4.65) se escriben como

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{W}_{ge}(t; x, x') &= \langle x | [\hat{H}_M, \hat{W}(t)]_{ge} | x' \rangle \\ &\quad - \frac{i}{\hbar} \int dx'' \hat{W}_{ge}(t; x'', x') \int_0^\infty d\tau \text{Tr}_B [\rho_B \hat{B}_{+-}(0, -\tau; x, x'')] \\ &\quad - \frac{i}{\hbar} \int dx'' \hat{W}_{ge}(t; x, x'') \int_0^\infty d\tau \text{Tr}_B [\rho_B \hat{B}_{+-}(-\tau, 0; x'', x')] \\ &\quad + \frac{i}{\hbar} \int dx'' \int dx''' \hat{W}_{eg}(t; x'', x''') \int_0^\infty d\tau \text{Tr}_B [\rho_B \hat{B}_+(-\tau; x, x'') \hat{B}_+(0; x''', x')] \\ &\quad + \frac{i}{\hbar} \int dx'' \int dx''' \hat{W}_{eg}(t; x'', x''') \int_0^\infty d\tau \text{Tr}_B [\rho_B \hat{B}_+(0; x, x'') \hat{B}_+(-\tau; x''', x')] \end{aligned} \quad (4.70)$$

ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA

y

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{W}_{ee}(t; x, x') &= \langle x | [\hat{H}_M, \hat{W}(t)]_{ee} | x' \rangle \\
&\quad - \frac{i}{\hbar} \int dx'' \hat{W}_{ee}(t; x'', x') \int_0^\infty d\tau \text{Tr}_B [\rho_B \hat{B}_{-+}(0, -\tau; x, x'')] \\
&\quad - \frac{i}{\hbar} \int dx'' \hat{W}_{ee}(t; x, x'') \int_0^\infty d\tau \text{Tr}_B [\rho_B \hat{B}_{-+}(-\tau, 0; x'', x')] \\
&\quad + \frac{i}{\hbar} \int dx'' \int dx''' \hat{W}_{gg}(t; x'', x''') \int_0^\infty d\tau \text{Tr}_B [\rho_B \hat{B}_{-}(-\tau; x, x'') \hat{B}_{+}(0; x''', x')] \\
&\quad + \frac{i}{\hbar} \int dx'' \int dx''' \hat{W}_{gg}(t; x'', x''') \int_0^\infty d\tau \text{Tr}_B [\rho_B \hat{B}_{-}(0; x, x'') \hat{B}_{+}(-\tau; x''', x')]
\end{aligned} \tag{4.71}$$

Para continuar, vamos a simplificar las ecuaciones anteriores mediante la introducción de las siguientes definiciones

$$\Gamma_{ij}^{(1)}(x_1, x_2) \equiv \int_0^\infty d\tau \text{Tr}_B [\rho_B \hat{B}_{ij}(-\tau, 0; x_1, x_2)] \tag{4.72}$$

$$\Gamma_{ij}^{(2)}(x_1, x_2) \equiv \int_0^\infty d\tau \text{Tr}_B [\rho_B \hat{B}_{ij}(0, -\tau; x_1, x_2)] \tag{4.73}$$

y

$$\Lambda_{ij}^{(1)}(x_1, x_2, x_3, x_4) \equiv \int_0^\infty d\tau \text{Tr}_B [\rho_B \hat{B}_i(-\tau; x_1, x_2) \hat{B}_j(0; x_3, x_4)] \tag{4.74}$$

$$\Lambda_{ij}^{(2)}(x_1, x_2, x_3, x_4) \equiv \int_0^\infty d\tau \text{Tr}_B [\rho_B \hat{B}_i(0; x_1, x_2) \hat{B}_j(-\tau; x_3, x_4)] \tag{4.75}$$

Con lo que es posible escribir las ecuaciones de evolución para cada uno de los

elementos de  $\hat{W}(t; x, x')$  como

$$\begin{aligned}
 i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{W}_{gg}(t; x, x') &= \langle x | [\hat{H}_M, \hat{W}(t)]_{gg} | x' \rangle - \\
 &\frac{i}{\hbar} \int dx'' \left[ \hat{W}_{gg}(t; x, x'') \Gamma_{+-}^{(1)}(x'', x') + \hat{W}_{gg}(t; x'', x') \Gamma_{+-}^{(2)}(x, x'') \right] + \\
 &\frac{i}{\hbar} \int dx'' \int dx''' \hat{W}_{ee}(t; x'', x''') \left[ \Lambda_{+-}^{(1)}(x, x'', x''', x') + \Lambda_{+-}^{(2)}(x, x'', x''', x') \right]
 \end{aligned} \tag{4.76}$$

$$\begin{aligned}
 i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{W}_{ge}(t; x, x') &= \langle x | [\hat{H}_M, \hat{W}(t)]_{ge} | x' \rangle - \\
 &\frac{i}{\hbar} \int dx'' \left[ \hat{W}_{ge}(t; x, x'') \Gamma_{-+}^{(1)}(x'', x') + \hat{W}_{ge}(t; x'', x') \Gamma_{-+}^{(2)}(x, x'') \right] + \\
 &\frac{i}{\hbar} \int dx'' \int dx''' \hat{W}_{eg}(t; x'', x''') \left[ \Lambda_{++}^{(1)}(x, x'', x''', x') + \Lambda_{++}^{(2)}(x, x'', x''', x') \right]
 \end{aligned} \tag{4.77}$$

y

$$\begin{aligned}
 i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{W}_{ee}(t; x, x') &= \langle x | [\hat{H}_M, \hat{W}(t)]_{ee} | x' \rangle - \\
 &\frac{i}{\hbar} \int dx'' \left[ \hat{W}_{ee}(t; x, x'') \Gamma_{-+}^{(1)}(x'', x') + \hat{W}_{ee}(t; x'', x') \Gamma_{-+}^{(2)}(x, x'') \right] + \\
 &\frac{i}{\hbar} \int dx'' \int dx''' \hat{W}_{gg}(t; x'', x''') \left[ \Lambda_{-+}^{(1)}(x, x'', x''', x') + \Lambda_{-+}^{(2)}(x, x'', x''', x') \right]
 \end{aligned} \tag{4.78}$$

En este punto resulta interesante ver cuáles son las condiciones (o propiedades) que deberán satisfacer los diferentes coeficientes  $\Gamma_{\alpha\beta}^{(n)}$  y  $\Lambda_{\alpha\beta}^{(n)}$  presentes en las Ecuaciones (4.76) - (4.78), a saber

- Conservación de población. Esta condición, que implica

$$\frac{\partial}{\partial t} \int dx \left[ \hat{W}_{gg}(t; x, x) + \hat{W}_{ee}(t; x, x) \right] = 0 \tag{4.79}$$

nos lleva a que

$$\int dx \Lambda_{-+}^{(1)}(x, x'', x''', x) = \Gamma_{+-}^{(2)}(x''', x'') \quad (4.80)$$

$$\int dx \Lambda_{-+}^{(2)}(x, x'', x''', x) = \Gamma_{+-}^{(1)}(x''', x'') \quad (4.81)$$

$$\int dx \Lambda_{+-}^{(1)}(x, x'', x''', x) = \Gamma_{-+}^{(2)}(x''', x'') \quad (4.82)$$

$$\int dx \Lambda_{+-}^{(2)}(x, x'', x''', x) = \Gamma_{-+}^{(1)}(x''', x'') \quad (4.83)$$

es decir, la conservación de población obliga (o implica) la validez de las ecuaciones anteriores; es decir, los coeficientes  $\Gamma_{\alpha\beta}^{(n)}$  y  $\Lambda_{\alpha\beta}^{(n)}$  no son independientes entre sí, sino que evidentemente hay una relación directa entre ellos, mediante la integración sobre la coordenada  $x$ .

- Hermiticidad de  $\hat{W}(t)$ . Esta propiedad se puede escribir como

$$\hat{W}_{eg}^*(t; x, x') = \hat{W}_{ge}(t; x', x) \quad (4.84)$$

nos lleva a que

$$\Gamma_{+-}^{(2)}(x, x') = \Gamma_{-+}^{(2)*}(x, x') \quad (4.85)$$

$$\Gamma_{-+}^{(1)}(x, x') = \Gamma_{+-}^{(1)*}(x, x') \quad (4.86)$$

$$\Lambda_{++}^{(1)}(x, x'', x''', x) = \Lambda_{--}^{(1)*}(x, x'', x''', x) \quad (4.87)$$

$$\Lambda_{+-}^{(2)}(x, x'', x''', x) = \Lambda_{-+}^{(2)*}(x, x'', x''', x) \quad (4.88)$$

encontrándose en este caso que los coeficientes anteriores satisfacen propiedades básicas como el hecho de que algunos sean los complejos conjugados de otros, algo que parece razonable al ser el resultado de aplicar la propiedad de hermiticidad.

Las Ecuaciones (4.85) - (4.88), en conjunto con las Ecuaciones (4.80) - (4.83) nos dan las relaciones y propiedades que satisfacen (y poseen) los coeficientes  $\Gamma_{\alpha\beta}^{(n)}$  y  $\Lambda_{\alpha\beta}^{(n)}$ , convirtiéndose en una herramienta para calcularlos, por lo que será suficiente encontrar algunos de ellos y aplicar estas ecuaciones para construir los restantes.

#### 4.1.4 Un cálculo sencillo

Con la finalidad de poder hacer un análisis físicamente aceptable, vamos a considerar, como punto de partida a las Ecuaciones (4.76) - (4.78) que nos dan la evolución temporal de los elementos  $\hat{W}_{ij}$ , y vamos a asumir que No existe correlación espacial del baño, es decir, que podemos considerar como una aproximación válida

$$\Gamma_{ij}^{(n)}(x, x') = \Gamma_{ij}^{(n)} \delta(x - x') \quad (4.89)$$

y de manera similar podemos suponer que

$$\Lambda_{ij}^{(n)}(x_1, x_2, x_3, x_4) = \Lambda_{ij}^{(n)} \delta(x_1 - x_2) \delta(x_3 - x_4) \quad (4.90)$$

con lo que finalmente se tiene

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{W}_{gg}(t; x, x') &= \langle x | [\hat{H}_M, \hat{W}(t)]_{gg} | x' \rangle - \frac{i}{\hbar} \hat{W}_{gg}(t; x, x') [\Gamma_{+-}^{(1)} + \Gamma_{+-}^{(2)}] + \\ &\quad \frac{i}{\hbar} \hat{W}_{ee}(t; x, x') [\Lambda_{+-}^{(1)} + \Lambda_{+-}^{(2)}] \end{aligned} \quad (4.91)$$

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{W}_{ge}(t; x, x') &= \langle x | [\hat{H}_M, \hat{W}(t)]_{ge} | x' \rangle - \frac{i}{\hbar} \hat{W}_{ge}(t; x, x') [\Gamma_{-+}^{(1)} + \Gamma_{-+}^{(2)}] + \\ &\quad \frac{i}{\hbar} \hat{W}_{eg}(t; x, x') [\Lambda_{++}^{(1)} + \Lambda_{++}^{(2)}] \end{aligned} \quad (4.92)$$

y

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{W}_{ee}(t; x, x') &= \langle x | [\hat{H}_M, \hat{W}(t)]_{ee} | x' \rangle - \frac{i}{\hbar} \hat{W}_{ee}(t; x, x') [\Gamma_{-+}^{(1)} + \Gamma_{-+}^{(2)}] + \\ &\quad \frac{i}{\hbar} \hat{W}_{gg}(t; x, x') [\Lambda_{-+}^{(1)} + \Lambda_{-+}^{(2)}] \end{aligned} \quad (4.93)$$

Ahora bien, si recordamos que en nuestro problema el **Hamiltoniano** está dado por las Ecuaciones (4.50) y (4.51), entonces podemos escribir las ecuaciones de evolución de  $\hat{W}_{\alpha\beta}$ , como

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{W}_{gg}(t; x, x') &= [\hat{T}_x + V_g(x)] \hat{W}_{gg}(x, x') - \hat{W}_{gg}(x, x') [\hat{T}_{x'} + V_g(x')] - \\
&\mu E(t) [\hat{W}_{eg}(x, x') \hat{W}_{ge}(x, x')] - \\
&\frac{i}{\hbar} \left\{ \hat{W}_{gg}(t; x, x') [\Gamma_{+-}^{(1)} + \Gamma_{+-}^{(2)}] - \hat{W}_{ee}(t; x, x') [\Lambda_{+-}^{(1)} + \Lambda_{+-}^{(2)}] \right\}
\end{aligned} \tag{4.94}$$

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{W}_{ge}(t; x, x') &= [\hat{T}_x + V_g(x)] \hat{W}_{ge}(x, x') - \hat{W}_{ge}(x, x') [\hat{T}_{x'} + V_e(x')] - \\
&\mu E(t) [\hat{W}_{ee}(x, x') \hat{W}_{gg}(x, x')] - \\
&\frac{i}{\hbar} \left\{ \hat{W}_{ge}(t; x, x') [\Gamma_{-+}^{(1)} + \Gamma_{-+}^{(2)}] - \hat{W}_{eg}(t; x, x') [\Lambda_{++}^{(1)} + \Lambda_{++}^{(2)}] \right\}
\end{aligned} \tag{4.95}$$

y

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{W}_{ee}(t; x, x') &= [\hat{T}_x + V_e(x)] \hat{W}_{ee}(x, x') - \hat{W}_{ee}(x, x') [\hat{T}_{x'} + V_e(x')] - \\
&\mu E(t) [\hat{W}_{ge}(x, x') \hat{W}_{eg}(x, x')] - \\
&\frac{i}{\hbar} \left\{ \hat{W}_{ee}(t; x, x') [\Gamma_{-+}^{(1)} + \Gamma_{-+}^{(2)}] - \hat{W}_{gg}(t; x, x') [\Lambda_{-+}^{(1)} + \Lambda_{-+}^{(2)}] \right\}
\end{aligned} \tag{4.96}$$

A partir de estas últimas ecuaciones consideraremos ciertos valores de los coeficientes  $\Lambda_{ij}^{(n)}$  y  $\Gamma_{ij}^{(n)}$ , que permitan que el estado del sistema relaje y pierda coherencia en un tiempo "razonable", es decir que pasado un cierto tiempo finito sólo tenga población el estado base de la superficie electrónica base  $V_g$ , ya que así lo plantea la situación física que deseamos

considerar<sup>3</sup>, lo que en este estudio equivale a considerar que

$$\hat{W}_{gg}(t; x, x') \rightarrow 0 \quad (4.97)$$

$$\hat{W}_{eg}(t; x, x') \rightarrow 0 \quad (4.98)$$

$$\hat{W}_{eg}(t; x, x) \rightarrow 0 \quad (4.99)$$

$$\hat{W}_{ee}(t; x, x') \rightarrow 0 \quad (4.100)$$

$$\hat{W}_{ee}(t; x, x) \rightarrow 0 \quad (4.101)$$

cuando  $t$  es mucho mayor que un cierto tiempo de relajamiento.

Con lo anterior, será necesario considerar por separado la evolución de los elementos de  $\hat{W}_{ij}$ , ya que dependiendo de su posición dentro de la matriz, será su evolución, es decir, tendremos diferente esquema de evolución si se trata de un elemento de la diagonal  $\hat{W}_{ij}(t; x, x)$  o fuera de ella  $\hat{W}_{ij}(t; x, x')$ .

Así que si tomamos en cuenta lo anterior, será necesario que consideremos como ecuaciones de evolución del sistema para los diferentes elementos de  $\hat{W}_{ij}$  a las siguientes:

- Elementos de la diagonal, es decir  $\langle x | \hat{W}_{ij}(t) | x \rangle$ .

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{W}_{gg}(t; x, x) &= \hat{T}_x \hat{W}_{gg}(t; x, x) - \hat{W}_{gg}(t; x, x) \hat{T}_x - 2\mu E(t) \text{Im} [\hat{W}_{eg}(t; x, x)] \\ &\quad + \frac{i}{\hbar} A_{\Gamma} \hat{W}_{ee}(t; x, x) \end{aligned} \quad (4.102)$$

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{W}_{ge}(t; x, x) &= [\hat{T}_x + V_g(x)] \hat{W}_{ge}(t; x, x) - \hat{W}_{ge}(t; x, x) [\hat{T}_x + V_e(x)] \\ &\quad - \mu E(t) [\hat{W}_{ee}(t; x, x) - \hat{W}_{gg}(t; x, x)] \\ &\quad - \frac{i}{\hbar} B_{\Gamma} \hat{W}_{ge}(t; x, x) \end{aligned} \quad (4.103)$$

<sup>3</sup>Estas consideraciones tienen como objeto hacer el cálculo "fácil"; sin embargo, dada la manera en que se han construido las ecuaciones de evolución para  $\hat{W}_{\alpha\beta}(t)$  el sistema de cualquier forma relajará. Tomando un tiempo mayor o menor, en función de estos valores, los cuales de alguna manera deben tener significado físico.



$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{W}_{eg}(t; x, x) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{W}_{ge}^*(t; x, x) \quad (4.104)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{W}_{ee}(t; x, x) = \hat{T}_x \hat{W}_{ee}(t; x, x) - \hat{W}_{ee}(t; x, x) \hat{T}_x - 2\mu E(t) \text{Im} \left[ \hat{W}_{ge}(t; x, x) \right] - \frac{i}{\hbar} A_\Gamma \hat{W}_{ee}(t; x, x) \quad (4.105)$$

donde  $A_\Gamma$  y  $B_\Gamma$  se relacionan con el decaimiento entre estados electrónicos y dentro del mismo estado electrónico, respectivamente. Es interesante notar que el último término en las Ecuaciones (4.102) y (4.105) es similar difiriendo sólo en el signo, lo que en la primera ecuación implica un aumento, mientras que en la segunda corresponde a una disminución. Lo anterior es una consecuencia de que la población debe conservarse.

- Elementos fuera de la diagonal, es decir  $\langle x | \hat{W}_{ij}(t) | x' \rangle$ .

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{W}_{gg}(t; x, x') = \left[ \hat{T}_x + V_g(x) \right] \hat{W}_{gg}(t; x, x') - \hat{W}_{gg}(t; x, x') \left[ \hat{T}_{x'} + V_g(x') \right] - \mu E(t) \left[ \hat{W}_{eg}(t; x, x') - \hat{W}_{ge}(t; x, x') \right] - \frac{i}{\hbar} C_\Gamma \hat{W}_{gg}(t; x, x') \quad (4.106)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{W}_{ge}(t; x, x') = \left[ \hat{T}_x + V_g(x) \right] \hat{W}_{ge}(t; x, x') - \hat{W}_{ge}(t; x, x') \left[ \hat{T}_{x'} + V_e(x') \right] - \mu E(t) \left[ \hat{W}_{ee}(t; x, x') - \hat{W}_{gg}(t; x, x') \right] - \frac{i}{\hbar} D_\Gamma \hat{W}_{ge}(t; x, x') \quad (4.107)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{W}_{eg}(t; x, x') = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{W}_{ge}^*(t; x', x) \quad (4.108)$$

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{W}_{ee}(t; x, x') &= \left[ \hat{T}_x + V_e(x) \right] \hat{W}_{ee}(t; x, x') - \hat{W}_{ee}(t; x, x') \left[ \hat{T}_{x'} + V_e(x') \right] \\
&\quad - \mu E(t) \left[ \hat{W}_{ge}(t; x, x') - \hat{W}_{eg}(t; x, x') \right] \\
&\quad - \frac{i}{\hbar} E_{\Gamma} \hat{W}_{ee}(t; x, x')
\end{aligned} \tag{4.109}$$

donde  $C_{\Gamma}$ ,  $D_{\Gamma}$  y  $E_{\Gamma}$  se relacionan con la pérdida de coherencia de los estados del sistema.

## 4.2 Esquema numérico

En esta sección se hace un resumen de cómo se traducen las ecuaciones anteriores a un esquema numérico que pueda ser aplicado en el cálculo de la evolución temporal del sistema cuántico que ha sido descrito anteriormente.

Por lo que para pasar al estudio numérico del sistema que hemos considerado, con las aproximaciones e hipótesis mencionadas con anterioridad, y que han conducido al conjunto de ecuaciones de evolución dado por (4.102) a (4.109), necesitamos reescribir estas ecuaciones en un esquema numérico que nos permita realizar el cálculo mediante el empleo de diferencias finitas, que establece la evolución temporal de una función  $f(t)$  como

$$f(t + \Delta t) = f(t) + f'(t)\Delta t \tag{4.110}$$

y

$$f(t + \Delta t) = f(t - \Delta t) + 2f'(t)\Delta t \tag{4.111}$$

a primer y segundo órdenes, respectivamente; y el empleo del método propuesto por Kosloff y Kosloff<sup>29)</sup>.

Por lo que necesitamos construir, a partir de las condiciones iniciales para  $\hat{W}(t = 0; x, x')$ , es decir

$$\hat{W}_{gg}(t = 0; x, x') = \hat{W}_{gg}^{(0)}(x, x') = |g\rangle\langle g| \tag{4.112}$$

$$\hat{W}_{ge}(t = 0; x, x') = \hat{W}_{ge}^{(0)}(x, x') = |g\rangle\langle e| \tag{4.113}$$

$$\hat{W}_{eg}(t = 0; x, x') = \hat{W}_{eg}^{(0)}(x, x') = |e\rangle\langle g| \tag{4.114}$$

$$\hat{W}_{ee}(t=0; x, x') = \hat{W}_{ee}^{(0)}(x, x') = |e\rangle\langle e| \quad (4.115)$$

y mediante el esquema de primer orden, una primera aproximación, para los elementos de la diagonal, a saber

$$\hat{W}_{gg}^{(1)}(x, x) \quad \hat{W}_{ge}^{(1)}(x, x) \quad \hat{W}_{eg}^{(1)}(x, x) \quad y \quad \hat{W}_{ee}^{(1)}(x, x)$$

y similarmente, para los elementos fuera de la diagonal

$$\hat{W}_{gg}^{(1)}(x, x') \quad \hat{W}_{ge}^{(1)}(x, x') \quad \hat{W}_{eg}^{(1)}(x, x') \quad y \quad \hat{W}_{ee}^{(1)}(x, x')$$

Una vez construidos este par de valores para las distintas  $\hat{W}_{ij}^{(n)}(x_1, x_2)$ , se puede iniciar el algoritmo de evolución numérico, el cual se repetirá un número  $N$  de iteraciones tales que  $N = \frac{t}{\Delta t}$ , donde  $t$  es el tiempo al que se desea conocer el estado del sistema.

El esquema de iteración conduce al siguiente conjunto de ocho ecuaciones en diferencias finitas.

- Para los elementos de la diagonal se tiene que

$$\begin{aligned} \hat{W}_{gg}^{(2)}(x, x) = \hat{W}_{gg}^{(0)}(x, x) & - \frac{i2\Delta t}{\hbar} \left\{ \hat{T}_x \hat{W}_{gg}^{(1)}(x, x) - \hat{W}_{gg}^{(1)}(x, x) \hat{T}_x - 2\mu E(t) \text{Im} \left[ \hat{W}_{eg}^{(1)}(x, x) \right] \right\} \\ & + \frac{A_\Gamma 2\Delta t}{\hbar^2} \hat{W}_{ee}^{(1)}(x, x) \end{aligned} \quad (4.118)$$

$$\begin{aligned} \hat{W}_{ge}^{(2)}(x, x) = \hat{W}_{ge}^{(0)}(x, x) & - \frac{i2\Delta t}{\hbar} \left\{ \left[ \hat{T}_x + V_g(x) \right] \hat{W}_{ge}^{(1)}(x, x) - \hat{W}_{ge}^{(1)}(x, x) \left[ \hat{T}_x + V_e(x) \right] \right. \\ & \left. - \mu E(t) \left[ \hat{W}_{ee}^{(1)}(x, x) - \hat{W}_{gg}^{(1)}(x, x) \right] \right\} \\ & - \frac{B_\Gamma 2\Delta t}{\hbar^2} \hat{W}_{ge}^{(1)}(x, x') \end{aligned} \quad (4.119)$$

$$\hat{W}_{eg}^{(2)}(x, x) = \hat{W}_{ge}^{(2)*}(x, x) \quad (4.120)$$

$$\begin{aligned} \hat{W}_{ee}^{(2)}(x, x) &= \hat{W}_{ee}^{(0)}(x, x) \\ &\quad - \frac{i2\Delta t}{\hbar} \left\{ \hat{T}_x \hat{W}_{ee}^{(1)}(x, x) - \hat{W}_{ee}^{(1)}(x, x) \hat{T}_x - 2\mu E(t) \text{Im} \left[ \hat{W}_{ge}^{(1)}(x, x) \right] \right\} \\ &\quad - \frac{A_\Gamma 2\Delta t}{\hbar^2} \hat{W}_{ee}^{(1)}(x, x) \end{aligned} \quad (4.121)$$

- mientras que para los elementos fuera de la diagonal tenemos

$$\begin{aligned} \hat{W}_{gg}^{(2)}(x, x') &= \hat{W}_{gg}^{(0)}(x, x') \\ &\quad - \frac{i2\Delta t}{\hbar} \left\{ \left[ \hat{T}_x + V_g(x) \right] \hat{W}_{gg}^{(1)}(x, x') - \hat{W}_{gg}^{(1)}(x, x') \left[ \hat{T}_{x'} + V_g(x') \right] \right. \\ &\quad \left. - \mu E(t) \left[ \hat{W}_{eg}^{(1)}(x, x') - \hat{W}_{ge}^{(1)}(x, x') \right] \right\} \\ &\quad - \frac{C_\Gamma 2\Delta t}{\hbar^2} \hat{W}_{gg}^{(1)}(x, x') \end{aligned} \quad (4.122)$$

$$\begin{aligned} \hat{W}_{ge}^{(2)}(x, x') &= \hat{W}_{ge}^{(0)}(x, x') \\ &\quad - \frac{i2\Delta t}{\hbar} \left\{ \left[ \hat{T}_x + V_g(x) \right] \hat{W}_{ge}^{(1)}(x, x') - \hat{W}_{ge}^{(1)}(x, x') \left[ \hat{T}_{x'} + V_e(x') \right] \right. \\ &\quad \left. - \mu E(t) \left[ \hat{W}_{ee}^{(1)}(x, x') - \hat{W}_{gg}^{(1)}(x, x') \right] \right\} \\ &\quad - \frac{D_\Gamma 2\Delta t}{\hbar^2} \hat{W}_{ge}^{(1)}(x, x') \end{aligned} \quad (4.123)$$

$$\hat{W}_{eg}^{(2)}(x, x') = \hat{W}_{ge}^{(2)*}(x', x) \quad (4.124)$$

$$\begin{aligned} \hat{W}_{ee}^{(2)}(x, x') &= \hat{W}_{ee}^{(0)}(x, x') \\ &\quad - \frac{i2\Delta t}{\hbar} \left\{ \left[ \hat{T}_x + V_e(x) \right] \hat{W}_{ee}^{(1)}(x, x') - \hat{W}_{ee}^{(1)}(x, x') \left[ \hat{T}_{x'} + V_e(x') \right] \right. \\ &\quad \left. - \mu E(t) \left[ \hat{W}_{ge}^{(1)}(x, x') - \hat{W}_{eg}^{(1)}(x, x') \right] \right\} \\ &\quad - \frac{E_\Gamma 2\Delta t}{\hbar^2} \hat{W}_{ee}^{(1)}(x, x') \end{aligned} \quad (4.125)$$

Numéricamente el proceso anterior se agiliza lo suficiente como para volverlo útil, mediante el empleo del algoritmo de transformada rápida de Fourier (FFT) y que se describe sucintamente en el Apéndice A.

### 4.3 Interferograma de fluorescencia completo

Una vez desarrollado todo el aparato teórico-numérico, y que fué descrito en las secciones precedentes, en esta sección vamos a presentar algunos resultados obtenidos mediante el empleo de las ecuaciones obtenidas y que nos permiten calcular un interferograma de fluorescencia que tome en cuenta los efectos del relajamiento y la decoherencia en la forma ya previamente detallada. Es importante subrayar que hasta este punto, nuestros cálculos y resultados son válidos para cualquier tipo de potencial electrónico base ( $V_g(x)$ ) y excitado ( $V_e(x)$ ), pudiendo ser estos del tipo armónico, o con estructuras más complejas como el doble-pozo empleado para modelar la molécula quiral en el Capítulo 3.

Por cuestiones de facilidad en el cálculo numérico necesario<sup>4</sup>, en lo que sigue vamos a considerar el estudio de un sistema que, a diferencia de la molécula quiral, involucre superficies de potencial electrónicas menos complejas. En particular vamos a suponer un sistema de dos niveles electrónicos modelados mediante dos potenciales armónicos, es decir vamos a fijar  $V_g(x)$  y  $V_e(x)$  considerando que están dados mediante las expresiones

$$V_g(x) = \frac{1}{2}m\omega_g^2x^2 \quad (4.126)$$

y

$$V_e(x) = \frac{1}{2}m\omega_e^2(x - x_0)^2 + \epsilon \quad (4.127)$$

la elección de esta estructura para los potenciales (oscilador armónico) responde a que se busca en un primer cálculo poder analizar un sistema sencillo, tanto desde el punto de vista analítico como desde la perspectiva numérica ya que este modelo no es demasiado complicado de manejar, sobre todo en cuanto a los tiempos de cómputo. Aún así, el tiempo requerido para poder calcular el interferograma de fluorescencia, así como otros resultados que se presentan en esta sección, fué del orden de 700 horas de CPU en un sistema Alpha con dos procesadores de 666MHz y 1GB de memoria.

Como una primera aproximación se consideró que el sistema evoluciona “libremente”, es decir, se tomó inicialmente al sistema en un estado tal que sólo existía población en

<sup>4</sup>En particular, cuanto más complejos son los potenciales más lento se hace el cálculo numérico, volviéndolo demasiado costoso en cuanto a tiempos y recursos de CPU requeridos.

el estado electrónico base, después y mediante el empleo de un pulso ultracorto, se realiza una copia de este estado hacia el estado electrónico excitado, dejándose a partir de este momento que evolucione el sistema de manera libre, sólo bajo la acción de los potenciales  $V_g$  y  $V_e$ ; en los que por simplicidad se tomó  $\omega_g = \omega_e = 8$ .

En primera instancia estudiamos la evolución del sistema en el caso en que no se tienen efectos de relajamiento ni decoherencia de tal forma que en las Figuras 4.1, 4.2 y 4.3 se muestran algunas "instantáneas" de la población a diferentes tiempos (ver pie de Figura).

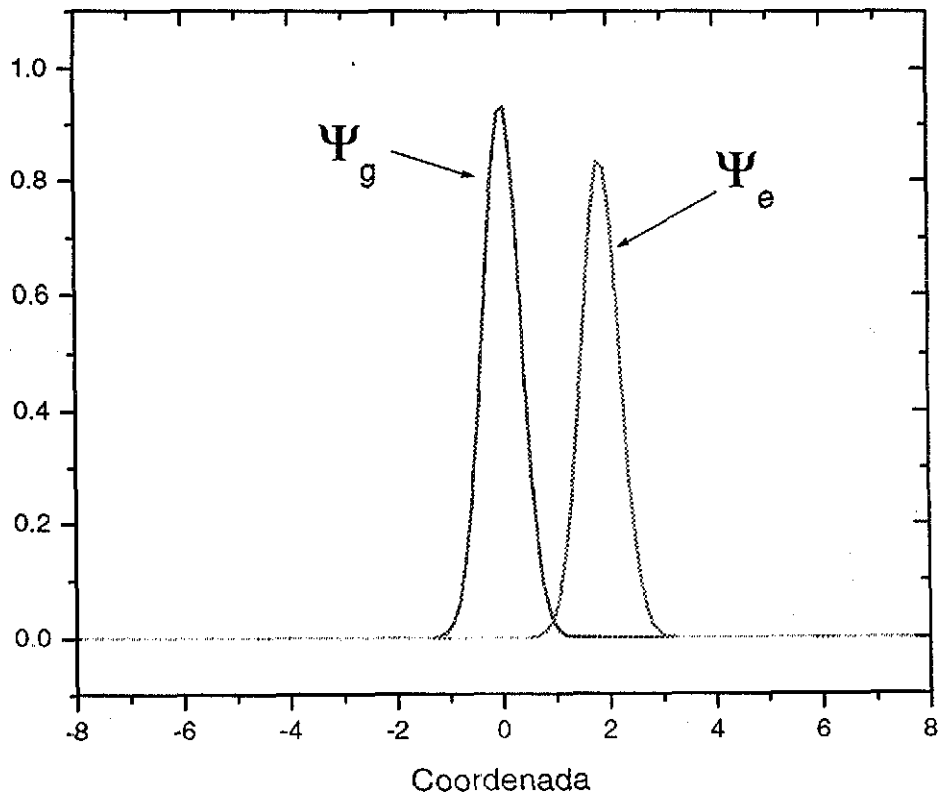
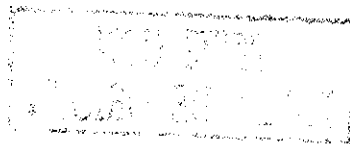


Figura 4.1: Poblaciones para  $t = 0.75T = \frac{3\pi}{16}$ .

Una vez realizado este cálculo se procedió a realizar un segundo cálculo en el que



se consideraron los efectos del relajamiento y la decoherencia, resultados que se presentan mediante las “instantáneas” mostradas en las Figuras 4.4, 4.5 y 4.6 (que corresponden en tiempo a las mostradas en las Figuras 4.1, 4.2 y 4.3, respectivamente), donde claramente se muestra el relajamiento que está ocurriendo, y el cual puede advertirse a partir de la observación de la escala correspondiente al eje vertical.

Con la intención de cuantificar el relajamiento poblacional que presenta el sistema que hemos considerado, calculamos la población en cada nivel, que se cuantifica en la Figura 4.7 mediante la norma de ambos estados, a saber  $\psi_g(x, t)$  y  $\psi_e(x, t)$ . Como puede observarse, la norma total se mantiene constante, mientras que por separado la norma en el estado electrónico excitado empieza a decrecer como una consecuencia de la emisión espontánea que se está realizando y que origina que la población decaiga al estado electrónico base, lo cual se advierte mediante el aumento de la norma de tal estado.

En líneas punteadas se representa la población en cada uno de los estados correspondiente al problema en que NO hay relajamiento, es decir, sólo un primer pulso que copia una parte del estado electrónico base hacia el estado electrónico excitado, y que posteriormente es dejado evolucionar sin más interacción que la ejercida por cada una de las superficies de potencial electrónicas,  $V_g(x)$  y  $V_e(x)$ , respectivamente.

Finalmente, y como un corolario al presente estudio, se presenta una gráfica correspondiente al interferograma de fluorescencia que resulta de este problema (Figura 4.8). En esta se muestra el interferograma que corresponde a analizar un problema en el que el relajamiento no aparece, en tal caso se obtiene un interferograma periódico, que muestra “picos” en múltiplos enteros del periodo asociado con el potencial  $V_e(x)$ , es decir  $t = nT_e$ ; mientras que en los semiperiodos se presentan “picos” menos intensos y marcados, de hecho pareciera formar parte de la gráfica de una función armónica. También se ha graficado la evolución que mantiene la población cuando se toma en cuenta el relajamiento, en tal caso se advierte que esta presenta un decaimiento de tipo exponencial, y que corresponde a los valores asociados con los parámetros de relajamiento  $A_T$  y  $B_T$ .

Entre ambas gráficas (y mediante líneas punteadas) se encuentra el interferograma calculado haciendo uso del formalismo desarrollado a lo largo del presente capítulo; como puede verse, este presenta los “picos” que aparecieron en el interferograma sin relajamiento, en las mismas posiciones (en  $t = nT_e$ ), pero con una amplitud cada vez menor, de hecho los parámetros del modelo fueron ajustados de tal forma que fuese bastante notorio este comportamiento de atenuación.

De cualquier manera, es evidente que el interferograma así calculado debe ser bastante realista, ya que el modelo que hemos considerado está tomando en cuenta los posibles efectos de relajamiento y decoherencia asociados con la presencia de un baño térmico que

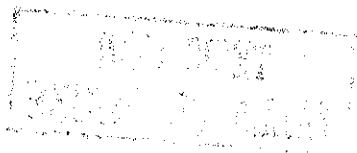
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

conecta los estados electrónicos de la molécula permitiendo que esta decaiga al estado base electrónico; por lo que después de un tiempo es de esperar que la mayor parte de la población habrá relajado hacia este estado base y perdido su coherencia.

## 4.4 Notas finales

Una vez realizado el estudio del formalismo de matriz de densidad, que empleamos para obtener un mecanismo o procedimiento que nos permitiera tomar en cuenta los efectos de relajamiento y de pérdida de coherencia en los estados cuánticos de un sistema molecular con dos niveles electrónicos, podemos establecer como una conclusión que las ecuaciones obtenidas con las aproximaciones que ya han sido discutidas, revelan que el sistema aún en ausencia de campo eléctrico (pulso) se relaja y pierde coherencia como efecto puramente del medio en el que está inmerso, ya que las ecuaciones que se obtienen presentan un desacoplamiento entre ellas, lo que implica que no hay transferencia de población entre los estados del sistema.

Una segunda conclusión que se obtiene es que el modelo, tal como fué presentado aquí es lo suficientemente correcto como para permitirnos calcular (dentro de las aproximaciones manejadas) la evolución temporal del sistema y ver que, efectivamente, esta es consistente con las expectativas que se tienen cuando se hace uso de la mecánica cuántica, como puede ser la conservación de población, la hermiticidad de la matriz de densidad construida, etc.





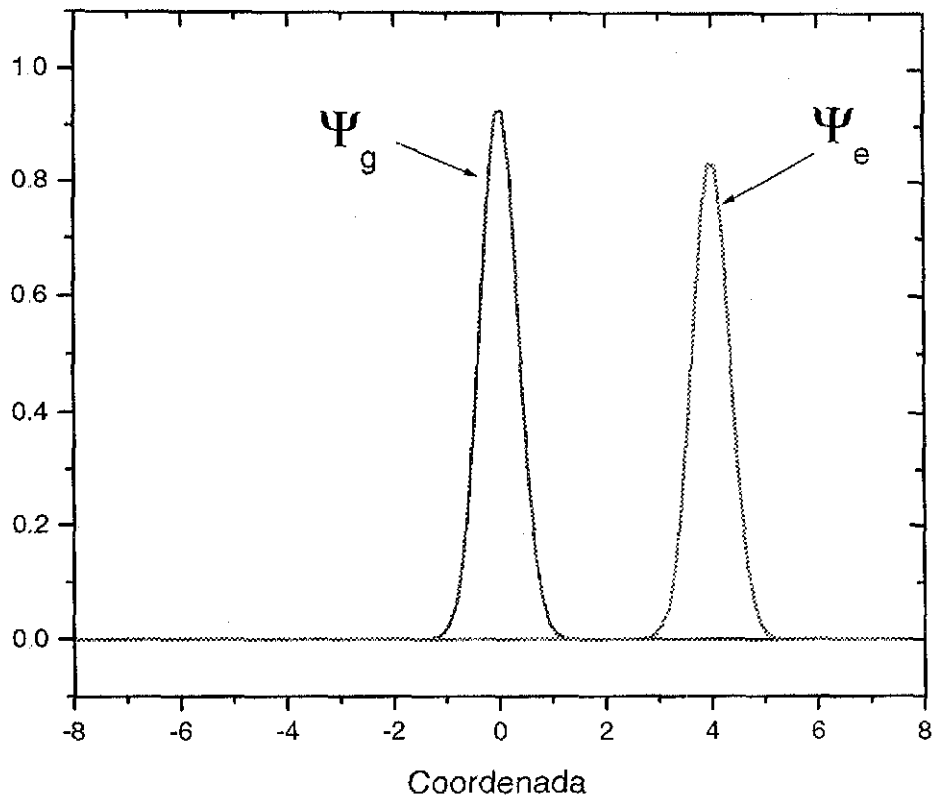


Figura 4.2: Poblaciones para  $t = 1.50T = \frac{3\pi}{8}$ .

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

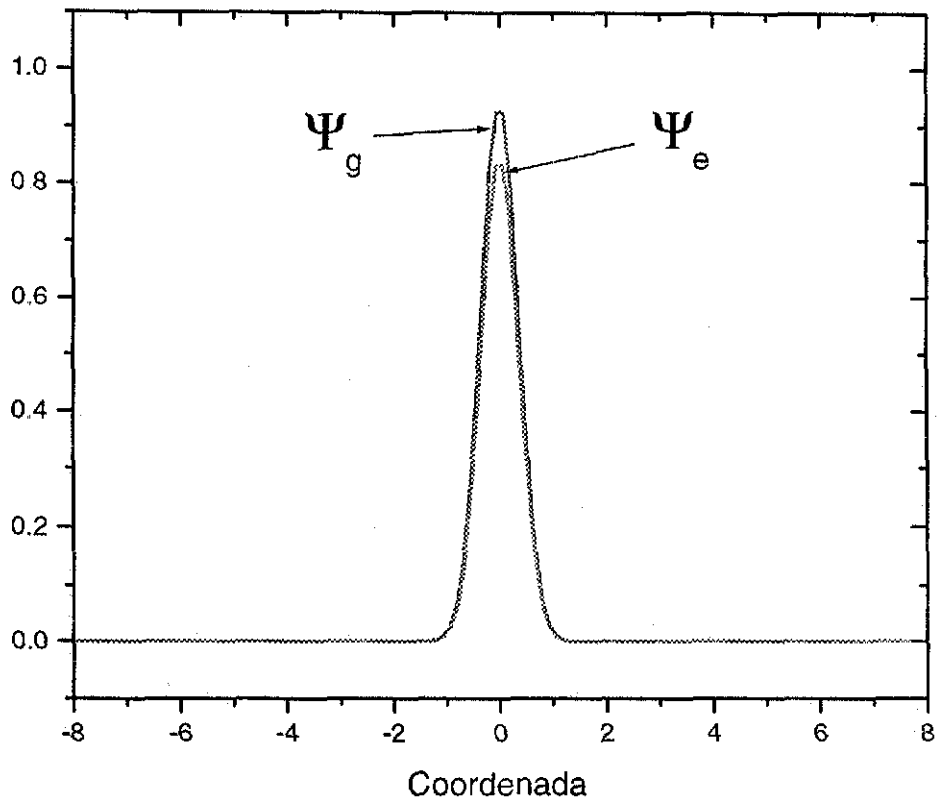


Figura 4.3: Poblaciones para  $t = 2.00T = \frac{\pi}{2}$ .

UNIVERSIDAD  
NACIONAL DE LA PLATA

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

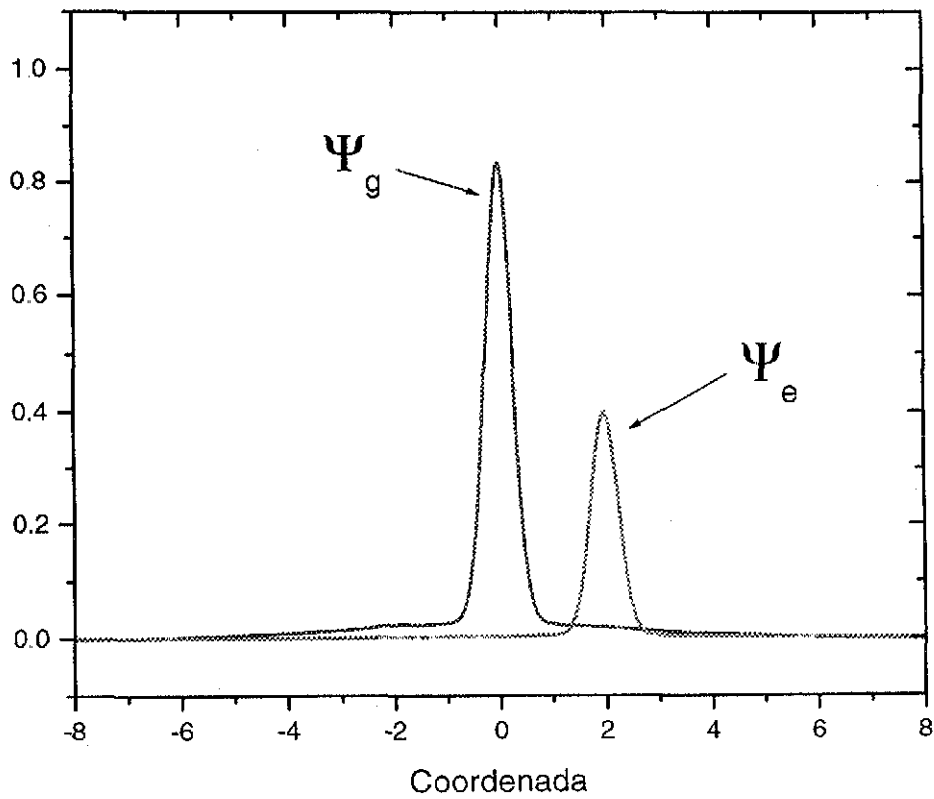


Figura 4.4: Poblaciones para  $t = 0.75T$  considerando relajamiento.

UNIVERSIDAD  
NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

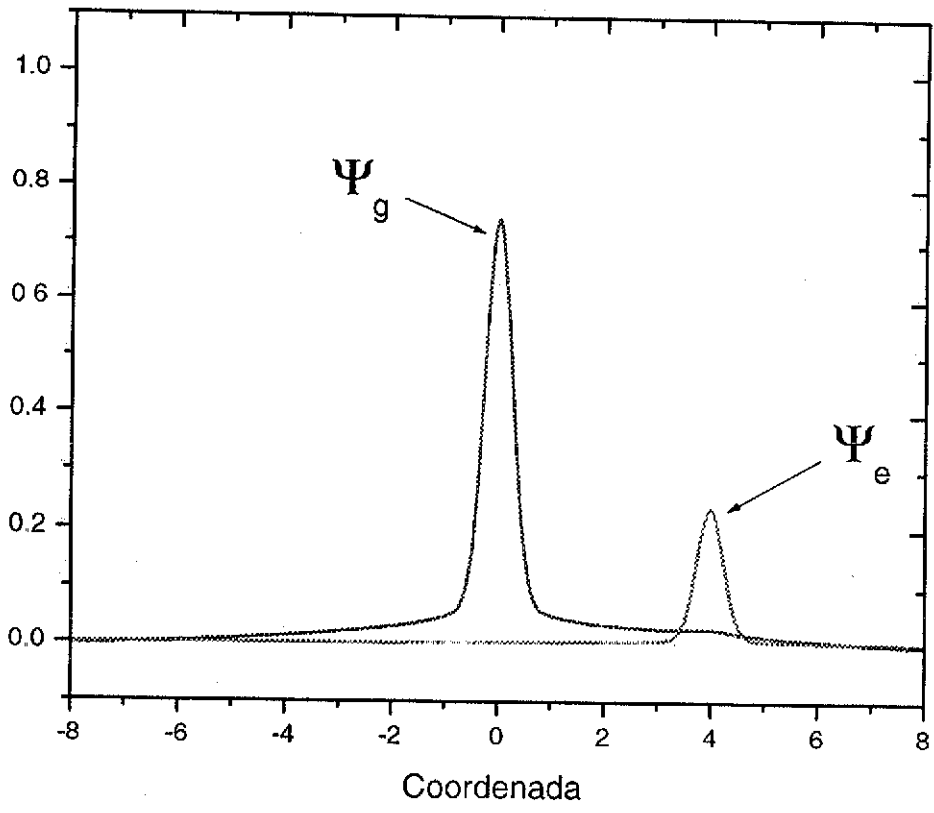


Figura 4.5: Poblaciones para  $t = 1.50T$  considerando relajamiento.

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN CIENCIAS BÁSICAS

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

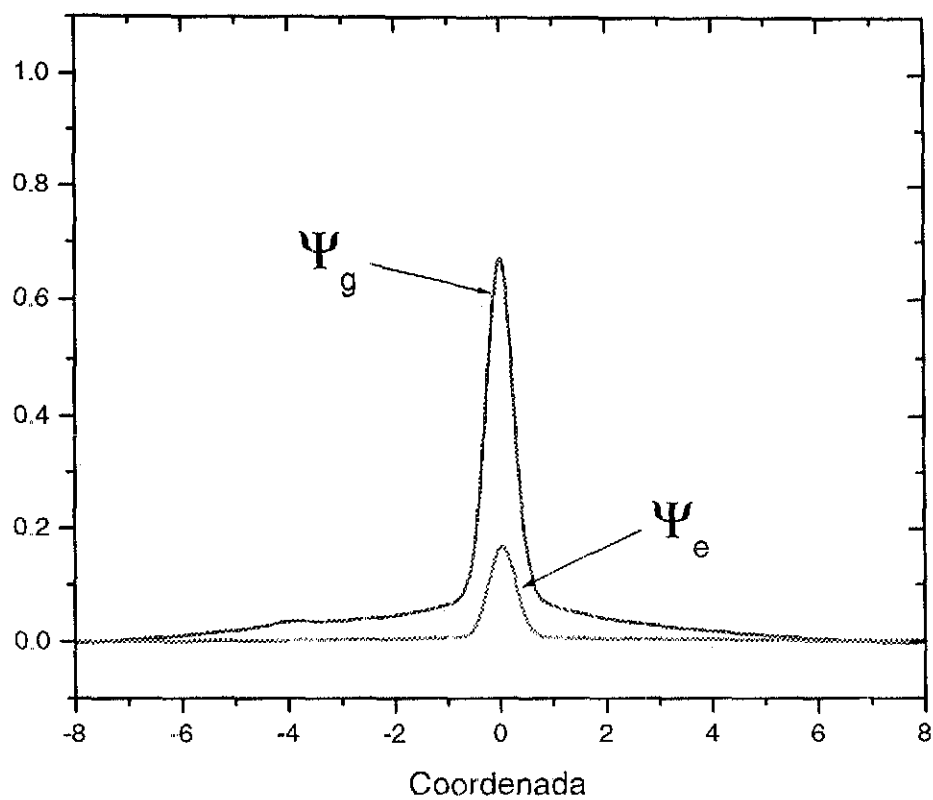


Figura 4.6: Poblaciones para  $t = 2.00T$  considerando relajamiento.

NO SE PUEDE  
LEER EL ALIAT

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

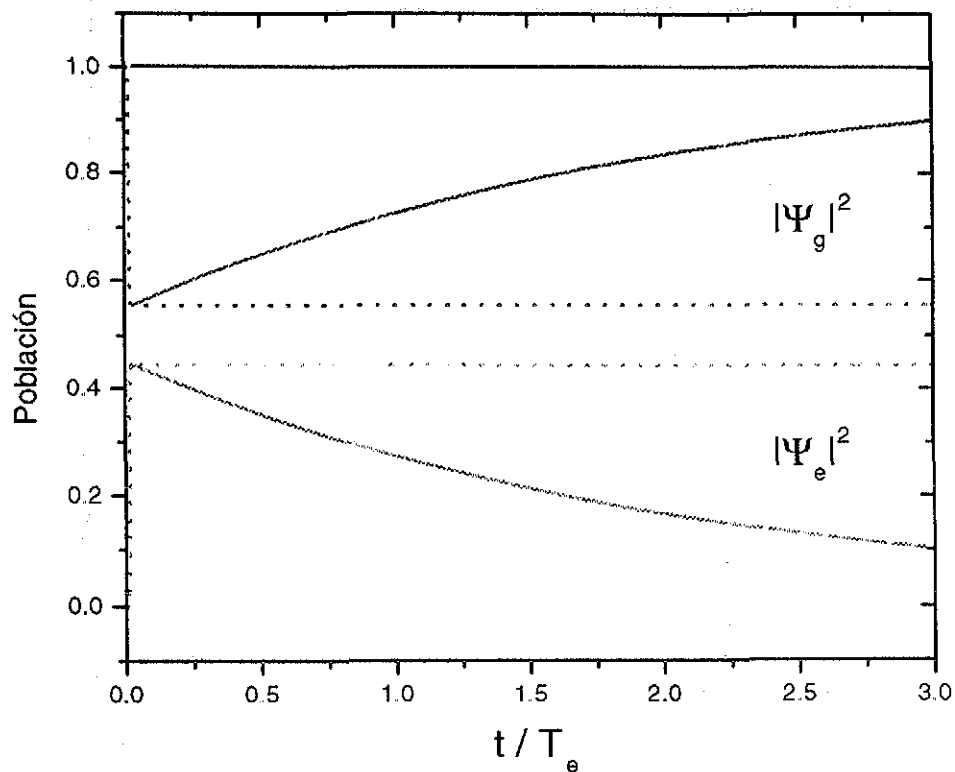


Figura 4.7: Norma de los estados base y excitado, como función del tiempo. Las líneas continuas representan la población calculada al considerar el relajamiento y la pérdida de decoherencia, mientras que las líneas con puntos representan la población en ausencia de relajamiento y decoherencia.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

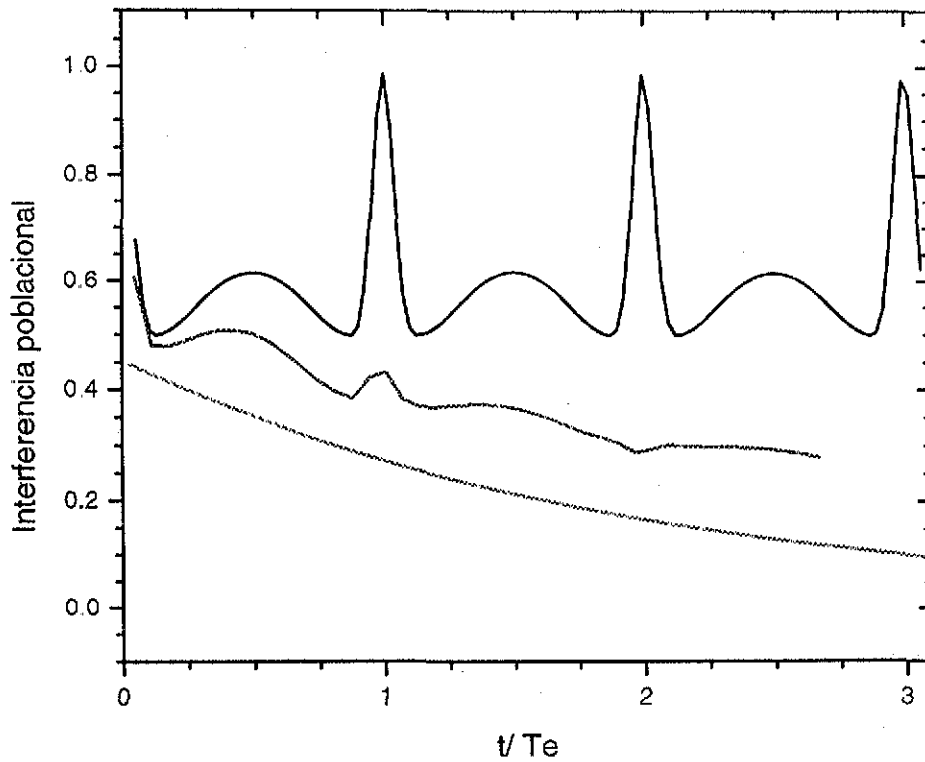


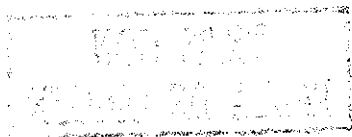
Figura 4.8: Interferograma con y sin relajamiento, como función del tiempo. La línea superior representa el interferograma calculado en condiciones ideales (sin relajamiento y decoherencia), la línea intermedia corresponde al interferograma calculado al considerar los efectos del relajamiento y la decoherencia, mientras que la línea inferior corresponde al comportamiento poblacional al tomar en cuenta el relajamiento y la decoherencia.

## Capítulo 5

### Resumen y conclusiones

Como fué mencionado en la introducción de este trabajo de tesis, la interacción de la radiación electromagnética con la materia ha sido, y seguramente seguirá siendo, uno de los aspectos de la naturaleza que más interés despierta en los científicos dedicados al estudio de la materia, ya sea en fases gaseosas (sin interacción interna), como en fases condensadas (donde las interacciones internas o con otros sistemas son tomadas en cuenta). En la actualidad, parte del gran avance que se ha tenido en este campo del conocimiento es producto del empleo, cada vez más estandarizado, de técnicas espectroscópicas que hacen uso del láser, y en particular, de láseres pulsados. Así que tomando como referencia este último aspecto, decidimos abocarnos al estudio de sistemas moleculares que son afectados por el uso de pulsos láseres de muy corta duración (del orden de los femtosegundos); y que incluso ha dado lugar al inicio de experimentos de control cuántico, en los que no sólo se ajusta la duración, sino el perfil ("shape") del pulso, con la idea de generar estados bien definidos del sistema molecular en cuestión<sup>[16, 58]</sup>. Con tal fin, y pensando en mantener el cálculo lo más simple posible, fué que consideramos que la interacción entre la molécula y el pulso era de tipo dipolar, dado por la Ecuación (1.1).

Como un primer punto en nuestro estudio, fué necesario construir todo un conjunto de herramientas numéricas que nos permitiera realizar de manera adecuada, y lo más eficiente posible, la evolución temporal de nuestro sistema en interacción con un pulso láser. Para ello, en el Capítulo 2 desarrollamos tales herramientas y los métodos de solución que fueron empleados en este trabajo y que antes de utilizar en la solución de nuestro problema fueron puestos a prueba en el análisis de dos problemas alternos al presente estudio y que han sido presentados en la Sección 2.4. El primero de ellos, desarrollado en la Subsección 2.4.1, fué el cálculo de las eigenenergías correspondientes a potenciales cuárticos simétrico y antisimétrico, obteniéndose resultados con una gran concordancia con





resultados publicados anteriormente<sup>[30]</sup>; en esta parte del cálculo fué necesario advertir que una condición para eliminar el "aliasing" y los problemas de convergencia en la solución, es considerar un número de puntos  $n$  en la malla, tal que la representación discretizada de la función de estado contenga del orden de 8 o más puntos por periodo, es decir

$$n \geq \frac{4 * L * k}{\pi}, \quad (5.1)$$

donde  $L$  es el tamaño de la malla y  $k$  es el número de onda  $k \equiv \frac{2\pi}{\lambda}$ . Una vez resuelto de manera satisfactoria el problema anterior, y habiéndose probado la eficiencia de nuestra herramienta, decidimos estudiar el proceso de tunelaje de una partícula a través de una barrera de potencial, lo cual se describió en la Subsección 2.4.2 en donde encontramos una verificación numérica del conocido Efecto Hartman que relaciona el adelanto en el máximo del valor de expectación de la posición de una partícula respecto al presentado por una partícula libre con las mismas condiciones iniciales de posición y energía, como una función del ancho de la barrera involucrada, a la vez que se observó el claro aumento en la dispersión del paquete de ondas conforme transcurre el tiempo, tal como lo predice la mecánica cuántica. Así que, dada la analogía existente entre este proceso y la transmisión de un pulso electromagnético a través de un material dieléctrico, decidimos calcular el paso de un pulso gaussiano de radiación láser a través de una barrera ópticamente opaca formada por (a) un material dieléctrico con un índice de refracción que presenta una resonancia Lorentziana en  $\omega_0$ <sup>[36]</sup>, véase la Ecuación (2.47); y (b) una multicapa formada por una serie de dieléctricos alternados, el cual ha sido analizado experimentalmente por Spielmann *et.al.*<sup>[37]</sup>. En el estudio que realizamos de este par de situaciones encontramos una serie de resultados bastante interesantes, entre ellos pudimos observar el adelanto en el máximo, correspondiente al "pico", del pulso transmitido respecto a un pulso que ha viajado libremente, lo que sugiere la existencia de una aparente "superluminalidad", sólo que también encontramos que la intensidad del pulso transmitido superluminalmente era muy pequeña respecto al pulso transmitido libremente, lo que garantiza la causalidad en la transmisión. También se encontró que para el caso de una multicapa existía este adelanto en el máximo de la señal, el cual estaba dado como consecuencia de la presencia de una fase con pendiente negativa en el coeficiente de transmitancia asociado a la multicapa, y que se ubica en la región de frecuencias en que el módulo de la transmitancia es prácticamente cero o muy pequeño. Estos resultados, así como algunos detalles del estudio realizado, se describieron en la Subsección 2.4.3 y han sido publicados recientemente en dos artículos<sup>[32, 33]</sup>.

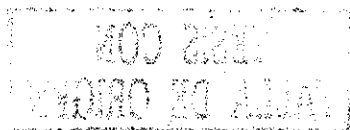
Así que una vez construido y probado de manera correcta el método numérico, y con el objeto de estudiar la evolución temporal de un sistema formado por una molécula en interacción con un baño térmico fué que decidimos estudiar un mecanismo de preparación y detección de estados quirales de una molécula mediante el empleo de secuencias de pulsos láser, siguiendo para ello la idea propuesta por Cina y Harris<sup>[24]</sup>.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

En primera instancia hicimos el análisis de tal evolución considerando una molécula en fase gaseosa (es decir en la que no se tomaron en cuenta la interacción con otras moléculas de su misma especie o de otra, así como de algún baño térmico), en la que se desprecia-ron el movimiento rotacional y el acoplamiento rotación-vibración, quedándonos con la parte nuclear y vibracional, haciendo uso de la aproximación de Born-Oppenheimer para la parte nuclear, y en la que sólo se consideraron dos niveles electrónicos. En particular, la molécula que se estudió en esta parte presenta características de quiralidad por lo que consideramos adecuado utilizar un modelo molecular que posea una superficie electrónica base de tipo cuártico con una altura de barrera  $V_b$  (y que utilizamos como un parámetro molecular), mientras que para la superficie electrónica excitada se consideró un potencial de tipo armónico, ambas centradas en el origen de coordenadas. Mientras que como estado inicial de la molécula se consideró que toda la población se encontraba en el estado base electrónico, por lo que establecimos como estado inicial de la molécula un estado “izquierdo”, véase la Figura 3.1. A continuación hicimos uso de una secuencia de dos pulsos ultracortos con fase fija, para realizar una “copia” de este estado “izquierdo” hacia el estado electrónico excitado, para lo cual fué necesario ajustar la frecuencia central del pulso ( $\Omega$ ), para que estuviese en resonancia con la diferencia de energías entre los estados vibracionales en ambas superficies electrónicas, y estar en posibilidad de transferir población entre ambos estados electrónicos. En todo momento se consideraron pulsos del tipo gaussiano, de tal manera que entre los parámetros a manipular fueron, además de esta frecuencia central  $\Omega$ , el tiempo central  $t_P$ , la duración máxima a media altura (FWHM, por sus siglas en inglés)  $\tau_P$  y su intensidad  $E_0$ .

Uno de nuestros primeros resultados de este estudio, es que encontramos una relación que deben satisfacer los pulsos para poder realizar una “buena” copia; lo que nos llevó a establecer la condición dada por la Ecuación (3.13), que precisa la necesidad de tener un tiempo de tunelaje ( $\tau_T$ ) muy grande comparado con el periodo vibracional del estado electrónico excitado ( $\tau_E$ ), además de establecer el uso de la aproximación de pulso “corto”, necesaria para realizar copias “instantáneas” de los estados nucleares. Sin esta condición no es posible realizar de manera correcta nuestro esquema.

Un segundo resultado, fundamental para nuestro estudio, fué el relacionado con una condición extra que se debe satisfacer para garantizar que la única transferencia de población entre los dos estados electrónicos ocurre alrededor del fondo de los pozos ( $x = \pm x_0$ ) con el objetivo de forzar a la molécula hacia una superposición de estados izquierdos y derechos. Por lo tanto, es esencial que mientras el paquete de ondas en el estado electrónico excitado esté sobre (o cerca de) la cima de la barrera de tunelaje (alrededor de  $x \approx 0$ ) no haya transferencia de población del estado electrónico excitado al estado electrónico base, ya que entonces el estado vibracional en la superficie electrónica base no sería una superposición pura de estados quirales. Por lo que podemos establecer que las condiciones



a satisfacer, por parte de los parámetros involucrados en el esquema, son las siguientes

$$\tau_T \gg \frac{2\pi}{\omega_e} \gg \tau_P \gg \frac{\hbar}{V_b} \quad (5.2)$$

Una vez que logramos establecer estas condiciones, estuvimos en posibilidades de afirmar que teníamos completo el esquema de preparación de la superposición, de hecho este resultado es más estricto que el utilizado por Cina y Harris en su propuesta. Así que a continuación, y una vez preparado nuestro estado como una superposición de estados quirales, procedimos a realizar la detección de la misma que, como fué descrito en la Sección 3.2, se realiza mediante el empleo de una secuencia de pulsos con fase relativa fija y que se aplican con tiempos de separación variable, siendo el primero de los dos pulsos aplicado justo en el instante ( $t_{P_3}$ ) en que el estado en la superficie electrónica excitada está localizada sobre la barrera, mientras que el segundo pulso de esta secuencia se aplica a un tiempo variable  $t_{P_4} = t_{P_3} + t_d$ , de tal forma que a un tiempo posterior ( $t_{P_4}^+$ ) se monitorea la población en el estado electrónico excitado que está relacionada con la señal de fluorescencia. El interferograma de fluorescencia se construye con el conjunto de valores de esta población como función del tiempo de retardo ( $t_d$ ), así que para construir un interferograma se requirió de una serie de repeticiones de este proceso, variando en cada ocasión este tiempo  $t_d$ .

En esta parte de la detección encontramos que nuestro interferograma, calculado de una manera bastante precisa ya que se construye a partir de la evolución temporal real de los diferentes paquetes de onda producidos por los diferentes pulsos a partir del estado inicial considerado como quiral "izquierdo", presenta una complejidad mucho mayor a la que muestran los resultados obtenidos por J.A. Cina y R.A. Harris<sup>[24]</sup>. En particular, advertimos que en el cálculo realizado por Cina y Harris ellos despreciaron algunos términos que hacen su cálculo incompleto, ya que estos son del mismo orden que los términos que sí consideraron. Estas diferencias son claramente apreciadas si uno compara la Figura 3.5 (calculada por Cina y Harris) y las Figuras 3.7 a 3.10. En estas últimas, se observa que existe estructura en el interferograma, no sólo alrededor de los periodos y medios periodos, sino que también alrededor de los cuartos y tres cuartos periodos. La razón de esto es producto de haber considerado todos los términos que fuesen del mismo orden presentes en la interferencia; otro aspecto importante a notar es el relacionado con las diferentes intensidades que presentan los interferogramas calculados por nosotros, y que aparecen como una consecuencia del "detuning" entre la frecuencia central del láser empleado y las energías relativas entre los niveles electrónicos base y excitado, lo que origina que algunos "picos" estén en ocasiones por arriba o por abajo del valor de fluorescencia totalmente incoherente. Un punto extra que tenemos en este estudio está relacionado con una serie de "chichones" que aparecen en nuestros interferogramas y que consideramos producto de la falla de algunas de nuestras suposiciones: validez de la teoría de perturbaciones y pulso

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

“instantáneo”, que al no ser válidas completamente introducen este comportamiento, por lo que suponemos que nuestros interferogramas contienen una parte relacionada con la dinámica de nuestro sistema **mas** una componente periódica alrededor de los puntos de interferencia y que es producto de que la intensidad del pulso láser no satisface las dos hipótesis mencionadas líneas arriba.

También encontramos en este estudio que si uno construye un estado inicial en la superficie electrónica base que contenga mas de un estado vibracional, es posible reducir considerablemente el tiempo (o periodo) de tunelaje asociado con la barrera, en particular hicimos cálculos considerando la misma altura de barrera, pero variando la composición del estado inicial (ya no se consideró un estado quiral) y encontramos que el periodo de tunelaje se reduce en casi 3 órdenes de magnitud, lo que se puede apreciar en la Figura 3.11. Esto abre una posibilidad de generar estados con tiempos de tunelaje significativamente menores, y sin necesidad de considerar estados electrónicos inaccesibles.

Una vez realizado el análisis de la interacción de pulsos ultracortos con una molécula en fase gaseosa, se nos abrió la posibilidad y necesidad de estudiar el mismo sistema molecular, sólo que ahora considerando a la molécula en fases condensadas, por lo que decidimos estudiar la evolución del sistema molecular en un ambiente menos idealizado, esto es, más apegado a la realidad, de tal forma que en un momento dado podamos establecer una comparación con resultados experimentales de espectroscopía en moléculas simples, o incluso proponer esquemas de preparación y detección de estados cuánticos de sistemas moleculares en interacción con un baño externo, que como mencionamos líneas arriba puede estar formado por moléculas de la misma especie, o de otra.

Para lograr lo anterior, en la Sección 4.1 desarrollamos un formalismo teórico que nos permitiera, de alguna manera, tomar en cuenta los efectos de relajamiento y decoherencia inducidos por la presencia de un baño térmico y su interacción con la molécula. Este formalismo se basó en la introducción del concepto de matriz de densidad reducida y de un operador de proyección, para ello consideramos las ideas desarrolladas previamente por Romero-Rochín<sup>[34]</sup>, y que consisten básicamente en introducir un operador de proyección que permita escribir la matriz reducida del sistema mediante un trazado sobre las coordenadas del baño, de tal manera que, aunque esta ecuación no involucre explícitamente las coordenadas del baño, su efecto sea tomado en cuenta. Esto permitió escribir una ecuación de evolución para esta matriz de densidad reducida, Ecuación (4.49), en términos de un operador de evolución asociado con el Hamiltoniano de la molécula y de la interacción pulso-molécula + un término markoviano que toma en cuenta la interacción de la molécula con el baño, y por lo tanto, es el responsable de la pérdida de coherencia y del relajamiento que experimenta el sistema molecular.

Así que una vez construida esta ecuación de evolución se hizo necesario establecer el

modelo de molécula que se consideraría, para ello se tomó un modelo de molécula similar al descrito anteriormente, es decir una molécula con sólo dos niveles electrónicos modelados por  $V_g(x)$  y  $V_e(x)$ ; sólo que por cuestiones de economía en los tiempos de cálculo numérico, y dado que el enfoque buscado en esta parte fué realizar un cálculo en el que pudiéramos comparar los interferogramas resultantes para un mismo sistema en fases gaseosas y fases condensadas, se consideró que el estado base electrónico no fuese de tipo cuártico, sino que se tomó un potencial armónico, mientras que el estado electrónico excitado fué tomado también como armónico, pero con un desplazamiento horizontal. Para la parte de la interacción baño-molécula, basándose en la aproximación de onda rotante, se consideró un modelo en que la interacción se da en términos de operadores de creación-aniquilación de estados, lo que permitió desarrollar las ecuaciones de evolución para cada uno de los elementos de la matriz de densidad reducida del sistema, y que fueron descritas en las Subsecciones 4.1.3 y 4.1.4. Estas ecuaciones de evolución dieron lugar a un esquema numérico de solución, descrito en la Sección 4.2, que representa una herramienta numérica muy poderosa para el cálculo de la evolución de un sistema molecular como el mencionado anteriormente, incluso es factible su empleo para el estudio de sistemas moleculares con modelos donde las superficies de potencial electrónicas tengan una estructura más compleja que un potencial cuártico, como el empleado en este trabajo de tesis. Lo único que debe tenerse presente para realizar tales cálculos es el costo de CPU que se requerirá, el cual es bastante alto, pero que garantiza un resultado muy aceptable, tomando en cuenta las suposiciones que se hicieron en la construcción del modelo.

En este punto es conveniente establecer que dado el modelo de molécula que hemos planteado, a diferencia del esquema empleado en la preparación y detección de la superposición quiral desarrollada en la parte central de este trabajo de tesis, ahora sólo serán necesarios dos pulsos ultracortos, el primero de ellos tendrá la función de realizar una copia del estado inicial en la superficie de potencial electrónico base hacia la superficie electrónica excitada, mientras que el segundo, a un tiempo variable  $t = t_d$ , será empleado para el proceso de detección, mediante un proceso de interferencia de paquetes de onda.

Considerando lo anterior, en la Sección 4.3 se presentan los resultados que fueron obtenidos para un sistema formado por una molécula cuyas superficies potenciales electrónicas fueron consideradas como armónicas. En la Figura 4.7 se mostró el comportamiento de la población en el estado electrónico base ( $\langle x|W_g g|x\rangle$ ) y en el estado electrónico excitado ( $\langle x|W_e e|x\rangle$ ), donde claramente se advierte el relajamiento de la población hacia el estado electrónico base como función del tiempo cuando se considera el efecto del baño sobre el sistema (fases condensadas), mientras que en la misma figura se presenta, con líneas punteadas, el comportamiento de la misma población en el caso en que no se considera este efecto (fases gaseosas).

Finalmente en la Figura 4.8 hemos presentado el interferograma de fluorescencia del sistema en el que se considera la interacción, advirtiéndolo cómo aparece este efecto sobre la señal de fluorescencia que se tiene en este caso. En particular, es de resaltar que al comparar con el interferograma calculado para las fases gaseosas, este presenta las mismas características alrededor de los tiempos múltiplos enteros del periodo, que corresponde a los máximos de interferencia en los paquetes de onda, pero esta amplitud aparece modulada por el relajamiento en la población del estado electrónico excitado, la cual se muestra para fines de comparación en el caso en que se deja al sistema que relaje sin la presencia del segundo pulso.

## 5.1 Conclusiones

Como anotaciones finales, y a manera de conclusión al presente trabajo, queremos dejar establecidos cuáles fueron los logros y aportes de nuestro estudio, así como cuáles son las líneas de investigación que han quedado abiertas y que pueden ser incluidas en trabajos a realizar en el futuro.

Como parte de los logros podemos enumerar los siguientes

- Se logró establecer satisfactoriamente un esquema de solución numérica para la ecuación de Schrödinger, de tal forma que es posible seguir la evolución temporal del estado de un sistema, ya sea mediante la descripción de función de onda o de matriz de densidad. Para obtener esta evolución, se desarrollaron un par de métodos numéricos que son aplicables cuando el Hamiltoniano no depende del tiempo (Método de Split Operator) y cuando este depende del tiempo (Método de Kosloff y Kosloff), en nuestro caso, ante la presencia de una interacción dipolar con un campo electromagnético. Finalmente debemos mencionar que para el desarrollo de ambos métodos fué necesario llevar a cabo el algoritmo de la Transformada Rápida de Fourier (FFT), lo que permitió realizar los cálculos de manera bastante eficiente y precisa.
- Se logró instrumentar un esquema de preparación y detección de una superposición de estados quirales mediante el empleo de secuencias de pulsos láser ultracortos. Como parte del proceso de detección se logró construir el interferograma de fluorescencia del sistema, haciendo uso de la interferencia de paquetes de onda.
- Además, se encontró que el interferograma construido mediante estas herramientas presenta una estructura más compleja que aquella obtenida de manera analítica por J.A. Cina y R.A. Harris [J Chem.Phys. 100 2531 (1994)], en particular hicimos



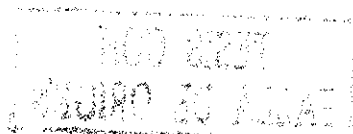
**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

notar que Cina y Harris habían dejado de lado algunos términos en el análisis, lo que conduce a un interferograma de fluorescencia incompleto.

- Con base en el desajuste (o desintonía) entre la frecuencia de resonancia de los estados vibracionales de ambos estados electrónicos y la frecuencia central del pulso empleado, pudimos explicar el comportamiento cualitativo que presenta la estructura del interferograma de fluorescencia que calculamos.
- También encontramos que para el caso de un potencial que presenta un tiempo de tunelaje muy grande (como un potencial cuártico), es posible disminuir este tiempo de tunelaje si uno logra preparar un estado inicial que tenga componentes de estados vibracionales con eigenenergías mayores, en particular si uno utiliza un pulso que excite niveles vibracionales, es posible lograr que este tiempo se reduzca en 2 o 3 órdenes de magnitud.
- Para el caso en que consideramos al sistema molecular en fases gaseosas, logramos construir un formalismo basado en la matriz de densidad y en operadores de proyección que nos permitieron tomar en cuenta los efectos de un baño térmico en la evolución del sistema molecular, haciendo uso de muy pocas aproximaciones.
- En particular, pudimos construir una ecuación de evolución para esta matriz de densidad reducida, que involucró un término markoviano con la información de las características del baño. Ecuación que pudimos discretizar y resolver mediante el empleo de las herramientas numéricas desarrolladas al inicio de nuestro trabajo de tesis.
- Además logramos construir un interferograma de fluorescencia en el que tomamos en cuenta los efectos del relajamiento y la decoherencia, el cual fué comparado con el obtenido para el caso en que no hay interacción, observando los efectos que en él produce la interacción del sistema con el baño. Esto nos permite asegurar que tenemos la infraestructura necesaria para calcular interferogramas de sistemas moleculares modelados mediante el empleo de dos niveles electrónicos, tanto en fases gaseosas, como en fases condensadas, siendo prácticamente nuestra única limitante el tiempo de CPU requerido para los cálculos.

Una vez enumerados algunos de los logros y aportes de nuestro trabajo de tesis, es conveniente y necesario puntualizar cuáles son, a nuestro criterio, las líneas que han quedado abiertas, así como los posibles trabajos a futuro, y que básicamente son los siguientes

- Uno de los principales retos que se nos presenta en este momento es la optimización de nuestros métodos numéricos, ya que los tiempos de cálculo involucrados en nuestro estudio para el caso en que tenemos fases condensadas es varios órdenes de magnitud



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

mayor que el requerido para un cálculo en fases gaseosas. Sin embargo, es posible hacer cálculos de aceptable precisión en cuestión de días o unas pocas semanas, lo cual seguramente con la llegada de equipos de cómputo cada vez más rápidos dejará de ser un problema.

- Una línea que consideramos puede explotarse, es la relacionada con la construcción del operador de proyección que se empleó para construir la matriz de densidad reducida. También un aspecto a revisar puede ser el de replantear la forma de la interacción del baño con el sistema molecular, en particular ha quedado abierta la posibilidad de reescribir la ecuación de evolución para la matriz de densidad para el caso en que se tiene una interacción más compleja que la aquí supuesta.
- Un trabajo a futuro, y que puede desarrollarse con la herramienta que hemos estructurado, es calcular interferogramas de fluorescencia con parámetros ajustados a experimentos de espectroscopías ultrarrápidas, de manera que podamos comparar nuestros cálculos con estos interferogramas experimentales de fluorescencia, lo que permitirá ajustar parámetros del modelo con el cual hemos hecho nuestro trabajo.





## Apéndice A

# Transformada rápida de Fourier (FFT)

La transformada de Fourier ha sido desde hace tiempo una herramienta analítica empleada de manera muy extensa en la solución de problemas en áreas tan variadas como son los sistemas lineales, la óptica, la teoría de probabilidades, la física cuántica, la ingeniería electrónica, el análisis de señales, etc., por mencionar sólo unas cuantas de las cada vez más amplias áreas de aplicación. Sin embargo, el uso de la transformada discreta de Fourier no se ha podido extender de la misma forma en que lo ha hecho su contraparte analítica, la razón de esta limitación reside en que los distintos esquemas que se han construido para su uso en los cálculos numéricos tienen un alto costo en cuanto a los requerimientos de tiempo computacional. Sin embargo, esto ha disminuido considerablemente a raíz del desarrollo, a partir de los años 60's, de un algoritmo que hace más eficiente el cálculo de la transformada discreta de Fourier y que se conoce como transformada rápida de Fourier (FFT). El nombre lleva implícita esta característica que la ha convertido en una buena opción de cálculo numérico y que ha permitido el desarrollo acelerado de muchos campos del análisis científico.

En esta parte haremos un breve recuento de la transformada de Fourier (TF), tanto en su forma analítica como discreta; para ello, recordemos que un análisis de transformada se utiliza para simplificar el estudio y solución de un problema dado. Existen varias opciones, cada una de ellas con su propio ámbito de aplicaciones, por ejemplo: la transformada de Laplace para la solución de cierto tipo de ecuaciones diferenciales; la transformada de Mellin usada en el estudio de funciones hipergeométricas, expansiones asintóticas, etc.; la transformada  $z$ , empleada para resolver ecuaciones en diferencias (es decir, ecuaciones diferenciales discretas), etc. En todas ellas el proceso de solución es muy similar, dependiendo

esencialmente de las condiciones de frontera, y consiste básicamente en lo siguiente: (1) tomar el problema en cuestión y aplicarle la transformación adecuada, (2) resolver y simplificar el problema en ese ámbito de transformación, (3) regresar al ámbito original mediante el empleo de la antitransformada correspondiente.

En particular, la transformada de Fourier (y por consiguiente, su antitransformada -o transformada inversa-) se define de diversas maneras (en este punto no hay una definición única para la TF), la única condición es que aplicadas sucesivamente, la transformada y su antitransformada, a una función  $f$  dada, debe obtenerse la misma función  $f$  original. Una de las interpretaciones de la TF es considerar que esta tiene como esencia descomponer en un número infinito de sinusoides de diferente frecuencia cada una de ellas a la función sobre la que se esté aplicando, este proceso recibe el nombre de descomposición espectral; es importante destacar que la TF nos da en un mismo cálculo, además de la frecuencia  $\omega$  de cada senoidal, la amplitud correspondiente.

Para poder cuantificar las frecuencias  $\omega$  y amplitudes asociadas a esta descomposición espectral consideraremos la siguiente definición: Sea  $h(t)$  una función dada, entonces su transformada de Fourier  $\tilde{H}(\omega)$  se define como

$$\tilde{H}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} h(t)e^{-i\omega t} dt \quad (\text{A.1})$$

por lo que su correspondiente antitransformada será

$$h(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{H}(\omega)e^{i\omega t} d\omega \quad (\text{A.2})$$

Si la función  $h(t)$  no es periódica, entonces su transformada  $\tilde{H}(\omega)$  será una función continua de frecuencias, dicho de otra manera,  $h(t)$  se puede representar mediante la suma (no numerable) de sinusoides de todas las frecuencias; en cambio, si  $h(t)$  es periódica, entonces se tendrá una suma infinita (numerable) de sinusoides con frecuencias discretas. En este punto es conveniente establecer que una transformada de Fourier es más general que un desarrollo en series de Fourier, de hecho este último es un caso particular de la primera. Finalmente, apuntaremos que una transformada de Fourier  $\tilde{H}$  es una representación de la función  $h$  en el dominio de las frecuencias, por lo que contiene exactamente la misma información, sólo que esta difiere en la forma en que se presenta.

Debido a la gran cantidad de problemas que son susceptibles de ser resueltos mediante una transformada de Fourier, podemos extender la definición A.1 al caso discreto, mediante la integración numérica que implica

$$\tilde{H}(\omega_k) = \sum_{n=0}^{N-1} h(t_n)e^{i\omega_k t_n} (t_{n+1} - t_n) \quad (\text{A.3})$$

donde  $k$  toma valores de 0 hasta  $N - 1$ . Es por ello que en los casos en que no es posible construir una solución mediante una forma cerrada de la TF, la transformada discreta de Fourier (A.3) ofrece un método potencial para su resolución. Sin embargo, una observación cuidadosa de la expresión (A.3) revela que si tenemos  $N$  datos (puntos) de la función  $h(t_i)$ , y deseamos determinar la amplitud de las  $N$  sinusoides asociadas con la descomposición espectral, el tiempo de cómputo es proporcional a  $N^2$ , el número de multiplicaciones involucradas, que aún con el uso de computadoras muy rápidas requiere un tiempo de cómputo muy grande.

La necesidad de reducir el tiempo de cómputo requerido en el uso de la transformada discreta de Fourier fué uno de los retos planteados en el desarrollo de esta técnica numérica, sin embargo los avances fueron poco significativos hasta que en 1965 James W. Cooley y John W. Tukey<sup>[59]</sup> publicaron su algoritmo matemático que se conoce como la transformada rápida de Fourier (Fast Fourier Transform).

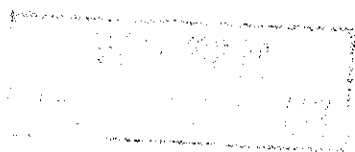
La FFT es un algoritmo computacional que reduce el tiempo de cómputo requerido por la Ecuación (A.3) de  $N^2$  a un tiempo proporcional a  $N \log_2 N$ , lo que incrementa de manera notable la rapidez del cálculo, sobre todo cuando se consideran  $N$  grandes, por ejemplo si  $N = 1024$ , se pasa de 1'048, 576 a 10, 240, una reducción de 102.4; y si  $N = 16384$ , la reducción es de aproximadamente 1, 170 veces. Este aumento en la rapidez de cómputo ha revolucionado completamente muchos aspectos del análisis científico, aunque posiblemente uno de las aplicaciones más conocidas de esta técnica matemática es el análisis de sistemas lineales invariantes en el tiempo. Sin embargo, su importancia se basa en la propiedad fundamental de que uno puede examinar una relación particular desde un punto de vista completamente diferente, esta visualización simultánea de una función y su transformada de Fourier es a menudo la clave para resolver de manera satisfactoria el problema en cuestión.

## A.1 Ideas básicas acerca de la transformada de Fourier (TF)

Como mencionamos anteriormente, la integral de Fourier está definida por la expresión

$$\tilde{H}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} h(t) e^{-i\omega t} dt. \quad (\text{A.4})$$

Si la integral existe para todo valor del parámetro  $\omega$ , entonces la Ecuación (A.4) define a  $\tilde{H}(\omega)$  como la transformada de Fourier de  $h(t)$ . Típicamente,  $h(t)$  es una función del tiempo y  $\tilde{H}(\omega)$  es una función de la frecuencia, y generalmente se designa a la función del



tiempo con letra minúscula mientras que a su correspondiente transformada de Fourier con la misma letra, pero mayúscula y con una tilde sobre ella.

En general la transformada de Fourier es una cantidad compleja, es decir

$$\begin{aligned}\tilde{H}(\omega) &= \text{Re}[\tilde{H}(\omega)] + i\text{Im}[\tilde{H}(\omega)] \\ &= \|\tilde{H}(\omega)\| e^{i\theta(\omega)}\end{aligned}\tag{A.5}$$

donde *Re* significa la parte real e *Im* la parte imaginaria de la transformada de Fourier,  $\|\tilde{H}(\omega)\|$  es la amplitud o *espectro de Fourier* de  $h(t)$  y  $\theta(\omega)$  es el ángulo fase de la transformada de Fourier. Lo anterior se aplica aún en los casos en que la función  $f(t)$  sólo tenga componente real. La transformada inversa de Fourier se define por la Ecuación (A.2) de tal forma que si dos funciones cualquiera  $g(t)$  y  $\tilde{G}(\omega)$  se relacionan entre sí mediante las Ecuaciones (A.1) y (A.2) se dice que forman un *par de transformadas de Fourier*.

Hasta este punto no hemos considerado la validez de las Ecuaciones (A.1) y (A.2); es decir, hemos supuesto que están bien definidas para todas las funciones. En general, para la mayoría de las funciones que uno encuentra en el análisis científico de la práctica común, esta suposición de validez y existencia se cumple. Sin entrar en los detalles teóricos, a continuación se mencionan las condiciones que se deben satisfacer para poder realizar una transformación de Fourier.

- Condición 1: Si  $h(t)$  es integrable, es decir se cumple que

$$\int_{-\infty}^{\infty} |h(t)| dt < \infty,\tag{A.6}$$

entonces su transformada de Fourier  $\tilde{H}(\omega)$  existe y satisface la transformada inversa de Fourier (A.2).

Es importante señalar que la condición 1 es una condición suficiente pero no necesaria para la existencia de una TF, ya que existen funciones que no la cumplen, pero sí tienen una transformada inversa. Esta clase de funciones serán cubiertas por la Condición 2.

- Condición 2: Si  $h(t) = \beta(t) \text{sen}(\omega t + \alpha)$  (donde  $\omega$  y  $\alpha$  son constantes arbitrarias), si  $\beta(t+k) < \beta(t)$ , y si para  $|t| > \lambda > 0$ , la función  $h(t)/t$  es absolutamente integrable en el sentido de la Ecuación (A.6), entonces su transformada de Fourier  $\tilde{H}(\omega)$  existe y satisface la transformada inversa de Fourier (A.2).

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

Un ejemplo de lo anterior lo representa la función  $[\text{sen}(bt)/bt]$  que no satisface la condición de integrabilidad dada por (A.6), pero que sí cumple esta segunda condición; una forma de ejemplificar lo anterior es considerar la función

$$h(t) = 2Af_0 \frac{\text{sen}(2\pi f_0 t)}{2\pi f_0 t} \quad (\text{A.7})$$

para la cual se encuentra que

$$\tilde{H}(\omega) = \begin{cases} A & \text{si } |\omega| < 2\pi f_0 \\ A/2 & \text{si } |\omega| = 2\pi f_0 \\ 0 & \text{si } |\omega| > 2\pi f_0 \end{cases} \quad (\text{A.8})$$

Aunque hasta aquí no se ha mencionado específicamente, todas las funciones que satisfacen las condiciones 1 y 2 se han supuesto bien comportadas, es decir, con variación acotada, lo que significa que se pueden representar por una curva de longitud finita en cualquier intervalo de tiempo finito. Por medio de la condición 3 se busca extender la teoría con la finalidad de poder incluir funciones singulares (o impulsivas).

- Condición 3: Si  $h(t)$  es una función periódica, entonces su transformada de Fourier  $\tilde{H}(\omega)$  existe sólo si uno introduce la teoría de distribuciones, ya que con su ayuda es posible definir la transformada de Fourier para funciones impulsivas. Por lo que es importante desarrollar la TF de funciones impulsivas debido a que su uso simplifica en gran medida la derivación de muchos *pares de transformadas*.

La función impulso  $\delta(t)$  se define como

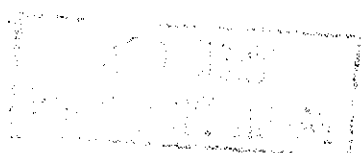
$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(t - \tau) \chi(t) dt = \chi(\tau) \quad (\text{A.9})$$

donde  $\chi(t)$  es una función arbitraria pero continua en  $t = \tau$ . Algunas expresiones muy útiles, y sin ser las únicas, para  $\delta(\omega)$  son las siguientes

$$\delta(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \cos(\omega t) d\omega \quad (\text{A.10})$$

$$\delta(\omega - \omega_0) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i(\omega - \omega_0)t} dt \quad (\text{A.11})$$

Finalmente, recordemos que la transformada de Fourier posee las siguientes propiedades

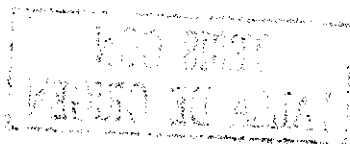


- Linealidad. Si  $x(t)$  y  $y(t)$  tienen como transformada a  $\tilde{X}(w)$  y  $\tilde{Y}(w)$ , respectivamente, entonces la suma  $[x(t) + y(t)]$  tiene la transformada de Fourier  $[\tilde{X}(w) + \tilde{Y}(w)]$ . Esta propiedad refleja la aplicabilidad que tiene en el análisis de sistemas lineales.
- Simetría. Si  $h(t)$  y  $\tilde{H}(w)$  forman un par de transformada de Fourier, entonces  $h(-w)$  y  $\tilde{H}(t)$  también lo son.
- Escalamiento temporal. Si la transformada de Fourier de  $h(t)$  es  $\tilde{H}(w)$ , entonces la transformada de Fourier para  $h(kt)$  donde  $k$  es una constante real diferente de cero, resulta  $\frac{1}{|k|}\tilde{H}(\frac{w}{k})$ .
- Escalamiento de frecuencia. Si la transformada inversa de Fourier de  $\tilde{H}(w)$  es  $h(t)$ , entonces la transformada inversa de Fourier de  $\tilde{H}(k\omega)$  con  $k$  real distinto de cero está dada por  $\frac{1}{|k|}h(\frac{t}{k})$ .
- Desplazamiento temporal. Si  $h(t)$  es desplazada por una constante  $t_0$ , entonces sustituyendo  $s = t - t_0$  la transformada de Fourier de  $h(t - t_0)$  resulta ser  $\tilde{H}(w)e^{-i\omega t_0}$ .
- Desplazamiento de frecuencia. Si  $\tilde{H}(w)$  es desplazada por una constante  $\omega_0$ , entonces sustituyendo  $s = w - \omega_0$  la transformada inversa de Fourier para  $\tilde{H}(w - \omega_0)$  resulta ser  $h(t)e^{+i\omega_0 t}$ .
- Funciones pares. Si  $h(t)$  es una función par, es decir,  $h(t) = h(-t)$ , entonces la transformada de Fourier para  $h(t)$  es una función par y real.
- Funciones impares. Si  $h(t)$  es una función impar, es decir,  $h(t) = -h(-t)$ , entonces la transformada de Fourier para  $h(t)$  es una función impar e imaginaria.

## A.2 La transformada discreta de Fourier

Una vez que hemos establecido en la sección anterior (Sección A.1) las ideas y propiedades básicas de la transformada de Fourier, pasemos a hacer un breve recuento de la transformada discreta de Fourier (DFT, por sus siglas en inglés). Para poder estudiar la DFT de una función  $h(t)$  es necesario que mencionemos el llamado "muestreo" o discretización de  $h(t)$ . Para realizar esta discretización se necesita escoger una frecuencia de muestreo temporal óptima, ya que con base en ella se construye el espacio de frecuencias donde se tendrá a la transformada de Fourier correspondiente.

Si consideramos que el tiempo discretizado se puede representar mediante la expresión  $t_n = nT$  donde  $n$  es un entero que toma valores desde  $-\infty$  hasta  $\infty$ , entonces podemos representar a la función  $h(t)$  discretizada como un conjunto (infinito) de valores  $h_n = h(t_n)$ .



En este punto es importante hacer notar que si el tamaño de muestreo temporal  $T$  es suficientemente pequeño, entonces podemos afirmar que la transformada de Fourier de la función discretizada  $h_i$  es una función periódica donde un periodo es igual, salvo una constante, a la transformada de Fourier de la función continua  $h(t)$ . Por otro lado, si uno escoge el tamaño del muestreo  $T$  demasiado grande, entonces el tamaño del muestreo que resulta en el espacio de frecuencias es muy pequeño (ya que los espacios son recíprocos), lo que ocasiona la aparición de un traslape en la transformada de Fourier deseada, lo que origina una distorsión de la misma dando lugar a lo que se conoce en inglés como *aliasing* y que podríamos traducir, de manera libre, como “pliegue” o “doblez espectral”.

Como el fenómeno de *aliasing* ocurre debido a que la función  $h(t)$  no fué “muestreada” de manera adecuada, uno se pregunta ¿cómo se puede garantizar que la transformada discreta de Fourier de una función discretizada no lo presenta? Para evitar el “aliasing” uno debe tomar el intervalo temporal de muestreo  $T$  tal que

$$T \leq \frac{1}{2f_c} \quad (\text{A.12})$$

es decir, menor o igual a la mitad del recíproco de la componente de frecuencia mayor ( $f_c$ ) de la transformada de Fourier de la función continua  $h(t)$ . Este valor máximo de la frecuencia se le conoce como *frecuencia de Nyquist*.

Si en un problema dado se evita el “aliasing”, entonces es suficiente que uno tome sólo un número determinado de datos discretos de una función continua para obtener una réplica de la transformada de Fourier continua correspondiente a la función “muestreada”, y por consiguiente es posible reconstruir la función original mediante la transformada inversa de esta réplica.

### A.3 Propuesta de Kosloff y Kosloff

El método propuesto por Kosloff y Kosloff<sup>(29)</sup>, y que se usa para evaluar al operador de energía cinética  $\hat{T}_r$ , que aparece en la Ecuación de Schrödinger, consiste en hacer uso de la propiedad del espacio de Fourier que convierte una derivada en un producto en dicho espacio.

Sea  $F(x)$  una función a la que se desea calcular su derivada, así que escribámosla en términos de su transformada de Fourier, a saber

$$F(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk \tilde{F}(k) e^{ikx} \quad (\text{A.13})$$

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



así que su derivada  $n$ -ésima será

$$\frac{d^n}{dx^n} F(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk (ik)^n \tilde{F}(k) e^{ikx} \quad (\text{A.14})$$

donde

$$\tilde{F}(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx F(x) e^{-ikx} \quad (\text{A.15})$$

de tal forma que para calcular la segunda derivada involucrada en el operador de energía cinética, bastará con obtener la transformada de Fourier  $\tilde{F}(k)$  multiplicarla por  $(ik)^2 = -k^2$  y regresar al espacio real mediante la transformada inversa de Fourier.

Esta forma de calcular la segunda derivada es muy útil cuando se tiene una función conocida, ya que existen varios algoritmos que permiten calcular numéricamente la transformada de Fourier y su inversa, que aparecen en la propuesta. Precisamente en la sección siguiente se presenta una subrutina FORTRAN que hace uso de un algoritmo muy eficiente para el cálculo de la TF, y que se conoce como Transformada rápida de Fourier (FFT, por sus siglas en inglés).

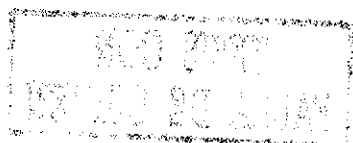
## A.4 Subrutina FORTRAN para la FFT

A continuación se presenta el listado de una subrutina FORTRAN basada en el algoritmo de la FFT, que fué utilizada en el desarrollo de los cálculos numéricos que requieren del uso de una transformada de Fourier. Esta subrutina fué modificada en detalles mínimos respecto al código publicado en el libro *"The Fast Fourier Transform"* de E. Oran Brigham<sup>(90)</sup>.

\*  
\*  
\*  
\*  
\*  
\*  
\*  
\*  
\*  
\*

Subrutina que calcula la Transformada Rápida de Fourier (FFT)  
de un arreglo con parte real XREAL y parte imaginaria XIMAG, que -  
consta de N (potencia de 2!) valores.  
Si ISIGN es 1 entonces calcula la Transformada directa (FFT),  
en cambio, si ISIGN es -1 entonces calcula la Transformada inversa  
(IFFT).

SUBROUTINE RFFT( XREAL, XIMAG, N, ISIGN )  
Implicit Real\*8 ( A - B , D - H , O - Z )



```

Implicit Integer*4 ( I - N )
Dimension XREAL( N ), XIMAG( N )
*
RPI = 3.14159265358979D0
NU = Int( LOG( FLOAT( N ) ) / LOG( 2.0 ) )
N2 = N / 2
NU1 = NU - 1
K = 0
Do 1520, L = 1, NU
1500 Do 1510, I = 1, N2
    P = IBITR( K / 2 ** NU1 , NU )
    ARG = 2.0D0 * RPI * P * ISIGN / Dble( N )
    C = DCOS( ARG )
    S = DSIN( ARG )
    K1 = K + 1
    K1N2 = K1 + N2
    TREAL = XREAL( K1N2 ) * C + XIMAG( K1N2 ) * S
    TIMAG = XIMAG( K1N2 ) * C - XREAL( K1N2 ) * S
    XREAL( K1N2 ) = XREAL( K1 ) - TREAL
    XIMAG( K1N2 ) = XIMAG( K1 ) - TIMAG
    XREAL( K1 ) = XREAL( K1 ) + TREAL
    XIMAG( K1 ) = XIMAG( K1 ) + TIMAG
1510 K = K + 1
    K = K + N2
    IF( K . LT . N ) GOTO 1500
    K = 0
    NU1 = NU1 - 1
1520 N2 = N2 / 2
    Do 1530, K = 1, N
        I = IBITR( K - 1 , NU ) + 1
        IF( I . LE . K ) GOTO 1530
        TREAL = XREAL( K )
        TIMAG = XIMAG( K )
        XREAL( K ) = XREAL( I )
        XIMAG( K ) = XIMAG( I )
        XREAL( I ) = TREAL
        XIMAG( I ) = TIMAG
1530 CONTINUE
    IF ( ISIGN . EQ. 1 ) GOTO 1550
    Do 1540, K = 1, N

```

```

      XREAL( K ) = XREAL( K ) / Dble( N )
      XIMAG( K ) = XIMAG( K ) / Dble( N )
1540 CONTINUE
*
*      Aquí termina la subrutina
*
1550 RETURN
      END
*
*      Función que forma parte de la Subrutina FFT y que realiza la
*      inversión de bits.
*
      FUNCTION IBITR( J , NU )
      J1 = J
      IBITR = 0
      Do I = 1, NU
         J2 = J1 / 2
         IBITR = IBITR * 2 + ( J1 - 2 * J2 )
         J1 = J2
      End Do
*
*      Aquí termina la función
*
      RETURN
      END
*
```

Esta subrutina no está del todo optimizada, sin embargo utiliza de manera bastante eficiente el algoritmo de la FFT, por lo que su uso es recomendable en donde se requiera realizar algún cálculo de Transformada de Fourier; ya que como se advierte del código fuente, su aplicación en un esquema numérico es directa.

## Apéndice B

### Cálculo del interferograma de fluorescencia completo

En este Apéndice se muestran los pasos usados para calcular la población resultante en el estado electrónico excitado (es decir el interferograma de fluorescencia) después de que han pasado los cuatro pulsos con fases fijas.

Consideremos que  $|\Psi(t)\rangle = |g\rangle|\psi_g(t)\rangle + |e\rangle|\psi_e(t)\rangle$  corresponde a un estado molecular, con estados electrónicos  $|g\rangle$  y  $|e\rangle$ , y estados vibracionales  $|\psi_g(t)\rangle$  y  $|\psi_e(t)\rangle$  correspondientes a las superficies de potencial  $V_g$  y  $V_e$ , respectivamente. Con esta notación, para un estado molecular inicial dado, el estado resultante después del paso de un pulso láser centrado al tiempo  $t_p$ , puede escribirse de manera general como

$$|\psi_g(t)\rangle = e^{-iH_g(t-t_p)} [\langle g|U(t_p)|g\rangle e^{-iH_g t_p} \psi_g(0) + \langle g|U(t_p)|e\rangle e^{-iH_e t_p} \psi_e(0)] \quad (\text{B.1})$$

y

$$|\psi_e(t)\rangle = e^{-iH_e(t-t_p)} [\langle e|U(t_p)|g\rangle e^{-iH_g t_p} \psi_g(0) + \langle e|U(t_p)|e\rangle e^{-iH_e t_p} \psi_e(0)] \quad (\text{B.2})$$

En las expresiones anteriores  $U(t_p)$  representa al operador de evolución durante la presencia del pulso, a saber

$$U(t_p) = e^{-iH_0(t-t_p)} e_T^{-i \int_0^t dt' H(t')} e^{iH_0 t_p} \quad (\text{B.3})$$

donde  $H(t)$  es el Hamiltoniano completo incluyendo la presencia del pulso láser, véase la Ecuación (3.1), mientras  $H_0$  es el Hamiltoniano molecular solo. El subíndice  $T$  significa que el operador es ordenado en el tiempo ("time ordered"). Los estados que se obtienen

después de varios pulsos son, simplemente, el resultado de aplicar reiteradamente la regla dada por las Ecuaciones (B.1) y (B.2). Por lo que el estado final puede escribirse de manera directa, aunque tediosa, dando como resultado 16 términos diferentes. El propósito de las aproximaciones e hipótesis físicas explicadas en la Sección 3.1, y usadas a continuación, permiten una evaluación aproximada de los elementos de la matriz electrónica del operador  $U(t_p)$ .

Con las hipótesis de que los pulsos son instantáneos, y usando la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo y la aproximación de Condon, uno puede mostrar fácilmente que los elementos de matriz  $\langle \alpha | U_p | \beta \rangle$ , con  $\alpha, \beta$  iguales a cualquier  $e, g$ , son independientes de la coordenada vibracional y, por consiguiente, conmutan con cualquier propagador de la forma  $e^{-iH\alpha t}$ . Además, si definimos

$$U_{\alpha\beta}^{t_p} = \langle \alpha | U(t_p) | \beta \rangle \quad (\text{B.4})$$

se puede mostrar (véase la Referencia [1]) que los elementos diagonales para cualquier pulso están dados por

$$U_{gg}^{t_i} = U_{ee}^{t_i} \approx 1 - \frac{F_i^2}{2} \quad (\text{B.5})$$

con  $i = 1, 2, 3, 4$ , es decir cualquier pulso, y la magnitud adimensional  $F_i$  está dada por

$$F_i = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \mu_T E_i. \quad (\text{B.6})$$

Los términos fuera de la diagonal son más detallados y requieren, además de lo anterior, el uso de la aproximación de onda rotante (Rotating wave approximation -RWA-). Para los pulsos 1 y 2 del esquema de preparación, y el pulso 4 (es decir el segundo del proceso de detección) se encuentra que

$$U_{eg}^{t_j} \approx iF_j e^{-i(\Omega t - \phi_j)} \quad (\text{B.7})$$

y

$$U_{ge}^{t_j} \approx iF_j e^{i(\Omega t - \phi_j)} \quad (\text{B.8})$$

con  $j = 1, 2, 4$ . Para el tercer pulso uno debe recordar que mientras el estado vibracional en el estado electrónico base es la superposición quiral, y por lo tanto, se permite la transferencia de población del estado base al excitado, lo opuesto no es permitido ya que el estado vibracional en el estado excitado justo antes de la llegada del tercer pulso está precisamente encima de la barrera. Por consiguiente, para el tercer pulso las reglas son

$$U_{eg}^{t_3} \approx 0 \quad (\text{B.9})$$

y

$$U_{ge}^{t_3} \approx iF_j e^{i(\Omega t + \phi_3)}. \quad (\text{B.10})$$

La población en el estado electrónico excitado para tiempos  $t > t_4$  es simplemente  $|\langle e|\Psi(t)\rangle|^2$ , sin embargo nosotros estamos interesados sólo en los términos que dan lugar a la interferencia. Llamaremos a esa parte  $\Delta P_e$ . De nuevo, es un ejercicio directo el requerido para calcular todos los términos relevantes. Debiendo poner especial cuidado en este cálculo, de tal manera que sólo sean tomados en cuenta los términos proporcionales al cuarto orden en las magnitudes  $F_i$ .

Si el estado inicial es el estado "izquierdo" en el potencial de doble pozo y no existe población en el estado electrónico excitado, es decir  $|\Psi(t)\rangle = |g\rangle|L\rangle$ , y recordando que los pulsos están ajustados de tal manera que los tiempos centrales son  $t_2 - t_1 = \pi/\omega_e$ ,  $t_3 - t_2 = 3\pi/2\omega_e$  y  $t_d = t_4 - t_3$ , podemos escribir el interferograma resultante como

$$\begin{aligned} \Delta P_e \approx & 2\text{Re} \left[ F_3 F_4 \left( 1 - \frac{F_3^2}{2} - \frac{F_4^2}{2} - F_1^2 - F_2^2 \right) e^{i[(\epsilon_g + \Omega) - (\epsilon + \omega_e/2)]t_d} \langle L|e^{-ih_e t_d}|L\rangle \right. \\ & - F_1 F_2 F_3 F_4 e^{i[(\epsilon_g + \Omega) - (\epsilon + \omega_e/2)](t_d + \pi/\omega_e)} \langle L|e^{-ih_e t_d}|R\rangle \\ & - F_1 F_2 F_3 F_4 e^{i[(\epsilon_g + \Omega) - (\epsilon + \omega_e/2)](t_d - \pi/\omega_e)} \langle R|e^{-ih_e t_d}|L\rangle \\ & - F_1 F_2^2 F_4 e^{i[(\epsilon_g + \Omega) - (\epsilon + \omega_e/2)](t_d - \pi/2\omega_e)} \langle R|e^{-ih_e(t_d + \pi/2\omega_e)}|L\rangle \\ & + F_1 F_4 \left( 1 - \frac{F_3^2}{2} - \frac{F_4^2}{2} - \frac{F_1^2}{2} - F_2^2 \right) e^{i[(\epsilon_g + \Omega) - (\epsilon + \omega_e/2)](t_d + 3\pi/2\omega_e)} \langle L|e^{-ih_e(t_d + 3\pi/2\omega_e)}|L\rangle \\ & + F_2 F_4 \left( 1 - \frac{F_3^2}{2} - \frac{F_4^2}{2} - \frac{F_2^2}{2} - F_1^2 \right) e^{i[(\epsilon_g + \Omega) - (\epsilon + \omega_e/2)](t_d + \pi/2\omega_e)} \langle L|e^{-ih_e(t_d + \pi/2\omega_e)}|L\rangle \\ & \left. - F_1^2 F_2 F_4 e^{i[(\epsilon_g + \Omega) - (\epsilon + \omega_e/2)](t_d - \pi/2\omega_e)} \langle R|e^{-ih_e(t_d + 3\pi/2\omega_e)}|L\rangle \right], \quad (\text{B.11}) \end{aligned}$$

donde  $\epsilon_g$  es la energía del estado vibracional base del estado electrónico base, y  $h_e$  es el Hamiltoniano de un potencial armónico con frecuencia  $\omega_e$  sin la energía del punto cero, es decir  $h_e = \hbar\omega_e$ . También, y en una notación obvia  $|R\rangle$  representa al estado quiral "derecho", mientras que  $|L\rangle$  es el estado quiral "izquierdo". Por simplicidad hemos escogido todas las fases  $\phi_i$  iguales a cero. Los coeficientes  $A_1$  a  $A_4$  en la Ecuación (3.17) del texto se pueden leer directamente de la Ecuación (B.11).

El traslape de los estados "derecho" e "izquierdo" en cada uno de los términos de la Ecuación (B.11) indica cuándo cada término da lugar a una contribución grande. Debido a que las restricciones en la escala de tiempo dadas por la Ecuación (3.15) deben satisfacerse, encontramos que el parámetro  $b$  es grande y, por consiguiente, que  $\epsilon_g$  se aproxima

a  $\omega_e$ . Esto implica que los estados  $|L\rangle$  y  $|R\rangle$  son muy similares a un paquete de ondas de mínima incertidumbre de la superficie armónica y, por consiguiente, que el traslape sólo es significativamente diferente de cero en las regiones cercanas a las posiciones de los pozos  $x = \pm x_0$ . Después de un tiempo  $t_d$  igual a la mitad de un periodo vibracional, el estado "izquierdo" se vuelve "derecho", y viceversa. Así, el primer término es diferente de cero para retrasos entre el tercer y cuarto pulsos  $t_d = (2\pi/\omega_e)n$ , es decir múltiplos enteros de los periodos vibracionales. El segundo y tercer término contribuyen principalmente cuando  $t_d = (2n+1)(\pi/\omega_e)$ , es decir a los múltiplos enteros impares de medio periodo vibracional. Mientras que el cuarto y quinto término contribuyen cuando  $t_d = (n+1/4)(2\pi/\omega_e)$  y el sexto y séptimo en  $t_d = (n+3/4)(2\pi/\omega_e)$ ; estos últimos cuatro términos no fueron incluidos en el análisis de Cina-Harris.

Finalmente, de la Ecuación (B.11) también es posible ver que los coeficientes dependen de una fase global dada por  $(\epsilon_g + \Omega) - (\epsilon + \omega_e/2)(t_d + m/2\omega_e)$  con  $m$  entero. Esto puede redefinirse en términos del desajuste (o desintonía)  $\Delta$  dado en la Ecuación (3.18). Es decir, como

$$(\epsilon_g + \Omega) - (\epsilon + \omega_e/2) \equiv \Delta + N\omega_e, \quad (\text{B.12})$$

donde  $N$  es un entero. El valor del desajuste (o desintonía) determina el signo de los "picos" que presenta  $\Delta P_e$ .

## Apéndice C

### Artículos publicados

En este apéndice se incluyen los reprints de los tres artículos publicados y que sirven de sustento al presente trabajo de tesis doctoral.

Los primeros dos artículos corresponden al material mencionado en la Sección 2.4.3, mientras que el tercer artículo corresponde al trabajo mencionado y desarrollado en el Capítulo 3.

- V. Romero-Rochín, R.P. Duarte-Zamorano, S. Nilsen-Hofseth y R.G. Barrera  
**“Superluminal” transmission of light pulses through optically opaque barriers**  
Phys.Rev.E **63**, 027601 (2001).
- V. Romero-Rochín, R.P. Duarte-Zamorano, S. Nilsen-Hofseth y R.G. Barrera  
**Conditions for *superluminal* transmission of evanescent light pulses through optically opaque barriers**  
Rev.Mex.Fís. **47**(6), 501-511 (2001).
- Roberto P. Duarte-Zamorano y Víctor Romero-Rochín  
**Analysis on the Cina-Harris proposal for the preparation and detection of chiral superposition states**  
J.Chem.Phys. **114**(21), 9276-9286 (2001).

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



NO SE  
ENCUENTRA EN ALGUN

## “Superluminal” transmission of light pulses through optically opaque barriers

V. Romero-Rochín, R. P. Duarte-Zamorano, S. Nilsen-Hofseth, and R. G. Barreta

*Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 20-364, 01000 México, D.F., México*

(Received 25 August 2000; published 23 January 2001)

Using simple considerations of causal electrodynamics we analyze the occurrence of superluminal transmission of light pulses through optically opaque barriers. We find that the phenomenon appears whenever the main frequency components of the pulse are confined to frequency regions where the presence of the barrier decreases the density of states of the electromagnetic modes of the system. We also show that these frequency regions correspond to the transmission gaps of sufficiently wide barriers. We discuss a simple theory for the density of states of the barrier system and compare the results of such a theory with exact numerical calculations.

DOI: 10.1103/PhysRevE.63.027601

PACS number(s): 03.50.De, 42.25.Bs, 73.40.Gk

Despite the lack of consensus as to the proper definition and physical interpretation of “superluminal” propagation [1–4] and tunneling times [5,6], there is already a host of experiments and proposals [2,7–14] that address those issues and whose understanding deserves full attention. In the context of the present report we recall, in particular, the experiments with light pulses traveling across a dielectric barrier [7] or across media with anomalous dispersion near an absorption or gain line [2] or between two gain lines [13,14]. In all these experiments it is shown that the coincidental arrival of a pair of pulses, one that crossed the medium and one traveling unimpeded, occurred as if the transmitted pulse had crossed the medium at speeds greater than the speed of light in vacuum; and this is what we will address as superluminal transmission. But this apparently paradoxical result may be explained by arguing that the detection of the coincidental arrival refers to the coincidence in arrival of the *peaks* of the pulses, and therefore there is no causal connection between them [3]. Here we reexamine this argument by first pointing out that what is common to all these experiments is the tunneling of a light pulse through an optically opaque barrier, and then we analyze this phenomenon within the framework of causal classical electrodynamics. By an optically opaque barrier we mean any arrangement of optical components that produces, in the frequency domain, gaps in the transmission amplitudes. In these arrangements, a gap can be defined as the frequency region in which the normal modes of the corresponding boundless barrier become evanescent in the dissipationless limit, or, more precisely, the frequency region in which the density of states of the electromagnetic modes in the corresponding boundless system vanishes. According to this definition, a gap can be found only in lossless materials, since for dissipative materials the propagation is never truly evanescent and the density of states cannot be properly defined. However, in real materials one could still identify frequency regions that will become gaps through a proper analysis of the dissipationless limit. We illustrate our analysis by considering plane-wave pulses traveling perpendicular to the interface of barriers consisting of slabs of a single material or dielectric barriers made of an alternating array of layered materials.

There are several articles that study this same transmission or tunneling phenomenon along similar [15–18] and

other [19–21] lines, and it has already been established that, within the stationary-phase approximation, the time delay between the peak of the tunneling pulse and the unimpeded one is given by the phase time. The phase time is defined as the frequency derivative of the phase of the transmission amplitude and the stationary-phase approximation demands only a slight distortion in the shape of the pulse due to the tunneling process. Superluminal transmission occurs whenever the phase times become *negative* and the main frequency components of the incident pulse lie within the gap [2,7,15,18]. Our objective here is to establish the conditions under which these phase times turn out to be negative. Our analysis is performed within the framework of classical causal electrodynamics and we find that superluminal transmission will be possible whenever the presence of a barrier causes a decrease in the density of states of the electromagnetic modes of the system in comparison with the density of states in the absence of the barrier. Furthermore, we show that this decrease in the density of states always occurs for thick enough lossless barriers and that the corresponding phase times, besides being negative, are proportional to their width, whenever this width is not too large. This last statement is, essentially, the electromagnetic version of the well-known Hartman effect [5].

We start by defining the two models that will be used in our work and locate the frequency regions corresponding to the gaps. (a) The first is a slab of length  $d$  made of a medium with an index of refraction  $n(\omega)$  having a single Lorentzian resonance [22], that is,  $n(\omega) = \sqrt{1 + \omega_p^2 / (\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)}$ , where  $\omega_p$  is a model parameter with units of frequency,  $\omega_0$  is the resonance frequency, and  $\gamma$  is the damping parameter related to energy dissipation. (b) The second is a multilayer of alternating media with (real) high and low indices of refraction  $n_1$  and  $n_2$  and with equal widths  $d/2$ . This is the system experimentally analyzed by Spielmann *et al.* [7].

According to our definition, the gaps are frequency regions in which the normal modes of the corresponding boundless system become evanescent in the dissipationless limit. In model (a) this happens in the frequency window  $\omega_0 \leq \omega \leq \sqrt{\omega_p^2 + \omega_0^2}$ , which defines the gap. This model has been extensively analyzed in the literature [15,17,16,21], and its similarity with nonrelativistic quantum tunneling through

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## BRIEF REPORTS

PHYSICAL REVIEW E 63 027601

a barrier [6] has also been thoroughly discussed. In the case of model (b) the corresponding boundless system is a periodic superlattice with the period given by the total length  $d$  of the two layers with indices of refraction  $n_1$  and  $n_2$ . For simplicity we will assume  $n_1$  and  $n_2$  to be real. In this case, the dispersion relation of the normal modes of the system, that is, the relation between their Bloch wave vector  $\kappa$  and the frequency  $\omega$ , is given by [18,23]

$$\cos \kappa d = \cos(k_1 d/2) \cos(k_2 d/2) - \frac{1}{2} \left( \frac{n_1}{n_2} + \frac{n_2}{n_1} \right) \sin(k_1 d/2) \sin(k_2 d/2), \quad (1)$$

where  $k_1 = n_1 \omega/c$ ,  $k_2 = n_2 \omega/c$ , and  $d/2$  is the width of each layer. Bloch evanescent modes will appear whenever the frequency is such that  $\kappa$  becomes purely imaginary. In these frequency regions, also known as photonic band gaps, there is no energy transport, and there is, in general, an infinite number of gaps.

According to our definition, the gaps are also defined as the frequency regions where the density of states vanishes. In the case of a boundless system the density of states  $N(\omega)$  of the electromagnetic modes is given by

$$\pi N(\omega) = L \left| \frac{d\omega}{d\kappa} \right|^{-1}, \quad (2)$$

where  $L (\rightarrow \infty)$  denotes the size of the system and the wave vector  $\kappa$  is real. When  $\kappa$  is purely imaginary one gets  $N(\omega) = 0$ , in agreement with our definition of a gap. One also sees that the density of states scales with the size of the system. For model (a) one has  $\kappa = q$  and  $N(\omega)$  for the boundless system becomes  $\pi N(\omega) = L(n' + \omega dn'/d\omega)/c$ . Also, for the infinite superlattice, one combines Eqs (1) and (2) to determine the density of states, which also scales as the size  $L$  of the system. One can check that  $N(\omega)$  vanishes within the gaps and it has a divergent monotonic increase as both edges of the gap are approached from outside. This divergent behavior is associated with the vanishing of the group velocity  $d\omega/d\kappa$ .

For one-dimensional systems with barriers of finite width the calculation of the density of states is not as immediate. Nevertheless, Avishai and Band [24], using the  $S$ -matrix formalism developed by Dashen, Ma, and Bernstein [25], found a relationship between the phase time  $\tau_\phi$ , defined as  $\tau_\phi(\omega) = d\phi_t(\omega)/d\omega$ , and the density of states  $N(\omega)$ . They found

$$\tau_\phi(\omega) = \pi [N(\omega) - N_0(\omega)], \quad (3)$$

where  $\phi_t$  is the phase of the transmission amplitude of the barrier,  $N(\omega)$  is the density of states of the system in the presence of the barrier, and  $N_0(\omega)$  is the density of states of the system in the absence of the barrier. In other words,  $\tau_\phi$  is proportional to the change in the density of states due to the presence of the barrier. If the barrier is of finite width and located in vacuum, then according to Eq. (2)  $\pi N_0(\omega) = L/c$ . Therefore, the sign of  $\tau_\phi$  will be determined by the difference between  $N(\omega)$  and  $L/c$ . It will be negative in

frequency regions where  $N(\omega) < L/c$ , and it will vanish when  $N(\omega) = L/c$ . Now, one expects  $N(\omega)$  to scale also with  $L$  in such a way that the difference  $N(\omega) - L/c$  will depend only on the width  $d$  of the barrier, and will remain finite in the limit  $L \rightarrow \infty$ . For example, in the crudest possible approximation, one might assume that the density of states of a finite system of width  $d$  is also given by Eq. (2), where  $L$  should be now replaced by  $d$ . In this case one can write  $N(\omega)$  as a simple superposition of the densities of states in the different regions of space, that is,  $\pi N(\omega) = (L-d)/c + d/(d\omega/d\kappa)$  for frequencies outside the gaps, and  $\pi N(\omega) = (L-d)/c$  for frequencies within the gaps. Combining now Eq. (2) and  $\pi N_0(\omega) = L/c$ , one gets that the phase time  $\tau_\phi$  can be written, for frequencies outside the gaps, as

$$\tau_\phi(d, \omega) = -\frac{d}{c} + d \left| \frac{d\omega}{d\kappa} \right|^{-1}, \quad (4)$$

and, for frequencies within the gaps, as

$$\tau_\phi(d, \omega) = \frac{d}{c}. \quad (5)$$

In general, in the regions of normal dispersion outside the gaps, one has  $d\omega/d\kappa < c$ , and thus this crude approximation leads one to the interesting conclusion that  $\tau_\phi$  should always be positive outside the gaps and always negative within. Nevertheless, one might expect this conclusion to hold only for wide barriers, since in this case the superposition procedure should be a better approximation.

To check the validity of these ideas we now proceed to the exact calculation of  $\tau_\phi$ , for our model systems, using causal electrodynamics. First, we write the phase  $\phi_t$  of the transmission amplitude as  $\phi_t(d, \omega) = -\omega d/c + \alpha(d, \omega)$ . Then the phase time  $\tau_\phi = d\phi_t/d\omega$  can be written as

$$\tau_\phi(d, \omega) = -\frac{d}{c} + \frac{d\alpha(d, \omega)}{d\omega}. \quad (6)$$

One can see that this expression is similar to Eqs (4) and (5); thus the superposition procedure described above amounts to taking

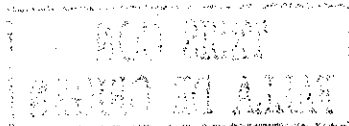
$$\frac{d\alpha(d, \omega)}{d\omega} \approx d \left| \frac{d\omega}{d\kappa} \right|^{-1} \quad (7)$$

for frequencies outside the gaps, and

$$\frac{d\alpha(d, \omega)}{d\omega} \approx 0 \quad (8)$$

for frequencies within the gaps. This last equation simply means that for wide barriers  $\alpha(d, \omega)$  should be a slowly varying function of  $\omega$ .

Simple closed-form expressions for  $\alpha(d, \omega)$  can be obtained for model (a) in the dissipationless limit. In this limit, the complex index of refraction  $n(\omega) = n'(\omega) + in''(\omega)$  becomes purely real outside the gap and purely imaginary within the gap. Thus in the regions outside the gap one can write  $n(\omega) = n'(\omega)$  and  $\alpha(d, \omega)$  will be given by



## BRIEF REPORTS

## PHYSICAL REVIEW E 63 027601

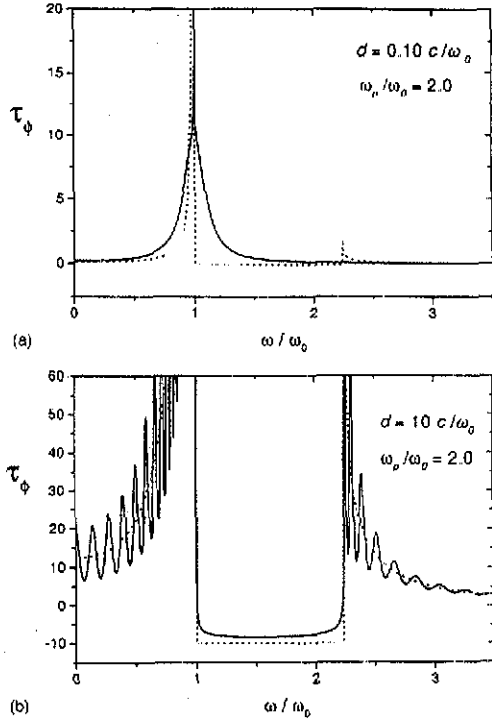


FIG. 1. Transmission phase time  $\tau_\phi = d\phi_t/d\omega$  as a function of frequency, for model (a), using  $\omega_p/\omega_0 = 2$  and  $\gamma/\omega_0 = 0.01$ , for barriers of width (a)  $d = 0.1c/\omega_0$  and (b)  $d = 10.0c/\omega_0$ . The dotted lines correspond to the superposition approximation, Eqs. (4) and (5), and the solid lines correspond to the exact calculation of the transmission amplitude.

$$\alpha(d, \omega) = \tan^{-1} \left[ \left( \frac{1 + n'(\omega)^2}{2n'(\omega)} \right) \tan[\omega n'(\omega)d/c] \right], \quad (9)$$

while in the region within the gap one writes  $n(\omega) = in''(\omega)$ , and  $\alpha(d, \omega)$  will be correspondingly given by

$$\alpha(d, \omega) = \tan^{-1} \left[ \left( \frac{1 - n''(\omega)^2}{2n''(\omega)} \right) \tanh[\omega n''(\omega)d/c] \right]. \quad (10)$$

Equation (9) may be used to check that in the frequency regions outside the gaps  $\tau_\phi$  is always positive. Also, one can use Eq. (10) to examine the behavior of  $\tau_\phi$  for frequencies within the gap, recalling that causality implies  $n''(\omega) \geq 0$  [22]. From this equation it is immediately clear that, as  $d$  grows,  $\alpha(\omega, d)$  becomes a function independent of  $d$ , and thus for sufficiently wide barriers  $\tau_\phi$  becomes negative. Furthermore, as  $d$  is increased, Eq. (9) displays also the fact that  $\alpha(\omega, d)$  becomes a slowly varying function of  $\omega$ , in agree-

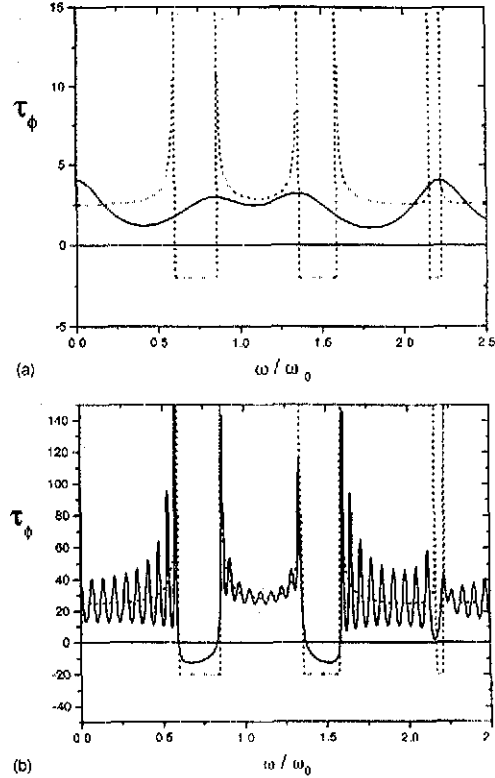
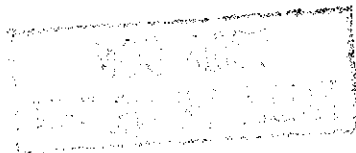


FIG. 2. Transmission phase time  $\tau_\phi = d\phi_t/d\omega$  as a function of frequency, for model (b), for barriers of width (a)  $d = d_0$  and (b)  $d = 10d_0$ . The values of the indices of refraction are  $n_1 = 1.5$  and  $n_2 = 2.8$ . The dotted lines correspond to the superposition approximation, Eqs. (4) and (5), and the solid lines correspond to the exact calculation of the transmission amplitude.

ment with Eq. (8). All these results support the general conclusion derived from the superposition procedure mentioned above.

We now perform the exact calculation of  $\tau_\phi(d, \omega)$  for model (a) in the dissipationless limit, using Eq. (6) and the expressions for  $\alpha(\omega, d)$  given by Eqs. (9) and (10). To display a quantitative comparison between the exact results and the results of the superposition procedure, in Fig. 1 we plot both results for  $\tau_\phi(d, \omega)$  as a function of frequency, for different values of  $d$ . One can see that for frequencies outside the gap  $\tau_\phi(\omega)$  is always positive in both calculations, although the exact calculation displays a richer structure with an oscillatory behavior coming from interference effects due to the finite width of the barrier. For frequencies within the gap, the exact value of  $\tau_\phi(d, \omega)$  is negative for barriers with  $d = 10.0c/\omega_0$ , but it is positive for the very thin barrier with  $d = 0.1c/\omega_0$ . We further explore the behavior of the exact



## BRIEF REPORTS

PHYSICAL REVIEW E 63 027601

value of  $\tau_\phi(d, \omega)$  for barriers of different widths and we find that  $\tau_\phi(d, \omega)$  is always negative for thick barriers, but starts to be positive for thin barriers with  $d \lesssim 0.3 \omega_0/c$ . Therefore, for frequencies inside the gap and thin enough barriers ( $d \lesssim 0.3 \omega_0/c$ ), there is a disagreement between the exact results and the ones from the superposition procedure, not only in the numerical values but even in the sign of  $\tau_\phi$ . On the other hand, for these same frequencies and as the width of the barrier is increased,  $d\alpha(d, \omega)/d\omega \approx 0$ ; thus the results of the superposition procedure and the exact ones approach each other ( $\tau_\phi \approx -d/c$ ).

In Fig. 2 we show the corresponding results for model (b) with a set of parameters chosen to coincide with those of the experiment of Spielman *et al.* [7]. In this case there is a collection of gaps, but the behavior of  $\tau_\phi(d, \omega)$  within and around each gap, as a function of frequency and width, is very similar to that described above for model (a), in the dissipationless limit. Therefore, one arrives exactly at the same general conclusion about the behavior of  $\tau_\phi(d, \omega)$  as the one reached in our above discussion of model (a). Furthermore, this leads us to propose, as a general conclusion, that independent of the model used to describe the transmission barrier superluminal tunneling will be allowed under the following conditions: (i) the main frequency contributions of the incident pulse must lie within the frequency gap of the barrier, and (ii) the barrier must be sufficiently wide.

Nevertheless, this conclusion is based on the validity of the stationary-phase approximation and the assumption that all the frequency components lie within the gap. Therefore, in order to check the more general validity of the above

conclusion, we have performed a direct numerical determination of the distance  $d'$  between the peaks of the transmitted pulse and a freely traveling one [26]. We obtained the result that the agreement between the exact and the stationary-phase calculations is quite close, within a certain range of values of  $d$ , yielding support to the validity of the expression  $d' = -c\tau_\phi(\omega_c)$  given by the stationary-phase approximation. A very interesting feature of this comparison is that "superluminal" transmission occurs up to a given value of  $d$  and then it becomes subluminal again. The reason for this behavior is that for very wide barriers the main frequency components of the incident pulse inside the gaps are so strongly suppressed that the contribution to the transmitted pulse of the frequency tails outside the gaps becomes as important as that from inside.

We close this report by remarking that, although the above-mentioned tunneling experiments, which measure the peak velocity and the pulse duration of the transmitted pulse, may be fully interpreted and explained within causal classical electrodynamics, there are still many other questions, such as the group, front, and energy velocities [27], experimentally accessible and verifiable, whose full understanding and elucidation deserves further attention.

We acknowledge partial support from the Dirección General del Personal Académico of the National University of Mexico through Grant No. IN104297, and from the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Mexico) through Grant Nos. 27646 E and 32634 E.

- [1] C. G. B. Garret and D. E. McCumber, *Phys. Rev. A* **1**, 305 (1970).
- [2] A. M. Steinberg, P. G. Kwiat, and R. Y. Chiao, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 708 (1993).
- [3] R. Landauer, *Nature (London)* **365**, 692 (1993).
- [4] W. Heitmann and G. Nimtz, *Phys. Lett. A* **196**, 154 (1994).
- [5] T. H. Hartman, *J. Appl. Phys.* **33**, 3427 (1962).
- [6] See, for example, R. Landauer and Th. Martin, *Rev. Mod. Phys.* **66**, 217 (1994).
- [7] Ch. Spielmann, R. Szpöcs, A. Stingl, and F. Krausz, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2308 (1994).
- [8] D. Mugnai, A. Ranfagni, and L. S. Schulman, *Phys. Rev. E* **55**, 3593 (1997).
- [9] M. Scalora *et al.*, *Phys. Rev. A* **52**, 726 (1995).
- [10] P. Balcou and L. Dutriaux, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 851 (1997).
- [11] M. Deutch and J. E. Golub, *Phys. Rev. A* **53**, 434 (1996).
- [12] D. L. Fisher and T. Tajima, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 4338 (1993).
- [13] A. M. Steinberg and R. Chiao, *Phys. Rev. A* **49**, 2071 (1994).
- [14] L. J. Wang, A. Kuzmich, and A. Dogariu, *Nature (London)* **406**, 271 (2000).
- [15] Th. Martin and R. Landauer, *Phys. Rev. A* **45**, 2611 (1992).
- [16] K. Hass and P. Busch, *Phys. Lett. A* **185**, 9 (1994).
- [17] T. Emig, *Phys. Rev. E* **54**, 54 (1996).
- [18] J. Ruiz, M. Ortuño, E. Cuevas, and V. Gasparian, *J. Phys. I* **7**, 653 (1997).
- [19] R. Y. Chiao, *Phys. Rev. A* **48**, 34 (1993).
- [20] Y. P. Wang and D. J. Zhang, *Phys. Rev. A* **52**, 2597 (1995).
- [21] Y. Japha and G. Kurizki, *Phys. Rev. A* **53**, 586 (1996).
- [22] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 2nd ed. (Wiley, New York, 1975).
- [23] W. L. Mochán, M. del Castillo-Mussot, and R. G. Barrera, *Phys. Rev. B* **35**, 1088 (1987).
- [24] Y. Avishai and Y. B. Band, *Phys. Rev. B* **32**, 2674 (1985).
- [25] R. Dashen, S. H. Ma, and H. J. Bernstein, *Phys. Rev.* **187**, 345 (1969).
- [26] V. Romero-Rochín, R. P. Duarte-Zamorano, S. Nilsson-Hofseth, and R. G. Barrera (unpublished).
- [27] J. C. Garrison *et al.*, *Phys. Lett. A* **245**, 19 (1998).



## Conditions for *superluminal* transmission of evanescent light pulses through optically opaque barriers

V. Romero-Rochín, R. P. Duarte-Zamorano, S. Nilsen-Hofseth, and R. G. Barrera  
*Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México*  
*Apartado postal 20-364, 01000 México, D.F., México*

Recibido el 24 de noviembre de 2000; aceptado el 17 de septiembre de 2001

The *superluminal* transmission of evanescent light pulses through optically opaque barriers, is analyzed using simple considerations of causal electrodynamics. By exact numerical calculations, as well as with analytical arguments within the stationary-phase approximation, we show that superluminal transmission occurs whenever the main frequency components of the pulse are confined to frequency regions where the presence of the barrier decreases the density of states of the electromagnetic modes of the system. We also show that these frequency regions correspond to the transmission gaps of wide enough barriers. We discuss a very simple theory for the density of states of the barrier system and compare the results of such a theory with numerical calculations. The results are illustrated with two different models for the barrier, and we find the limits of validity and of occurrence of the phenomenon. We argue that causality is not violated in this type of situations.

**Keywords:** Superluminal transmission; electromagnetic pulses; tunneling times; Hartman effect; causality

Se analiza la transmisión *superlumínica* de pulsos de luz evanescentes a través de barreras ópticas opacas, usando consideraciones sencillas de la electrodinámica causal. Por medio de cálculos numéricos exactos, así como con argumentos analíticos dentro de la aproximación de la fase estacionaria, mostramos que la transmisión *superlumínica* ocurre siempre que las componentes principales de las frecuencias del pulso estén confinadas a regiones de frecuencias donde la presencia de la barrera disminuye la densidad de estados de los modos electromagnéticos del sistema. Mostramos también que estas regiones de frecuencia corresponden a las brechas de transmisión de barreras suficientemente anchas. Discutimos una teoría sencilla para la densidad de estados de la barrera del sistema y comparamos los resultados de tal teoría con cálculos numéricos. Ejemplificamos nuestros resultados con dos modelos diferentes para las barreras y hallamos los límites de validez y de ocurrencia del fenómeno. Argumentamos que la causalidad no se viola en este tipo de situaciones.

**Descriptores:** Transmisión *superlumínica*; pulsos electromagnéticos; tiempos de tunelaje; efecto Hartman; causalidad

PACS: 03.50.De; 42.25.Bs; 73.40.Gk

### 1. Introduction

In most of the textbooks of classical electrodynamics [1] it is seemingly explained that there can be no propagation of electromagnetic signals faster than the speed of light in vacuum. Nonetheless, many experimental reports on *superluminal* propagation of electromagnetic radiation have recently appeared. These experiments analyze the behavior of either single photons in wavepacket states or of electromagnetic pulses traveling through dielectric barriers [2], or through microwave cavities [3-5], or across media with anomalous dispersion near an absorption or gain line [6], or between two gain lines [7, 8], or in frustrated total internal reflection [10, 11]. The salient common features of these experiments are:

- i) That either the electromagnetic pulses or the media are chosen in such a way that most of the frequency components of the radiation lie in frequency regions where the propagation is evanescent, namely, where the barrier is optically *opaque*.
- ii) Typically, the experiments measure the *coincidental* arrival of a pair of pulses, one that crossed the opaque barrier, and one traveling unimpeded.

Such a measurement yields the apparent result that the transmitted pulse crossed the barrier at speeds greater than the speed of light in vacuum. This is what we call here *superluminal* transmission. The explanation of this result, as in

any of the different types of experiments, may be cast in the same way: the detection of the coincidental arrival refers to the coincidence in arrival of the *peaks* of the pulses, and one can show, as we do below, that there is no causal connection between the arrival of the peaks [12]. Although this simple statement should be enough to rule out the possibility of *superluminal* transmission, we find it valuable to address and review these issues within the framework of classical electrodynamics. Our objective is to establish the conditions for the occurrence of *superluminal* transmission. We believe that we can gain a better understanding of the propagation of light pulses through matter, and we can also verify, at least within the present framework, that neither *superluminal* transmission can occur nor violations of causality.

To be more precise, in this article we analyze, using *causal* classical electrodynamics, the tunneling of a classical light pulse through an optical opaque barrier. By an optical opaque barrier we mean any arrangement of optical components which produce, in the frequency domain, gaps in their transmission amplitudes. We restrict ourselves to the case of 1D tunneling by considering plane-wave pulses traveling perpendicular to the interface of barriers consisting of slabs of a single material with a transmission gap, as in the experiments by Wang *et al.* [8], or an alternate array of layered materials, as in the experimental arrangement of Spielmann *et al.* [2]. In these arrangements, a gap can be defined as the frequency region in which the normal modes of the corres-

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

ponding boundless system become evanescent in the dissipationless limit. For example, in the case of a slab made of a single material, this happens at the frequencies in which the index of refraction becomes purely imaginary. An alternative and probably more precise definition of a gap refers to it as the frequency region in which the density of states of the electromagnetic modes in the corresponding boundless system, vanishes. According to both of these definitions, a gap can be found only in lossless materials, since for dissipative materials the propagation is never truly evanescent [9] and the density of states cannot be properly defined. In real materials, however, one could still identify frequency regions that will become gaps through a proper analysis of the dissipationless limit.

There have appeared in the literature several studies that analyze this same transmission or tunneling phenomenon along similar [13–16] and other lines [17–19]. Within the stationary-phase approximation, in which it is assumed that the shape of the pulse suffers only slight distortions while traveling through the medium, it has been already established that the time delay between the peak of the tunneling pulse and the unimpeded one is given by the so-called phase time. The phase time is defined as the frequency derivative of the phase of the transmission amplitude. As we shall illustrate using two different models for the barrier, it turns out that the phase time is always negative for thick enough barriers and for frequencies within the transmission gaps. It follows that *superluminal* transmission occurs whenever the phase times become negative and the main frequency components of the incident pulse lie within the gap [2, 3, 6, 13, 16]. We shall also see that the phase time is always positive for frequencies outside the gaps and we shall argue that this is a requirement of causality.

Thus, our goal in this study is to establish the conditions under which these phase times turn out to be negative. Our main result is that *superluminal* transmission will be possible whenever the presence of a barrier causes a *decrease* in the density of states of the electromagnetic modes of the system in comparison with the density of states in the absence of the barrier. We illustrate this by proposing a simple approximation to evaluate this change in the density of states. Furthermore, we show that this decrease in the density of states *always* occurs for thick enough lossless barriers and that the corresponding phase times, besides being negative, are proportional to their width, whenever this width is not too large. We have already given a brief account of these arguments, see Ref. 20. Moreover, we also show here that as the width of the barriers increases the pulse transmission becomes *subluminal* again, but the shape of the transmitted pulse is too distorted to be still considered a “pulse”. We then display a direct numerical test for the limits of validity of the stationary-phase approximation in relation with the conditions found here for *superluminal* tunneling.

As mentioned above, we proceed by concentrating our study in the analysis of two particular models, first, a barrier made of a dissipative material with a single lorentzian reso-

nance and, second, a barrier made of alternating layers of non-dissipative, dispersionless materials with high and low indexes of refraction. Both of these models are treated in a unified manner through the use of a transfer-matrix formalism. The first model will serve to obtain illustrative analytic results, while the second will serve to show explicitly the relationship between our calculations and the experiments of Spielmann *et al* [2]. We will also show that in the frequency regions *outside* the gaps the density of states is always increased by the presence of the barrier. We argue that this is a consequence of causal propagation which, in our analysis, is guaranteed at the onset by construction. In this regard, we will also verify that causality, understood as the fact that effects cannot precede the causes, is indeed satisfied. We recall, nevertheless, that Heimann and Nimtz [21] have argued that Einstein causality, namely, that no signal can travel faster than light in vacuum, cannot be verified in the type of experiments discussed here. Although we proceed by analyzing the two particular models of barriers discussed above, we shall conclude that our results are quite “universal” and they hold for any slab with transmission gaps. It is also of interest to mention that the present problem is very similar to the non-relativistic quantum situation of a particle tunneling through a barrier [22]. In this case it is found that, as the barrier becomes thicker, the tunneling probability becomes smaller, as expected, but the tunneling time becomes shorter. This is known as the Hartman effect [23], and the electromagnetic situation we consider may also be seen as an extension of such a result.

The present article is organized as follows. In the next section we write down the *causal* analytic expressions for the transmitted and reflected fields for a normally incident plane-wave pulse in terms of the transfer matrix of the barrier. In Sec. 3, we analyze the phase of the transmission amplitude for the particular cases mentioned above and introduce the relationship between its frequency derivative (phase time) and the change in the density of states due to the presence of the barrier. Then, it is explicitly shown that in the frequency domain corresponding to transmission gaps the phase time can become negative, while it is always positive outside these gaps. In Sec. 4, we use a simple analytic argument to demonstrate that the *superluminal* effect appears for an incident pulse whose frequency bandwidth is inside the gap; as a follow up one can immediately show that the time duration of the transmitted pulse is shorter than the incident one, in agreement with previous analysis [19] and recent experimental results [2]. We corroborate the analytic results derived in this section, through a numerical analysis of the transmission of pulses across the barriers discussed in Sec. 2. This section ends with a brief discussion about the consequences of causality. Section 5 is left for our conclusions, a brief analysis of the effects of dissipation and some final remarks.

## 2. Transmitted and reflected fields

The purpose of this section is to introduce our notation, our main definitions and the transfer matrix formalism. The



physical system consists of a linearly polarized electromagnetic pulse traveling in vacuum and impinging normally on a slab of thickness  $d$ . For definiteness, we place the slab between  $x = 0$  and  $x = d$ , and assume that the pulses are polarized along the  $y$ -direction. The dielectric properties of the slab vary only along the  $x$ -direction, and we consider plane-wave pulses whose electric and magnetic fields vary only along the  $x$ -direction. Thus we end up effectively with a 1D-problem. We call  $E_i(x, t)$ ,  $E_r(x, t)$  and  $E_t(x, t)$  the amplitudes at time  $t$ , of the incident, reflected and transmitted electric fields, respectively. The amplitudes of the reflected and transmitted electric fields are related to the incident one by the causal relationships,

$$E_r(x, t) = \int_{-\infty}^t dt' \hat{r}(t-t') E_i(x, t'), \quad (1)$$

for  $x \leq 0$ , and

$$E_t(x, t) = \int_{-\infty}^t dt' \hat{t}(t-t') E_i(x, t'), \quad (2)$$

for  $x \geq d$ . The field  $E_i(x, t)$  is defined for all  $x$  and  $t$  and the coefficients  $\hat{r}(\tau)$  and  $\hat{t}(\tau)$  are the reflection and transmission amplitudes of the barrier, assuming that in the remote past ( $t \rightarrow -\infty$ ) there are no reflected and transmitted fields. The relationship, in the frequency  $\omega$  domain, between the time Fourier transforms of the electric field  $E_y(x = 0^+; \omega)$  and the magnetic field  $B_z(x = 0^+; \omega)$  with  $E_y(x = d^-; \omega)$  and  $B_z(x = d^-; \omega)$ , can be written as

$$\begin{bmatrix} E_y(x = d^-, \omega) \\ B_z(x = d^-, \omega) \end{bmatrix} = \tilde{M}_d(\omega) \begin{bmatrix} E_y(x = 0^+, \omega) \\ B_z(x = 0^+, \omega) \end{bmatrix}, \quad (3)$$

where  $\tilde{M}_d(\omega)$  is a  $2 \times 2$  matrix, called the transfer matrix. It is a simple exercise to show that the time Fourier transform of the reflection and transmission amplitudes  $\hat{r}(\omega)$  and  $\hat{t}(\omega)$  are given by [25]

$$r = \frac{M_{11} + M_{12} - M_{21} - M_{22}}{M_{12} + M_{21} - M_{11} - M_{22}}, \quad (4)$$

and

$$t = -\frac{2}{M_{12} + M_{21} - M_{11} - M_{22}} e^{-i\omega d/c}, \quad (5)$$

where  $M_{ij}$  ( $i, j = 1, 2$ ) are the elements of  $\tilde{M}_d$ , and we have suppressed their explicit  $\omega$  dependence.

The transfer matrix of a system composed by  $N$  slabs, each of them of thickness  $d_j$  and index of refraction  $n_j$ , is given by the matrix multiplication of the transfer matrices of each slab [16, 25], that is,

$$\tilde{M}_d = \tilde{M}_{d_1} \cdot \tilde{M}_{d_2} \cdot \dots \cdot \tilde{M}_{d_N}, \quad (6)$$

where  $d = \sum_j d_j$ . The transfer matrix of a single slab of thickness  $d_j$  and index of refraction  $n_j(\omega)$  can be readily

written in closed form [25], while for a multilayer system the matrix multiplication given in Eq. (6) has to be performed prior to the substitution into Eqs. (4) and (5). In this case, it is not possible to obtain a simple closed-form expression for  $\hat{r}(\omega)$  and  $\hat{t}(\omega)$ , thus their calculation has to be done numerically.

Taking into account the causal property of the coefficients  $\hat{r}(\tau)$  and  $\hat{t}(\tau)$  (e.g.  $\hat{r}(\tau) = 0$  for  $\tau < 0$ ), one can write general analogous expressions for the reflected and the transmitted pulses as integrals over frequency, that is,

$$E_r(x, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega R(\omega) e^{i\phi_r(\omega)} E_0(\omega) e^{-i\omega(x+ct)/c} \quad (7)$$

and

$$E_t(x, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega T(\omega) e^{i\phi_t(\omega)} E_0(\omega) e^{i\omega(x-ct)/c}, \quad (8)$$

where we have defined

$$r(\omega) = R(\omega) e^{i\phi_r(\omega)} \quad (9)$$

and

$$t(\omega) = T(\omega) e^{i\phi_t(\omega)} \quad (10)$$

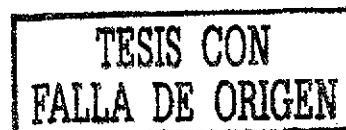
Here  $R(\omega)$  and  $T(\omega)$  are the moduli of the reflection and transmission amplitudes, while  $\phi_r(\omega)$  and  $\phi_t(\omega)$  are their corresponding phases. Here  $E_0(\omega) e^{i\omega x/c}$  is the plane-wave component of the incident field with frequency  $\omega$ .

The expressions for the fields Eqs. (7) and (8) are the basis for our analysis. We stress the well-known fact that in order to get the shape of the reflected and transmitted pulses, one just needs to know the frequency dependence of the reflection and transmission amplitudes. The transmission and reflection amplitudes are functions of the width  $d$  of the barrier, and this dependence plays an important role in the *superluminal* effect.

### 3. Models, phase time, and density of states

In this section, we define the two models for the barriers that shall be analyzed in this work and we shall find the frequency regions that correspond to the transmission gaps. Our analysis will be concentrated on the study of the modulus and *phase* of the transmission amplitude inside and outside the frequency regions of the transmission gaps. These results shall then be used to calculate the density of states of the electromagnetic modes. We shall show that inside the gaps, and for sufficiently wide barriers, the density of states is decreased due to the presence of the slab. This will serve, in the next section, to show that *superluminal* transmission is related to this decrease in the density of states and that it is a quite generic property of materials with transmission gaps. Since most of the content of this section has already been analyzed by us in Ref. 20, we shall present here only some definitions and the main results to make this paper self-contained.

The models are:





a) A slab of length  $d$  made of an absorbing material with an index of refraction  $n(\omega)$  having a single lorentzian resonance [1], that is,

$$n(\omega) = \sqrt{1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}}, \quad (11)$$

where  $\omega_p$  is a model parameter with units of frequency,  $\omega_0$  is the resonance frequency, and  $\gamma$  is the damping parameter related to energy dissipation. The real and imaginary parts of  $n(\omega)$  will be denoted as  $n(\omega) = n'(\omega) + in''(\omega)$ .

b) A multilayer of alternating media with (local) high and small indexes of refraction,  $n_1$  and  $n_2$  and with equal widths  $d/2$ . This is the case experimentally analyzed by Spielmann *et al.* [2].

According to one of our definitions, the gaps are frequency regions in which the normal modes of the corresponding boundless system become evanescent in the dissipationless limit. In model (a), the wave vector  $q$  of a plane wave inside the corresponding boundless system is given by

$$q = \frac{\omega}{c}n(\omega), \quad (12)$$

where  $n(\omega)$  is the index of refraction given by Eq. (11) and we are using cgs units. In the dissipationless limit ( $\gamma \rightarrow 0$ ) the plane waves become evanescent when the wavevector  $q$  is purely imaginary, and this occurs in the frequency region  $\omega_0 \leq \omega \leq \sqrt{\omega_p^2 + \omega_0^2}$ , which defines the gap. This model has been thoroughly discussed [13, 15, 3, 14, 19], and its similarity with non-relativistic quantum tunneling through a barrier [22] has been also analyzed.

The corresponding boundless system for model (b) is a periodic superlattice with the period given by the total length  $d$  of the two layers of index of refraction  $n_1$  and  $n_2$ . In this case, the dispersion relation of the normal modes of the system, that is, the relation between their Bloch wavevector  $\kappa$  and the frequency  $\omega$ , is given by [25]

$$\cos \kappa d_0 = \frac{1}{2} [M_{11}(\omega) + M_{22}(\omega)], \quad (13)$$

where  $d_0$  is the length of the period of the superlattice and  $M_{ij}(\omega)$  are the  $ij$ -th elements of the transfer matrix corresponding to  $d_0$ . Direct substitution of the closed-form expressions of  $M_{ij}(\omega)$ , for a single slab, in the matrix elements of Eq. (6), yields [16, 25]

$$\begin{aligned} \cos \kappa d_0 = & \cos\left(\frac{k_1 d_0}{2}\right) \cos\left(\frac{k_2 d_0}{2}\right) \\ & - \frac{1}{2} \left(\frac{n_1}{n_2} + \frac{n_2}{n_1}\right) \sin\left(\frac{k_1 d_0}{2}\right) \sin\left(\frac{k_2 d_0}{2}\right), \quad (14) \end{aligned}$$

where  $k_1 = n_1\omega/c$ ,  $k_2 = n_2\omega/c$ , and  $d_0/2$  is the width of each layer. Bloch evanescent modes appear when the frequency is such that  $\kappa$  becomes purely imaginary. These frequency regions are also known as photonic band gaps where there is no energy transport

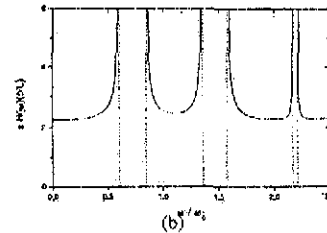
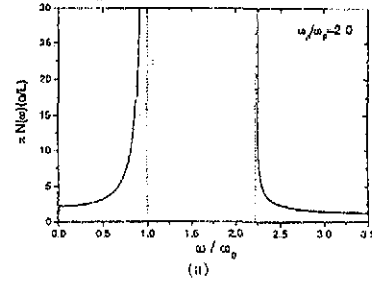


FIGURE 1 Density of electromagnetic states, Eq. (15), a) model (a), Eq. (11). Time units are rescaled with  $\omega_0$  and b) model (b), Eq. (14). Time units are rescaled with  $d_0/2c$  where  $d_0$  is the width of a single bilayer.

One can easily show that in the case of a boundless system the density of states  $N(\omega)$  of the electromagnetic modes is given by

$$\pi N(\omega) = L \left| \frac{d\omega}{d\kappa} \right|^{-1}, \quad (15)$$

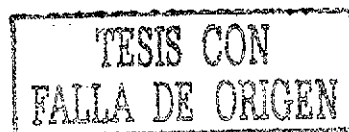
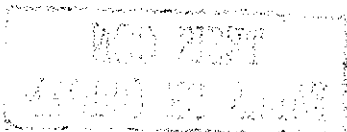
where  $L (\rightarrow \infty)$  denotes the size of the system and the wavevector  $\kappa$  is real. When  $\kappa$  is purely imaginary,  $N(\omega) = 0$ , and this defines a gap. For model (a),  $\kappa = q$  and  $N(\omega)$  for the boundless system becomes  $\pi N(\omega) = L(n' + \omega dn'/d\omega)/c$ , which is plotted in Fig. 1a for a specific choice of parameters. For the infinite superlattice, one combines Eqs. (14) and (15) to determine the density of states. This is shown in Fig. 1b for a set of parameters corresponding to the experiment of Spielmann *et al.* [2].

When the barriers are of finite width the calculation of the density of states is not as simple as described above. However, Avishai and Band [26], using an  $S$ -matrix formalism previously developed by Dashen, Ma and Bernstein [27], derived a relationship between the phase time  $\tau_\phi$ , defined as,

$$\tau_\phi(\omega) \equiv \frac{d\phi_1(\omega)}{d\omega}, \quad (16)$$

and the density of states  $N(\omega)$ . They found

$$\tau_\phi(\omega) = \pi [N(\omega) - N_0(\omega)], \quad (17)$$



where  $\phi_t$  is the phase of the transmission amplitude of the barrier,  $N(\omega)$  is the density of states of the system in the presence of the barrier and  $N_0(\omega)$  is the density of states of the system in the absence of the barrier. In other words,  $\tau_\phi$  is proportional to the change in the density of states due to the presence of the barrier.

As we shall see in the next section, the superluminal effect can be traced back to the fact that the phase time becomes negative within the gaps. Moreover, with the transfer matrix formalism we can numerically calculate the phase time for both models and quantify the extent and limitations of the effect. However, in order to gain physical insight into the question of why the phase time is negative for frequencies within the gaps, in Ref. 20 we have introduced a simple superposition approximation for the density of states, in the presence of the barrier, that yields a simple explanation to the superluminal effect.

First we note from Eq. (15) that in vacuum  $\pi N_0(\omega) = L/c$ . Therefore, the sign of  $\tau_\phi$  is determined by the difference between  $N(\omega)$  and  $L/c$ . It is clear that  $N(\omega)$  should also scale with  $L$  so that the difference  $N(\omega) - L/c$  should depend only on the width  $d$  of the barrier, remaining finite in the limit  $L \rightarrow \infty$ . Thus, the approximation consists in assuming that the density of states, for an infinite system ( $L \rightarrow \infty$ ) in the presence of a barrier of finite width  $d$ , is also given by Eq. (15) with  $L$  replaced by  $d$ . In this way, one obtains that  $\pi N(\omega) = (L - d)/c + d/(d\omega/d\kappa)$  for frequencies outside the gaps, and  $\pi N(\omega) = (L - d)/c$  for frequencies within the gaps. Therefore, the phase time  $\tau_\phi$  can be expressed as

$$\tau_\phi(d, \omega) = -\frac{d}{c} + d \left| \frac{d\omega}{d\kappa} \right|^{-1}, \quad (18)$$

for frequencies outside the gaps, and

$$\tau_\phi(d, \omega) = -\frac{d}{c}, \quad (19)$$

for frequencies within the gaps. In the regions of normal dispersion outside the gaps,  $d\omega/d\kappa < c$ . Therefore, this approximation leads to the interesting conclusion that  $\tau_\phi$  should always be positive outside the gaps and always negative inside the gaps.

Now, using Eqs. (5) and (10) we can write the phase  $\phi_t$  of the transmission amplitude as

$$\phi_t(d, \omega) = -\omega d/c + \alpha(d, \omega), \quad (20)$$

where  $\alpha(d, \omega)$  is the phase of  $1/(M_{11} + M_{22} - M_{12} - M_{21})$ , and  $M_{ij}$  are the elements of the transfer matrix  $\tilde{M}_d(\omega)$ . Then the phase time  $\tau_\phi = d\phi_t/d\omega$  can be written as

$$\tau_\phi(d, \omega) = -\frac{d}{c} + \frac{d\alpha(d, \omega)}{d\omega}. \quad (21)$$

One can see that this expression is similar to Eqs. (18) and (19). Hence, the superposition procedure described above amounts to take

$$\frac{d\alpha(d, \omega)}{d\omega} \approx d \left| \frac{d\omega}{d\kappa} \right|^{-1}, \quad (22)$$

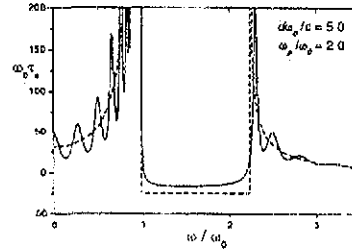


FIGURE 2 Transmission phase time,  $\tau_\phi = d\phi/d\omega$  as a function of frequency, for model (a), using  $\omega_0/\omega_0 = 2$  and  $\gamma/\omega_0 = 0$ , for a barrier of width  $d = 50c/\omega_0$ . The dotted lines correspond to the superposition approximation, Eqs. (18) and (19), and the solid lines correspond to the exact calculation of the transmission amplitude, Eq. (5)

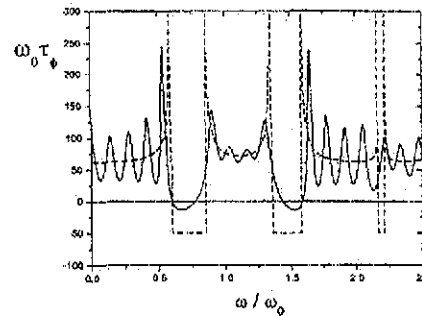


FIGURE 3 Transmission phase time,  $\tau_\phi = d\phi/d\omega$  as a function of frequency, for model (b), for a barrier of width  $d = 5d_0$ . The values of the indices of refraction are  $n_1 = 1.5$  and  $n_2 = 2.8$ . The dotted lines correspond to the superposition approximation, Eqs. (18) and (19), and the solid lines correspond to the exact calculation of the transmission amplitude, Eq. (5)

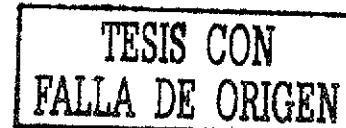
for frequencies outside the gaps, and

$$\frac{d\alpha(d, \omega)}{d\omega} \approx 0, \quad (23)$$

for frequencies within the gaps.

In Ref. 20, we compared the exact and the approximated expressions for the phase time and we have found that the latter holds better as the barrier becomes wider. Here, in Figs. 2 and 3, we show the comparison between these expressions for a case with intermediate values of the barrier width. From these Figures we see that the agreement is excellent as far as obtaining the negative values of the phase time for frequencies within the gap. The oscillations of the phase time for frequencies outside the gap in the exact case, of course, cannot be described by the superposition approximation since those oscillations are Fabry-Perot-like interferences due to the finiteness of the barrier.

The general conclusion, therefore, is that as the width of the barrier is increased, the results of the superposition



procedure and the exact ones approach each other, yielding  $\tau_s \approx -d/c$  in the gaps (the analog of the Hartman effect [23]). As mentioned, in the next section we shall show that a negative  $\tau_s$  for frequencies in the gap essentially accounts for *superluminal* transmission, especially for wide barriers. However, we shall also show that when the barrier becomes *too* wide, the transmission turns back to be subluminal again.

**4. Superluminal transmission of electromagnetic pulses**

In this section we show that that within the stationary-phase approximation the phase time  $\tau_s$  is equal to the time delay between the peak of the tunneling pulse and the peak of the unimpeded one. Then, we shall see that *superluminal* transmission occurs for  $\tau_s < 0$ , and according to last section this condition is satisfied for frequencies within the gap of thick enough barriers. Therefore, *superluminal* tunneling will be allowed under the following conditions:

- i) The main frequency contributions of the incident pulse must lie within the frequency gap of the barrier
- ii) The barrier must be *sufficiently* wide.

We end this section by comparing the results of the stationary-phase approximation with exact (numerical) calculations using the two models described before; we shall see that if the barrier becomes too wide, the transmission becomes subluminal again.

Let us start by going back to Eq. (8), the equation for the transmitted field. In this equation our basic assumption is that the main frequency contributions of the incident field,  $E_0(\omega)$ , lie within the frequency range of a transmission gap. This will be possible for pulses which are frequency-limited [3]. Nevertheless, any field with a well-defined front edge, as well as the most common idealizations such as a gaussian wave packet, have "long tails" of frequency components lying outside the gap. To be specific, let us consider a gaussian pulse. That is, the incident field is a pulse of duration  $\tau_0$  centered at  $x = ct$  and with central frequency  $\omega_c$ , namely,

$$E_1(x, t) = E_1^0 e^{-(x-ct)^2/2(c\tau_0)^2} e^{i\omega_c(x-ct)/c} \tag{24}$$

In the frequency domain we can write

$$E_1(x, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega E_0(\omega) e^{i\omega(x-ct)/c} \tag{25}$$

with the function  $E_0(\omega)$  given by

$$E_0(\omega) = \frac{\tau_0 E_1^0}{\sqrt{2\pi}} e^{-(\omega-\omega_c)^2 \tau_0^2/2} \tag{26}$$

From Eq. (8) we find that we can safely assume that condition (i) above is satisfied whenever the product  $T(\omega) E_0(\omega)$  is much larger for frequencies inside the gap than for frequencies outside of it. However, one must keep in mind that this cannot be true for *arbitrarily* wide barrier because then  $T(\omega)$

becomes exponentially smaller (inside the gap) as the gap becomes wider.

In the stationary-phase approximation one keeps, in Eq. (8), only the lowest-order terms in a Taylor expansion of the phase  $\phi_t(\omega)$  [cf. Eqs. (20) and (23)] and up to the second-order ones in the amplitude  $T(\omega)$  of the transmission amplitude. The Taylor expansion is made around the central frequency  $\omega_c$  of the pulse and one assumes that  $\omega_c \pm \tau_0^{-1}$  lies well within the gap. Hence, the transmitted pulse can be approximated as,

$$E_t(x, t) \approx E_1^0 T(\omega_c) e^{-(x-ct-d')^2/2(c\tau_t)^2} \times e^{i\omega_c(x-ct-d')/c} \tag{27}$$

That is, the transmitted pulse is also a gaussian packet of duration  $\tau_t = \sqrt{\tau_0^2 - \Delta\tau_t^2}$ , and centered at  $x = ct + d'$ . Here

$$d' = -c \left. \frac{d\phi_t}{d\omega} \right|_{\omega_c} = -c\tau_s(\omega_c) \tag{28}$$

and

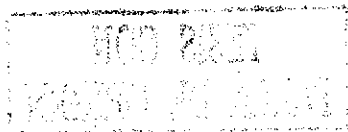
$$\Delta\tau_t^2 = \frac{1}{T(\omega_c)} \left. \frac{d^2 T}{d\omega^2} \right|_{\omega_c} \tag{29}$$

We have further assumed that the central frequency  $\omega_c$  of the pulse is chosen at the minimum of the transmission gap, that is,  $dT/d\omega|_{\omega_c} = 0$ . Note that the transmitted pulse is shorter in duration than the incident one; this is in agreement with experimental results [2] and earlier theoretical estimates [19].

Comparing Eq. (27) with the expression of the incident pulse, Eq. (24), one finds that the transmitted pulse has also a gaussian shape, traveling at speed  $c$ , with its peak going at a distance  $d'$  from the peak of the unimpeded incident gaussian packet. Thus for  $\tau_s(\omega_c) > 0$ , one has  $d' < 0$ , and the peak of the transmitted pulse goes behind the peak of the unimpeded one (subluminal), while for  $\tau_s(\omega_c) < 0$ , one has  $d' > 0$ , and the peak of the transmitted pulse goes ahead (*superluminal*). Because of the factor  $T(\omega_c)$  in Eq. (27), the intensity of the transmitted pulse is much smaller than the intensity of the incident one. This observation, in addition to the fact that the pulse becomes shorter, is essential for reconciling the fact that the transmission is causal notwithstanding the peak of the transmitted pulse lies ahead. We return to this point below.

In conclusion, the stationary-phase approximation predicts *superluminal* transmission whenever the phase time  $\tau_s(\omega_c) < 0$ , and according to the discussion in the last section,  $\tau_s(\omega_c) < 0$  whenever the presence of the barrier accounts for a decrease in the density of states for frequencies  $\omega_c$  within the gap. Nevertheless, this conclusion is based in the validity of Taylor expansions, and these might become questionable for frequencies around the edges of the transmission gaps. Therefore, in order to check the more general validity of the above conclusion, we now proceed to perform a direct numerical determination of  $d'$  and  $\Delta\tau_t$ .

In Figs. 4 and 5 we plot the distance  $d'$  between the peaks of the transmitted pulse and a freely traveling one, as a function of  $d$ , for the two models (a) and (b), and for a specific choice of the model parameters. As stated above, this distance



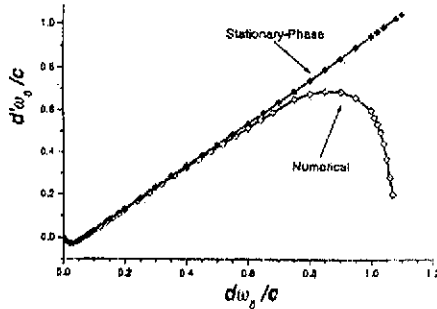


FIGURE 4. Calculated distance between the peak of a transmitted pulse and the peak of a freely traveling one as a function of the width  $d$  of the barrier, for model (a) using  $\omega_p/\omega_0 = 2$  and  $\gamma/\omega_0 = 0.01$ . The incident pulse is a gaussian function with central frequency  $\omega_c/\omega_0 = 1.5$  and duration  $\omega_0\tau = 15$ . In the figure "stationary-phase" refers to the stationary phase approximation, and "numerical" refers to direct numerical calculation of the distances between the peaks.

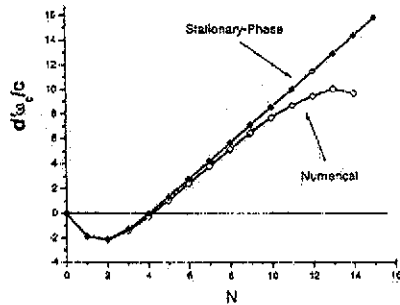


FIGURE 5. Calculated distance between the peak of a transmitted pulse and the peak of a freely traveling one as a function of the number  $N$  of bilayers in barrier, for model (b) using  $n_1 = 1.5$  and  $n_2 = 2.8$ . The incident pulse is a gaussian function with central frequency  $\omega_c/\omega_0 \approx 0.72443$  and duration  $\omega_0\tau = 50$ . In the figure "stationary-phase" refers to the stationary phase approximation, and "numerical" refers to direct numerical calculation of the distances between the peaks.

is obtained directly from the *numerical*, otherwise exact, evaluation of the transmitted field given in Eq. (8). In these figures we also plot  $d'$  as a function of  $d$  as taken from Eq. (28), for the same choice of model parameters. One can see that the agreement between the two calculations is quite close, within a certain range of values of  $d$ , yielding support to the validity of the expression given in Eq. (28), for  $d'$  in stationary-phase approximation. A very interesting feature in these figures is that *superluminal* transmission occurs up to a given value of  $d$  and then it tends to become *subluminal* again. That is, as  $d$  becomes larger, the position of the peak of the transmitted pulse starts to recede. The reason for this behavior is that for very wide barriers the main frequency com-

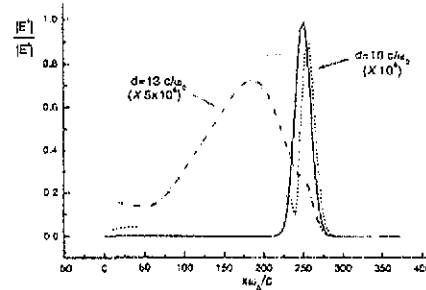


FIGURE 6. Snapshots of a freely traveling pulse and two transmitted pulses for different widths of the barrier. The barrier and the incident pulse correspond to those of Fig. 4. The magnification of each pulse is indicated in the figure. Note how for  $d = 10c/\omega_0$  the transmission is still *superluminal* while for  $d = 13c/\omega_0$  it is (again) *subluminal*.

ponents of the incident pulse inside the gaps are so strongly suppressed that the contribution to the transmitted pulse of the frequency tails outside the gaps become as important as the ones inside. Therefore, the failure of Eq. (28) to describe the behavior of the spatial shift  $d'$  of the transmitted pulse for such wide barriers, comes from the fact that for those barriers condition (i) is no longer satisfied. That is, the product  $T(\omega)E_0(\omega)$  is no longer larger for frequencies inside the gaps than for frequencies outside. In order to illustrate the behavior of these pulses which go through very wide barriers we show, in Fig. 6, two snapshots of the transmitted pulse for two different values of  $d$ , one *superluminal* and the other *subluminal*. The calculations are done for the dissipative medium of model (a) with a specific choice of model parameters. In the subluminal case the transmitted field appears so distorted that it can hardly be called a "pulse" since its frequency components outside the gap are now the dominant ones.

We have also numerically verified that the transmitted pulse is shorter than the incident one for both models (a) and (b). In Figs. 7 and 8 we compare the results of these calculations with the formula for  $\Delta\tau_c^2$  given by Eq. (29) and with a direct numerical evaluation of the width of the transmitted pulses. The agreement between these results, again, is only valid up to a certain value of  $d$ , as can clearly be seen in both figures. The reason is the same as before, that is, once the frequency components of the incident field outside the gap begin to contribute significantly to the pulse shape, the transmission is no longer *superluminal* and the simple arguments and expressions used above cease to be valid. Nevertheless, besides its connection with *superluminal* transmission, the most important aspect of the narrowing of the transmitted pulse, is that it can be seen as a direct consequence of causality.

About causality, we have shown that it is not violated, simply because the transmitted fields are obtained from expressions that are causal by construction, [cf. Eq. (2)]. However, we find worthwhile to illustrate, in a more intuitive fashion, that causality is preserved regardless of the fact that the

RECIBIDO EN  
MAYO DE 2001  
MEXICO DE ALIAR

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

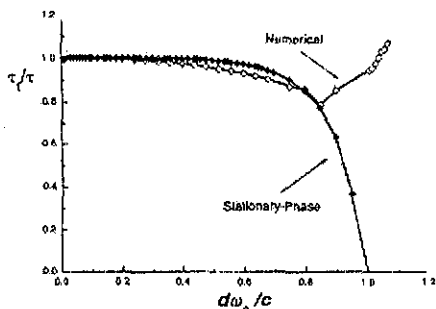


FIGURE 7. Time duration  $\tau_t$  of the transmitted pulse as a function of the width  $d$  of the barrier for model (a), using the parameters of Fig. 4. The values of  $\tau_t$  are scaled with the value  $\tau$  of the incident pulse "Stationary-phase" refers to the calculation with the stationary phase approximation, see Eq. (29), while "numerical" refers to the exact numerical evaluation of the transmitted pulse

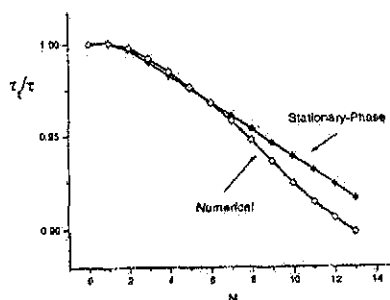


FIGURE 8. Time duration  $\tau_t$  of the transmitted pulse as a function of the number  $N$  of bilayers in the barrier for model (b), using the parameters of Fig. 5. The values of  $\tau_t$  are scaled with the value  $\tau$  of the incident pulse "Stationary-phase" refers to the calculation with the stationary phase approximation, see Eq. (29), while "numerical" refers to the exact numerical evaluation of the transmitted pulse.

peak of the transmitted pulse lies ahead. As a consequence of causal propagation, it must be obeyed that the intensity of the transmitted pulse, at a given position  $x \geq d$ , integrated from  $t' = -\infty$  to the observation time  $t$  is smaller than the corresponding integrated intensity of a freely traveling pulse, that is,

$$\int_{-\infty}^t dt' |E_t(x, t')|^2 \leq \int_{-\infty}^t dt' |E_i(x, t')|^2 \quad (30)$$

One can easily check that, at least in model (a), this inequality is automatically satisfied, *independently* of whether the peak of the transmitted pulse is ahead or not of the unimpeded one. But one can also check that if the duration  $\tau_t$  of the transmitted pulse were equal or larger than the duration  $\tau_0$  of the incident pulse, then Eq. (30) would not be satisfied

and causality would be violated. Therefore, the shortening of the transmitted pulses observed in Spielmann *et al.* experiments [2], is a consequence of causality.

It is also interesting to notice that for transmission *outside* the gaps it is not true that, for given  $x$  and  $t$ ,  $E_t(x, t)$  is always smaller than  $E_i(x, t)$ . Therefore, it is crucial that in such a case the peak of the traveling pulse does not move ahead of the freely traveling one, otherwise the causal condition [Eq. (30)] would not be satisfied. This is prevented by the fact that outside the gaps the phase time is always positive, yielding transmitted pulses with peaks lagging the peak of the freely traveling ones.

We recall here the point of view put forward by Heitmann and Nimtz [21] that Einstein causality, namely the statement that no signal can travel faster than the speed of light in vacuum, cannot be verified in the type of experiments discussed here. Their point being that the pulses produced in the laboratory, as well as idealizations such as gaussian pulses, do not have well defined fronts. It is known that Einstein causality is a consequence of causality, in the sense that causes cannot precede effects, cf. Eqs. (1) and (2), and Lorentz invariance of Maxwell equations [1]. In this regard, we have certainly only verified the latter statement of causality with Eq. (30).

## 5. Final Remarks

In this article we have studied the conditions for the occurrence of *superluminal* transmission of plane-wave light pulses through 1D opaque barriers. By *superluminal* we understand the fact that the peak of the transmitted pulse is ahead of the peak of a freely traveling pulse unimpeded by the barrier. We have shown that this behavior is quite generic to any barrier independent of the specific properties of the material or materials it is made of. More important, we have found that the main requirement for *superluminal* propagation is that the frequency bandwidth of the pulse should be composed by frequencies in which the presence of the barrier yields a decrease in the density of states. This leads one to conclude that the best conditions for this to happen is when the density of states of the corresponding boundless material or material system which composes the barrier is already null, like in the frequency regions known as transparency gaps. With this in mind, we propose an extremely crude superposition approximation for the density of states of the system in the presence of the barrier by assuming that the local density of states in the barrier region scales with the width of the barrier in the same way as in the boundless system. Then, to test the fairness of this approximation we worked out in detail the exact calculation of the density of states, as a function of frequency, for two specific model systems with barriers made of:

- i) A dissipationless material with a lorentzian resonance in its dielectric response.
- ii) A finite number of bilayers of loss free materials with a large contrast in their indexes of refraction



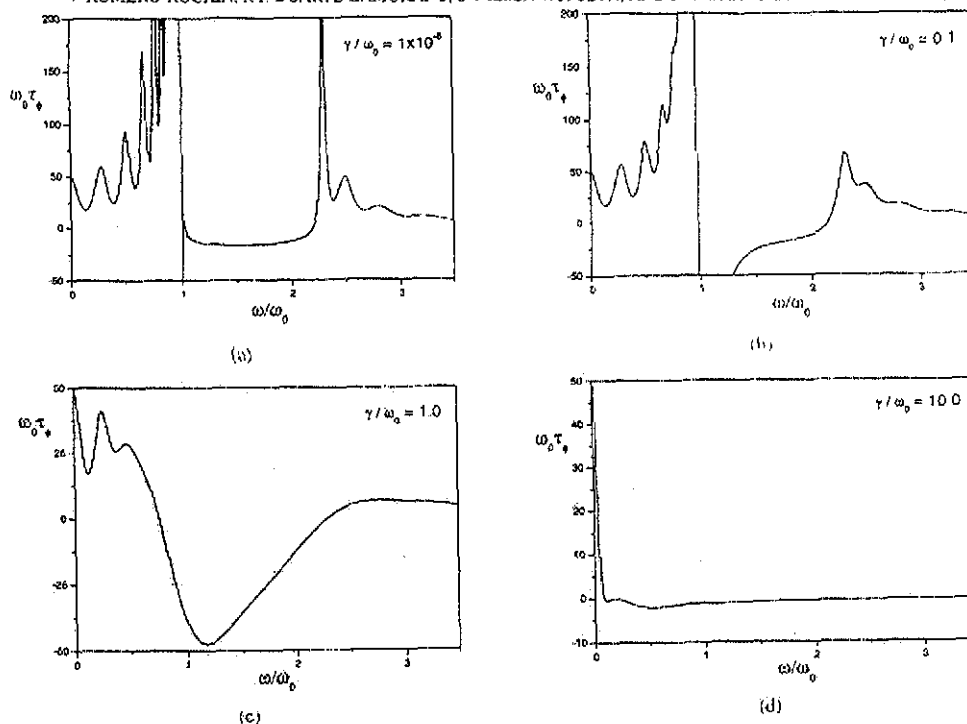


FIGURE 9. Transmission phase time,  $\tau_p = d\phi/d\omega$  as a function of frequency, for model (a), using  $\omega_p/\omega_0 = 2$ , a barrier of width  $d = 5.0c/\omega_0$ , and a)  $\gamma/\omega_0 = 10^{-8}$ , b)  $\gamma/\omega_0 = 0.1$ , c)  $\gamma/\omega_0 = 1$ , and d)  $\gamma/\omega_0 = 10$ . Note that as the dissipation is increased the resonance line is wider and this affects the behavior of the phase time in the transmission gap.

This last barrier system was used by Spielmann *et al.* [2] to perform measurements of the tunneling time of light pulses. We found out, that although the fine structure in the change in the density of states due to the presence of the barrier is not well reproduced by the superposition approximation, the main general conclusions derived from it about *superluminal* transmission in wide barriers, hold out correctly.

For thin barriers the superposition approximation obviously fails and the transmission of pulses with a frequency bandwidth comprised within the transmission gaps, instead of keeping being *superluminal*, becomes subluminal again. The critical barrier width between *superluminal* and subluminal transmission is determined by a width such that the density of states in the frequency gap is not altered by the presence of the barrier. We showed all this in the specific models mentioned above using the stationary-phase approximation for the description of the pulse transmission. Then we check the validity of the stationary-phase approximation by performing exact calculations of the time delay between the pulse arrival of the pulse which tunnels through the barrier and the unimpeded one. We conclude that the results for the time delay between pulses derived from the stationary-phase approximation are quite correct when the width of the barrier is not too thick. Nevertheless, we also show that in the case

of very thick barriers

- i) The distortion of the pulse shape is so strong, that it becomes difficult to assess a peak displacement to such a pulse.
- ii) The pulse transmission becomes subluminal again, due to the role played by the frequency "tails" of the incident pulse.

We have also analyzed the narrowing in the duration of the *superluminal* transmitted pulse and have argued that besides previous predictions [19] and the experimentally verified account of this phenomenon, it is also a direct consequence of very general causality requirements.

Finally, we have calculated the effects of dissipation in the *superluminal* effect for the case of model (a), [cf Eq. (11)]. The first aspect to keep in mind is that as the dissipation becomes different from zero, strictly speaking, the transmission gap is no longer a gap, even for an infinite system; of course, if the dissipation is small there still exists a very low transmission in the gap region and the *superluminal* transmission still occurs. To be precise, we have studied the effect of dissipation by varying the parameter  $\gamma/\omega_0$  from a value of  $10^{-8}$  up to 10. In Fig. 9 we show the transmission phase time  $\tau_p$  for different values of  $\gamma/\omega_0$  keeping the other

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

510

CONDITIONS FOR SUPERLUMINAL TRANSMISSION OF EVANESCENT LIGHT PULSES THROUGH

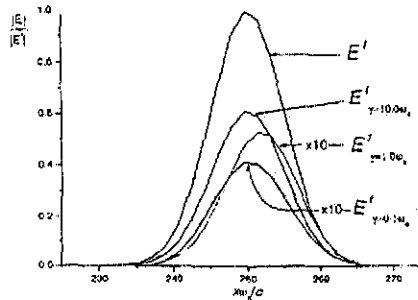


FIGURE 10. Snapshots of a freely traveling pulse and transmitted pulses for different values of the dissipation coefficient  $\gamma/\omega_0$

model parameters fixed,  $\omega_p/\omega_0 = 2$ ,  $d\omega_0/c = 5$ . Note that, as the dissipation is increased, the superposition approximation is less valid because the resonance line becomes wider (i.e. around  $\omega/\omega_0$ ). For the same reason, the stationary phase approximation begins to break down as  $\gamma/\omega_0$  increases. We can, however, calculate numerically the transmission of a pulse and assess the robustness or not of the phenomenon. In Fig 10 we show snapshots of transmitted pulses for different values of the dissipation parameter. We find that up  $\gamma/\omega_0 \approx 0.1$  the peak of the transmitted pulse is still ahead of the peak of a freely traveling one, essentially the same distance as in the case of no dissipation. For large values of the dissipation, say  $\gamma/\omega_0 \approx 10$ , first, the gap disappears and the transmission coefficient is almost independent of the frequency; thus, the pulse passes through a region where the

dielectric function is almost constant yielding a transmitted pulse with no superluminal effect but with larger intensity than in the case of no dissipation. The most interesting case is when the dissipation coefficient is in the intermediate regime, namely  $\gamma/\omega_0 \approx 1$ . In this situation, as we can see from Fig 9c, neither the superposition approximation nor the stationary-phase approximation can be used. However, one finds from the exact calculation that the transmitted pulse is still superluminal and, because of the large value of the dissipation, its intensity is higher than in the dissipationless case; an additional result is that the central frequency of the transmitted pulse is shifted from the corresponding value of the incident frequency. This latter case deserves a more extensive study but it is out of the scope of the present work.

We close this section by remarking that although the above-mentioned tunneling experiments which measure the peak velocity and the pulse duration of the transmitted pulse may be fully interpreted and explained within causal classical electrodynamics, there are still many other questions, such as group, front and energy velocities [24], experimentally accessible and verifiable, whose full understanding and elucidation deserves further attention.

#### Acknowledgments

We acknowledge partial support from the Dirección General del Personal Académico of the National University of Mexico through grant No. IN104297, and from the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Mexico) through grants 27646E and 32634E.

- J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 2nd edition, (John Wiley and Sons, New York, 1975); see also, C. G. B. Gurel and D. E. McCumber, *Phys. Rev. A* 1 (1970) 305.
- Ch. Spielmann, R. Szipöcs, A. Stingl, and F. Krausz, *Phys. Rev. Lett.* 73 (1994) 2308.
- A. Enders and G. Nimtz, *J. Phys. I (France)* 2 (1992) 1693; A. Enders and G. Nimtz, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 9605; G. Nimtz, A. Enders, and H. Spieker, *J. Phys. I (France)* 4 (1994) 565.
- A. Rantagni, D. Mugnai, P. Fabeni, and G. P. Pazzi, *Appl. Phys. Lett.* 58 (1991) 774; A. Rantagni, P. Fabeni, G. P. Pazzi, and D. Mugnai, *Phys. Rev. E* 48 (1993) 1453; D. Mugnai, A. Rantagni, and L. S. Schulman, *Phys. Rev. E* 55 (1997) 3593.
- D. Mugnai, A. Rantagni, and R. Ruggeri, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 4830.
- A. M. Steinberg, P. G. Kwiat, and R. Y. Chiao, *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 708.
- A. M. Steinberg and R. Y. Chiao, *Phys. Rev. A* 51 (1995) 3525; M. W. Mitchell and R. Y. Chiao, *Phys. Lett. A* 230 (1997) 133; M. W. Mitchell and R. Y. Chiao, *Am. J. Phys.* 66 (1998) 14.
- L. J. Wang, A. Kuzmich, and A. Dogariu, *Nature* 406 (2000) 271.
- By a propagation truly evanescent we mean that the mode is, strictly speaking, exponentially decaying with no oscillatory propagation. This requires that the index of refraction becomes purely imaginary in the corresponding frequency region. A dissipative medium yields an index of refraction with both real and imaginary parts different from zero always. In the latter case, the mode is certainly attenuated but not evanescent.
- P. Balcou and L. Dutriaux, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 851.
- J. J. Carey, J. Zawadzka, D. A. Jaroszynski, and K. Wynne, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 1431.
- R. Landauer, *Nature* 365 (1993) 692.
- Th. Martin and R. Landauer, *Phys. Rev. A* 45 (1992) 2611.
- K. Hass and P. Busch, *Phys. Lett. A* 185 (1994) 9.
- T. Emig, *Phys. Rev. E* 54 (1996) 54.
- E. Cuevas, V. Gasparian, M. Ortuño, and J. Ruiz, *Z. Phys. B* 100 (1996) 595; J. Ruiz, M. Ortuño, E. Cuevas, and V. Gasparian, *J. Phys. I (France)* 7 (1997) 653.
- R. Y. Chiao, *Phys. Rev. A* 48 (1993) 48; E. L. Bolda and R. Y. Chiao, *Phys. Rev. A* 48 (1993) 3890; A. Steinberg and R. Y. Chiao, *Phys. Rev. A* 49 (1994) 3283.



- 18 Y.P. Wang and D.L. Zhang, *Phys. Rev. A* **52** (1995) 2597
- 19 Y. Japha and G. Kurizki, *Phys. Rev. A* **53** (1996) 586
- 20 V. Romero-Rochín, R. Duarte-Zamorano, S. Nilsen-Hofseth, and R.G. Barrera, *Phys. Rev. E* **63** (2001) 027601.
- 21 W. Heilmann and G. Nimtz, *Phys. Lett. A* **196** (1994) 154; see also G. Nimtz, in *Proceedings of the Adriatic Research Conference on Tunneling and its implications*, edited by D. Mugnai, A. Ranfagni, and L.S. Schulman, (World Scientific, Singapore, 1996), p. 223
- 22 M. Büttiker and R. Landauer, *Phys. Rev. Lett.* **49** (1982) 1739; E.H. Hauge, J.P. Falck, and T.A. Fjeldly, *Phys. Rev. B* **36** (1987) 4203; R. Landauer and Th. Martin, *Solid State Commun.* **84** (1991) 115; R. Landauer and Th. Martin, *Rev. Mod. Phys.* **66** (1994) 217; S. Brouard, R. Sala, and J.G. Muga, *Phys. Rev. A* **49** (1994) 4312; G. García-Calderón and A. Rubio *Phys. Rev. A* **55** (1997) 3361
23. I.H. Hartman, *J. Appl. Phys.* **33** (1962) 3427
24. I.C. Garrison *et al.* *Phys. Lett. A* **245** (1998) 19
25. W.L. Mochán, M. del Castillo-Mussot, and R.G. Barrera *Phys. Rev. B* **35** (1987) 1088.
26. Y. Avishai and Y.B. Band, *Phys. Rev. B* **32** (1985) 2674
27. R. Dashen, S.H. Ma, and H.J. Bernstein, *Phys. Rev.* **187** (1969) 345





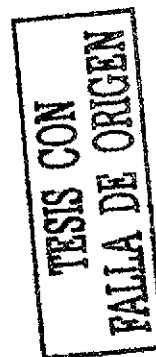
## Analysis on the Cina–Harris proposal for the preparation and detection of chiral superposition states

Roberto P. Duarte-Zamorano and Víctor Romero-Rochín<sup>a)</sup>

*Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México Apartado Postal 20-364, 01000 México, D.F. México*

(Received 22 January 2001; accepted 16 March 2001)

We study the preparation and measurement of superpositions of molecular chiral states with sequences of phase-locked ultrashort laser pulses following the scheme proposed by Cina and Harris [J. Chem. Phys. **100**, 2531 (1994)]. The model is a parity-invariant molecule with a handed electronic ground state and a harmonic electronic excited state. We analyze the problem by numerically solving the Schrödinger equation. We find that the process of preparation of the superposition of chiral states works very well, in agreement with the analytic approximate solution of Cina and Harris. The detection part, in terms of a fluorescence interferogram, however, turns out to be more delicate. That is, in order to reproduce the main features in the interferogram that reveal the superposition of the chiral states, very stringent conditions on the involved time scale must be satisfied. The most unrealistic characteristic is that very high vibrational states of the (harmonic) excited electronic states are involved. Nevertheless, the proposal is quite feasible and we discuss that the detection restrictions may be softened. © 2001 American Institute of Physics  
[DOI: 10.1063/1.1370069]



### I. INTRODUCTION

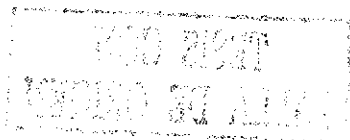
Manipulation of molecules by means of sequence of ultrashort lasers to prepare specific states has become an important research topic due not only to its interesting aspects regarding the knowledge of molecular states but also because of its potential applications. There are already several experimental examples where one can see that these techniques are a reality and that the light pulses can be tailored to deal with the particular details of a given molecular system.<sup>1–10</sup> On the other hand, there are also already several theoretical schemes that have been devised to understand how an experimental situation should be dealt with.<sup>11–22</sup> In particular, due to the similarities with the approach here presented, we recall the theory by Wilson and co-workers on quantum control,<sup>10</sup> where the parameters that define a Gaussian pulse are optimized in order to achieve a particular state. The technique here followed, called wave packet interferometry, is that initiated by Scherer *et al.*,<sup>3,11</sup> which consists in preparing particular molecular states by means of sequences of appropriately timed phase-locked pulses; the detection of those states can be made through fluorescence measurements.<sup>3</sup> This theoretical scheme has been further developed by Cina and Harris<sup>18</sup> in the context of the preparation of chiral superpositions, as explained below, and recently it has been extended by Cina<sup>21</sup> to deal with polyatomic molecules. In such a theory, in order to keep the simplicity that an analytic treatment requires, sensible and physical approximations are made, such as to consider very short pulses, perturbation theory, the Condon approximation, and other minor ones.

Our interest in this paper is the study of the preparation of chiral superposition states with sequences of phase-locked

pulses, as Cina and Harris<sup>18</sup> (hereafter called CH) proposed, by solving the corresponding full time dependent Schrödinger equation with the minimum of assumptions and approximations. These are, first, the molecule has only two electronic parity invariant states, the ground state having a double-well structure and the excited state having a simple symmetric form, say a harmonic oscillator. And second, the Condon approximation; namely, that the electronic dipole operator is independent of the nuclear (or ionic) coordinates. We shall see that for the type of experiments here considered this is an important question that should be addressed. The model is presented in Sec. II. We must also add that we are not considering relaxation and dephasing effects and, therefore, we can make our study directly with a wave function formalism and with its time evolution given by the Schrödinger equation; those effects are certainly very important, especially for a direct comparison with experiments, but they are not relevant for the details of an ideal preparation of a molecular state.<sup>21,22</sup> We point out that we are also neglecting polarizability effects arising from higher excited electronic states that, while they could be included,<sup>17</sup> are not essential for the analysis since the pulses are always considered on resonance with the relevant electronic transition.

Besides the aspect of presenting a technical analysis of a given theory, the study of chiral states is interesting on its own; see, for instance, Refs. 23–27. The main interest is the fact that chiral molecules are very common and, due to stabilizing effects of the surroundings, they are almost always found in chiral states (say “left” or “right”) while their stationary states, by symmetry, must be achiral. Moreover, typical tunneling times between “left” and “right” are so inordinately long that dynamics between those states are very hard to observe. In fact, it is this long tunneling time that may provide an explanation of the stability of the

<sup>a)</sup> Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: romero@fenix.ifiisica.unam.mx



J. Chem. Phys., Vol. 114, No. 21, 1 June 2001

Chiral superposition states 9277

handed states: collisions and other types of interaction with the surroundings, with shorter time scales, impair the tunneling evolution forcing the molecule to stay at one of the handed states.<sup>27</sup>

The experimental situation we consider is as follows: the molecule is initially at one handed state, say "left," and then by an appropriate sequence of two phase-locked pulses one can prepare a superposition of "left" and "right" states. CH have gone farther and have proposed a way to detect the prepared state. This consists of another phase-locked pair of pulses whose effect is to prepare different wave packet states in the excited electronic state. As a function of the delay between the pulses of the second pair, the population of the electronic excited state can be measured by its further fluorescence. This population can be shown to reflect the interference of the different vibrational wave packets in the excited electronic energy surface, promoted by the different pulses. CH have made a theoretical analysis of this experiment under several simplifying assumptions, and have predicted how such a superposition can be prepared and measured. In Secs. III and IV we present a numerical solution of the model proposed by CH without any assumption but the two mentioned above. We find that the process of preparation of the superposition of chiral states is well described by the simplified theory, but we also find that the restrictions of the theory may be too stringent for an experimental realization of the process of detection. Besides pointing out an omission in the calculation by CH, that simplifies the fluorescence interferogram, we shall make emphasis on what one gains by performing an exact calculation. That is, we shall discuss the requirements on the different time scales and energies necessary to have a clean detection of the chiral superposition (i.e., the tunneling time, the barrier height, the pulse duration, and the energies of the vibrational states in both electronic surfaces).

Nevertheless, we also want to emphasize, we have been able to detect the interferogram features that signal the appearance, with no doubt, that a superposition of chiral states has been prepared, just as CH stressed.

We conclude this paper in Sec. V with several remarks on the tunneling of different chiral states, as well as pointing out alternative ways of preparing these state.

## II. THE MOLECULAR MODEL

Consider a molecule with two electronic states and one nuclear coordinate  $x$  that determines the handedness of the molecule. Let us also call  $\mu$  the electronic transition dipole moment which, in the Condon approximation, is independent of the coordinate  $x$ . The total Hamiltonian can be written as<sup>12-18</sup>

$$H(t) = [g(x)\langle g(x)| + |e(x)\rangle H_e \langle e(x)|] - \mu E(t) [|g(x)\rangle \langle e(x)| + |e(x)\rangle \langle g(x)|], \quad (1)$$

where  $H_g$  and  $H_e$  are the nuclear Hamiltonians of the ground and excited electronic states, respectively, and  $E(t)$  denotes the electric field of the sequence of Gaussian laser pulses interacting with the molecule:

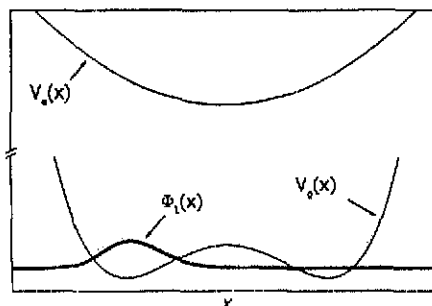


FIG. 1. Initial state  $\Phi_L$  with quartic  $V_g$  and harmonic  $V_e$  potentials centered at  $x=0$ .

$$E(t) = \sum_{i=1}^N E_i(t) \quad (2)$$

with

$$E_i(t) = E_i e^{-(t-t_i)^2/2\tau} \cos(\Omega t + \phi_i) \quad (3)$$

In the next section we shall specify the timing  $t_i$  of the pulses as well as the relative phases  $\phi_i$ . The Hamiltonians  $H_g$  and  $H_e$  are of the form

$$H_a = \frac{p^2}{2m} + V_a(x), \quad (4)$$

where the potential energy surfaces are given by

$$V_g(x) = ax^4 - bx^2 + \frac{b^2}{4a} \quad (5)$$

with  $a$  and  $b$  positive, and

$$V_e(x) = \epsilon + \frac{1}{2}m\omega_e^2 x^2, \quad (6)$$

with  $\epsilon$  the energy difference between the minima of the ground and the excited electronic states (see Fig. 1). Depending on the relative values of  $a$  and  $b$ , the potential  $V_g(x)$  shows the characteristic double-well potential with minima at  $x_0 = \pm \sqrt{b/2a}$ . We use units so that  $\hbar = 1.0$ ,  $m = 1.0$ ,  $a = 1.0$ .<sup>28</sup> We shall mainly vary the  $b$  parameter in Eq. (5) in order to discuss different cases with different tunneling times.

As is known,<sup>29</sup> the vibrational states of the ground electronic surface  $V_g(x)$ , here called  $\chi_n(x)$ , have eigenenergies in "pairs" (or energies below the barrier and which account for the so-called tunneling splittings). We can numerically calculate up to the state  $n$  that we find necessary. Clearly, the larger  $b$  is the more the states below the barrier are and, certainly, the smaller the tunneling splitting. Thus, if we call  $V_b$  the barrier height and call  $\omega_g$  the frequency adjusted to the bottom of the wells, the ratio  $V_b/\omega_g$  gives us approximately the (pairs of) numbers of states below the top of the barrier. These quantities are

$$V_b/\hbar = \frac{b^2}{4a} \quad (7)$$

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

and

$$\omega_b = \sqrt{\frac{4b}{m}}, \quad (8)$$

so that the ratio  $N = V_b / \hbar \omega_b = \sqrt{mb^3/2a}$ . As this ratio becomes very long, the mean energy of the lowest-lying vibrational state approaches  $\hbar \omega_b$  and, thus, the tunneling splitting becomes smaller. It is of interest to recall here the classical formula that estimates the tunneling splitting,<sup>30</sup>

$$\Delta E_{\text{approx}} = \hbar \omega_0 e^{-2x_0(2mV_b)^{1/2}/\hbar}, \quad (9)$$

where  $\omega_0$  is a frequency of the order of  $\omega_b$ . We have found that this formula overestimates the tunneling splitting for the quartic potential; nonetheless, it shows the dependence on the different energy scales and serves as an upper bound. As we shall see below, it is crucial for the detection of the chiral superposition that the number of states below the barrier-top be large.

The tunneling states we are interested in are the linear combinations of  $\chi_0(x)$  and  $\chi_1(x)$  which determine the "left" and "right" states localized at the bottom of the corresponding wells. We call them  $\Phi_L(x)$  and  $\Phi_R(x)$ , and are given by

$$\Phi_L(x) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_0(x) + \chi_1(x)) \quad (10)$$

and

$$\Phi_R(x) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_0(x) - \chi_1(x)) \quad (11)$$

If the state of the ground electronic surface is initially  $\Phi_L(x)$  (see Fig. 1), the particle will tunnel through the barrier and its state will become  $\Phi_R(x)$  in a time given by

$$\tau_T = \frac{\pi}{\Delta E}, \quad (12)$$

where  $\Delta E = E_{g1} - E_{g0}$  is the splitting of the levels  $n=0$  and  $n=1$ . This tunneling time is indeed very much longer than any other characteristic molecular time involved in this problem. Using a time-correlation scheme with the split-operator method<sup>31</sup> for the time evolution of the state, we are able to resolve both the eigenenergies and the eigenstates. We find that the tunneling splittings for  $b=7, 8,$  and  $10$  are given by  $\Delta E = 2.12 \times 10^{-4}$ ,  $\Delta E = 3.34 \times 10^{-5}$ , and  $\Delta E < 3.8 \times 10^{-6}$ ,<sup>32</sup> respectively. For  $b=50$  and  $100$ , the tunneling times are so inordinately long that both the CPU cost as well as the memory requirements make the calculation impracticable. However, from the bound on the value of the splitting for  $b=10$  we see that the tunneling times for this value of  $b$  and higher are essentially "infinite." Although we keep  $m=1$  since there is only mass involved in the problem, it is illustrative to check the sensible dependence of the tunneling time on the mass; we find, for instance, that for  $b=7$  and  $m=0.5$ , the value of the splitting is  $\Delta E \approx 8.61 \times 10^{-3}$ , already 40 times of magnitude larger than the tunneling splitting for  $m=1$ . It is also of interest to recall that for the ammonia molecule in the lowest vibrational band<sup>33</sup> the tun-

neling splitting is  $\Delta E \approx 1 \text{ cm}^{-1}$  and the barrier height is  $V_b \approx 2000 \text{ cm}^{-1}$ . The ratio of these two quantities agrees approximately with the case  $m=0.5$ ,  $a=1$ , and  $b=7$ . As we will see below this case cannot be made to satisfy the stringent time scale requirements for the detection of the superposition of the chiral states. That is, the preparation of the chiral superposition state for ammonia requires, at most, a femtosecond laser pulse, but the detection part is only well realized by, at least, a picosecond laser pulse; thus, this molecule is not a suitable candidate for an experimental realization of the present scheme.

In Sec V we consider superpositions including the vibrational states  $n=3$  and  $n=4$ , and we find that the tunneling time can be reduced by more than one order of magnitude. In fact, if one considers a Gaussian wave packet fitted to the bottom of the wells, the tunneling time is also considerably shortened since the wave packet necessarily includes more states than only the two lowest lying ones.

### III. CINA-HARRIS THEORY OF THE PREPARATION AND DETECTION OF A CHIRAL SUPERPOSITION

The first part of the experiment is the preparation of the superposition of chiral states on the ground electronic states by means of a sequence of two timed pulses. The system is initially prepared in the left state  $\psi_g(x, t_0) = \Phi_L(x)$ , and with zero amplitude in the excited electronic surface. Then, after a very short time,  $t = t_1$ , the peak of the first pulse arrives at the molecule. Since the carrier frequency  $\Omega$  of the pulses is taken to be near vertical resonance at the values of the minima  $x_0$  and the duration  $\tau$  of the pulse is taken much shorter than the vibrational period  $2\pi/\omega_e$  of the excited electronic surface, a "copy" of the initial state is created in that state. Right after the passage of the first pulse,  $t \approx t_1 + \tau$ , the wave packet in the ground electronic state is  $\psi_g(x, t) \approx \alpha \Phi_L(x)$  and the vibrational state in the excited electronic state is  $\psi_e(x, t) \approx \beta \Phi_L(x)$ , with  $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$ . As time evolves, the state in the ground electronic surface remains essentially the same while the wave packet in the excited electronic state moves under the harmonic potential. At the time  $t_2 = t_1 + \pi/\omega_e$ , namely half a vibrational period, the wave packet reaches to the other side of the harmonic potential, just above the "right" minimum of the double-well potential, and at the same time the peak of the second pulse is timed to arrive at the molecule. The second pulse is identical to the first one, save for a fixed locked relative phase. The second pulse has the effects of making a second copy of the left state in the excited electronic state and, also, to produce a copy of the vibrational state of the upper harmonic potential back to the ground electronic state, and now in the right potential well.

The outcome after the two pulses is a superposition of amplitudes both in the left and in the right potential wells of the ground electronic state. The amplitude in the left is essentially still  $\Phi_L(x)$ , multiplied by a factor smaller than one. The expectation is that, if the duration of the pulse is chosen appropriately, the amplitude in the right well should be essentially  $\Phi_R(x)$ , also multiplied by a factor smaller than one. In the analysis performed by CH, use is made of several

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

J. Chem. Phys., Vol. 114, No. 21, 1 June 2001

Chiral superposition states 9279

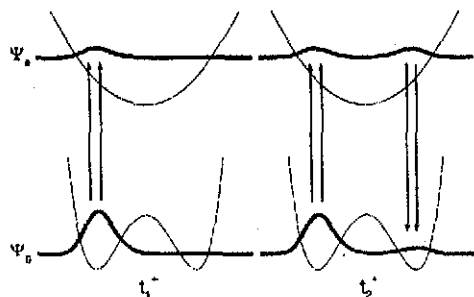


FIG. 2. Schematic description of the preparation process of chiral superposition states. The first pulse, at  $t_1$  makes a copy of the "left" chiral state onto the excited electronic surface. The second pulse, at  $t_2 = t_1 + \pi/\omega_e$ , promotes again a left state onto the excited state, and a copy of the vibrational wave packet, at the right side of the potential, back onto the ground electronic state. The latter wave packet is a "right" chiral state.

approximations: (a) Only the amplitudes  $\Phi_L(x)$  and  $\Phi_R(x)$  are considered. (b) A "short" pulse approximation; this allows to make "instantaneous" Condon copies of the corresponding states. (c) Time dependent perturbation theory including the rotating wave approximation; this is the less crucial approximation but allows for explicit analytic expressions of the final state. Under these approximations it can be shown that the vibrational state in the ground electronic surface may be written as (see the Appendix as well as Ref 18).

$$\psi_g(x,t) \approx \alpha(t)\Phi_L(x) + \beta(t)e^{i(\phi_2 - \phi_1)}\Phi_R(x), \quad (13)$$

where  $\alpha(t)$  and  $\beta(t)$  depend on the strength of the electric fields, the transition dipole moment  $\mu$ , the pulse duration, and time dependent phase factors.  $\phi_2 - \phi_1$  is the optical phase shift of the phase-locked pulses. Clearly, there is also population of vibrational states left in the excited electronic state; within the present approximations one can write down an expression for this amplitude as well (see the Appendix). Figure 2 depicts the preparation process.

In Fig 3 we show snapshots of the population probabilities  $|\psi_g(x,t)|^2$  and  $|\psi_e(x,t)|^2$  for a particular case of the

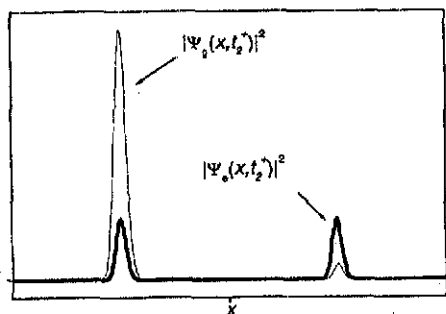


FIG. 3. Population probabilities after the second pulse of the preparation process, at  $t = t_2^+$ , for  $\Omega = 4748.94$ ,  $\tau = 1/512$ ,  $E_1 = 100$ ,  $b = 50$ ,  $e = 875.0$ ,  $\omega_e = 16.0$ , and  $m = 1.0$ .

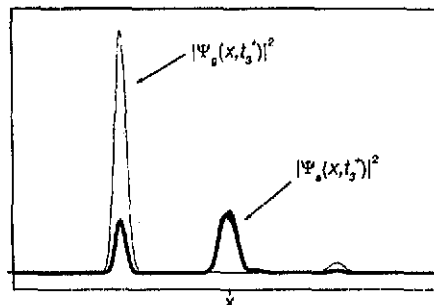


FIG. 4. Population probabilities after the third pulse, at  $t = t_3^+$ , for  $\Omega = 4748.94$ ,  $\tau = 1/512$ ,  $E_1 = 100$ ,  $b = 50$ ,  $e = 875.0$ ,  $\omega_e = 16.0$ , and  $m = 1.0$ .

parameters (see Fig 3 caption) just after the second pulse elapsed. Note that  $|\psi_g(x,t)|^2$  indeed has population in both wells, as expected, and also that the amplitude in the excited state,  $|\psi_e(x,t)|^2$ , reflects the population transferred from the ground electronic state. This is in very good agreement with the approximated calculation by CH. In the next section we give the details of the numerical calculation.

We note that these results require the following constraints on the time scales:

$$\tau_T \gg \frac{2\pi}{\omega_e} \gg \tau \quad (14)$$

The first one is necessary to have a very long tunneling time compared with the vibrational period of the excited electronic state. The second one allows for the short-pulse approximation necessary for the "instantaneous" copies of the nuclear states.

The second part of the experiment is the detection of the superposition of chiral states prepared by the first pair of phase-locked pulses. The idea proposed by CH is to send a further pair of phase-locked pulses and to calculate the population of the excited electronic state as a function of the delay between the latter pair of pulses. This population depends essentially on the quantum coherence of the molecular state and therefore it could be measured through a fluorescence interferogram.<sup>3</sup> The third pulse, namely, the first pulse of the detection pair is timed to arrive at the molecule at  $t_3 = t_2 + \pi/2\omega_e$ , that is a quarter of a vibrational period of the excited electronic state after the second pulse of the preparation pair. The rationale here is that the wave packet that was left prepared by the second pulse (see Fig. 3), has had the time to move towards the center of the potentials (i.e.,  $x \approx 0$ ). Then, the third pulse should make a copy of the superposition state of the ground onto the excited electronic state, and at the same time, ideally, there should not be population transfer from the excited to the ground state arising from the wave packet near  $x \approx 0$  (see Fig. 4). If this holds true, a fourth pulse delayed by a time  $t_d$  from the third one,  $t_4 = t_3 + t_d$ , will promote another copy of the undisturbed superposition state to the excited state (if  $t_d \ll \tau_T$ ). This last copy will interfere with the evolved state left prepared by the third pulse. The final population  $|\psi_e(x,t)|^2$  of the excited electronic state

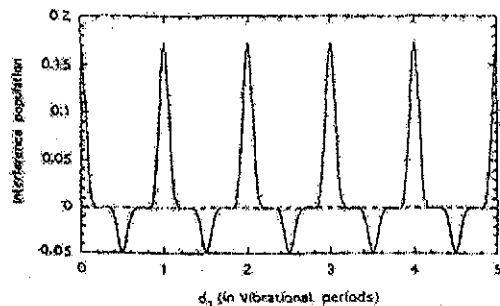


FIG. 5. Fluorescence interferogram calculated by Cina and Harris [see Fig. 2 and Eq. (16) in J. Chem. Phys. 100, 2531 (1994)]

will show unique features, as a function of the delay time  $t_d$ , that should serve to infer the quality of the sought for chiral superposition. Figure 5 shows the "ideal" fluorescence interferogram calculated by CH.

We would like to point out here that the analysis presented by CH is not quite complete since the interferogram is calculated only with the interference of the state prepared by the third pulse with the state transferred by the fourth pulse and completely neglecting the superposition state left by the first and second pulses. Under the assumptions by CH, this can be done only when such a state is in the region near the center of the potentials,  $x \approx 0$ . However, when that state is near the wells,  $x \approx \pm x_0$ , one cannot neglect it at all. In the Appendix we redo the calculation by CH and show that there exist additional terms of the same order as those already considered. Although this adds structure to the interferogram it does not modify the essential aspects of the experiment proposed neither the main conclusions. In the Appendix we can see that, in general, the fluorescence interferograms show features not only at half-integer and integer multiples of the vibrational period of the excited surface, as CH found, but also at quarters and three-quarters of the vibrational period; this is verified by the numerical calculations.

In the scheme proposed it is crucial that the only population transfer between the two electronic states occurs near the bottom of the wells (i.e., near  $x = x_0$ ) in order to force the molecule onto a superposition of left and right states. It is essential, thus, that while the wave packet is in the excited electronic state and above, or near, the top of the tunneling barrier (i.e., around  $x \approx 0$ ) there should not be any population transfer from the excited to the ground electronic state, otherwise the vibrational state in the ground electronic state will no longer be a pure superposition of chiral states. To avoid such a population transfer back into the ground state, one may require that

$$V_{\text{barrier}} \tau / \hbar \gg 1. \quad (15)$$

Clearly, this way there is a small probability of exciting vibrational states above the barrier (CH's requirement is less stringent than this one but the final result is the same.) Thus, in order to be able to satisfy all the approximations the time constraint (14) is superseded by the following one:

$$\tau \gg \frac{2\pi}{\omega_e} \gg \tau \gg \frac{\hbar}{V_{\text{barrier}}}. \quad (16)$$

As we have seen, it is indeed quite simple to find tunneling times very long so that the first inequality is very easily satisfied. The second inequality refers to the preparation part that requires good "copies" of the chiral states onto the excited surface and back; this can be satisfied by arbitrarily reducing the duration of the pulse. The realization of a good, "instantaneous" copy can also be expressed in the frequency domain: one needs the laser pulse bandwidth to be several times wider than the separation of the vibrational states in the excited electronic surface. However, the last inequality in Eq. (16) indicates that the pulse bandwidth must be smaller than the tunneling barrier height of the ground electronic surface. That is, the pulse *cannot* be made arbitrarily short. Now, as we shall argue in the next section, it turns out that it is desirable for good copying that the frequency  $\omega_e$  does not differ much from the typical separation of the *tunneling pairs* in the excited states. Thus, the last two inequalities can be simultaneously satisfied if one chooses that the number of states  $N$  below the barrier be a relative large number (say  $N \approx 10$ ). As a thumb rule for practical purposes we chose the inverse of the pulse duration  $\tau$  to be at least half the tunneling barrier. For  $m=1$  and  $a=1$ , we will see in the next section that clearly for  $b=50$  and  $b=100$  the compromise of the last two inequalities is achieved and the scheme works quite appropriately in agreement with the analytic theory, and that even for  $b=8$  the corresponding fluorescence interferogram still shows recognizable features. We leave further numerical details as well as discussion of the interferograms for the next section.

#### IV. NUMERICAL ANALYSIS AND FLUORESCENCE INTERFEROGRAMS

In this section we report exact, albeit numerical, calculations of the preparation and detection processes discussed in the preceding section. The calculation proceeds as follows: the total molecular state, in the Born-Oppenheimer basis  $|g(x)\rangle$  and  $|e(x)\rangle$ , is given by

$$\Psi(x,t) = \begin{pmatrix} \psi_g(x,t) \\ \psi_e(x,t) \end{pmatrix}. \quad (17)$$

Initially,  $t=0$ , and prior to any pulse,  $\psi_e(x,0)=0$  and  $\psi_g(x,0)=\Phi_L(x)$ . Schrödinger equation is then solved using two different methods. We use the second-order time-differencing scheme of Kosloff and Kosloff (KK)<sup>34</sup> when the pulses are interacting with the molecule and for time intervals of 10 times  $\tau$ . When the pulses are off, we use the split-operator method (SO).<sup>31</sup> In the units used here, the time intervals at which Schrödinger equation is integrated is  $\Delta t_{\text{KK}} = 2^{-12}, 2^{-16}, 2^{-20}, 2^{-24}$  for the Kosloff and Kosloff scheme, and  $\Delta t_{\text{SO}} = 2^{-6}, 2^{-10}, 2^{-14}, 2^{-18}$  for the split-operator method, for the cases  $b=7, 8, 50, 100$ , respectively. The SO method is clearly much faster than the KK method, however, SO cannot be used while the pulses are on since the total Hamiltonian is then time dependent. The CPU cost of the calculation is essentially spent during the presence of the pulses.

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

For a fixed value of the  $b$  parameter of the double-well ground electronic potential we made several tries with different pulses (different carrier frequencies and durations), as well as with different vibrational frequencies  $\omega_e$  of the excited electronic state. We guided our calculations by always satisfying the constraint on the time scales posed by Eq. (16). Although one has certain freedom in choosing the frequency  $\omega_e$  without losing the main aspects of the problem at hand, we decided to consider  $\omega_e$  equal to the frequency  $\omega_g$ , which is the frequency that fits the bottom of the potential wells. On the one hand, this makes the comparison easier with the analytic calculation of CH; and on the other hand, it also makes easier the copying process. There are restrictions nevertheless. If the frequency  $\omega_e$  is much larger than  $\omega_g$  then the motion of the wave packet in the excited state is so fast that one needs to employ pulses shorter and shorter in order to have a good copy; and as we argued in Sec. III the pulses cannot be made arbitrarily short without hampering the detection process. If  $\omega_e$  is much smaller than  $\omega_g$  then the wave packet becomes very wide and distorted yielding a fluorescence interferogram very difficult to interpret. The only drawback of choosing  $\omega_e$  of the order of  $\omega_g$  is that the wave packet in the excited state involves very high vibrational states making it a bit unrealistic. We refer to Fig. 3 as an example of the preparation part, for  $b=50$ . In this case as in all others we use electric field strengths large enough so that there is appreciable amplitude in the "right" state after the second pulse. These large amplitudes clearly yield a large population transfer between the electronic states. In spite of this, as we can see below, it is remarkable how well perturbation theory performs. Under the posed restrictions we found that the best values for the durations of the pulses are  $\tau=1/90, 1/512, 1/1250$  for  $b=8, 50, 100$ , respectively.

Before proceeding to show and discuss the numerical interferograms we write down the result of perturbation theory of the interference part of the population of the excited electronic state,  $\Delta P_e$ . The fluorescence interferogram is proportional to this quantity. The details of the calculation can be found in the Appendix, see Eq. (A11)

$$\begin{aligned} \Delta P_e \sim & 2 \operatorname{Re} \{ A_1(t_d) \langle L | e^{-i\hbar^{-1}t_d} | L \rangle + A_2^{(1)} \langle L | e^{-i\hbar^{-1}t_d} | R \rangle \\ & + A_2^{(2)} \langle R | e^{-i\hbar^{-1}t_d} | L \rangle + A_3^{(1)} \langle R | e^{-i\hbar^{-1}(t_d + \pi/2\omega_e)} | L \rangle \\ & + A_3^{(2)} \langle L | e^{-i\hbar^{-1}(t_d + 3\pi/2\omega_e)} | L \rangle \\ & + A_4^{(1)} \langle R | e^{-i\hbar^{-1}(t_d + 3\pi/2\omega_e)} | L \rangle \\ & + A_4^{(2)} \langle L | e^{-i\hbar^{-1}(t_d + \pi/2\omega_e)} | L \rangle \} \end{aligned} \quad (18)$$

The coefficients  $A_1$ ,  $A_2^{(i)}$ ,  $A_3^{(i)}$ , and  $A_4^{(i)}$  are found to be all of the same order of magnitude and they are proportional to the fourth power of the electric field strength (see the Appendix). As already mentioned, in the paper by CH, the third and fourth terms, proportional to  $A_3^{(i)}$  and  $A_4^{(i)}$  are missing. The origin of each term is easy to explain. First, recall that after the second pulse there are vibrational wave packets both at the wells of the ground electronic state and at the same positions in the excited electronic states (see Fig. 3). After a quarter of a vibrational period of the excited electronic state, the latter wave packets have moved to the center

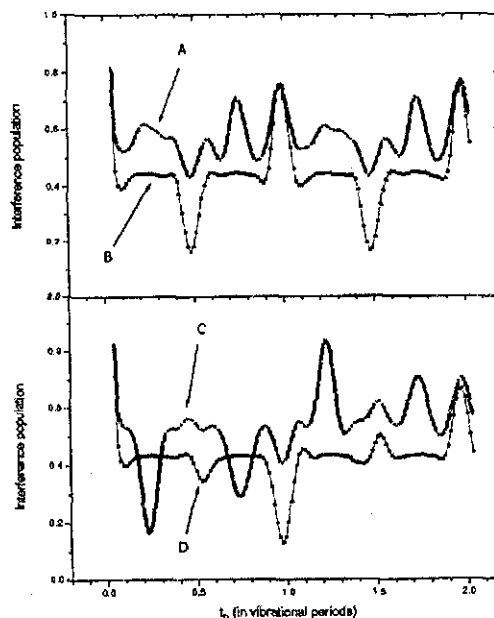


FIG. 6. Fluorescence interferograms for  $b=8$  (see text). (A) No assumptions. Detuning (approx.) equal to zero. (B) Without considering the population left by first and second pulses. Detuning (approx.) equal to zero [see text and Eq. (18)]. (C) Same as (A) with detuning (approx.) equal to a  $\omega_e/20$ . (D) Same as (B) with detuning (approx.) equal to a  $\omega_e/20$ .

of the potential above the barrier top. Due to the constraints given by Eq. (16) the effect of the third pulse is to make yet another copy of the chiral superposition onto the excited electronic state and no transfer from the latter to the ground state. See Fig. 4 for a typical realization of this part of the detection. Clearly after another quarter of a period, the wave packet in the center of the excited surface has moved towards the regions of the wells, while those at the positions of the wells are now in the center of the excited surface: a fourth pulse impinging at this time will produce a change in the interference pattern; this is the effect of the term proportional to  $A_3^{(i)}$ . If the delay of the fourth pulse is half a vibrational period, then the wave packet at the center is again at the center, and those at the locations of the right and left wells have exchanged positions; the effect of the fourth pulse at this time is given by the term proportional to  $A_4^{(i)}$ , and these terms are the ones that register the existence of the superposition of the chiral states. Evidently after a full vibrational period, the state in the excited electronic state returns to a state similar to that left after the third pulse and, therefore, a fourth pulse at this delay will produce interference; this case is given by the term proportional to  $A_1$ .

Figures 6, 7, and 8 show the fluorescence interferograms corresponding to  $b=8, 50$ , and  $100$ , respectively. Clearly the peaks are better resolved as  $b$  is increased. In those figures we show two cases. Cases labeled (A) in which no assump-

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

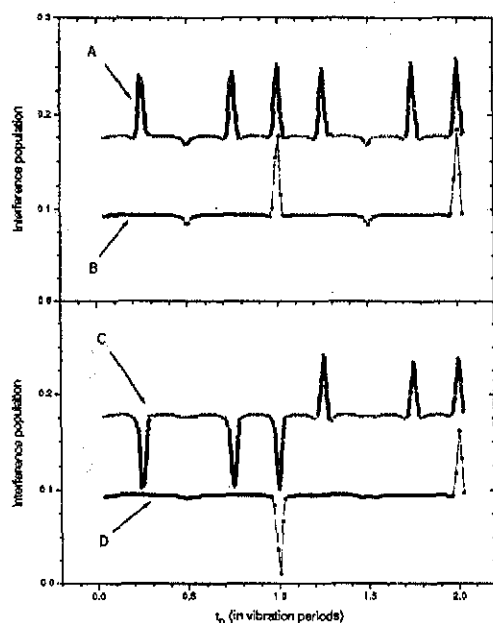


FIG. 7. Fluorescence interferograms for  $b=50$  (see text). (A) No assumption. Detuning (approx.) equal to zero. (B) Without considering the population left by first and second pulses. Detuning (approx.) equal to zero [see text and Eq. (18)]. (C) Same as (A) with detuning (approx.) equal to a  $0.5\omega_e$ . (D) Same as (B) with detuning (approx.) equal to a  $0.5\omega_e$ .

tion or approximation is made and where the positions of the peaks are in perfect agreement with Eq. (18), and cases labeled (B) where we did not consider the contribution of the wave packets left by the second pulse, that is, that contribution around the center of the surfaces ( $x \approx 0$ ). This can be

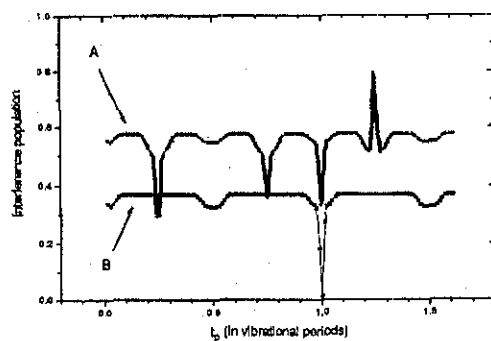


FIG. 8. Fluorescence interferograms for  $b=100$  (see text). (A) No assumption. Detuning of the pulse carrier frequency (approx.) equal to a  $0.5\omega_e$ . (B) Without considering the population left by first and second pulses. Detuning of pulse carrier frequency (approx.) equal to a  $0.5\omega_e$ , [see text and Eq. (18)]. Notice the background "bumps" around the positions of the peaks.

easily isolated since the time evolution is linear; thus, cases (B) correspond to the assumptions of CH and, therefore do not show the peaks around quarters and three-quarters of vibrational periods. Notice that in all cases there appears to be sort of a "bump" around the peaks; that is, it appears as if the fluorescence interferograms are given by the sum of a term given by the approximated formula Eq. (18) plus a background term in the form of "bumps" around the interference features. This is very clearly seen in Fig. 8. We have not been able to explain these features but we believe they are due to the fact that the strength of the fields do not quite satisfy the perturbation theory used and that the pulses are not really instantaneous.

Finally, we mention why the peaks are sometimes above or below the value of totally incoherent fluorescence ( $\Delta P_e = 0$ ). The explanation is the same as that given in Ref. 3, and it lies in the detuning of the carrier frequency of the pulse  $\Omega$  with respect to a perfect resonance with the difference in energy between one of the chiral states in the ground electronic surface and one of the vibrational states in the excited electronic surface. That is, the coefficients  $A_1$  to  $A_4^{(j)}$  in Eq. (18) depend on such a detuning and on the optical phases as well, see Eq. (A11) of the Appendix. The detuning is given by

$$\Delta_{\text{det}} = |\Omega - (E_{en} - \epsilon_g)/\hbar|, \quad (19)$$

where the state labeled "en" is a vibrational state of the excited electronic state, and  $\epsilon_g$  is the energy of the chiral states. The former is such that  $E_{e(n-1)} \leq \hbar\Omega \leq E_{en}$ . Thus, if  $\Delta_{\text{det}} = 0$  the peaks are always positive or negative but if  $\Delta_{\text{det}} \neq 0$  then there is an oscillating term on top of the signal with frequency  $\Delta_{\text{det}}$ . For the harmonic cases here considered if  $\Delta_{\text{det}} = \omega_e/2$ , i.e.,  $\hbar\Omega + \epsilon_g$  lying at the middle between two vibrational states, the relevant signal proportional to  $A_2^{(j)}$  at half-integer vibrational periods disappears; this case is (approximately) shown in Figs. 7(C), 7(D), 8(A), and 8(B). The detuning for Figs. 6(C) and 6(D) are  $\Delta_{\text{det}} \approx \omega_e/20$  which, in agreement with formula (18) produce peaks with alternating signs. Figures 6(A), 6(B), 7(A), and 7(B) correspond to zero detuning, which is the case considered by CH (see Fig. 5).

## V. FINAL REMARKS

We have shown a numeric study on the experiment proposed by Cina and Harris<sup>18</sup> on the preparation and detection of superpositions of chiral amplitudes. We have found that the preparation part is quite feasible and that it can be implemented even in molecules with tunneling times that are not necessarily too long. However, the detection proposed is more stringent in its requirements, see Eq. (16). In particular, it demands that the duration of the pulse be short enough to produce a good copy of the initial tunneling state onto the excited surface, but at the same time it does require that the pulse be long enough so that the population transfer from the excited state back onto the ground state occurs only to the tunneling right and left states. Otherwise, the sought for state will be altered with contributions of vibrational states with higher energy. In order to compare with the analytic theory of CH we have also assumed a very particular excited electronic state, namely, a harmonic one with a frequency equal

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



to the harmonic component of the bottom of the double-well potential. This is certainly not a limitation of our calculations and we can implement any other potential. It is also clear, however, that large anharmonicities may impair the proposal due to large spreading of the wave packets. Moreover, it should be considered that the present work refers to an idealized situation in which the relevant vibrational coordinates, both the tunneling and the harmonic parts, are one dimensional. This is important since chirality is, in general, a multidimensional effect. Significant problems may occur when the chirality coordinate of the excited electronic state differs from that of the ground electronic state. Below, we discuss an alternative scheme for cases where there is not an appropriate excited electronic state.

The proposal we have discussed in this paper is better suited for systems with very long tunneling times, and as matter of fact, that is the reason for wanting to prepare superposition of chiral states by this procedure. Here, we would like to point out that the tunneling time may be shortened by resorting to excited vibrational states of the ground electronic surface other than the lowest two. It is clear that the tunneling dynamics of the left and right states  $\Phi_L(x)$  and  $\Phi_R(x)$  are the slowest of the different types of tunneling states. Thus, the idea is to first populate other vibrational states which, by having a larger tunneling splitting have a shorter tunneling time. To be precise, we can consider that initially the system is in the left state  $\Phi_L(x)$ , given by Eq. (10), and that an off-resonance impulsive stimulated Raman scattering<sup>35</sup> (ISRS) experiment is performed. In this case it can be shown that no population is transferred to the electronic excited state due to the off-resonance condition, but because of the nonlinear induced polarizability, the molecule is vibrationally excited by Raman scattering. Moreover, it can also be shown that if the pulse is short enough, there exists an "instantaneous" momentum transfer to the molecule, with the net result that the initial wave packet is displaced from its equilibrium position.<sup>35,36</sup> This displacement is, in turn, dependent on the strength and duration of the pulse. Thus, we can assume that by means of an appropriate off-resonance pulse, the initial state is displaced so that it becomes  $\Phi_L(x-x_d)$ . This state is no longer the superposition of the two lowest states but rather it does have amplitudes on higher excited vibrational states. We evolved this state and we found that for  $b=7$ ,  $m=0.5$ , and for  $x_0 \approx 0.1x_0$  its tunneling time is about two orders of magnitude smaller than the initial state considered throughout. Assuming that the loss of coherence is not too large due to intramolecular dephasing or intermolecular relaxation,<sup>27</sup> a detection process may then proceed. As an example, for  $m=0.5$  and  $b=7$ , we show in Fig. 9 the population (freely evolved with an initial amplitude normalized to unit) in the right well (i.e., the integral of the probability distribution from  $x=0$  to  $\infty$ ) as a function of time, for various cases: In (A) we have considered state  $\Phi_L(x)$  which is compared with (B)  $\Phi_L(x-a)$ ; (C) a minimum uncertainty wave packet corresponding to the harmonic potential fitted to the bottom of the wells (this case is relevant for both analytic and numerical calculations); and (D) an initial state with equal amplitudes in the first four eigenstates of the ground electronic potential  $V_g(x)$ . In the

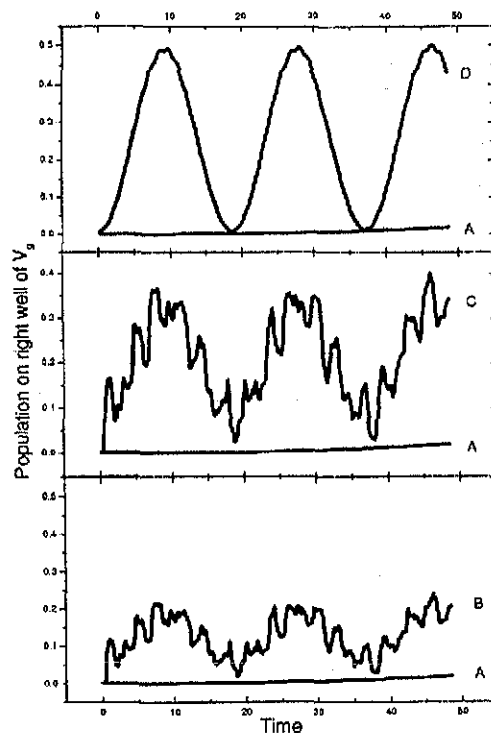


FIG. 9. Population in the right well for  $b=7$  and  $m=0.5$  considering (A)  $\Phi_L(x)$ ; (B)  $\Phi_L(x-x_d)$ ; (C) a minimum uncertainty wave packet corresponding to the harmonic potential fitted to the bottom of the wells; and (D) a state with equal amplitudes in the first four eigenstates of the ground electronic potential  $V_g(x)$ .

last three cases, (B), (C), (D), the tunneling time is drastically reduced from its value of case (A). Clearly, (C) as well as the minimum uncertainty wave packet (B) have a large population of the third and fourth eigenstates of the double-well potential. Consideration of these results may open alternative possibilities for generating tunneling states without resorting to inaccessible excited electronic states. It is of interest to mention here that Harris and Cina<sup>37</sup> have generalized the concept of chirality to include more complex superpositions of states, similar to case (D) above. As an example, they have argued that an incoherent thermal population of states localized within one well, can also be affected by light pulses in order to prepare a complex chiral superposition of thermal states of the two wells.

We would also like to point out that, within the two-level electronic model, there exist alternative schemes for measuring and controlling chiral states without resorting to the detection procedure here presented: (a) Assuming that the coherent chiral superposition has been prepared, Harris *et al.*<sup>38</sup> have proposed parity sensitive experiments for measuring such a superposition using continuous wave polarized

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

LIBRO DE BIBLIOTECA

light scattering (b) Harris and Cina<sup>37</sup> have also shown that electric-field optical activity experiments are sensitive to the (nonzero) relative phase of the left- and right-chiral superposition states. (b) Salam and Meath<sup>39</sup> discuss a method to control the populations of left- versus right-handed excited states using circularly polarized pulses of varying durations. (c) Fujimura and co-workers<sup>40</sup> analyze the preparation of enantiomers from its racemate by finding the optimal conditions on the electric field of the two driving linearly polarized pulses. In this scheme only one electronic level is considered with its full vibrational manifold. This method has been applied to the enantiomer selective preparation of pre-oriented or prealigned H<sub>2</sub>POSH from its racemates, using models with one- and two-dimensional chiral coordinates. (d) Finally, we mention yet another method for the detection of an already prepared coherent superposition of chiral amplitudes through a teleportation scheme<sup>41</sup>. The idea is to teleport the information of the chiral amplitudes to the polarization vector of a photon. Further measurement on the latter will yield complete information about the amplitudes. This proposal exploits the fact that left and right circularly polarized photons acquire different phases when scattering through a chiral molecule. This removes the restrictions on the excited electronic state required by the four-pulse method here presented.

#### ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge partial support from Conacyt-Mexico through grant 32634 E. Also, R.P.D.-Z. thanks support of the Universidad de Sonora during the early stages of this work. We thank J. A. Cina for stimulating discussions and for valuable suggestions regarding our calculations.

#### APPENDIX

In this Appendix we sketch the steps used to calculate the resulting population of the excited electronic state (i.e., the fluorescence interferogram) after the passage of the four phase-locked pulses.

Let  $|\Psi(t)\rangle = |g\rangle|\psi_g(t)\rangle + |e\rangle|\psi_e(t)\rangle$  be a molecular state, with  $|g\rangle$  and  $|e\rangle$  the electronic states and  $|\psi_g(t)\rangle$  and  $|\psi_e(t)\rangle$  the vibrational states of the corresponding electronic potential energy surfaces. For a given initial molecular state, the resulting state after the passage of a laser pulse centered at time  $t_p$ , may be generally written as above with

$$|\psi_g(t)\rangle = e^{-iH_e(t-t_p)}[\langle g|U(t_p)|g\rangle e^{-iH_g t_p} \psi_g(0) + \langle g|U(t_p)|e\rangle e^{-iH_e t_p} \psi_e(0)] \quad (\text{A1})$$

and

$$|\psi_e(t)\rangle = e^{-iH_e(t-t_p)}[\langle e|U(t_p)|g\rangle e^{-iH_e t_p} \psi_g(0) + \langle e|U(t_p)|e\rangle e^{-iH_e t_p} \psi_e(0)]. \quad (\text{A2})$$

In the above  $U(t_p)$  is the evolution operator during the presence of the pulse, namely,

$$U(t_p) = e^{-iH_0(t-t_p)} e^{-i\int_0^t dt' H(t')} e^{iH_0 t_p}, \quad (\text{A3})$$

where  $H(t)$  is the full Hamiltonian including the presence of the laser pulse, see Eq. (1), while  $H_0$  is the molecular Hamil-

tonian only. The subindex  $T$  means that the operator is time ordered. The outgoing state after several pulses is simply the repeated application of the rule given by Eqs. (A1) and (A2). The final state can be tediously but straightforwardly written, and it is an exercise that yields 16 different terms. The purpose of the approximations and physical assumptions explained in Sec. II and used below, allow an approximate evaluation of the electronic matrix elements of the operator  $U(t_p)$ .

With the assumptions that the pulses are instantaneous, with time dependent perturbation theory, and the Condon approximation, one can easily show that the matrix elements  $\langle \alpha|U_p|\beta\rangle$ , with  $\alpha, \beta$  equal to any  $e, g$ , first are independent of the vibrational coordinate and, therefore, they commute with any propagator  $e^{-iH_e t}$ . Second, by defining,

$$U_{\alpha\beta}^p = \langle \alpha|U(t_p)|\beta\rangle \quad (\text{A4})$$

one can show that (a) the diagonal elements for any pulse are given by

$$U_{\alpha\alpha}^i = U_{\alpha\alpha}^i \approx 1 - \frac{F_i^2}{2} \quad (\text{A5})$$

with  $i=1,2,3,4$ , any pulse, and the adimensional strength  $F_i$  given by

$$F_i = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \mu \tau E_i \quad (\text{A6})$$

The off-diagonal terms are more elaborate and require the rotating-wave approximation in addition to the previous ones. For the pulses 1 and 2 of the preparation scheme, and the pulse 4 (i.e., the second of the detection process) one finds

$$U_{eg}^i \approx iF_i e^{-i(\Omega t - \phi_i)} \quad (\text{A7})$$

and

$$U_{ge}^i \approx iF_i e^{i(\Omega t - \phi_i)} \quad (\text{A8})$$

with  $j=1,2,4$ . For the third pulse one must recall that while the state in the ground electronic state is the chiral superposition, and thus, transfer from the ground to the excited state is allowed, the opposite is not true since the vibrational state in the excited state just before the arrival of the third is above the barrier top. Therefore, for the third pulse the rules are

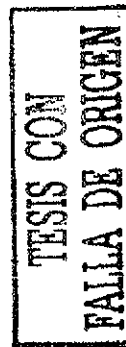
$$U_{eg}^3 \approx 0 \quad (\text{A9})$$

and

$$U_{ge}^3 \approx iF_j e^{i(\Omega t + \phi_3)} \quad (\text{A10})$$

The population in the excited electronic state for times  $t > t_4$  is  $|\langle e|\Psi(t)\rangle|^2$ , however we are only interested in terms that give rise to interference. We shall call that part  $\Delta P_e$ . Again, it is a straightforward exercise to collect all the relevant terms. Care should only be taken so that only terms proportional up to fourth order in the strengths  $F_i$  are considered.

If the initial state is the left state in the double-well potential and no population in the excited electronic state, namely,  $|\Psi(t)\rangle = |g\rangle|L\rangle$ , and we recall that the pulses are



timed in such a way that  $t_2 - t_1 = \pi/\omega_e$ ,  $t_3 - t_2 = 3\pi/2\omega_e$ , and  $t_d = t_4 - t_3$ , the resulting interferogram is

$$\begin{aligned} \Delta P_e \approx 2 \operatorname{Re} & \left[ F_3 F_4 \left( 1 - \frac{F_3^2}{2} - \frac{F_4^2}{2} - F_1^2 - F_2^2 \right) e^{i[(\epsilon_g + \Omega) - (\epsilon + \omega_e/2)]t_d} \langle L | e^{-ih_e t_d} | L \rangle - F_1 F_2 F_3 F_4 e^{i[(\epsilon_g + \Omega) - (\epsilon + \omega_e/2)](t_d + \pi/\omega_e)} \right. \\ & \times \langle L | e^{-ih_e t_d} | R \rangle - F_1 F_2 F_3 F_4 e^{i[(\epsilon_g + \Omega) - (\epsilon + \omega_e/2)](t_d - \pi/\omega_e)} \langle R | e^{-ih_e t_d} | L \rangle - F_1 F_2 F_4 e^{i[(\epsilon_g + \Omega) - (\epsilon + \omega_e/2)](t_d - \pi/2\omega_e)} \\ & \times \langle R | e^{-ih_e(t_d + \pi/2\omega_e)} | L \rangle + F_1 F_4 \left( 1 - \frac{F_3^2}{2} - \frac{F_4^2}{2} - \frac{F_1^2}{2} - F_2^2 \right) e^{i[(\epsilon_g + \Omega) - (\epsilon + \omega_e/2)](t_d + 3\pi/2\omega_e)} \langle L | e^{-ih_e(t_d + 3\pi/2\omega_e)} | L \rangle \\ & + F_2 F_4 \left( 1 - \frac{F_3^2}{2} - \frac{F_4^2}{2} - \frac{F_2^2}{2} - F_1^2 \right) e^{i[(\epsilon_g + \Omega) - (\epsilon + \omega_e/2)](t_d + \pi/2\omega_e)} \langle L | e^{-ih_e(t_d + \pi/2\omega_e)} | L \rangle \\ & \left. - F_1^2 F_2 F_4 e^{i[(\epsilon_g + \Omega) - (\epsilon + \omega_e/2)](t_d - \pi/2\omega_e)} \langle R | e^{-ih_e(t_d - \pi/2\omega_e)} | L \rangle \right]. \end{aligned} \quad (\text{A11})$$

where  $\epsilon_g$  is the energy of the ground vibrational state of the ground electronic state, and  $h_e$  is the Hamiltonian of a harmonic potential with frequency  $\omega_e$  without the zero-point energy. Also, in obvious notation  $|R\rangle$  is the chiral right state. For simplicity we have chosen all phases  $\phi_i$  equal to zero. The coefficients  $A_1$  to  $A_4$  in Eq. (18) of the text can be read off Eq. (A11).

The overlaps of the left and right states in each of the terms in Eq. (A11) indicate when each term gives rise to a large contribution. Since the time constraints Eq. (16) must be satisfied, this implies that the parameter  $b$  is large and, therefore, that  $\epsilon_g$  approaches  $\omega_e$ . This implies that the states  $|L\rangle$  and  $|R\rangle$  are very similar to a minimum uncertainty wave packet of the harmonic surface and, therefore, that the overlaps are significantly different from zero only in regions near the positions of the wells  $x = \pm x_0$ . After a time  $t_d$  equal to half a vibrational period, the left state becomes the right one, and vice versa. Thus, the first term is different from zero for delays between the third and the fourth pulses  $t_d = (2\pi/\omega_e)n$ , i.e., integer multiples of the vibrational periods. The second and the third terms contribute mainly when  $t_d = (2n+1)(\pi/\omega_e)$ , i.e., at odd-integer multiples of half-vibrational periods. The fourth and fifth terms contribute when  $t_d = (n+1/4)(2\pi/\omega_e)$  and the sixth and seventh at  $t_d = (n+3/4)(2\pi/\omega_e)$ ; these last four terms were not included in the analysis by CH.

From Eq. (A11) we also see that the coefficients depend on an overall phase given by  $(\epsilon_g + \Omega) - (\epsilon + \omega_e/2)(t_d + m/2\omega_e)$  with  $m$  an integer. This can be redefined in terms of the detuning  $\Delta$  given in Eq. (19). That is, as

$$(\epsilon_g + \Omega) - (\epsilon + \omega_e/2) = \Delta + N\omega_e, \quad (\text{A12})$$

with  $N$  an integer. The value of the detuning determines the sign of the peaks of  $\Delta P_e$ .

<sup>1</sup>E. D. Potter, J. L. Herek, S. Petersen, Q. Liu, and A. H. Zewail, *Nature* (London) **355**, 66 (1992); A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.* **97**, 12427 (1993).

<sup>2</sup>N. F. Scherer, A. J. Ruggiero, M. Du, and G. R. Fleming, *J. Chem. Phys.* **93**, 856 (1990).

<sup>3</sup>N. F. Scherer, R. J. Carlson, A. Matro, M. Du, A. Ruggiero, V. Romero-Rochin, J. A. Cina, G. R. Fleming, and S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **95**, 1487 (1991).

<sup>4</sup>U. Baniú and S. Ruhman, *J. Chem. Phys.* **96**, 2416 (1992).

<sup>5</sup>B. Kohler, V. V. Yakovlev, J. Che, J. L. Krause, M. Messina, K. R.

Wilson, N. Schwentner, R. M. Whitnell, and Y. J. Yan, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3360 (1995).

<sup>6</sup>I. J. Dunn, I. A. Walmsley, and S. Mukamel, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 884 (1995).

<sup>7</sup>C. J. Bardeen, Q. Wang, and C. V. Shank, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3410 (1995).

<sup>8</sup>E. J. Brown, Q. Zhang, and M. Dantus, *J. Chem. Phys.* **110**, 5772 (1999).

<sup>9</sup>A. W. Albrecht, J. D. Hybl, S. M. G. Faeder, and D. M. Jonas, *J. Chem. Phys.* **111**, 10934 (1999).

<sup>10</sup>J. Che, M. Messina, K. R. Wilson, V. A. Apkarian, Z. Li, C. C. Martens, R. Zadoyan, and Y. J. Yan, *J. Phys. Chem.* **100**, 7873 (1996); J. Cao and K. R. Wilson, *J. Chem. Phys.* **107**, 1441 (1997); J. Cao and K. R. Wilson, *J. Phys. Chem. A* **102**, 4284 (1998).

<sup>11</sup>N. F. Scherer, A. Matro, L. D. Ziegler, M. Du, R. J. Carlson, J. A. Cina, and G. R. Fleming, *J. Chem. Phys.* **96**, 4180 (1992).

<sup>12</sup>D. Tanner, R. Kosloff, and S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **85**, 5805 (1986); R. Kosloff, A. Hammerich, and D. Tanner, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2172 (1992).

<sup>13</sup>U. Baniú, A. Bartana, S. Ruhman, and R. Kosloff, *J. Chem. Phys.* **101**, 8461 (1994).

<sup>14</sup>A. Matro and J. A. Cina, *J. Phys. Chem.* **99**, 2568 (1995); T. J. Smith and J. A. Cina, *J. Chem. Phys.* **104**, 1272 (1996).

<sup>15</sup>D. M. Jonas, S. E. Bradforth, S. A. Passino, and G. R. Fleming, *J. Phys. Chem.* **99**, 2594 (1995).

<sup>16</sup>R. Baer and R. Kosloff, *J. Phys. Chem.* **99**, 2534 (1995).

<sup>17</sup>P. Pérez-Alcázar and V. Romero-Rochin, *Phys. Rev. A* **54**, 4489 (1996).

<sup>18</sup>J. A. Cina and R. A. Harris, *J. Chem. Phys.* **100**, 2531 (1994); J. A. Cina and R. A. Harris, *Science* **267**, 832 (1995).

<sup>19</sup>C. S. Maiorle and R. A. Harris, *J. Chem. Phys.* **109**, 3713 (1998).

<sup>20</sup>J. A. Cina, *J. Chem. Phys.* **113**, 9488 (2000).

<sup>21</sup>Decoherence effects of a superposition of chiral states embedded in a low temperature medium may be found in J. A. Cina and R. Harris, in *Ultrafast Phenomena IX*, edited by P. F. Barbara, W. H. Knox, U. A. Mourou, and A. H. Zewail (Springer-Verlag, Berlin, 1994), p. 486.

<sup>22</sup>R. P. Duarte-Zamorano and V. Romero-Rochin (unpublished).

<sup>23</sup>B. Friedrich and D. Herschbach, *Z. Phys. D: At., Mol. Clusters* **36**, 221 (1996).

<sup>24</sup>M. Quack, *Chem. Phys. Lett.* **132**, 147 (1986).

<sup>25</sup>A. J. Leggett, S. Chakravarty, A. T. Dorsey, M. A. Fisher, A. Garg, and W. Zwerger, *Rev. Mod. Phys.* **59**, 1 (1987).

<sup>26</sup>N. Pugliano and R. J. Saykally, *Science* **257**, 1937 (1992).

<sup>27</sup>R. A. Harris and L. Stodolsky, *J. Chem. Phys.* **74**, 2145 (1981); R. A. Harris and L. Stodolsky, *Phys. Lett.* **78B**, 313 (1978); R. Silbey and R. A. Harris, *J. Phys. Chem.* **93**, 7062 (1989).

<sup>28</sup>To be precise, our units are adimensionalized with  $m$  as the unit of mass;  $l_0 = (\hbar^2/ma)^{1/2}$  as the unit of length; and  $t_0 = (m^2/\hbar a)^{1/2}$  as the unit of time. One needs three experimental independent quantities, say, the mass of the molecule, the barrier height  $V_e$ , and the separation of the minima  $2x_0$ , to fit this model.

<sup>29</sup>L. D. Landau and L. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics* (Pergamon, Oxford, 1977), p. 183.

- <sup>30</sup>P. W. Anderson, B. I. Halperin, and C. M. Varma, *Philos. Mag.* **25**, 1 (1972).
- <sup>31</sup>M. D. Feit, J. A. Fleck, and A. Steiger, *J. Comput. Phys.* **47**, 412 (1982).
- <sup>32</sup>We quote  $\Delta E < 3.8 \times 10^{-6}$ , for  $b=10$ , as an upper bound since we were not able to resolve this case after  $2^{24}=167\,772\,16$  iterations of  $\Delta t = 1/64$ . This is an example of how rapidly the tunneling time increases with a modest change in the  $b$  parameter.
- <sup>33</sup>J. M. L. Martin, T. J. Lee, and P. R. Taylor, *J. Chem. Phys.* **97**, 8361 (1992); F. Gatti, C. Jung, C. Leforestier, and X. Chapuisat, *ibid.* **111**, 7236 (1999); N. C. Handy, S. Carter, and S. M. Colwell, *Mol. Phys.* **96**, 477 (1999).
- <sup>34</sup>R. Kosloff and D. Kosloff, *J. Chem. Phys.* **79**, 1823 (1983).
- <sup>35</sup>Y.-X. Yan, E. B. Gamble, and K. A. Nelson, *J. Chem. Phys.* **83**, 5391 (1985).
- <sup>36</sup>V. Romero-Rochin and J. A. Cina, *Phys. Rev. A* **50**, 763 (1994).
- <sup>37</sup>R. A. Harris and J. A. Cina, *Paraday Discuss.* **99**, 369 (1994).
- <sup>38</sup>R. A. Harris, Y. Shi, and J. A. Cina, *J. Chem. Phys.* **101**, 3459 (1994).
- <sup>39</sup>A. Salam and W. J. Meath, *Chem. Phys.* **228**, 115 (1998); A. Salam and W. J. Meath, *J. Chem. Phys.* **106**, 7865 (1997); A. Salam and W. J. Meath, *Chem. Phys. Lett.* **277**, 199 (1997).
- <sup>40</sup>Y. Fujimura, L. González, K. Hoki, J. Manz, and Y. Ohtsuki, *Chem. Phys. Lett.* **306**, 1 (1999); **310**, 578 (1999); *J. Chem. Phys.* **114**, 1575 (2001).
- <sup>41</sup>C. S. Maierle, D. A. Lidar, and R. A. Harris, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5928 (1998).



# Bibliografía

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

- [1] N.F. Scherer, R.J. Carlson, A. Matro, M. Du, A. Ruggiero, V. Romero-Rochin, J.A. Cina, G.R. Fleming y S.A. Rice, *J. Chem. Phys.* **95**, 1487 (1991).
- [2] L. Xu, G. Tempea, A. Poppe, M. Lenzner, Ch. Spielmann, F. Krausz, A. Stingl y K. Ferencz, *Appl. Phys. B* **65**, 151 (1997).
- [3] N. A. Papadogiannis, B. Witzel, C. Kalpouzos y D. Charalambidis, *Phys. Rev. Lett.* **83**(21), 4289, (1999); G. Tempea, A. Scrinzi, F. Krausz, y T. Brabec, *Phys. Rev. Lett.* **87**(10), 109401-1, (2001); N. A. Papadogiannis, B. Witzel, C. Kalpouzos y D. Charalambidis, *Phys. Rev. Lett.* **87**(10), 109402-1, (2001).
- [4] T. Brabec y F. Krausz, *Rev. Mod. Phys.*, **72**(2), 545 (2000); A. Poppe, R. Holzwarth, A. Apolonski, G. Tempea, Ch. Spielmann, T.W. Hensch y F. Krausz, *Appl. Phys. B* **72**, 373 (2001); M. Hentschel, R. Kienberger, Ch. Spielmann, G. A. Reider, N. Milosevic, T. Brabec, P. Corkum, U. Heinzmann, M. Drescher y F. Krausz, *Nature* **414**(9), 509 (2001).
- [5] R.B. Bernstein y A.H. Zewail, *J. Phys. Chem.* **90**, 829 (1989)
- [6] M. Gruebele y A.H. Zewail, *Phys. Today* **43**(5), 24 (1990); A.H. Zewail, *Sci. Am.* **263**(6), 76 (1990).
- [7] B.M. Garraway, S. Stenholm y K.-A. Suominen, *Phys. World* **6**(4), 46 (1993).
- [8] E.D. Haragance, J.L. Herek, S. Perersen, Q. Liu y A.H. Zewail, *Nature* **355**, 66 (1992); A.H. Zewail, *J. Phys. Chem.* **97**, 12427 (1993).
- [9] N.F. Scherer, A.J. Ruggiero, M. Du y G.R. Fleming, *J. Chem. Phys.* **93**, 856 (1990)
- [10] U. Banin y S. Ruhman, *J. Chem. Phys.* **96**, 2416 (1992).
- [11] B. Kohler, V.V. Yakovlev, J. Che, J.L. Krause, M. Messina, K.R. Wilson, N. Schwentner, R.M. Whitnell y Y.J. Yan, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3360 (1995).

- [12] T.J. Dunn, I.A. Walmsley y S. Mukamel, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 884 (1995).
- [13] C.J. Bardeen, Q. Wang y C.V. Zanca, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3410 (1995).
- [14] E.J. Broncee, Q. Zhang y M. Dantus, *J. Chem. Phys.* **110**, 5772 (1999).
- [15] A.W. Albrecht, J.D. Hybl, S.M.G. Faeder y D.M. Jonas, *J. Chem. Phys.* **111**, 10934 (1999).
- [16] J. Che, M. Messina, K.R. Wilson, V.A. Apkarian, Z. Li, C.C. Garduñas, R. Zadoyan y Y.J. Yan, *J. Phys. Chem.* **100**, 7873 (1996); J. Cao y K.R. Wilson, *J. Chem. Phys.* **107**, 1441 (1997); J. Cao y K.R. Wilson, *J. Phys. Chem. A* **102**, 4284 (1998).
- [17] N.F. Scherer, A. Matro, L.D. Ziegler, M. Du, R.J. Carlson, J.A. Cina y G.R. Fleming, *J. Chem. Phys.* **96**, 4180 (1992).
- [18] D. Tannor, R. Kosloff, y S.A. Rice, *J. Chem. Phys.* **85**, 5805 (1986); R. Kosloff, A. Hammerich y D. Tannor, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2172 (1992).
- [19] U. Banin, A. Bartana, S. Ruhman y R. Kosloff, *J. Chem. Phys.* **101**, 8461 (1994).
- [20] A. Matro y J.A. Cina, *J. Phys. Chem.* **99**, 2568 (1995); T.J. Smith y J.A. Cina, *J. Chem. Phys.* **104**, 1272 (1996).
- [21] D.M. Jonas, S.E. Bradforth, S.A. Passino y G.R. Fleming, *J. Phys. Chem.* **99**, 2594 (1995).
- [22] R. Baer y R. Kosloff, *J. Phys. Chem.* **99**, 2534 (1995).
- [23] P. Pérez-Alcázar y V. Romero-Rochín, *Phys. Rev. Un* **54**, 4489 (1996).
- [24] J.A. Cina y R.A. Harris, *J. Chem. Phys.* **100**, 2531 (1994); J.A. Cina y R.A. Harris, *Science* **267**, 832 (1995).
- [25] C.S. Maierle y R.A. Harris, *J. Chem. Phys.* **109**, 3713 (1998).
- [26] J.A. Cina, *J. Chem. Phys.* **113**, 9488 (2000).
- [27] Los efectos de decoherencia de una superposición de estados quirales inmersa en un medio de bajas temperaturas se pueden encontrar en J.A. Cina y R. Harris, *Ultrafast Phenomena IX* editada por P.F. Barbara, W.H. Knox, G.A. Mourou y A.H. Zewail. (Springer-Verlag, Berlín, 1994) pág. 486.
- [28] R.P. Duarte-Zamorano y V. Romero-Rochin, *J. Chem. Phys.* **114**(21), 9276 (2001).

- [29] R. Kosloff y D. Kosloff, *J. Chem. Phys.* **79**, 1823 (1983).
- [30] M.D. Feit, J.A. Fleck y A. Steiger, *J. Comput. Phys.* **47**, 412 (1982)
- [31] T.H. Hartman, *J. Appl. Phys.* **33**, 3427 (1962).
- [32] V. Romero-Rochín, R.P. Duarte-Zamorano, S. Nilsen-Hofseth y R.G. Barrera, *Phys. Rev. E* **63**, 027601 (2001).
- [33] V. Romero-Rochín, R.P. Duarte-Zamorano, S. Nilsen-Hofseth y R.G. Barrera, *Rev. Mex. Fís.* **47**(6), 501 (2001).
- [34] Romero-Rochín, V.M. Tesis Doctoral
- [35] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling y B.P. Flannery, "Numerical Recipes in Fortran 77: the art of scientific computing (Volume 1 of Fortran Numerical Recipes)", Cambridge University Press (1992) 2nd. ed., 973pp.
- [36] J.D. Jackson, "Classical Electrodynamics", Wiley and Sons (1999), 808pp.
- [37] Ch. Spielmann, R. Szipöcs, A. Stingl y F. Krausz, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2308 (1994).
- [38] R. Condon, *Phys. Rev.* **32**, 858-872 (1928).
- [39] R.P. Duarte-Zamorano y V. Romero-Rochin (Sin publicar).
- [40] B. Friedrich y D. Herschbach, *Z. Phys. D* **36**, 221 (1996).
- [41] M. Quack, *Chem. Phys. Lett.* **132**, 147 (1986).
- [42] A.J. Leggett, S. Chakravarty, A.T. Dorsey, M.A. Fisher, A. Garg y W. Zwerger, *Rev. Mod. Phys.* **59** 1, (1987).
- [43] N. Pugliano y R.J. Saykally, *Science* **257**, 1937 (1992).
- [44] R.A. Harris y L. Stodolsky, *J. Chem. Phys.* **74**, 2145 (1981); R.A. Harris y L. Stodolsky, *Phys. Lett.* **78B**, 313 (1978); R. Silbey y R.A. Harris, *J. Phys. Chem.* **93**, 7062 (1989).
- [45] L.D. Landau y L.M. Lifshitz, "*Quantum Mechanics (Non-relativistic theory)*", Pergamon Press, (Oxford, 1977), 673pp. pág. 183.
- [46] P.W. Anderson, B.I. Halperin y C.M. Varma, *Philos. Mag.* **25**, 1 (1972).
- [47] J.M.L. Martin, T.J. Lee y P.R. Taylor, *J. Chem. Phys.* **97**, 8361 (1992); F. Gatti, C. Jung, C. Leforestier y X. Chapuisat, *J. Chem. Phys.* **111**, 7236 (1999); N.C. Handy, S. Carter y S.M. Colwell, *Mol. Phys.* **96**, 477 (1999).



- [48] Y.-X. Yan, E.B. Juegue y K.A. Nelson, *J. Chem. Phys.* **83**, 5391 (1985).
- [49] V. Romero-Rochin y J.A. Cina, *Phys. Rev. A* **50**, 763 (1994).
- [50] R.A. Harris y J.A. Cina, *Faraday Discuss.* **99**, 369 (1994).
- [51] R.A. Harris, Y. Shi y J.A. Cina, *J. Chem. Phys.* **101**, 3459 (1994).
- [52] A. Salam y W.J. Meath, *Chem. Phys.* **228**, 115 (1998); A. Salam y W.J. Meath, *J. Chem. Phys.* **106**, 7865 (1997); A. Salam y W.J. Meath, *Chem. Phys. Lett.* **277**, 199 (1997).
- [53] Y. Fujimura, L. González, K. Hoki, J. Manz y Y. Ohtsuki, *Chem. Phys. Lett.* **306**, 1 (1999); **310**, 578 (1999); *J. Chem. Phys.* **114**, 1581 (2001).
- [54] C.S. Maierle, D.A. Lidar y R.A. Harris, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5928 (1998).
- [55] S.H. Lin et.al., "Density matrix method and Femtosecond processes", World Scientific (1991), 217pp.
- [56] R. Kubo, "Statistical Mechanics", North-Holland Physics Publishing (1965), 425pp.
- [57] D.A. McQuarrie, "Statistical Mechanics", Harper & Row 635pp.
- [58] I.G. Cormach, W. Sibbett, R. Ortega-Martinez y D.T. Reid, *Rev. Sci. Instrum.* **72**(11), 4071 (2001); R. Ortega-Martinez, C.J. Román-Moreno y D. Kouznetzov, *J. Mod. Opt.* **46**(15), 2069 (1999).
- [59] J.W. Cooley y J.W. Tukey, "An algorithm for the machine calculation of complex Fourier series", *Mathematics of Computation* **19**, 297 (1965)
- [60] E. Oran Brigham, "The Fast Fourier Transform", Prentice Hall, Inc. (1974), 252pp.