

00323



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

60

FACULTAD DE CIENCIAS

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ESPECTROSCOPIA ULTRARRÁPIDA:
CONTROL MOLECULAR MEDIANTE
SECUENCIAS DE PULSOS LÁSER.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
F Í S I C O
P R E S E N T A :
SAÚL NOÉ RAMOS SÁNCHEZ



DIRECTOR DE TESIS: DR. VÍCTOR MANUEL ROMERO RECHÍN



2003

FACULTAD DE CIENCIAS
SECCION ESCOLAR



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.

PAGINACION DISCONTINUA



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

...nizo a la Dirección General de Bibliotecas de la
UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el
contenido de mi trabajo recepcional

NOMBRE: Saúl de Jesús Sánchez

FECHA: 16 de 03

FIRMA: [Firma manuscrita]

DRA. MARÍA DE LOURDES ESTEVA PERALTA,
Jefa de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

LI

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo escrito:
"Espectroscopía ultrarrápida: Control molecular mediante secuencias de pulsos
láser"

realizado por Ramos Sánchez Saúl Noé

con número de cuenta 9528665-1, quien cubrió los créditos de la carrera de: Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis
Propietario

Dr. Víctor Manuel Romero Rochín

Propietario

M. en C. Raúl Wayne Gómez González

Propietario

Dr. Roberto Ortega Martínez

Suplente

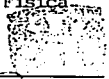
Dr. José Francisco Recamier Angelini

Suplente

Dr. Héctor Vucetich Wiedermann

Consejo Departamental de Física

[Firma manuscrita]
DRA. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE
Coordinadora de Licenciatura



///

A Adriana y a Víctor Romero.

De nuevo aquí te tengo, ahora me hallas con atavíos cansados y olvidados. Has llegado en juveniles años y luciendo otrora rostro infante. ¿Tendré valor ahora para escucharte? ¿Aún el egoísta sueño estará despierto?

Un fluido aleteante de Eolo nace en tus gargantas y embrutece la ya turbada sensación de lo que escucho. Deslizo mis gritos con pluma disfrazada de futuro, dibujando burdos trazos de lo que el sabio me aconseja. ¿Y aún así sonrías? ¿Qué luz brilla en mis figuras verdes? El eco cólico sigue extraviado buscando a aquéllos, los primeros, que en mi árbol sembraron; mas el infortunio o el hado los ha esparcido dejando memoria del polvo que ¡ay! en mí ha muerto.

Toco la flauta numeral en que bebe la muchedumbre desconocida, creo creer en el amor primero y en la amistad primera, elaboro de su destino la teoría. Oigo tus voces que me estremecen y me alientan. Oigo mi respuesta que ya no envilece mi boca. Comprendo que las lágrimas preceden lágrimas y la sonrisa no predice nada. Tus palabras se apoderan del insólito artificio que aquéllos han construido en mi seno, vierto la copa que justo aquéllos han llenado sobre tus rostros nuevos y descosos. Al fin, te escucho: triste y feliz, en resonancia con mis latidos, mártir de mi ingrata emoción, sé que escuchas, estás conmigo.

✓

Cuando el alma agradece a los que hablaron,
el cielo escucha a los que han llamado.
Con especial agradecimiento a ambos.

Agradezco al Dr. Víctor Manuel Romero Rochín, cuyo consejo me alimentó en los momentos más desesperados de mi vida académica; a mi esposa, Adriana Vergara González, sin cuyo apoyo constante no habría sido posible lograr este sueño; a mi madre, Virginia Sánchez, cuya fortaleza aún corre por mis venas; a mi hermano Daniel Ricardo, a Guadalupe Valencia, a Beatriz Guadalupe Zaragoza Palacios, al Dr. Eugenio Ley Koo, a Elías Okón Gurvich, a Luis Enrique Calva Sánchez, a Roberto Pedro Duarte Zamorano y a todos aquéllos que estuvieron cerca para ayudarme a alcanzar esta meta. Muchas gracias a todos.

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 M. en C. Raúl Wayne Gómez González, al Dr. José Francisco Recamier Angelini y al Dr. Héctor Vucetich Wiedermann.

Finalmente deseo agradecer a Conacyt-México por su apoyo para la realización de este trabajo mediante el Proyecto con referencia G 32723 E.

Índice General

Índice General	viii
Índice de Figuras	x
1 Introducción	1
2 La ecuación de Schrödinger para un sistema molecular con interacciones electromagnéticas.	7
2.1 Solución numérica de la ecuación de Schrödinger.	8
2.1.1 Fundamentos para la discretización de la ecuación de Schrödinger.	8
2.1.2 Método de Kosloff-Kosloff	11
2.1.3 Método Espectral	13
2.2 Solución analítica de la ecuación de Schrödinger para una molécula modelada con superficies de potencial tipo oscilador armónico.	14
3 Análisis del interferograma de fluorescencia.	25
3.1 Interferograma de fluorescencia mediante técnicas numéricas.	25
3.2 Preparación y detección de un estado vibracional.	33
3.3 Análisis comparativo de los esquemas estudiados.	44
3.4 Interferograma de fluorescencia para otras moléculas.	49
3.4.1 Estudio con superficies de potencial tipo Morse.	49
3.4.2 Estudio de la molécula de yodo(I ₂).	55
3.4.3 Estudio de una aproximación de la molécula de yodo con superficies de potencial tipo oscilador armónico.	61
4 Comentarios finales y conclusiones.	65
A Rutinas de programación.	69

A.1 Rutinas empleadas para el análisis numérico del problema.	69
A.2 Rutinas para el estudio analítico.	85
B Notación.	93
Bibliografía	95

ix

Índice de Figuras

2.1	Superficies de potencial para los estados electrónicos base y excitado.	17
3.1	Representación de estados tras el primer pulso láser.	26
3.2	Representación de estados tras el segundo pulso láser.	27
3.3	Representación de estados tras el tercer pulso láser para t_{w_1}	28
3.4	Representación de estados tras el tercer pulso láser para $t_{w_2} > t_{w_1}$	29
3.5	Representación de estados durante el cuarto pulso láser para $t_{w_1} = t_p$	30
3.6	Representación de estados durante el cuarto pulso láser para $t_{w_2} = 2.1 \times \tau_e$	31
3.7	Interferograma de fluorescencia calculado mediante métodos numéricos.	32
3.8	Contribuciones al estado excitado.	34
3.9	Interferograma de fluorescencia completo para osciladores.	37
3.10	Términos que forman el interferograma de fluorescencia completo para osciladores.	38
3.11	Aislamiento de términos a segundo orden en el interferograma de fluorescencia para osciladores.	39
3.12	Aislamiento de términos en el interferograma de fluorescencia para osciladores.	41
3.13	Aislamiento del término $\langle U_C T_C \rangle$ del interferograma de fluorescencia.	44
3.14	Estado vibracional de interés.	45
3.15	Comparación de proyecciones para superficies de potencial del tipo oscilador armónico.	46
3.16	Gráfica de la parte imaginaria de los coeficientes del desarrollo del estado de interés sobre los estados coherentes del estado electrónico excitado.	47
3.17	Ajuste con superficies de potencial tipo Morse sobre superficies de potencial tipo oscilador armónico.	50
3.18	Interferograma completo para un ajuste con superficies de potencial de Morse sobre superficies de potencial tipo oscilador armónico.	51
3.19	Comparación de interferogramas con superficies de potencial tipo oscilador armónico y su ajuste con superficies de potencial tipo Morse.	52

3.20 Comparación de interferogramas con superficies de potencial tipo oscilador armónico y su ajuste con superficies de potencial de Morse. Aislamiento del término $Re\{\langle U_C T_C \rangle\}$	53
3.21 Comparación de proyecciones para el ajuste con superficies de potencial de Morse sobre el esquema con osciladores armónicos.	54
3.22 Datos para dos de los estados electrónicos de la molécula de yodo.	55
3.23 Superficies de potencial para los estados electrónicos de la molécula de yodo.	56
3.24 Interferograma de fluorescencia completo para la molécula de yodo.	57
3.25 Evolución del paquete de onda en el estado electrónico excitado de la molécula de yodo.	58
3.26 Aislamiento del término $Re\{\langle U_C T_C \rangle\}$ en la señal de interferencia obtenida para la molécula de yodo.	59
3.27 Comparación de proyecciones para la molécula de yodo representada con superficies de potencial de Morse.	60
3.28 Interferograma de fluorescencia completo para la molécula de yodo modelada con superficies de potencial tipo oscilador armónico.	61
3.29 Aislamiento del término $Re\{\langle U_C T_C \rangle\}$ en la señal de interferencia obtenida para la molécula de yodo modelada con superficies de potencial tipo oscilador armónico.	62
3.30 Comparación de proyecciones para la molécula de yodo representada con superficies de potencial de armónico.	63

Capítulo 1

Introducción

En años recientes, los físicos y los químicos han buscado persistentemente el control selectivo en la formación de productos de una reacción química. Este control, hasta la fecha, ha sido logrado por completo a nivel macroscópico mediante la manipulación de variables termodinámicas, tales como la temperatura y la presión. Desde el desarrollo del láseres capaces de generar pulsos de muy corta duración, del orden de los femtosegundos, tiempo menor que un período molecular típico, la capacidad de preparar estados moleculares específicos y estudiar su evolución en el tiempo ha generado una enorme cantidad de trabajo teórico^[1-16] y experimental^[11-20].

Tales estudios han sido fuertemente apoyados por una técnica espectroscópica, introducida a principios de la década pasada por Scherer y coautores^[1, 11], quienes emplean secuencias de pulsos láser ultracortos con fases fijas aplicadas sobre un sistema molecular. El trabajo que ellos presentan se centra en el estudio de la molécula de yodo y comprueba la efectividad de la técnica empleada. La diferencia de ésta frente a otras técnicas de espectroscopía ultrarrápida consiste en mantener fija la fase entre los pulsos de la secuencia a la vez que se varía la separación temporal entre ellos. La acción de los pulsos consiste en realizar "copias" del paquete de onda del estado electrónico base a un estado electrónico excitado mediante la transferencia de amplitud de probabilidad de los paquetes de onda. Controlando la separación temporal y las fases de los pulsos, el resultado es, en analogía con la interferencia óptica, la interferencia cuántica de las amplitudes de probabilidad de dos paquetes de onda vibracionales en un estado electrónico excitado. Debido a sus características, a esta técnica se le ha llamado interferometría de paquetes de onda (wavepacket interferometry). La detección de la interferencia producida se puede realizar mediante mediciones de

la fluorescencia^[1] emitida por la molécula al decaer la amplitud de probabilidad del paquete de onda del estado electrónico excitado al estado electrónico base.

En el presente trabajo empleamos las ideas básicas de esta técnica en un estudio analítico y numérico del experimento aplicado a una molécula diatómica con la finalidad de preparar y detectar un determinado estado vibracional en la molécula. Para lograrlo, mediante las herramientas numéricas y analíticas precisas, estudiamos la aplicación de una secuencia de cuatro pulsos láser de muy corta duración y de fases fijas y después realizamos un estudio de la señal de fluorescencia que se obtendría al realizar el experimento. Cada pulso electromagnético tiene la labor de preparar una superposición de estados vibracionales cuánticos en los estados electrónicos de la molécula. Así, tras la aplicación de los cuatro pulsos láser, se genera una superposición complicada de estados vibracionales cuánticos. Estos estados interfieren entre sí y son capaces de proveer información importante acerca del estado cuántico al que ha sido llevada la molécula mediante la aplicación de la secuencia de dichos pulsos.

La molécula originalmente se encuentra en el estado vibracional más bajo del estado electrónico base. Al recibir el primero de los pulsos, una porción de la amplitud de probabilidad del paquete de onda original será transferida a los estados vibracionales de dichos estados electrónicos excitados, es decir una cierta población molecular es excitada. Si consideramos que la energía del láser es tal que sólo puede promover la transferencia de amplitud de probabilidad del estado electrónico base al primero de los estados electrónicos excitados, o sea, si consideramos que el pulso se encuentra en resonancia con el primer estado electrónico excitado, entonces se tendrá una superposición de paquetes de onda vibracionales en el estado electrónico excitado y en el estado vibracional más bajo del estado electrónico base. Los siguientes tres pulsos tendrán el mismo efecto en la molécula, con la única diferencia de que habrá transferencia de amplitud de probabilidad entre los estados vibracionales del estado electrónico excitado y los estados vibracionales del estado electrónico base, preparando una superposición de estados vibracionales en ambos estados electrónicos. Finalmente, la superposición de estados vibracionales en el estado electrónico excitado decae al estado electrónico base emitiendo energía, es decir, presentando fluorescencia. Esta energía, detectada durante un intervalo de tiempo, nos proporciona lo que conocemos como interferograma de fluorescencia.

El interferograma de fluorescencia obtenido contiene información acerca de la superposición de estados que ha sido creada en la molécula mediante la secuencia de pulsos láser. Sin embargo, conocer, a partir del interferograma, un estado vibracional particular de los preparados en la molécula es una tarea que requiere más estudio. Es posible saber que

la señal de fluorescencia detectada corresponde a la interferencia cuántica de ocho paquetes de onda creados mediante esta técnica en el estado electrónico excitado de la molécula. Análiticamente, la interferencia está dada por una expresión que contiene 8×8 términos, de los cuales sólo veintiseis son independientes y, de ellos, cuatro no resultan relevantes por no presentar datos relacionados con la interferencia cuántica. R. P. Duarte⁽²¹⁾ ha diseñado un par de rutinas numéricas con las cuales es posible conocer la evolución de los paquetes de onda de la molécula y, asimismo, también se puede aislar cada uno de los veintidós términos de interés del interferograma de fluorescencia. J. A. Cina⁽²⁰⁾ ha mostrado que el aislamiento de uno de los términos que componen el interferograma de fluorescencia puede emplearse para determinar las proyecciones de una función de onda vibracional específica evolucionando en el estado electrónico excitado sobre un conjunto de paquetes de onda bien definidos. Las proyecciones del estado vibracional obtenidas pueden ser empleadas para determinar completamente el estado vibracional preparado.

En el desarrollo del presente trabajo, mediante un procedimiento numérico y otro semianalítico, mostramos que, basándonos en las ideas de Cina, de ser posible aislar uno de los términos que forman la señal de fluorescencia, podemos describir perfectamente un estado vibracional de la molécula. El cálculo numérico es un cálculo exacto en el que se hace evolucionar un paquete de onda inicial por medio de dos métodos conocidos como método de Kosloff-Kosloff⁽²²⁾ y método espectral o método 'Split Operator'⁽²³⁾ sin emplear aproximaciones. Por otra parte, en el método semianalítico emplearemos un mínimo de aproximaciones para un caso particular: una molécula modelada por medio de un par de superficies de potencial de tipo oscilador armónico de igual frecuencia. Para obtener los resultados deseados, solamente requerimos resolver la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo que controla la evolución de una molécula con interacciones electromagnéticas externas, expresada con un par de ecuaciones del tipo

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

y

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

donde V_g representa a las superficies de potencial electrónico base g y primera excitada e , $\vec{\mu}$ representa el momento dipolar de la interacción electromagnética, y $\vec{E}(t)$ representa el campo eléctrico de los pulsos láser.

Las aproximaciones empleadas en el método semianalítico de nuestro estudio son básicamente: la aproximación de Born-Oppenheimer, que nos dice, en esencia, que el movimiento de los núcleos de la molécula, debido a su masa considerablemente mayor que la de

los electrones, es mucho más lento que la nube electrónica; la aproximación de Condon, que establece que el operador de momento dipolar $\vec{\mu}$ es independiente de la coordenada nuclear; la aproximación de onda rotante (RWA, por sus siglas en inglés), que nos permite eliminar las contribuciones fuera de resonancia de la interacción electromagnética sobre la molécula; y teoría de perturbaciones. Esta serie de aproximaciones en el método semianalítico nos permite aislar cada uno de los términos que componen el interferograma de fluorescencia y concluir, entre otras cosas, que existe un término, perteneciente a los veintidós elementos de interés que forman el interferograma, que contiene la información de que se tiene un estado vibracional invariante que puede ser perfectamente determinado por medio de sus proyecciones sobre un conjunto completo de estados coherentes del oscilador armónico.

Así, encontramos que, de poderse aislar experimentalmente dicho término del interferograma de fluorescencia, es posible conocer el estado vibracional preparado en la molécula por medio de la secuencia de cuatro pulsos láser.

No omitimos mencionar que los pulsos láser aplicados deben ser perfectamente controlados en cuanto a intensidad, frecuencia central, fase, duración e instante justo de aplicación para que nos puedan conducir a los resultados que esperamos. Entre otras cosas, suponemos que los pulsos electromagnéticos pueden ser modelados en el tiempo con una distribución de Gauss. Además, se debe procurar que el retraso entre la aplicación de un pulso y otro sea lo suficientemente largo como para evitar el traslape temporal entre ambas interacciones. La frecuencia central debe ser tal que haya resonancia con la energía entre los estados electrónicos base y el primer excitado.

Por último, el método semianalítico nos permite comprobar la efectividad del método numérico. Se comparan los resultados obtenidos por ambos métodos y se estudia, por separado, el estado vibracional preparado en la molécula mediante el experimento propuesto.

Tras estos primeros resultados, en esta tesis se investiga la aplicación del método numérico sobre una molécula modelada con superficies de potencial tipo Morse, como primera aproximación al estudio de una molécula real, la de yodo (I_2). Esta última es estudiada tomando como base los datos encontrados por Barrow y Yee^[29] en 1972, en los que las superficies de potencial electrónico son superficies de Morse. Finalmente, aproximamos las superficies de potencial de la molécula de yodo con osciladores armónicos. En cada caso, aislamos el término del interferograma que contiene la información que nos importa y comparamos las proyecciones del estado vibracional de interés sobre un conjunto de estados coherentes de Glauber obtenidos analíticamente contra las proyecciones del mismo estado vibracional sobre el conjunto de estados que se obtienen numéricamente en dicho término del interferograma. Es posible notar que para el caso de la molécula de yodo modelada con superficies de poten-

cial tipo Morse la suposición de la presencia de estados coherentes no es del todo acertada. Sin embargo, para el resto de los casos, el acuerdo es excelente.

Este conjunto de resultados abre la puerta a futuras investigaciones en el campo de espectroscopía ultrarrápida, instando, sobre todo, a físicos experimentales a proponer algún modelo para el aislamiento del término del interferograma que es de interés en este trabajo de tesis.

Capítulo 2

La ecuación de Schrödinger para un sistema molecular con interacciones electromagnéticas.

En este capítulo se establece el problema físico que nos interesa y se buscan los medios para la solución de la ecuación de Schrödinger contemplando la interacción electromagnética. Se plantean dos esquemas con esta finalidad: un estudio numérico en el que se detallan algunas ideas fácilmente implementadas en rutinas de FORTRAN; y un estudio analítico en el que se modela, para un caso particular, el resultado del experimento mediante una teoría que involucra ideas básicas de Mecánica Cuántica, Teoría de Perturbaciones, algunas aproximaciones importantes y, finalmente, detalles acerca de estados coherentes de Glauber.

La sección 2.1 está dedicada a la discusión de las técnicas y herramientas numéricas empleadas para realizar los cálculos correspondientes a la solución del problema esencial de este trabajo. En particular, en la subsección 2.1.1 se estudian las ecuaciones que surgen del planteamiento del problema. En la subsección 2.1.2 se discute la técnica numérica para la solución de la ecuación de Schrödinger que será empleada cuando haya interacción en el sistema molecular, y en la subsección 2.1.3 se muestra el algoritmo introducido para resolver numéricamente la misma ecuación cuando no haya interacción electromagnética con la molécula.

En la sección 2.2 se muestra el desarrollo analítico realizado en torno al planteamiento y la solución del problema que nos interesa aplicado al caso particular de una molécula

diatómica modelada con superficies de potencial tipo oscilador armónico de igual frecuencia.

2.1 Solución numérica de la ecuación de Schrödinger.

En el presente trabajo empleamos dos métodos numéricos para "seguir" la evolución del sistema molecular que nos interesa. El primero de ellos, llamado método de Kosloff-Kossloff²⁹⁾, se emplea para resolver la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para una molécula con interacciones electromagnéticas externas. El segundo método, denominado método espectral³⁰⁾, se emplea con la misma finalidad que el anterior durante los intervalos de tiempo cuando no existe interacción electromagnética sobre la molécula de estudio. Obtenemos diagramas instantáneos del comportamiento de los estados (base y primer excitado) que capturan detalles que ocurren en tiempos tan diminutos que resultan imperceptibles experimentalmente. Finalmente, mediante estos métodos, obtenemos imágenes espectrales de la señal de interferencia que nos interesa estudiar. Las fases y demás cualidades de los pulsos, así como las principales características del sistema molecular en interacción son controladas de manera precisa, permitiéndonos predecir el comportamiento de eficientemente.

2.1.1 Fundamentos para la discretización de la ecuación de Schrödinger.

Como fue mencionado en el capítulo anterior, nuestro interés se centra en el estudio de la interacción de un sistema molecular con un pulso láser de muy corta duración y la evolución de los estados cuánticos del sistema.

Sabemos que la ecuación fundamental que rige la evolución temporal de un estado cuántico es la *ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo* que se escribe como

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

en donde $\psi(\vec{x}, t)$ es la función de onda al tiempo t y \hat{H} es el Hamiltoniano del sistema, formado por un operador de energía cinética \hat{T} y otro de energía potencial $V(\vec{x})$.

Consideramos un sistema molecular en la aproximación de Born-Oppenheimer, es decir, suponemos que el movimiento de los núcleos es muy lento comparado con el movimiento

de los electrones. De esta manera, podemos pensar que los núcleos se mueven en respuesta a un campo de energía potencial electrónico producido por la nube de electrones que se mueve alrededor. A más de esto, consideraremos que el campo eléctrico clásico externo del pulso láser tiene una frecuencia central que se encuentra en resonancia con la separación energética entre los estados base y el primer excitado, con la finalidad de que al entrar en interacción con la molécula se produzca un acoplamiento entre los dos estados.

Así, nuestro análisis se restringirá al estudio de estados meramente vibracionales del sistema molecular, despreciando movimientos rotacionales y el acoplamiento rotación-vibración. Más aún, el hecho de mantener el acoplamiento entre los estados de interés, el base y el primero excitado, nos permite garantizar que la amplitud de probabilidad en el resto de los estados excitados es despreciable.

Bajo estos supuestos y en forma matricial, el Hamiltoniano puede representarse como una matriz de 2×2 que contiene en la diagonal a los elementos asociados a las superficies de potencial del sistema molecular y, fuera de la diagonal, a los elementos correspondientes a la interacción entre los estados base y excitado debida esencialmente a los pulsos externos. De esta manera, podemos escribir la ecuación de Schrödinger como

$$\begin{pmatrix} \hat{H}_{gg} & \hat{H}_{gc} \\ \hat{H}_{cg} & \hat{H}_{cc} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_g(x, t) \\ \psi_c(x, t) \end{pmatrix} = ih \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \psi_g(x, t) \\ \psi_c(x, t) \end{pmatrix}. \quad (2.2)$$

La ecuación (2.2) puede ser reescrita como

$$ih \frac{\partial}{\partial t} \psi_g(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi_g(x, t) + V_g(x) \psi_g(x, t) - \vec{\mu} \cdot \vec{E}(t) \psi_c(x, t) \quad (2.3)$$

y

$$ih \frac{\partial}{\partial t} \psi_c(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi_c(x, t) + V_c(x) \psi_c(x, t) - \vec{\mu} \cdot \vec{E}(t) \psi_g(x, t), \quad (2.4)$$

donde los dos primeros términos tras la igualdad de cada una de estas ecuaciones se refieren a los Hamiltonianos \hat{H}_{gg} y \hat{H}_{cc} , respectivamente, y el término final es la interacción \hat{H}_{gc} y \hat{H}_{cg} , es decir, el efecto del pulso sobre cada estado. Es posible notar que ambos estados electrónicos se encuentran acoplados en las ecuaciones diferenciales.

Es importante mencionar, además, que en las ecuaciones (2.3) y (2.4) hemos supuesto aplicable la aproximación de Condon que establece básicamente que el operador de momento dipolar $\vec{\mu}$ es independiente de la coordenada nuclear, es decir, que

$$\vec{\mu}_{gc} = \vec{\mu}_{cg} \equiv \vec{\mu}. \quad (2.5)$$

10 La ecuación de Schrödinger para un sistema molecular con interacciones electromagnéticas.

Para el tipo de experimentos que aquí se consideran, esta aproximación es una cuestión muy importante y deberá tenerse presente.

Este será nuestro sistema a estudiar. De aquí en adelante nos centraremos en discutir la resolución de las ecuaciones mediante herramientas numéricas y de forma analítica para un ejemplo específico.

Para lograr resolver las ecuaciones (2.3) y (2.4), podemos comenzar haciendo notar que existen dos situaciones: cuando el pulso está actuando sobre la molécula y cuando no lo está. Cuando no existe interacción, el sistema de ecuaciones está desacoplado por lo que, en general, podemos emplear un método distinto para la resolución del problema al empleado cuando actúa el pulso.

Este hecho será explotado presentando dos métodos numéricos. El primero de ellos, llamado Método de Kosloff-Kosloff⁽²²⁾, responde a la interacción del campo eléctrico del pulso y el sistema; el segundo, al que llamaremos Método Espectral o Método de Split Operator⁽²³⁾, será empleado durante el intervalo de tiempo en que el sistema molecular esté libre de interacción. Ambas soluciones numéricas hacen uso de cálculos recursivos, por lo cual es preciso el empleo de una discretización adecuada del espacio de Hilbert del problema. El método de Kosloff-Kosloff puede ser empleado durante toda la evolución del sistema, no obstante, se prefiere emplear el segundo método durante el desacoplamiento de los estados debido a que el número de iteraciones empleado en él es considerablemente menor, optimizando así el uso del procesador en una computadora.

Si la discretización del espacio de Hilbert empleada es uniforme y los tamaños mínimos de dicha discretización están dados por Δt y Δx para las coordenadas temporal y espacial, respectivamente, entonces podemos asociar a cada valor del espacio una celda única dada por

$$t_n = n\Delta t \quad \text{para la coordenada temporal y} \quad (2.6)$$

$$x_j = j\Delta x \quad \text{para la coordenada espacial.} \quad (2.7)$$

Tomando esta idea, es posible discretizar la función de estado como

$$\psi(x, t) = \psi(j\Delta x, n\Delta t) \equiv \psi_j^n \quad \text{con } j = 1, 2, \dots, N \text{ y } n = 1, 2, \dots, T, \quad (2.8)$$

donde N es el número de puntos en que se divide la coordenada espacial y T , el número de

puntos en que se divide la coordenada temporal. Esta discretización es lo que llamaremos malla de trabajo espacio-tiempo.

Empleando estas convenciones, en las siguientes secciones se desarrollarán los aspectos básicos de los métodos numéricos a emplear.

2.1.2 Método de Kosloff-Kosloff

Para el caso en que el sistema molecular se encuentre en interacción con un campo eléctrico externo, emplearemos el método de solución numérica de la ecuación de Schrödinger propuesto por R. Kosloff y D. Kosloff^{22a}.

Partiremos de las ecuaciones (2.3) y (2.4). Lo primero de lo que nos ocuparemos es de aproximar, por diferencias finitas a segundo orden, las derivadas con respecto al tiempo, para lo cual empleamos los desarrollos

$$f(x, t + \Delta t) = f(x, t) + \Delta t \frac{\partial}{\partial t} f(x, t) + \frac{\Delta t^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} f(x, t) + \frac{\Delta t^3}{3!} \frac{\partial^3}{\partial t^3} f(x, t) + \dots \quad (2.9)$$

y

$$f(x, t - \Delta t) = f(x, t) - \Delta t \frac{\partial}{\partial t} f(x, t) + \frac{\Delta t^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} f(x, t) - \frac{\Delta t^3}{3!} \frac{\partial^3}{\partial t^3} f(x, t) + \dots \quad (2.10)$$

De restar las expresiones (2.9) y (2.10) y reacomodar los términos resulta que hasta orden $\mathcal{O}[\Delta t^2]$ la siguiente expresión es correcta:

$$\frac{\partial}{\partial t} f(x, t) \approx \frac{f(x, t + \Delta t) - f(x, t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.11)$$

que nos resulta más útil en la forma

$$f(x, t + \Delta t) \approx f(x, t - \Delta t) + 2\Delta t \frac{\partial}{\partial t} f(x, t). \quad (2.12)$$

Esto transforma las ecuaciones del sistema en

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

(2.13)

y

$$\psi_e(x, t + 2\Delta t) = \psi_e(x, t) - \frac{2i\Delta t}{\hbar} \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V_e(x) \right) \psi_e(x, t + \Delta t) - \vec{\mu} \cdot \vec{E}(t) \psi_g(x, t + \Delta t) \right] \quad (2.14)$$

Empleando la notación anteriormente referida, de manera discreta, resultan

$$\psi_{gj}^{n+2} = \psi_{gj}^n - \frac{2i\Delta t}{\hbar} \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V_{gj}(x) \right) \psi_{gj}^{n+1} - \vec{\mu}(x) \cdot \vec{E}(t) \psi_{ej}^{n+1} \right] \quad (2.15)$$

y

$$\psi_{ej}^{n+2} = \psi_{ej}^n - \frac{2i\Delta t}{\hbar} \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V_{ej}(x) \right) \psi_{ej}^{n+1} - \vec{\mu} \cdot \vec{E}(t) \psi_{gj}^{n+1} \right] \quad (2.16)$$

Aplicar esto a un cálculo numérico parece reducirse a un conjunto de operaciones algebraicas sencillas, excepto por la segunda derivada espacial. Para calcularla, emplearemos las propiedades de la Transformada de Fourier mediante el ya conocido método de la Transformada Rápida de Fourier (FFT por sus siglas en inglés), implementado como rutina FORTRAN en la tesis doctoral de R. P. Duarte. Es posible mostrar que una derivada en el dominio espacial es equivalente a la multiplicación de un factor $i\omega$ en el dominio de las frecuencias.

De esta manera, la solución numérica de las ecuaciones (2.15) y (2.16) al tiempo $T = t + k\Delta t$ se puede determinar mediante pasos sencillos: se calcula la FFT de la función ψ_{gj}^{n+1} ; una vez en el dominio de las frecuencias, se multiplica por $-\omega^2$; al resultado se le aplica la FFT inversa con la finalidad de regresarla al dominio espacial; se le resta la contribución discretizada correspondiente debida al pulso y a la energía potencial V_e ; se multiplica por el factor $-\frac{2i\Delta t}{\hbar}$; y, finalmente, se adiciona la función previamente obtenida ψ_{ej}^n . Este procedimiento es repetido hasta que se haya alcanzado el tiempo T deseado.

Mencionaremos de paso que, dado que en este algoritmo se requieren dos estados previos, ψ_{ej}^n y ψ_{gj}^{n+1} , es preciso que antes de la primera iteración ($n = 0$) se construya el estado ψ_{gj}^{n+1} . Para ello, emplearemos ahora un esquema de diferencias finitas a primer orden:

$$f(x, t + \Delta t) = f(x, t) + \Delta t \frac{\partial}{\partial t} f(x, t). \quad (2.17)$$

Por otra parte, el paso de la ecuación (2.12) a (2.13) y (2.14) es trivial; no obstante, al establecer la igualdad, hemos supuesto que el paso temporal Δt es tan pequeño como para poder despreciar los términos de orden $\mathcal{O}[\Delta t^3]$. Si uno equivoca el valor de este Δt , se obtendrán resultados inexactos debido a la presencia de "enrollamiento" (aliasing) en la malla de trabajo.

2.1.3 Método Espectral

Este método es más conocido como Método de 'Split Operator' (SO), pues consiste precisamente en *separar* el operador de evolución en varios operadores de evolución asociados a la energía cinética y potencial del sistema dentro de un intervalo de tiempo corto.

Este método tiene ventajas frente a otros cuando se está trabajando con la solución de sistemas con Hamiltoniano independiente del tiempo o con operadores en su representación diagonal, es decir, cuando el Hamiltoniano expresado en (2.2) sólo contiene elementos en la diagonal. En este caso las ecuaciones (2.3) y (2.4) se transforman en

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_g(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi_g(x, t) + V_g(x) \psi_g(x, t) \quad (2.18)$$

y

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_e(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi_e(x, t) + V_e(x) \psi_e(x, t) \quad (2.19)$$

que, generalizando, pueden reducirse a una sola expresión

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \hat{H} \psi = (\hat{T} + \hat{V}) \psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi + V(x) \psi \quad (2.20)$$

Partiendo del estado $\psi(x, t)$, su evolución un tiempo Δt posterior estará dada por

$$\psi(x, t + \Delta t) = e^{-i\frac{\Delta t}{\hbar} \hat{H}} \psi(x, t). \quad (2.21)$$

De acuerdo al método de Split Operator, es válido expresar esta solución como

$$\psi(x, t + \Delta t) = e^{-i\frac{\Delta t}{\hbar} \hat{T}} e^{-i\frac{\Delta t}{\hbar} \hat{V}} e^{-i\frac{\Delta t}{\hbar} \hat{T}} \psi(x, t) + \mathcal{O}[\Delta t^3] \psi(x, t), \quad (2.22)$$

donde el término de error, $\mathcal{O}[\Delta t^3]$, es una expresión del tipo

$$\mathcal{O}[\Delta t^3] = \frac{i\Delta t^3}{24\hbar^3} \left[\hat{T} + 2\hat{V}, \left[\hat{T}, \hat{V} \right] \right] + \dots, \quad (2.23)$$

14 La ecuación de Schrödinger para un sistema molecular con interacciones electromagnéticas.

obtenido fácilmente del desarrollo de Taylor de las exponenciales que contienen el conmutador de los operadores \hat{T} y \hat{V} y que surgen al pasar de (2.21) a (2.22). En nuestro análisis este término resulta despreciable, de tal manera que podemos escribir la solución de forma aproximada como

$$\psi(x, t + \Delta t) \approx e^{-i\frac{\hat{T}}{\hbar}\Delta t} e^{-i\frac{\hat{V}}{\hbar}\Delta t} e^{-i\frac{\hat{T}}{\hbar}\Delta t} \psi(x, t). \quad (2.24)$$

Con esto, la expresión (2.24) es equivalente a tener un propagador de partícula libre, debido al operador de energía cinética, durante un medio paso temporal, $\Delta t/2$, seguido de un cambio de fase, debido a la energía potencial V , durante un paso temporal completo, y finalmente una segunda evolución como partícula libre sobre medio paso temporal. Queremos recalcar el hecho de que el propagador de partícula libre actúa en todos los casos durante medio paso temporal.

En resumen, la implementación de este método resulta simple: una vez identificado el estado inicial, digamos $\psi(x, 0)$, se obtiene su transformada de Fourier, por medio de la FFT, se multiplica por los factores que representen un medio paso temporal y se regresa al espacio original mediante la transformada inversa de Fourier; después se añade a la evolución una fase debida a la energía potencial del estado en cuestión durante un paso temporal completo para, finalmente, repetir los pasos de la evolución de partícula libre mencionados. Si se desea conocer el estado evolucionando un tiempo "largo" t' mediante este esquema, es preciso repetir el procedimiento cuantas veces sea necesario hasta que $k\Delta t = t'$, con k el número de iteraciones. Para detalles, ver la referencia [21].

2.2 Solución analítica de la ecuación de Schrödinger para una molécula modelada con superficies de potencial tipo oscilador armónico.

Nuestro interés en esta sección es el estudio de un mecanismo de preparación, detección y reconstrucción de estados vibracionales cuánticos en una molécula diatómica mediante el uso de secuencias de pulsos láser con fases fijas. Para conseguirlo, resolveremos la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo procurando emplear el mínimo de hipótesis y aproximaciones posibles.

Para empezar, la molécula sólo tiene dos estados electrónicos de paridad invariante: V_g y V_e , el estado base y el primer estado excitado, respectivamente, los cuales, por el

momento, consideraremos como un par de osciladores armónicos. Debemos considerar los estados vibracionales correspondientes a cada uno de los estados electrónicos. Además, como hemos dicho antes, se tomarán en cuenta la aproximación de Condon y la de Born-Oppenheimer. Finalmente, mediante un análisis de teoría de perturbaciones, despreciaremos los términos que contengan potencias mayores a cuatro en el campo eléctrico de interacción. Todo esto nos conducirá a resultados interesantes para la reconstrucción de un determinado estado, producido mediante control molecular con base en interacciones electromagnéticas.

La situación experimental que consideraremos aquí para nuestro modelo es la siguiente: la molécula inicialmente se encuentra en el estado electrónico base y el estado vibracional más bajo. Entonces, mediante una secuencia apropiada de cuatro pulsos láser con fases fijas (phase-locked), se preparará un estado vibracional específico.

Cina^[20] ha ido más lejos y ha propuesto una manera de detectar el estado preparado de esta forma. Como una función del tiempo entre el segundo y tercer pulso, la amplitud de probabilidad del estado electrónico excitado puede ser medida mediante su posterior fluorescencia. Se puede mostrar que esta amplitud de probabilidad refleja la interferencia de los diferentes paquetes de onda en el estado electrónico excitado que fueron generados por los diferentes pulsos empleados y, además, proporciona los coeficientes del desarrollo de uno de esos estados vibracionales en términos de un conjunto de estados coherentes. Cina ha hecho un estudio teórico de este experimento usando varias hipótesis que permiten simplificar el análisis y ha predicho cómo, a partir de tal superposición, se puede conocer el estado preparado mediante los pulsos láser. Sin embargo, este análisis desprecia los factores de Franck-Condon, lo cual produce severas imprecisiones, por lo que aquí pretendemos mejorarlo.

Como se mencionó arriba, para realizar nuestro estudio vamos a considerar una molécula con dos estados electrónicos y una coordenada nuclear x que determina la vibración de los núcleos alrededor del centro de masa de la molécula. Llamemos μ al momento dipolar de transición electrónica que, en la aproximación de Condon, es independiente de la coordenada x . Para empezar, consideremos la ecuación de Schrödinger a resolver:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H}(t) |\psi(t)\rangle \quad (2.25)$$

que implica directamente que la función de onda está dada como

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t H(t) dt} |\psi(t_0)\rangle \quad (2.26)$$

en donde $H(t)$ es el Hamiltoniano del sistema molecular al tiempo t , formado por una parte molecular, H_0 , y otra correspondiente a la interacción electromagnética, $V(t)$, es decir,

16 La ecuación de Schrödinger para un sistema molecular con interacciones electromagnéticas.

$H(t) = H_0 + \hat{V}(t)$; e^{τ} denota una exponencial ordenada en el tiempo y t_0 es el tiempo inicial de la evolución de la función de onda.

Para nuestros fines, resulta más útil trabajar en la representación de interacción determinada por la relación

$$|\tilde{\psi}(t)\rangle = e^{iH_0 t} |\psi(t)\rangle \quad (2.27)$$

que conduce a la ecuación de Schrödinger en la representación de interacción:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\tilde{\psi}(t)\rangle = \tilde{V}(t) |\tilde{\psi}(t)\rangle \quad (2.28)$$

con

$$\tilde{V}(t) = e^{iH_0 t} V(t) e^{-iH_0 t}. \quad (2.29)$$

La parte del Hamiltoniano total correspondiente a la interacción está dada en general como

$$V(t) = -\mu E(t) \sum_{m,n} [|e(x)\rangle \langle \phi_{en}| \langle \phi_{gm}| \langle \phi_{gm}| \langle g(x)| + |g(x)\rangle \langle \phi_{gm}| \langle \phi_{gm}| \langle \phi_{en}| \langle e(x)|] \quad (2.30)$$

en donde la función $|\phi_{\alpha i}\rangle$ corresponde a la función del estado vibracional i del estado electrónico α del sistema; $|g(x)\rangle$ y $|e(x)\rangle$ denotan las superficies de potencial que describen a los estados electrónicos base y primer excitado, respectivamente; $E(t)$ denota el campo eléctrico de la secuencia de pulsos gaussianos de láser que interactúa con la molécula, dado por

$$E(t) = \sum_{i=1}^N E_i e^{-(t-t_i)^2/2\tau_L} \cos(\Omega t + \phi_i) \quad (2.31)$$

donde t_i son los tiempos centrales de cada pulso, τ_L es el "ancho" del pulso, Ω es la frecuencia central ("carrier frequency") del pulso, cercana al máximo de absorción entre los estados electrónicos de interés, $e \leftarrow g$, y ϕ_i es la fase del pulso. En este punto, cabe destacar que tanto el momento dipolar como el campo eléctrico clásico de los pulsos láser serán considerados en una sola dimensión.

Por otra parte, el Hamiltoniano molecular del sistema puede escribirse como

$$H_0 = |g(x)\rangle H_g \langle g(x)| + |e(x)\rangle H_e \langle e(x)| \quad (2.32)$$

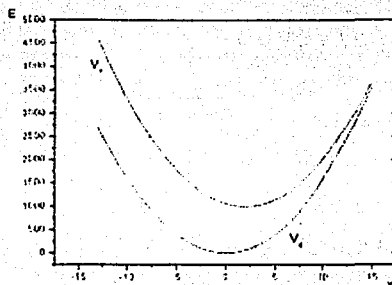


Figura 2.1: Superficies de potencial para los estados electrónicos base y excitado.

donde H_g y H_e representan a los Hamiltonianos nucleares de los estados electrónicos base y excitado, respectivamente. Específicamente, los Hamiltonianos H_g y H_e son de la forma

$$H_\alpha = \frac{p^2}{2m} + V_\alpha(x), \quad (2.33)$$

donde las superficies de energía potencial están dadas por

$$V_g(x) = \frac{1}{2}m\omega_g^2x^2 \quad (2.34)$$

y

$$V_e(x) = \epsilon + \frac{1}{2}m\omega_e^2(x - x_0)^2, \quad (2.35)$$

siendo ϵ la diferencia de energía entre los mínimos de los estados electrónicos base y excitado, x_0 la separación entre la posición de equilibrio en la coordenada nuclear del estado electrónico base y la del estado electrónico excitado de la molécula (ver Figura 2.1) y ω_α la frecuencia del oscilador armónico del estado electrónico α . Estos Hamiltonianos obedecen las siguientes reglas de eigenvalores para los estados vibracionales:

$$H_g|\phi_{gn}\rangle = \hbar\omega_g \left(n + \frac{1}{2} \right) |\phi_{gn}\rangle \quad (2.36)$$

18 La ecuación de Schrödinger para un sistema molecular con interacciones electromagnéticas.

y

$$H_e |\phi_{em}\rangle = \left[\hbar\omega_e \left(m + \frac{1}{2} \right) + \epsilon \right] |\phi_{em}\rangle. \quad (2.37)$$

De aquí en adelante, salvo dicho lo contrario, usaremos unidades tales que $\hbar = 1.0$ y $m = 1.0^1$. Esta última aproximación restringe nuestro análisis al caso de moléculas homonucleares, sin embargo, para una molécula heteronuclear, basta con modificar el valor de m , según el caso, para conseguir una descripción correcta.

Tomando estas consideraciones, la solución a la ecuación (2.28) se escribe como

$$|\tilde{\psi}(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t \hat{V}(\tau) d\tau} |\tilde{\psi}(t_0)\rangle \quad (2.38)$$

Comparando las ecuaciones (2.26) y (2.38), podemos observar que el operador de evolución de nuestro sistema con interacción electromagnética está dado por

$$e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t H(\tau) d\tau} = e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t \tilde{V}(\tau) d\tau} e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t_0}. \quad (2.39)$$

Resulta importante recordar en este punto la forma del experimento que conducirá a los futuros cálculos. El sistema originalmente se encuentra en un estado que, en la representación de la interacción, está dado por

$$|\tilde{\psi}(t_0 = 0)\rangle = |\phi_{g0}\rangle |\bar{g}(x)\rangle. \quad (2.40)$$

Este estado evoluciona en el estado electrónico base hasta que el primer pulso, cuyo tiempo central es t_1 , actúa sobre él; en ese momento, una parte de la amplitud de probabilidad de este estado es transferida al estado electrónico excitado y distribuida en los estados vibracionales correspondientes, $|\phi_{em}\rangle$. Nuevamente el estado evolucionará libremente hasta que un segundo pulso, con tiempo central t_2 , interactúe con él, ocasionando una nueva transferencia de amplitud de probabilidad del estado electrónico base al excitado y viceversa. Este procedimiento se repetirá en los pulsos tres y cuatro, centrados en los tiempos t_3 y t_4 , respectivamente. Finalmente, tendremos un estado en el que habrá una cierta amplitud de probabilidad en el estado electrónico excitado y otra en el estado electrónico base. Nuestro

¹Para ser precisos, nuestras unidades están adimensionalizadas considerando a m como la unidad de masa; $\hbar_0 = (2\hbar/m\omega_g)^{1/2}$ como la unidad de longitud; $p_0 = (2m\hbar\omega_g)^{1/2}$ como la unidad de momento; y $t_0 = m\hbar_0/p_0$ como la unidad de tiempo.

análisis se concentrará en conocer la amplitud de probabilidad del paquete de onda en el estado electrónico excitado, lo que experimentalmente se conoce como señal de fluorescencia. De aquí surge la necesidad de conocer la amplitud de probabilidad que es transferida por la interacción electromagnética y la remanente de cada estado electrónico considerado.

Un nuevo ingrediente que se sumará a los ya expuestos es el uso de teoría de perturbaciones a primer orden, por lo que, suponiendo que los valores esperados de H_0 y $V(t)$ sostienen la siguiente relación $\langle H_0 \rangle \gg \langle V(t) \rangle$, entonces resulta válido escribir el operador $\exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \tilde{V}(\tau) d\tau\right)$ como

$$e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \tilde{V}(\tau) d\tau} \approx 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \tilde{V}(\tau) d\tau + \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t d\tau \int_{t_0}^{\tau} d\tau' \tilde{V}(\tau) \tilde{V}(\tau'), \quad (2.41)$$

de donde el término a emplear en la transferencia de amplitud de probabilidad entre estados es el segundo y el resto será útil sólo al referirnos a la amplitud de probabilidad remanente en el estado de origen.

Así la amplitud de probabilidad transferida, digamos por el primer pulso, estará dada por

$$\langle \bar{e}(x) | \langle \phi_{en} | \left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \tilde{V}(\tau) d\tau \right) | \phi_{g0} \rangle | \bar{g}(x) \rangle \approx i F_1 \sum_n \langle \phi_{en} | \phi_{g0} \rangle e^{-\frac{1}{2} \tau_0^2 (\Omega - \omega_{nm})^2} e^{-i[(\Omega - \omega_{nm})t_1 + \phi_1]} \quad (2.42)$$

donde $F_1 \equiv \frac{\mu E_1 \tau_0}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{2}}$, y la frecuencia relativa, en general, ω_{nm} , es la diferencia entre las energías del estado vibracional n del estado electrónico excitado y el estado base vibracional m del estado electrónico base, dividida por \hbar :

$$\omega_{nm} = \frac{\epsilon}{\hbar} + \omega_e \left(n + \frac{1}{2} \right) - \omega_g \left(m + \frac{1}{2} \right). \quad (2.43)$$

En nuestro caso particular, consideraremos que las frecuencias de los osciladores armónicos son iguales, i.e. $\omega \equiv \omega_e = \omega_g$, por lo que (2.43) se reduce a

$$\omega_{nm} = \frac{\epsilon}{\hbar} + \omega (n - m). \quad (2.44)$$

La amplitud de probabilidad remanente en el estado base tras el primer pulso se determina como

$$\langle \bar{g}(x) | \langle \phi_{g0} | \left(1 - \frac{1}{\hbar^2} \int_{t_0}^t d\tau \int_{t_0}^{\tau} d\tau' \tilde{V}(\tau) \tilde{V}(\tau') \right) | \phi_{g0} \rangle | \bar{g}(x) \rangle \approx 1 - \frac{F_1^2}{2} \sum_n |\langle \phi_{en} | \phi_{g0} \rangle|^2 e^{-\tau_0^2 (\Omega - \omega_{n0})^2}$$

(2.45)

Para el resto de los pulsos la situación es ligeramente diferente dado que habrá transferencia de amplitud de probabilidad del estado electrónico base al estado electrónico excitado, pero, de igual manera, habrá transferencia de amplitud de probabilidad del estado electrónico excitado al base. Por esta razón tendremos dos ecuaciones para la transferencia de amplitud de probabilidad y, asimismo, para las amplitudes de probabilidad remanentes en cada estado. En general, si llamamos \hat{P}_j al operador del pulso j -ésimo dado como en la ecuación (2.39), podemos escribir que para $j > 1$ se satisfacen las siguientes relaciones:

$$\langle \tilde{g}(x) | \langle \phi_{gm} | \hat{P}_j | \phi_{gm} \rangle | \tilde{g}(x) \rangle \approx 1 - \frac{F_j^2}{2} \sum_{n,m} |\langle \phi_{en} | \phi_{gm} \rangle|^2 e^{-\tau_j^2 (\Omega - \omega_{nm})^2}. \quad (2.46)$$

$$\langle \tilde{e}(x) | \langle \phi_{en} | \hat{P}_j | \phi_{en} \rangle | \tilde{e}(x) \rangle \approx \langle \tilde{g}(x) | \langle \phi_{gm} | \hat{P}_j | \phi_{gm} \rangle | \tilde{g}(x) \rangle, \quad (2.47)$$

$$\langle \tilde{e}(x) | \langle \phi_{en} | \hat{P}_j | \phi_{gm} \rangle | \tilde{g}(x) \rangle \approx i F_j \sum_{n,m} \langle \phi_{en} | \phi_{gm} \rangle e^{-\frac{1}{2} \tau_j^2 (\Omega - \omega_{nm})^2} e^{-i[(\Omega - \omega_{nm})t_j + \phi_j]}, \quad (2.48)$$

y

$$\langle \tilde{g}(x) | \langle \phi_{gm} | \hat{P}_j | \phi_{en} \rangle | \tilde{e}(x) \rangle \approx i F_j \sum_{n,m} \langle \phi_{gm} | \phi_{en} \rangle e^{-\frac{1}{2} \tau_j^2 (\Omega - \omega_{nm})^2} e^{i[(\Omega - \omega_{nm})t_j + \phi_j]}. \quad (2.49)$$

En las ecuaciones anteriores, los factores $\langle \phi_{gm} | \phi_{en} \rangle$ reciben el nombre de factores de Frank-Condon, debido esencialmente a que establecen el intervalo de valores m y n para los cuales, la interacción electromagnética con el sistema no es despreciable, o sea, la región de Frank-Condon. Se pueden interpretar como la amplitud de probabilidad de que exista transferencia de un estado vibracional del estado electrónico base a uno del estado electrónico excitado o viceversa. El cálculo de estos factores para el caso particular de osciladores armónicos con igual frecuencia es más simple mediante el empleo de los operadores de creación y aniquilación y algunos conocimientos básicos acerca de estados coherentes de Glauber.

En nuestro cálculo, pues, deberemos hacer algunas consideraciones. Primero, es posible notar que el estado vibracional base del estado electrónico excitado, $|\phi_{en}\rangle$, es un estado coherente de Glauber^[27] del estado electrónico base, $|\alpha\rangle$. Debido a que ambas superficies de potencial son de tipo oscilador armónico y tienen la misma frecuencia, podemos escribir los operadores del estado electrónico excitado en términos de los operadores del estado electrónico base. En particular, si consideramos que el operador de aniquilación del oscilador

armónico del estado electrónico base es \hat{a} y, por tanto, el operador de creación es \hat{a}^\dagger , entonces los operadores de aniquilación y creación para el estado electrónico excitado, \hat{b} y \hat{b}^\dagger , respectivamente, estarán relacionados con los anteriores de la siguiente manera:

$$\hat{b} = \hat{a} - \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x_0 \quad (2.50)$$

y, de forma natural,

$$\hat{b}^\dagger = \hat{a}^\dagger - \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x_0. \quad (2.51)$$

Empleando el hecho que $\hat{a}^\dagger |\phi_{gn}\rangle = \sqrt{n+1} |\phi_{g,n+1}\rangle$ y los anteriores datos, podemos expresar los coeficientes de Franck-Condon como

$$\langle \phi_{gm} | \phi_{en} \rangle = \frac{1}{\sqrt{n!m!}} \langle \phi_{g0} | \hat{a}^m \left(\hat{a}^\dagger - \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x_0 \right)^n | \alpha \rangle. \quad (2.52)$$

Usando el desarrollo del binomio de Newton tenemos

$$\langle \phi_{gm} | \phi_{en} \rangle = \frac{1}{\sqrt{n!m!}} \sum_{j=0}^n \binom{n}{j} \left(-\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x_0 \right)^{n-j} \langle \phi_{g0} | \hat{a}^m (\hat{a}^\dagger)^j | \alpha \rangle. \quad (2.53)$$

Dado que $\langle \phi_{g0} | \hat{a}^\dagger = 0$, al expresar los operadores de creación y aniquilación en su forma normal, la fórmula (2.53) puede escribirse como

$$\langle \phi_{gm} | \phi_{en} \rangle = \frac{1}{\sqrt{n!m!}} \sum_{j=0}^n \binom{n}{j} \left(-\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x_0 \right)^{n-j} \frac{m!}{(m-j)!} \Theta(m-j) \langle \phi_{g0} | \hat{a}^{m-j} | \alpha \rangle \quad (2.54)$$

en donde la función $\Theta(m-j)$ es la función escalón de Heaviside en la variable m . Ocuparemos ahora el hecho que $\hat{a} |\alpha\rangle = \alpha |\alpha\rangle$, con α el eigenvlor del estado coherente $|\alpha\rangle$ determinado por los valores esperados de la coordenada x y el momento p en dicho estado. Con esto, tenemos que

$$\langle \phi_{gm} | \phi_{en} \rangle = \frac{1}{\sqrt{n!m!}} \sum_{j=0}^n \binom{n}{j} \left(-\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x_0 \right)^{n-j} \frac{m!}{(m-j)!} \Theta(m-j) \alpha^{m-j} e^{-|\alpha|^2/2}. \quad (2.55)$$

Hemos usado, adicionalmente, que $\langle \phi_{g0} | \alpha \rangle = e^{-|\alpha|^2/2}$. Finalmente, notamos que ya que cuando $m < j$ la fórmula (2.55) es cero, entonces, cuando $n > m$, la sumatoria sólo contendrá

22 La ecuación de Schrödinger para un sistema molecular con interacciones electromagnéticas.

valores diferentes de cero hasta $j = m$, por lo que, en general, podemos reescribir esa expresión como

$$\langle \phi_{gm} | \phi_{en} \rangle = \frac{1}{\sqrt{n!m!}} \sum_{j=0}^{\min(m,n)} \binom{n}{j} \left(-\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x_0 \right)^{n-j} \frac{m!}{(m-j)!} \alpha^{m-j} e^{-|\alpha|^2/2}, \quad (2.56)$$

donde

$$\min(m, n) = \begin{cases} m & \text{si } m \leq n, \\ n & \text{si } n < m. \end{cases} \quad (2.57)$$

Para concluir este cálculo, recordemos que el valor esperado de la coordenada nuclear x en el estado vibracional más bajo del estado electrónico excitado es x_0 y que $\langle \hat{p} \rangle_{\phi_{e0}} = 0$, por lo que el eigenvalor del estado coherente $|\alpha\rangle$ es

$$\alpha = Re(\alpha) = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x_0. \quad (2.58)$$

Así pues, como todos los factores de los coeficientes de Franck-Condon son reales, entonces $\langle \phi_{gm} | \phi_{en} \rangle = \langle \phi_{en} | \phi_{gm} \rangle$.

La amplitud de probabilidad en el estado electrónico excitado tras el último pulso ($t > t_4$), es decir, la señal de fluorescencia o de interferencia, como también la llamaremos, estará dada por el cuadrado de la magnitud de la proyección de la función de onda final sobre el estado electrónico excitado con sus estados vibracionales correspondientes, a saber:

$$S_{int}(t_p, t_w, t_d) = \langle \tilde{\psi}(t > t_4) | \phi_{en} \rangle \langle \tilde{e}(x) | \times \langle \tilde{e}(x) | \langle \phi_{en} | \tilde{\psi}(t > t_4) \rangle. \quad (2.59)$$

Para calcular esta cantidad, obviamente necesitamos conocer la porción del estado final que se encuentra en el estado electrónico excitado. Como veremos, este paquete de onda se encuentra distribuido en ocho elementos que denotan ocho distintas "rutas" por las cuales el paquete de onda original puede evolucionar desde el estado base electrónico hasta el estado electrónico excitado pasando por los cuatro pulsos electromagnéticos. Veremos que una de estas "rutas" resulta muy importante para los cálculos que propondremos y, además, podremos notar que esta teoría nos permite asegurar la exactitud de nuestras suposiciones.

En resumen, para obtener la señal de interferencia, deberemos aplicar adecuadamente los operadores de pulso expresados en las fórmulas (2.16), (2.17), (2.18) y (2.19) con auxilio

2.2 Solución analítica de la ecuación de Schrödinger para una molécula modelada con superficies de potencial tipo oscilador armónico. 23

del resultado obtenido en (2.56) sobre el paquete de onda inicial y resolver analíticamente las expresiones obtenidas.

En el siguiente capítulo se muestran los resultados obtenidos mediante este método y el análisis numérico, se realiza una comparación de ambos y, finalmente, con base en los resultados obtenidos, se presentan algunas aplicaciones dignas de observación.

24 La ecuación de Schrödinger para un sistema molecular con interacciones electromagnéticas.

Capítulo 3

Análisis del interferograma de fluorescencia.

Con base en el desarrollo teórico planteado a lo largo del capítulo anterior, en las siguientes secciones se analizan los resultados obtenidos mediante el análisis numérico y la solución analítica planteada. En la sección 3.1 se muestran algunos de los gráficos obtenidos por medio de los programas en lenguaje FORTRAN diseñados con la finalidad de comprobar la efectividad de nuestra propuesta numérica, y en la sección 3.2 se analizan los detalles concernientes al estudio analítico de la solución de la ecuación de Schrödinger de nuestro problema. Tras estos primeros resultados, comparamos ambos esquemas de trabajo en la sección 3.3 para, finalmente, en la sección 3.4 aplicarlos sobre modelos más realistas de moléculas, tales como la molécula de yodo, cuyo análisis se presenta en las subsecciones 3.4.2 y 3.4.3.

3.1 Interferograma de fluorescencia mediante técnicas numéricas.

Ya otros trabajos⁽¹⁾ han estudiado la precisión de estos métodos frente a los experimentos. Entonces, aquí nos limitamos a implementarlos mediante el procedimiento antes descrito.

R. P. Duarte²¹¹ diseñó dos rutinas en lenguaje FORTRAN, *Cina1* y *Cina2*, las cuales se muestran en el apéndice A, en las que se han escrito las instrucciones adecuadas para calcular numéricamente el estado cuántico molecular en cada instante de su evolución en el experimento planteado. El primero de estos programas calcula la evolución del estado hasta después del segundo pulso, momento en el que los datos son registrados en archivos externos para cada instante t_w de la evolución del paquete de onda. Estos datos son utilizados por el segundo programa, en el que se aplica el último par de pulsos a los estados y se guardan los estados finales. Posteriormente, los paquetes de onda obtenidos son analizados para obtener la señal de interferencia.

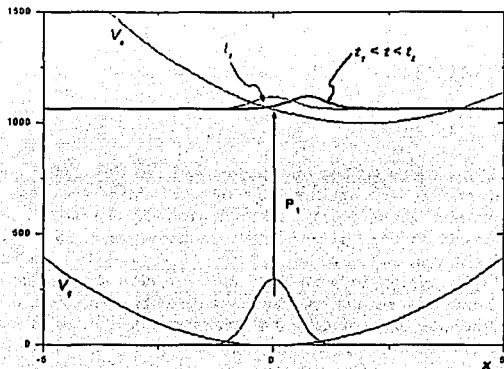


Figura 3.1: Representación de estados tras el primer pulso láser. Se presenta el paquete de onda en el estado electrónico base y la evolución de la "copia" del paquete de onda en el estado electrónico excitado.

Suponemos que la duración de los pulsos láser incidentes en la molécula es del orden los femtosegundos, de tal manera que el espaciamiento temporal entre ellos, $t_p \equiv t_2 - t_1$, $t_w \equiv t_3 - t_2$ y $t_d \equiv t_4 - t_3$, siendo lo más corto posible, es lo suficientemente largo como para evitar algún traslape. Estaremos interesados en situaciones donde el tiempo de espera, t_w ,

es relativamente largo, mientras que el tiempo de preparación, t_p , y el tiempo de retraso, t_d , son relativamente cortos (en un sentido que especificaremos más tarde). También suponemos que la secuencia de pulsos para el experimento de interferometría de paquetes de onda con cuatro pulsos láser está caracterizada como sigue: los pulsos 1 y 2 son colineales y tienen una diferencia de fase $\phi_p (= 0)$, los pulsos 3 y 4 son colineales y tienen una diferencia de fase $\phi_d (= 0 \text{ ó } \pi/2)$, los pulsos 2 y 3 no son necesariamente colineales y mantienen una diferencia de fase ϕ . Consideraremos adicionalmente que $\phi_p = \phi_d$, $t_p \approx t_d$ y $\phi = \pi$.

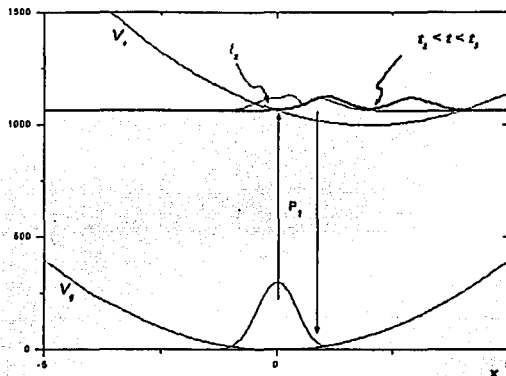


Figura 3.2: Representación de estados tras el segundo pulso láser. Se presenta el paquete de onda en el estado electrónico base y la evolución de la 'copia' del paquete de onda en el estado electrónico excitado. Es notoria la separación entre las 'copias' creadas a partir del primero y el segundo pulsos.

Las figuras que a continuación se presentan son el resultado del uso de estas subrutinas. En ellas se muestra el efecto de cada uno de los pulsos sobre la amplitud de probabilidad de los paquetes de onda en los estados electrónicos base y excitado. Los paquetes de onda han sido trazados conservando las amplitudes relativas. En la figura (3.1) hemos etiquetado

como P_1 la acción de transferencia del primer pulso al tiempo $t = t_1$; también hemos representado la evolución del paquete de onda transferido al estado electrónico excitado hasta un tiempo t entre el primero y segundo pulsos. Aquí hacemos énfasis en el hecho de que experimentalmente es muy difícil observar estos paquetes de onda, dado que la separación temporal entre el primero y el segundo pulsos, t_p , es del orden de los picosegundos.

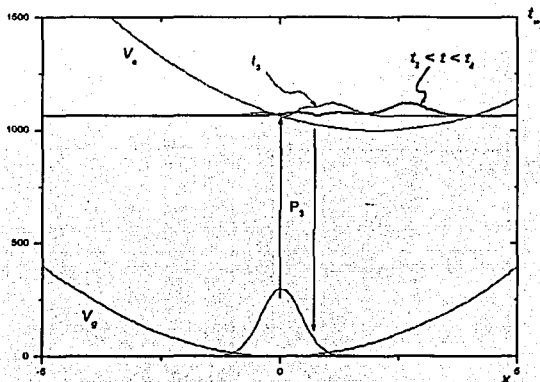


Figura 3.3: Representación de estados tras el tercer pulso láser para t_w . Se presenta el paquete de onda en el estado electrónico base y la evolución de la "copia" del paquete de onda en el estado electrónico excitado.

Como se nota en la figura (3.2), la acción del segundo pulso, P_2 , es transferir amplitud de probabilidad tanto del estado electrónico base al excitado, como del excitado al base. Sin embargo, la amplitud de probabilidad transferida al estado electrónico base es mínima, impidiendo su apreciación gráfica. Naturalmente, tras el segundo pulso, la función de onda correspondiente al estado electrónico excitado es más complicada que en el caso anterior. Este paquete evolucionará de tal forma que al cabo de cada múltiplo de medio período del modo vibracional del estado electrónico excitado, este paquete presentará interferencia destructiva o constructiva de acuerdo a la fase adoptada por cada pulso al experimentar la

interacción electromagnética. En nuestro caso, hemos adoptado una diferencia de fase entre los pulsos nula, entonces la interferencia será constructiva.

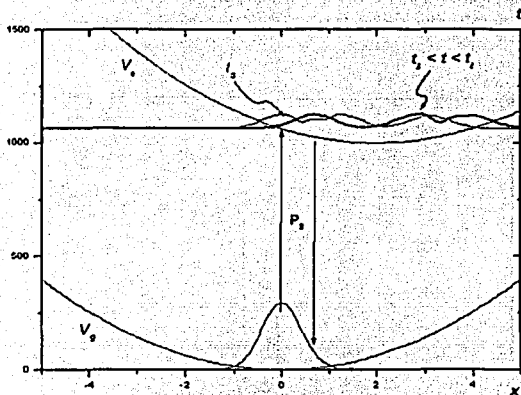


Figura 3.4: Representación de estados tras el tercer pulso láser para $t_{w2} > t_{w1}$. Se presenta el paquete de onda en el estado electrónico base y la evolución de la "copia" del paquete de onda en el estado electrónico excitado.

Como mencionamos arriba, se realizaron varias grabaciones entre el segundo y tercer pulsos, permitiéndonos variar en forma controlada el valor de t_w , lo cual es deseado para obtener un interferograma que dependa básicamente de los tiempos de preparación del estado vibracional cuántico que nos interesa y que detallaremos en la siguiente sección. Por esta razón, para el tercer pulso se presentan las figuras (3.3) y (3.4). La primera de ellas está asociada a un $t_w \equiv t_{w1}$ equivalente a la separación temporal entre el primero y segundo pulsos, es decir, t_p . La segunda de las figuras corresponde a un $t_w \equiv t_{w2} > t_{w1}$, tiempo equivalente a 2.1 veces el período vibracional del paquete de onda en el estado electrónico excitado. Como en el caso del segundo pulso, durante la tercera interacción también hay transferencia de amplitud de probabilidad del estado electrónico excitado al estado electrónico base, pero

nuevamente el ajuste de la intensidad del pulso hace que ésta sea despreciable. Debido a que estamos trabajando con osciladores armónicos los paquetes de onda del estado excitado no presentan deformaciones sin importar qué tan largo sea el tiempo t_w considerado, como puede verse en las amplitudes de las funciones graficadas en el estado electrónico excitado de la figura (3.4).

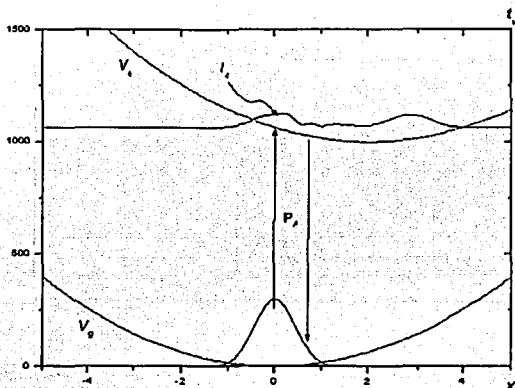


Figura 3.5: Representación de estados durante el cuarto pulso láser para $t_{w1} = t_p$. Se presenta el paquete de onda en el estado electrónico base y la evolución de la 'copia' del paquete de onda en el estado electrónico excitado. Es notoria la separación entre las 'copias' creadas a partir del primero y el segundo pulsos.

Los efectos del cuarto pulso sobre el estado molecular total se presentan en las figuras (3.5) y (3.6), para t_{w1} y para t_{w2} , respectivamente. Podemos darnos cuenta de que para tiempos muy pequeños la interferencia total de los paquetes de onda es prácticamente destructiva, mientras que para tiempos cercanos al periodo vibracional la interferencia resulta constructiva. Esto se verá reflejado en el interferograma que obtendremos finalmente tras el análisis de los datos grabados.

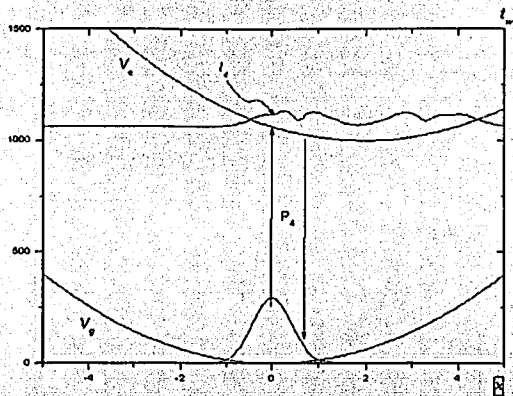


Figura 3.6: Representación de estados durante el cuarto pulso láser para $t_{w2} = 2.1 \times \tau_e$. Se presenta el paquete de onda en el estado electrónico base y la evolución de la "copia" del paquete de onda en el estado electrónico excitado. Es notoria la separación entre las "copias" creadas a partir del primero y el segundo pulsos.

El análisis de los estados obtenidos por nuestros programas consiste en evaluar numéricamente la integral que define la población total del estado electrónico excitado después del cuarto pulso, es decir, la señal de interferencia:

$$S_{int}(t_w) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\psi}_e^*(x) \tilde{\psi}_e(x) dx, \quad (3.1)$$

en donde $\tilde{\psi}_e$ representa la parte correspondiente al estado electrónico excitado de la función de onda molecular total para un tiempo $t > t_4$, cuando han sido aplicados los dos pares de pulsos láser. La señal de interferencia, $S_{int}(t_w)$, corresponde al cuadrado de la norma del paquete de onda en el estado electrónico excitado en función del tiempo de retraso entre el segundo y tercer pulsos, t_w . El resultado de este cálculo arroja un punto en el

interferograma, por lo que, para poder realizar un análisis espectroscópico de la molécula que nos interesa, requerimos distintos valores. En particular, como hemos dicho, decidimos variar la coordenada temporal t_w , dado que en un experimento éste es un valor que podemos controlar muy fácilmente.

La figura (3.7) representa el interferograma de fluorescencia que sería posible detectar en un experimento real en el que la molécula en cuestión pudiera ser modelada por medio de dos superficies de potencial electrónico de la forma que hemos empleado aquí.

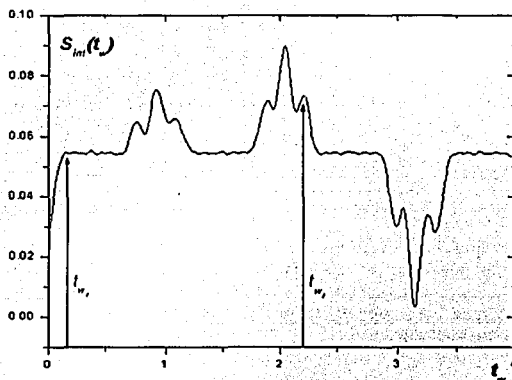


Figura 3.7: Interferograma de fluorescencia completo para una molécula modelada con un par de osciladores armónicos de igual frecuencia. Ha sido calculado mediante métodos numéricos.

En todos los cálculos mostrados y en los siguientes se emplearon los siguientes datos: para las superficies de potencial electrónico, frecuencia $\omega_e = 4\sqrt{2}$; frecuencia central para el láser $\Omega = 1064$; momento dipolar $\mu = 1$; intensidad del pulso láser $E_0 = 50$; ancho temporal de los pulsos $\tau_L = 1/512$; separación temporal en los pares de pulsos $t_p \approx t_d = 0.15 \times \frac{\pi}{\omega_e}$. Todos los datos, incluyendo la coordenada espacial, x , y la temporal, t_w , están expresados en las unidades adimensionales que mencionamos en la sección 2.2.

Basándonos en lo anterior, notamos que, congruentemente con las aseveraciones antes hechas, los puntos de mayor interferencia, es decir, los máximos y los mínimos coinciden con períodos completos del modo vibracional del estado electrónico excitado.

Más adelante, una vez comprobada la efectividad de nuestra técnica numérica, tendremos la oportunidad de volver a emplear las rutinas numéricas aquí usadas en la detección específica de un estado vibracional.

3.2 Preparación y detección de un estado vibracional.

Heimos dicho que nuestro interés se centra en el estudio de un estado vibracional en particular, preparado mediante cuatro pulsos láser en interacción con una molécula diatómica descrita por dos superficies armónicas. También se ha dicho que este estado vibracional puede ser caracterizado experimentalmente mediante la detección de la fluorescencia emitida por la molécula después de la interacción electromagnética. Por esta razón, en esta sección desarrollaremos todos los cálculos necesarios para conocer, en términos teóricos, todas las contribuciones al interferograma de fluorescencia.

La fluorescencia emitida por la molécula tras interactuar con el campo electromagnético depende de la amplitud de probabilidad localizada en el estado electrónico excitado. Por tal razón basta con que conozcamos, para distintos tiempos, la amplitud de probabilidad que ocupa este estado para poder encontrar teóricamente el interferograma que resultaría del experimento aquí planteado.

La función de onda nuclear final encontrada en el estado excitado es básicamente una combinación lineal de ocho contribuciones que corresponden a ocho funciones de onda, tal como las presenta esquemáticamente la figura (3.8). Cada función representada tiene origen en una cierta "ruta" de evolución en el sistema desde el estado electrónico base al estado electrónico excitado. Las ocho funciones de onda que son necesarias para nuestro estudio están determinadas por las siguientes expresiones:

$$|U_A\rangle = |\phi_{en}\rangle|\bar{v}(x)\rangle\langle\bar{v}(x)|\langle\phi_{en}|\hat{P}_1|\phi_{g0}\rangle|\bar{g}(x)\rangle, \quad (3.2)$$

$$|U_B\rangle = |\phi_{en}\rangle|\bar{v}(x)\rangle\langle\bar{v}(x)|\langle\phi_{en}|\hat{P}_2|\phi_{g0}\rangle|\bar{g}(x)\rangle, \quad (3.3)$$

$$|U_C\rangle = |\phi_{en}\rangle|\bar{v}(x)\rangle\langle\bar{v}(x)|\langle\phi_{en}|\hat{P}_3|\phi_{g0}\rangle|\bar{g}(x)\rangle, \quad (3.4)$$

$$|U_D\rangle = |\phi_{en}\rangle|\bar{v}(x)\rangle\langle\bar{v}(x)|\langle\phi_{en}|\hat{P}_4|\phi_{g0}\rangle|\bar{g}(x)\rangle, \quad (3.5)$$

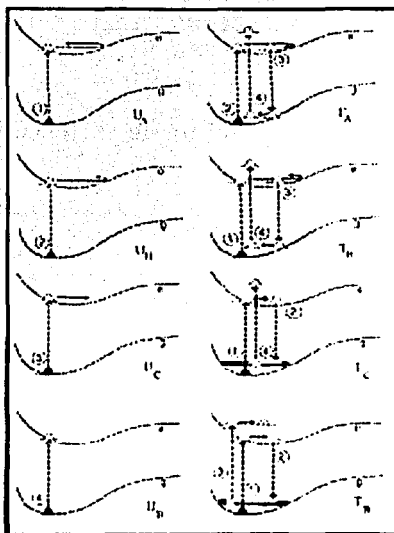


Figura 3.8: Descripción esquemática de las ocho contribuciones a la función de onda final en el estado electrónico excitado. Figura 2 de la referencia [20]

$$|T_A\rangle = |\phi_{en}\rangle|\bar{e}(x)\rangle\langle\bar{e}(x)|\langle\phi_{en}|\hat{P}_4|\phi_{gm}\rangle|\bar{g}(x)\rangle\langle\bar{g}(x)|\langle\phi_{gm}|\hat{P}_3|\phi_{ea}\rangle|\bar{e}(x)\rangle\langle\bar{e}(x)|\langle\phi_{ea}|\hat{P}_2|\phi_{g0}\rangle|\bar{g}(x)\rangle, \quad (3.6)$$

$$|T_B\rangle = |\phi_{en}\rangle|\bar{e}(x)\rangle\langle\bar{e}(x)|\langle\phi_{en}|\hat{P}_4|\phi_{gm}\rangle|\bar{g}(x)\rangle\langle\bar{g}(x)|\langle\phi_{gm}|\hat{P}_3|\phi_{ea}\rangle|\bar{e}(x)\rangle\langle\bar{e}(x)|\langle\phi_{ea}|\hat{P}_1|\phi_{g0}\rangle|\bar{g}(x)\rangle, \quad (3.7)$$

$$|T_C\rangle = |\phi_{en}\rangle|\bar{e}(x)\rangle\langle\bar{e}(x)|\langle\phi_{en}|\hat{P}_4|\phi_{gm}\rangle|\bar{g}(x)\rangle\langle\bar{g}(x)|\langle\phi_{gm}|\hat{P}_2|\phi_{ea}\rangle|\bar{e}(x)\rangle\langle\bar{e}(x)|\langle\phi_{ea}|\hat{P}_1|\phi_{g0}\rangle|\bar{g}(x)\rangle \quad (3.8)$$

y

$$|T_D\rangle = |\phi_{en}\rangle|\bar{e}(x)\rangle\langle\bar{e}(x)|\langle\phi_{en}|\hat{P}_3|\phi_{gm}\rangle|\bar{g}(x)\rangle\langle\bar{g}(x)|\langle\phi_{gm}|\hat{P}_2|\phi_{ea}\rangle|\bar{e}(x)\rangle\langle\bar{e}(x)|\langle\phi_{ea}|\hat{P}_1|\phi_{g0}\rangle|\bar{g}(x)\rangle. \quad (3.9)$$

Las funciones que hemos etiquetado como $|U_T\rangle$ corresponden a estados en los que la transferencia de amplitud de probabilidad se ha efectuado solamente durante la acción de un pulso, de tal manera que las letras *A*, *B*, *C* y *D* corresponden a dicha transferencia efectuada durante el primero, segundo, tercero y cuarto pulsos, respectivamente. Las funciones etiquetadas como $|T_T\rangle$ contienen tres transferencias y la letra hace referencia al pulso en el que no se produce transferencia. Por ejemplo, la expresión (3.2) hace referencia a un estado preparado por el primer pulso y evolucionado en el estado electrónico excitado libremente. La expresión (3.7) hace referencia a un estado preparado mediante la secuencia de tres pulsos láser: el primer pulso transfiere amplitud de probabilidad del estado electrónico base a los estados vibracionales del estado electrónico excitado; posteriormente, el tercer pulso transfiere amplitud de probabilidad al estado electrónico base para que, al final, el cuarto pulso transfiera amplitud de probabilidad del estado electrónico base al estado electrónico excitado y la distribuya en sus estados vibracionales.

Si consideramos que los factores F_i de las expresiones (2.46) a (2.49) son iguales, es decir, $F_i \equiv F \equiv \frac{u_{Epr}}{h} \sqrt{\frac{2}{\pi}}$, la señal de interferencia constituida por todos los términos del cuadrado de la norma de la proyección del estado final total sobre el estado electrónico excitado, $\langle\bar{e}(x)|\langle\phi_{en}|\hat{\psi}(t > t_4)\rangle$, será proporcional a distintas potencias del campo eléctrico E_0 . Despreciaremos cualquier contribución de orden superior a E_0^4 por no resultar significativa en la señal. De los 64 términos que resultan en total, sólo 26 de ellos son independientes, ya que, por ejemplo, se encontrarán los elementos $\langle U_C|T_C\rangle$ y $\langle T_C|U_C\rangle$ que se relacionan entre sí como $\langle U_C|T_C\rangle + \langle T_C|U_C\rangle = 2 \times \text{Re}\{\langle U_C|T_C\rangle\}$. Por otra parte, los términos de la señal

de interferencia $\langle U_A|U_A \rangle$, $\langle U_B|U_B \rangle$, $\langle U_C|U_C \rangle$ y $\langle U_D|U_D \rangle$ no son términos de interferencia, ya que son la norma al cuadrado de cuatro estados vibracionales en particular. Por tanto, la determinación teórica del interferograma se reduce al cálculo de esos veintiseis elementos y el análisis del interferograma se restringe tan sólo a veintidós.

Tras evaluar, término a término, empleando las expresiones (2.46) a (2.49), cada uno de los involucrados en la señal de interferencia, S_{int} , llegamos a la expresión

$$\begin{aligned}
 S_{int}(t_p, t_w) = & \pi \left(\frac{\mu E_0 \tau \Delta}{h} \right)^2 \sum_n \left[\langle \phi_{en} | \phi_{g0} \rangle \right]^2 e^{-\tau \frac{1}{2} (\Omega - \omega_{n0})^2} \left[2 + Re \left\{ e^{-i[(\Omega - \omega_{n0})t_p + \phi_p]} + \right. \right. \\
 & e^{-i[(\Omega - \omega_{n0})(t_p + t_w) + \phi_p + \phi]} + e^{-i[(\Omega - \omega_{n0})(2t_p + t_w) + 2\phi_p + \pi]} + e^{-i[(\Omega - \omega_{n0})t_w + \pi]} + \\
 & \left. \left. e^{-i[(\Omega - \omega_{n0})(t_w + t_d) + \pi + \phi_d]} + e^{-i[(\Omega - \omega_{n0})t_d + \phi_p]} \right\} \right] - \\
 & \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{\mu E_0 \tau \Delta}{h} \right)^4 \sum_{n_1, n_2} \langle \phi_{g0} | \phi_{en_1} \rangle \langle \phi_{en_2} | \phi_{g0} \rangle \langle \phi_{gm} | \phi_{gn} \rangle \langle \phi_{en} | \phi_{g0} \rangle e^{-\frac{1}{2} \tau \frac{1}{2} [(\Omega - \omega_{n1m})^2 + (\Omega - \omega_{n0})^2 + (\Omega - \omega_{n2m})^2 + (\Omega - \omega_{n0})^2]} \\
 & \times Re \left\{ e^{i[-2(\Omega - \frac{h}{k})t_p + s\omega(t_w + 2t_p) - n\omega t_w - m\omega t_p]} + e^{i[-(\Omega - \frac{h}{k})t_p - n\omega(t_w + t_p) + s\omega(t_w + 2t_p) - m\omega t_p]} + \right. \\
 & e^{i[-(\Omega - \frac{h}{k})(t_p + t_w) + s\omega(t_w + 2t_p) - n\omega t_p - m\omega(t_p + t_w) - \pi]} + e^{i[-(\Omega - \frac{h}{k})t_w - n\omega t_p + s\omega(t_w + t_p) - m\omega t_w - \pi]} + \\
 & e^{i[-(\Omega - \frac{h}{k})t_p + s\omega(t_w + t_p) - n\omega t_w - m\omega t_p]} + e^{i[-n\omega(t_p + t_w) + s\omega(t_w + t_p) - m\omega t_p]} + \\
 & e^{i[-(\Omega - \frac{h}{k})t_w + s\omega(t_w + t_p) - n\omega t_p - m\omega(t_p + t_w) - \pi]} + e^{i[-(\Omega - \frac{h}{k})(t_p + t_w) - n\omega t_p + s\omega t_w - m\omega t_w]} + \\
 & e^{i[-(\Omega - \frac{h}{k})(t_w - t_p) + s\omega t_p - n\omega t_w - m\omega t_p + \pi]} + e^{i[(\Omega - \frac{h}{k})t_w - n\omega(t_p + t_w) + s\omega t_p - m\omega t_p + \pi]} + \\
 & e^{i[s\omega t_p - n\omega t_p - m\omega(t_p + t_w)]} + e^{i[(\Omega - \frac{h}{k})t_p - n\omega t_p - m\omega t_w]} + \\
 & e^{i[(\Omega - \frac{h}{k})t_w - n\omega t_w - m\omega t_p + \pi]} + e^{i[(\Omega - \frac{h}{k})(t_p + t_w) - n\omega(t_p + t_w) - m\omega t_p + \pi]} + \\
 & e^{i[(\Omega - \frac{h}{k})t_p - n\omega t_p - m\omega(t_p + t_w)]} + e^{i[2(\Omega - \frac{h}{k})t_p - n\omega t_p - s\omega t_p - m\omega t_w]} \}.
 \end{aligned}
 \tag{3.10}$$

Es difícil concluir algo de la expresión anterior a primera vista. Sin embargo, es posible destacar el papel decisivo que juegan los factores de Franck-Condon como coeficientes de "peso" para cada uno de los estados vibracionales del estado excitado involucrados en cada elemento de interferencia. El primero de los elementos, $2\pi \left(\frac{\mu E_0 \tau \Delta}{h} \right)^2 \sum_n \left[\langle \phi_{en} | \phi_{g0} \rangle \right]^2 e^{-\tau \frac{1}{2} (\Omega - \omega_{n0})^2}$, es el valor constante debido a la norma de los estados $|U_A\rangle$, $|U_B\rangle$, $|U_C\rangle$ y $|U_D\rangle$, en donde el factor $|\langle \phi_{en} | \phi_{g0} \rangle|^2$ corresponde a la probabilidad de que un pulso transfiera amplitud de probabilidad del estado vibracional más bajo del estado base a cualquiera de los estados vibracionales del estado electrónico excitado. Los veintidós sumandos restantes contienen factores exponenciales con fases dependientes de la energía de excitación, de la diferencia energética entre los niveles vibracionales en los que se presenta una transferencia de amplitud de probabilidad, de los tiempos de retraso entre los pulsos y de las fases fijas de éstos. Los factores exponenciales contienen la información de la interferencia de todos los paquetes de onda evolucionando en el estado electrónico excitado antes de decaer al estado electrónico base.

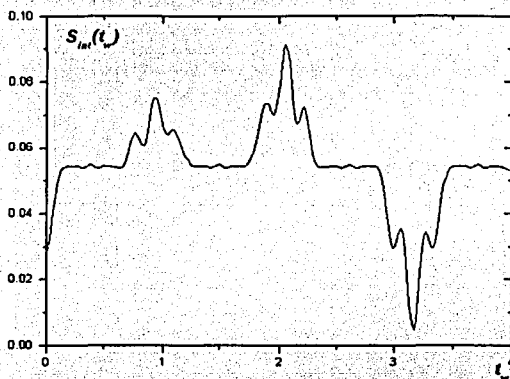


Figura 3.9: Interferograma de fluorescencia completo para un par de osciladores armónicos con respecto al tiempo de retraso entre el segundo y tercer pulsos, t_w .

De manera natural, como puede apreciarse en la fórmula (3.10), la señal de interferencia depende de los tiempos que caracterizan a nuestro análisis. Sin embargo, y sin pérdida de generalidad, basta con variar el tiempo entre el segundo y tercer pulsos, t_w , para obtener un interferograma bien caracterizado. El resultado de esta operación puede verse en la figura (3.9).

Cada término del interferograma contiene información importante de la evolución del sistema molecular bajo la interacción electromagnética de dos pares de pulsos láser. Por ejemplo, la curva predominante del interferograma de fluorescencia de la figura (3.9) puede ser obtenida empleando sólo una parte del total de los términos involucrados, a decir:

$$S_{int}(t_p, t_w) \approx 2 \times \text{Re}\{(\langle U_C | + \langle U_D |)(|U_A\rangle + |U_B\rangle)\}. \quad (3.11)$$

Esto es debido esencialmente a que el resto de los términos del interferograma tiene una contribución tan pequeña que no es posible observarla en el mismo. El resultado de la

evaluación de esta expresión, fijando t_p y variando t_w , se muestra en la figura (3.10).

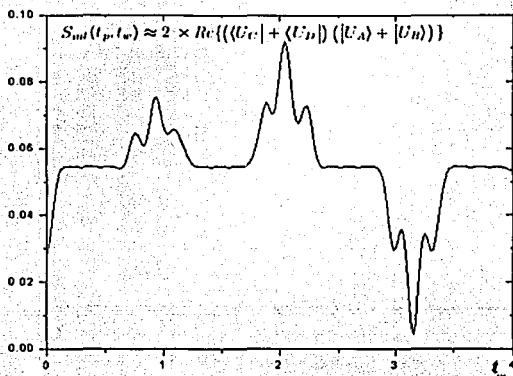


Figura 3.10: Aislamiento de los términos que, a primera aproximación, forman el interferograma de fluorescencia completo para un par de osciladores armónicos con respecto al tiempo de retraso entre el segundo y tercer pulsos, t_w .

A órdenes superiores, con una magnitud inferior a la de los términos que contribuyen esencialmente a la imagen del interferograma, existen otros términos cuya información también puede ser aprovechada. Por una parte, existen términos, como $\langle U_A | T_A \rangle$ y $\langle U_B | T_B \rangle$, que pueden ser despreciados sin ningún problema. Como se muestra en la figura (3.8), el término $2 \times \text{Re}\{\langle U_A | T_A \rangle\}$ en la señal de interferencia es la parte real de la interferencia de un paquete de onda que ha sido preparado en el estado electrónico excitado por el primer pulso y propagado durante $t_p + t_w + t_d$ en ese estado, con otro paquete copiado al estado electrónico excitado por el segundo pulso y propagado en este estado excitado durante t_w , regresado por el tercer pulso al estado electrónico base y propagado en el estado base durante t_d , y finalmente, re-excitado por el cuarto pulso. Ahora deberemos tener en mente que, para nuestro experimento numérico, t_w es considerablemente más grande que los otros

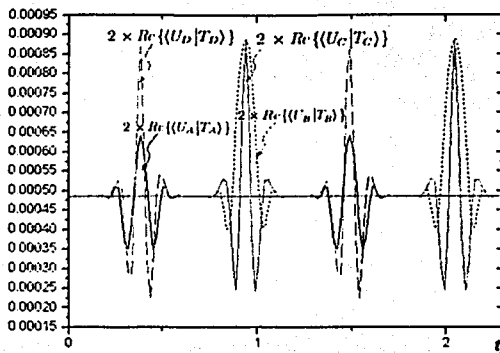


Figura 3.11: Interferencia de los términos a segundo orden del interferograma de fluorescencia para un par de osciladores armónicos con respecto al tiempo de retraso entre el segundo y tercer pulsos, t_w .

dos retrasos, que ambos paquetes de onda evolucionan un tiempo t_w en el estado electrónico excitado, y que para una molécula diatómica con varias vibraciones ópticamente activas²⁰ la evolución durante un tiempo largo en el estado electrónico excitado colocará la mayor parte del paquete de onda propagado fuera de la región de Franck-Condon. Entonces, el ancho de banda espectral finito de los pulsos 3 y 4 (correspondiente a su duración no nula, i.e. $\tau_L \neq 0$) sólo transmitirá una cierta amplitud de probabilidad nuclear del estado electrónico excitado al base insuficiente para que la contribución del tercer pulso sea relevante, lo que tiene como consecuencia que el término $2 \times \text{Re}\{\langle U_A | T_A \rangle\}$ tenga una contribución relativamente pequeña a la señal de interferencia. Estas mismas consideraciones pueden hacerse para el término $2 \times \text{Re}\{\langle U_B | T_B \rangle\}$.

Existe un término en la señal de fluorescencia que contiene información aun más importante. El término $\langle U_C | T_C \rangle$, como veremos, describe por completo un estado vibracional particular preparado por medio de la secuencia de pulsos aplicados sobre la molécula. A partir de ahora, nuestro interés será esencialmente describir la forma de obtener un estado

vibracional por medio de la señal proporcionada por este elemento del interferograma.

El comportamiento del término $2 \times \text{Re}\{\langle U_C | T_C \rangle\}$ de la señal es diferente al del resto de los términos. Éste representa la interferencia de los paquetes de onda $|U_C\rangle$ con $|T_C\rangle$, dados por (3.4) y (3.8), respectivamente. Para t_p y t_d fijos, este término representa la interferencia de un paquete de onda invariante $|U_C\rangle$ con un arreglo de paquetes de onda de referencia en movimiento $|T_C\rangle$. Las contribuciones de este término deberán ocurrir en múltiplos del período del modo vibracional del estado electrónico excitado.

En la figura (3.11) vemos algunos de los términos cuya contribución es a segundo orden en el interferograma de fluorescencia completo. Es posible notar que la forma de la señal correspondiente al término $2 \times \text{Re}\{\langle U_D | T_D \rangle\}$ es la misma que la de $2 \times \text{Re}\{\langle U_C | T_C \rangle\}$, pero cuyos máximos o mínimos ocurren en múltiplos impares de medio período del modo vibracional del estado electrónico excitado. Esto concuerda con las suposiciones hechas en las ideas antes expuestas.

Cina²⁰⁾ propone que, de poderse aislar el término $\langle U_C | T_C \rangle$ del interferograma total mediante un experimento, es posible conocer un estado vibracional intermedio, dependiente sólo del tiempo de retraso, t_d . Dado que cualquier estado cuántico puede representarse como un desarrollo en términos de un conjunto completo de estados con los coeficientes dados por las proyecciones del estado de interés en el conjunto completo de estados, Cina propone que en el interferograma se encuentran las proyecciones del estado vibracional de interés sobre un conjunto de estados coherentes. A continuación mostramos que esto es posible.

Supongamos que el desarrollo que buscamos es de la forma

$$|\tilde{\xi}(t_d)\rangle = \sum_{\alpha} a_{\alpha} |\alpha\rangle \quad (3.12)$$

en donde $|\alpha\rangle$ es un estado coherente y los coeficientes a_{α} están por determinarse.

Consideremos por un momento que la señal de interferencia de un experimento basado en la teoría expuesta puede aproximarse de la siguiente manera

$$S_{\text{int}} \approx 2 \times \text{Re}\langle U_C | T_C \rangle. \quad (3.13)$$

La figura (3.12) muestra el interferograma resultante en este hipotético experimento. Consideremos, además, que las fórmulas (3.4) y (3.8) pueden ser simplificadas como

$$|U_C\rangle = e^{-iH_e t_d} F_3 e^{-iH_e(t_p+t_w)} |\tilde{\psi}(t_0)\rangle \quad (3.14)$$

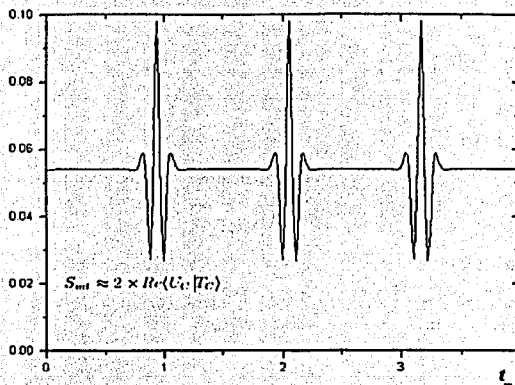


Figura 3.12: Aislamiento de los términos correspondientes a la interferencia de $\langle U_C | T_C \rangle$ del interferograma de fluorescencia para un par de osciladores armónicos con respecto al tiempo de retraso entre el segundo y tercer pulsos, t_w .

y

$$|T_C\rangle = P_4 e^{-iH_p(t_w+t_d)} P_2^j e^{-iH_e t_p} P_1 |\tilde{\psi}(t_0)\rangle, \quad (3.15)$$

en donde los operadores de evolución durante la interacción electromagnética han sido llamados P_j y P_j^j . El primero de éstos aplica cuando la transferencia de amplitud de probabilidad se realiza del estado electrónico base al estado electrónico excitado, mientras que el segundo de ellos aplica en sentido inverso. Naturalmente, los subíndices indican el número de pulso que propicia la transferencia. La expresión (3.14) se lee como "el estado original evoluciona en el estado electrónico base durante el tiempo $t_p + t_w$, se aplica el tercer pulso que transfiere amplitud de probabilidad al estado electrónico excitado, en donde evoluciona durante un tiempo t_d ". Fácilmente se puede deducir cuál es la lectura de la expresión (3.15).

La acción del operador de evolución del estado electrónico base en la expresión (3.14)

sólo provee a la función de onda de una fase $e^{-i\frac{\omega}{2}(t_p+t_w)}$. Por lo que, si definimos un par de estados nucleares

$$|\tilde{\xi}(t_d)\rangle \equiv e^{i\frac{\omega}{2}(t_p+t_w)}|U_C\rangle \quad (3.16)$$

y

$$|\tilde{\alpha}\rangle \equiv e^{i\frac{\omega}{2}(t_p+t_w)}|T_C\rangle, \quad (3.17)$$

en donde ya hemos supuesto que $|\tilde{\xi}(t_d)\rangle$ es justamente ese estado vibracional que estamos buscando, la señal de interferencia se puede estudiar como la parte real de las proyecciones de nuestro estado de interés sobre el estado $|\tilde{\alpha}\rangle$, es decir

$$S_{int} = 2 \times \text{Re}\langle\tilde{\alpha}|\tilde{\xi}(t_d)\rangle. \quad (3.18)$$

Dado que es preferible que los estados de nuestro desarrollo estén normalizados, proponemos que existe un estado $|\alpha\rangle$ definido de la siguiente manera

$$|\alpha\rangle \equiv [(\tilde{\alpha}|\tilde{\alpha})]^{-1/2}|\tilde{\alpha}\rangle \quad (3.19)$$

que resultaría ser el estado coherente que creemos que existe en nuestro sistema. De esta manera, la señal de interferencia se escribe como

$$S_{int} = 2 \times \text{Re}\{[(\tilde{\alpha}|\tilde{\alpha})]^{1/2}\langle\alpha|\tilde{\xi}(t_d)\rangle\} \quad (3.20)$$

que, dado que hemos partido de (3.13), para t_p y t_d fijos corresponde al interferograma de la figura (3.12).

Para que este desarrollo sea correcto deberemos comprobar que, a) efectivamente, el estado $|\alpha\rangle$ es un estado coherente del oscilador armónico. De serlo, podemos asegurar que el interferograma de fluorescencia provisto por el término $\langle U_C|T_C\rangle$ corresponde a un conjunto de coeficientes para el desarrollo del estado vibracional $|\tilde{\xi}(t_d)\rangle$ en términos de un estado coherente bien definido para cualquier superficie de potencial dada. Por otra parte, b) deberemos también comprobar que el estado de interés $|\tilde{\xi}(t_d)\rangle$, tal como lo indica la teoría, no cambia al variar t_w .

Con la finalidad de comprobar lo primero, propondremos un estado coherente $|\alpha_{teo}\rangle$ teórico en términos de la coordenada nuclear. Este estado será escrito como

$$\langle x|\alpha_{teo}\rangle = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-i\text{Re}(\alpha)\text{Im}(\alpha)} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}(x-\langle\hat{x}\rangle)^2} e^{i\frac{m\omega}{2\hbar}x}, \quad (3.21)$$

en donde $\langle \hat{x} \rangle_\alpha$ y $\langle \hat{p} \rangle_\alpha$ son los valores esperados de la coordenada nuclear, \hat{x} , y del momento, \hat{p} , expresados en términos de la parte real e imaginaria del valor propio del estado $|\alpha\rangle$ como

$$\langle \hat{x} \rangle_\alpha = \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}} \operatorname{Re}(\alpha) \quad (3.22)$$

y

$$\langle \hat{p} \rangle_\alpha = \sqrt{2\hbar m\omega} \operatorname{Im}(\alpha). \quad (3.23)$$

Dado que el estado $|\alpha\rangle$ que hemos propuesto depende del estado $|T_C\rangle$ obtenido del interferograma, emplearemos éste último para determinar el valor propio del estado coherente y, por tanto, los valores esperados de la coordenada nuclear y del momento. Con ayuda de las ecuaciones (3.17), (3.19), (3.22) y (3.23), es posible obtener que

$$\operatorname{Re}(\alpha) = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} (\langle T_C|T_C\rangle)^{-1} \langle T_C|\hat{x}|T_C\rangle \quad (3.24)$$

y

$$\operatorname{Im}(\alpha) = \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}} (\langle T_C|T_C\rangle)^{-1} \langle T_C|\hat{p}|T_C\rangle. \quad (3.25)$$

El siguiente paso consiste en comparar las expresiones (3.13) y (3.20)

$$\frac{\langle T_C|U_C\rangle}{(\langle T_C|T_C\rangle)^{1/2}} = \langle \alpha_{\text{teo}}|\tilde{\xi}(t_d)\rangle \quad (3.26)$$

de tal manera que un lado de esta fórmula contiene sólo datos "experimentales" y el otro, datos teóricos. Llamemos a la norma de la expresión al lado izquierdo de la igualdad $P_{\text{ob}_{\text{exp}}}$ y a la norma de la expresión del lado derecho, $P_{\text{ob}_{\text{teo}}}$, tal que

$$P_{\text{ob}_{\text{teo}}} \equiv \frac{\langle T_C|U_C\rangle}{(\langle T_C|T_C\rangle)^{1/2}} \quad \text{y} \quad (3.27)$$

$$P_{\text{ob}_{\text{exp}}} \equiv \langle \alpha_{\text{teo}}|\tilde{\xi}(t_d)\rangle. \quad (3.28)$$

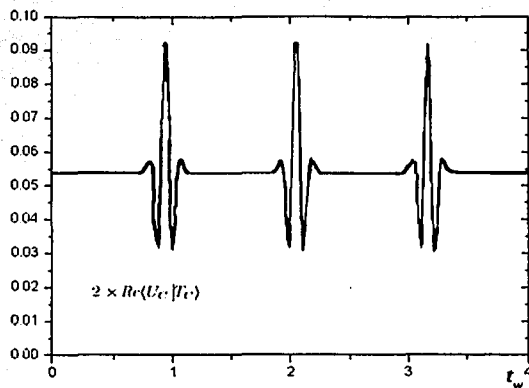


Figura 3.13: Aislamiento del término $\langle U_C | T_C \rangle$ del interferograma de fluorescencia para el caso de un par de osciladores armónicos con la misma frecuencia. Comparación del método analítico y el numérico.

3.3 Análisis comparativo de los esquemas estudiados.

Para empezar, al comparar las figuras (3.7) y (3.9), confirmamos la precisión tanto de nuestro cálculo numérico como de nuestro análisis teórico. Ambos métodos distan mucho de ser el mismo y, no obstante, tenemos los mismos resultados. De aquí que podamos emplear cualquiera de los dos métodos en análisis futuros. Por ejemplo, en el caso de la molécula de yodo (I_2) resulta más complicado hacer un estudio analítico que aplicar los métodos numéricos de las rutinas de programación planteadas.

Por otra parte, siguiendo con la comparación de nuestros dos esquemas de trabajo, la figura (3.13) realiza una comparación entre la curva obtenida de manera numérica haciendo pequeñas modificaciones en las rutinas de programación empleadas para el cálculo numérico y la obtenida en la figura (3.12). Se puede observar la total coincidencia. Con estas pruebas

de la eficacia de nuestros métodos, podemos asegurar que cualquier análisis que de éstos provenga es correcto.

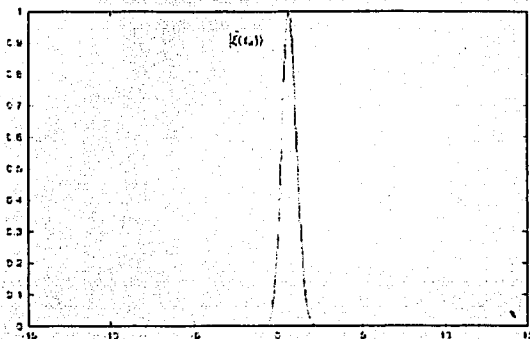


Figura 3.14: Estado vibracional de interés para el caso de un par de osciladores armónicos con la misma frecuencia.

Comprobar que el estado vibracional $|\tilde{\xi}(t_d)\rangle$ es, en efecto, independiente de t_w puede realizarse empleando una rutina como las usadas en el desarrollo del esquema numérico propuesto y la expresión (3.16). Aislaremos los dos estados de interés en las rutinas *Cina1* y *Cina2* y les añadiremos las fases correspondientes para obtener el estado $|\xi(t_d)\rangle$ que nos interesa. Después, basta con graficar este estado para distintos valores de t_w y comparar. Como se muestra en la figura (3.14), el estado vibracional de interés para distintos tiempos t_w no cambia de posición ni forma, por lo que esta condición que propusimos en el análisis teórico es satisfecha completamente.

De igual manera, con los datos numéricos obtenidos, podremos comparar las expresiones Pob_{teo} y Pob_{exp} de las fórmulas (3.27) y (3.28). Para la parte que hemos etiquetado como "experimental" emplearemos datos numéricos mientras que para la parte "teórica" usaremos los datos teóricos definidos por (3.21) y el estado numérico $|\xi(t_d)\rangle$. En la figura (3.15) se muestra la comparación de estos dos esquemas de trabajo.

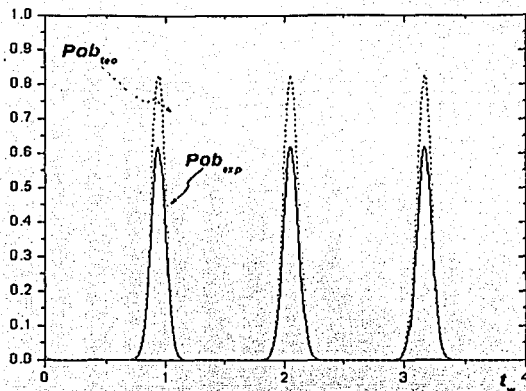


Figura 3.15: Comparación de las proyecciones del estado vibracional de interés sobre un estado coherente obtenidas mediante datos teóricos y "experimentales".

De la observación de esta figura podemos concluir que el estado vibracional que se puede encontrar mediante el aislamiento del término $\langle U_C | T_C \rangle$ del interferograma de fluorescencia completo es, sin lugar a dudas, el estado $|\xi(t_d)\rangle$ dependiente del estado $|U_C\rangle$ bien definido en el experimento. Además, es posible decir que el conjunto de estados de referencia en movimiento proporcionales a $|T_C\rangle$ corresponde a estados coherentes de la superficie de potencial en cuestión. Al menos para el caso de una molécula modelada mediante superficies de potencial tipo oscilador armónico la coincidencia es total, lo que también habíamos previsto en nuestras suposiciones iniciales.

De todo este análisis podemos concluir que la señal de interferencia proporciona los coeficientes del desarrollo del estado vibracional invariante $|\xi(t_d)\rangle$ según la regla

$$S_{int}(t_w) = 2 \times \text{Re}\{a_{\alpha\xi}\}. \quad (3.29)$$

Estos cálculos han sido hechos para $\phi_d = 0$; si este valor es reemplazado por $\phi_d = \pi/2$,

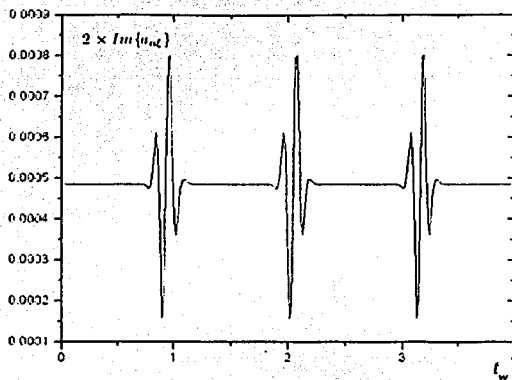


Figura 3.16: Gráfica de la parte imaginaria de los coeficientes del desarrollo del estado de interés sobre los estados coherentes del estado electrónico excitado. Para obtenerlos, basta que la fase relativa entre los pulsos del segundo par sea $\phi_d = \pi/2$.

entonces obtenemos el valor imaginario, $\text{Im}\{a_{n\zeta}\}$, de los coeficientes. Estos últimos se muestran graficados en la figura (3.16).

Hasta ahora no se ha logrado el aislamiento experimental del término que da origen a nuestra hipótesis y aunque se espera que esto se logre en un futuro, por el momento sólo podemos lograr experimentalmente detectar la señal de interferencia completa, análoga a la mostrada en la figura (3.9). Se propone como posible tema de investigación para el futuro un esquema fenomenológico para el aislamiento de la componente del interferograma que aquí estudiamos.

3.4 Interferograma de fluorescencia para otras moléculas.

En esta sección, basándonos en los resultados obtenidos previamente, se analizan tres casos interesantes: el primero de ellos corresponde a la aproximación de nuestro mismo estudio mediante un par de superficies de potencial Morse con parámetros idénticos; el segundo corresponde a dos superficies de potencial tipo Morse que representan la interacción electrónica de una molécula de yodo; y el último es la representación de la molécula de yodo mediante un par de superficies de potencial tipo oscilador armónico. En los dos últimos casos, las frecuencias de oscilación de las funciones de onda son distintas para cada estado electrónico.

3.4.1 Estudio con superficies de potencial tipo Morse.

El experimento que hemos propuesto puede aplicarse a cualquier tipo de molécula. Es de conocimiento general que una buena aproximación de las superficies de potencial que forman una molécula se puede obtener con superficies de potencial tipo Morse. Por eso, de acuerdo a los resultados obtenidos en la sección anterior, aquí se propone utilizar un ajuste con superficies de potencial tipo Morse sobre las superficies de potencial armónico empleadas antes.

La expresión que representa una superficie de potencial de Morse tiene la forma

$$V_{\alpha}(x - x_{e_{\alpha}}) = D_e [1 - e^{-\beta_{\alpha}(x - x_{e_{\alpha}})}]^2 \quad (3.30)$$

en donde D_e es la energía de disociación molecular, $\beta_{\alpha} = \sqrt{\frac{2\pi^2 c M_e}{D_e h}} \omega_{\alpha}$ es un parámetro que da la curvatura de la superficie de potencial, y $x_{e_{\alpha}}$ es el punto de equilibrio para cada superficie de potencial en la coordenada nuclear del sistema molecular. Naturalmente, en nuestro ajuste, el estado electrónico base tiene como punto de equilibrio $x_{e_g} = 0$ mientras que el estado electrónico excitado tiene a $x_{e_e} = x_0$. El ajuste se muestra en la figura (3.17).

Para este tipo de superficies de potencial, los efectos de anarmonicidad aparecen rápidamente. Por ello, esperamos que un paquete de onda que evoluciona durante un tiempo t_w "largo" en cualquiera de los dos estados electrónicos pierda su forma y se distribuya de manera poco uniforme a lo largo de coordenada nuclear. Sin embargo, dado que estamos

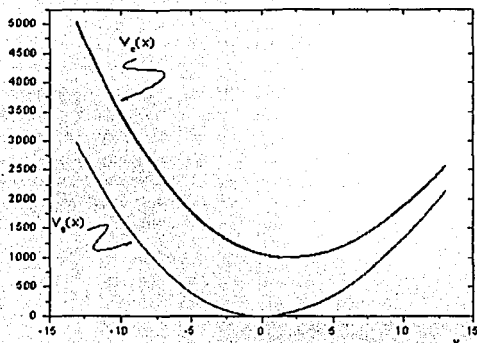


Figura 3.17: Diagrama que muestra la forma del ajuste con superficies de potencial tipo Morse del análisis hecho para superficies de potencial tipo oscilador armónico.

realizando un ajuste sobre superficies de potencial tipo oscilador armónico, muy probablemente estos efectos se vean altamente reducidos, permitiéndonos observar los resultados que estamos buscando de forma clara.

En primer lugar, nos parece conveniente mostrar que el interferograma de fluorescencia obtenido al emplear este ajuste es notablemente parecido al mostrado en la figura(3.9). Para obtener nuestros resultados, nuevamente hacemos uso de las rutinas listadas en el Apéndice A, las cuales nos proporcionan la gráfica de la figura (3.18).

Al comparar ambos resultados (ver figura (3.19)), notamos que una de las diferencias es que conforme el tiempo de espera, t_w , avanza, la señal de interferencia en nuestro ajuste se ve desplazada más y más a la derecha. Esto indica que el periodo de oscilación de una función de onda en el estado excitado va aumentando gradualmente conforme pasa el tiempo, lo cual resulta obvio, ya que estamos considerando superficies de Morse para modelar la energía potencial. Además, las amplitudes de probabilidad detectadas en uno y

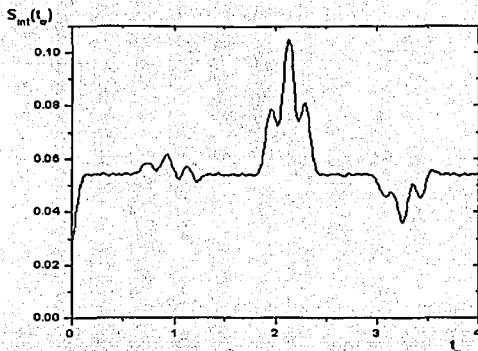


Figura 3.18: Interferograma completo para un ajuste de superficies de potencial de Morse sobre superficies de potencial tipo oscilador armónico.

otro interferogramas varían; esto se debe a que durante la aplicación del pulso se transfieren algunas fases dependientes del tipo de superficie de potencial que se emplee y que afectan directamente a la amplitud de probabilidad transferida. Esta diferencia no debe considerarse como información básica para nuestro estudio.

Resulta interesante también hacer el estudio del aislamiento del término $Re\{\langle U_C | T_C \rangle\}$ de la señal de interferencia total. En la figura (3.20) es posible notar que la diferencia entre el ajuste con superficies de potencial de Morse sobre nuestro estudio anterior solamente ocurre en cuanto a magnitud relativa de amplitud de probabilidad, diferencia que puede ser eliminada mediante el aumento de la intensidad del haz láser de los pulsos.

Tras aislar este término, podemos también tratar de verificar la validez de la ecuación (3.26). Nuevamente necesitaremos asignar un estado coherente teórico, obtener su proyección sobre el estado invariante $|\xi(t_d)\rangle$ y comparar este resultado, de manera gráfica, contra el resultado obtenido en el aislamiento del término $\langle U_C | T_C \rangle$ del interferograma. Esta com-

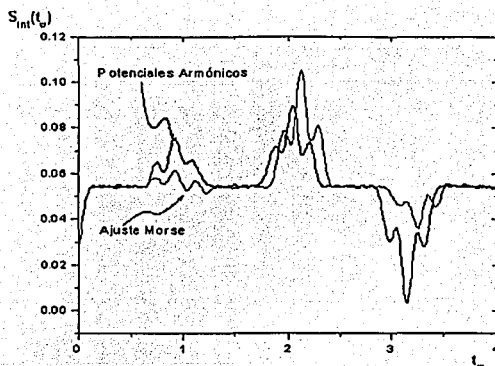


Figura 3.19: Comparación de los interferogramas de fluorescencia completos para el ajuste con superficies de potencial tipo Morse y para el análisis hecho con superficies de potencial tipo oscilador armónico.

paración se ve en la figura (3.21).

La buena coincidencia de ambas curvas en la figura (3.21) nos asegura que el interferograma mostrado en la figura (3.20) representa gráficamente los elementos de proyección cuántica del estado vibracional preparado $|\xi(t_d)\rangle$ sobre los estados coherentes igualmente preparados por medio de la secuencia de dos pares de pulsos láser, es decir, el conjunto completo de coeficientes para el desarrollo de la función de onda buscada. Sin embargo, podemos deber este buen resultado al preciso ajuste entre las superficies de potencial originales (superficies de potencial tipo oscilador armónico) y el ajuste (superficies de potencial de Morse).

A continuación indagamos sobre el mismo análisis para una molécula de yodo (I_2).

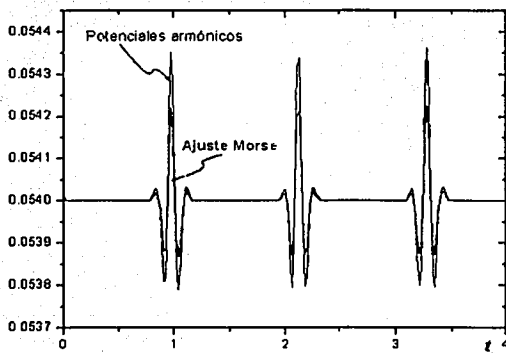


Figura 3.20: Comparación del aislamiento de la componente $Re\{U_C|T_C\}$ en los interferogramas de fluorescencia para el ajuste con superficies de potencial de Morse y para el análisis hecho con superficies de potencial tipo oscilador armónico.

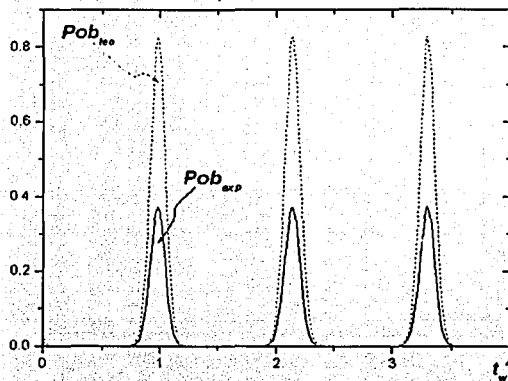


Figura 3.21: Comparación de las proyecciones del estado vibracional de interés sobre un estado coherente obtenidas mediante datos teóricos y "experimentales" para superficies de potencial de Morse.

3.4.2 Estudio de la molécula de yodo(I₂).

Un estudio más realista del modelo que hemos desarrollado se presenta al aplicar nuestro esquema de trabajo a una molécula real en la que se presentan los efectos de las superficies de potencial empleadas para el cálculo en forma de anarmonicidades que conducen a deformaciones de los paquetes de onda.

En ésta y en la siguiente subsección estaremos trabajando con la molécula de yodo(I₂), en particular, con la transferencia de amplitud de probabilidad entre el estado electrónico base y el primer estado electrónico excitado, $X \rightarrow B$, por lo que resulta conveniente presentar algunas de las características más relevantes de ella y aquéllas que serán de utilidad a lo largo de nuestro estudio.

La transferencia de amplitud de probabilidad entre los dos estados electrónicos en los que concentramos nuestro análisis, $B^3\Pi_{O_g^+} \leftarrow X^1\Sigma_g^+$, ha sido muy estudiada^[24] en absorción, emisión y fluorescencia, debido a su fácil acceso, intensidad y a que la molécula de yodo soporta movimientos vibracionales con frecuencias bien diferenciadas. Además, la superficie de la energía potencial relativamente poco profunda del estado $B^3\Pi_{O_g^+}$ y factores de Franck-Condon favorables permiten la observación en absorción de un amplio intervalo de niveles vibracionales en este estado.

Todos los datos acerca de la molécula de yodo se han obtenido a partir del estudio de los espectros de emisión y absorción realizados sobre vapor de yodo, en las regiones del visible y ultravioleta y de los estudios teóricos realizados sobre moléculas diatómicas.

Constantes moleculares para dos estados electrónicos del yodo.

	$X^1\Sigma_g^+$	$B^3\Pi_{O_g^+}$	unidades
Frecuencia vibracional ω	214.5016	127.9569	cm ⁻¹
Longitud de equilibrio x_0	2.6663	3.0248	10 ⁻¹⁰ m
Energía de disociación D_e	12440.1	20043.22	cm ⁻¹

Figura 3.22: Datos para los estados electrónicos base y primer excitado de la molécula de yodo. Obtenidos de la referencia [25]

Tras varios estudios que arrojaron datos erróneos, finalmente Barrow y Yee^[25] lograron caracterizar a la molécula de yodo numéricamente mediante superficies de potencial de Morse

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

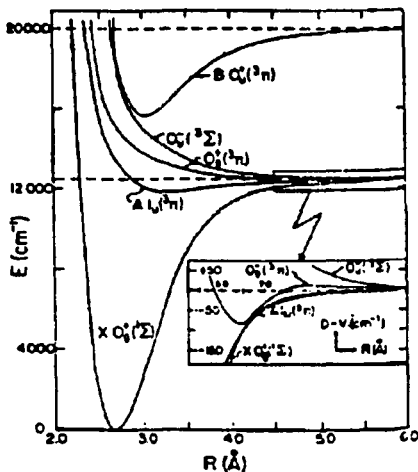


Figura 3.23: Superficies de potencial para los estados electrónicos de la molécula de yodo. Tomada de la referencia [26]

del tipo mostrado en la ecuación (3.30) con

$$\beta = \sqrt{\frac{2\pi^2 c M_r}{D_e \hbar}} \omega = 1.2177 \times 10^7 \omega \sqrt{\frac{M_r}{D_e}}, \quad (3.31)$$

donde M_r es la masa reducida en unidades de peso atómico y D_e está en unidades de cm^{-1} . Los datos requeridos para nuestro trabajo son: Masa reducida de la molécula de $M_r = 63.4502$ (a. m. u.), separación energética entre los estados electrónico base y primer excitado $T_{0,0} = 15724.57(\text{cm}^{-1})$. Usaremos también los datos incluidos en la figura (3.22). La figura (3.23) emplea estos datos para representar las superficies de potencial de la molécula de yodo.

Con uso de las superficies de potencial base y primer excitado en nuestros programas, hacemos también el cálculo del interferograma completo. Los varios máximos y mínimos que se observan en cada batimiento de la figura (3.24) se encuentran alrededor del tiempo t_w en el que la señal de interferencia presenta mayores contribuciones.

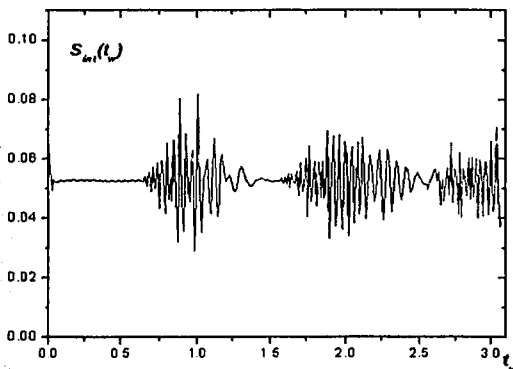


Figura 3.24: Interferograma de fluorescencia completo para la molécula de iodo.

Este mismo comportamiento es observable al aislar la componente $Re\{\langle U_C | T_C \rangle\}$, en la figura (3.26). En el intervalo entre $t_w = 0.25$ y $t_w = 0.75$ hay una curva que describe de forma notoria un comportamiento similar a las figuras anteriormente obtenidas. No obstante, en esta región precisamente es donde se comienzan a sufrir los efectos de la anarmonicidades, como puede verse en la figura (3.25). Para tiempos mayores, las anarmonicidades hacen que sea imposible distinguir la "copia" del paquete de onda original en el estado electrónico excitado, lo cual provoca que el interferograma deje de proporcionar información útil para nuestros fines.

A pesar de esto, esta información puede utilizarse para hacer una comparación con nuestro análisis teórico. Empleamos aquí el mismo estado coherente que hemos ocupado en

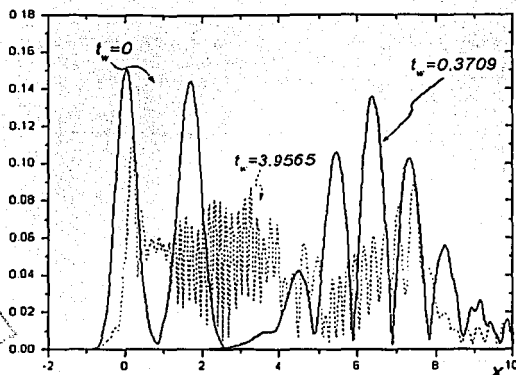


Figura 3.25: Evolución del paquete de onda en el estado electrónico excitado de la molécula de yodo. Es posible observar, para distintos valores de t_w , los efectos de las anarmonicidades sobre el paquete de onda.

casos anteriores. El resultado de este proceso puede ser observado en la figura (3.27), en la que, al igual que en las figuras (3.25) y (3.26), la comparación sólo puede darse en un pequeño intervalo de t_w alrededor del cero. Estos resultados nos advierten que la suposición de que el conjunto de estados sobre el que se proyecta el estado de interés es un conjunto coherente, no es del todo cierta. Aunque, probablemente, al emplear el conjunto de estados coherentes de una superficie de potencial de Morse^[26], los resultados sean más satisfactorios.

Es posible, sin embargo, hacer un estudio en el que se desprecien los efectos de las anarmonicidades debidas a la forma de las superficies de potencial de la molécula de yodo, aunque propongamos que la interacción electrónica se encuentra gobernada por otras superficies de potencial. En particular, proponemos emplear superficies de oscilador armónico como ajuste sobre los datos que aquí se exponen para la molécula de yodo. Los resultados de este estudio se detallarán en la siguiente subsección.

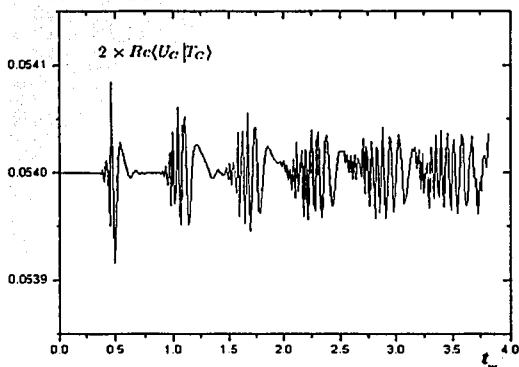


Figura 3.26: Aislamiento de la componente $Re\langle U_C | T_C \rangle$ en los interferogramas de fluorescencia para la molécula de iodo modelada con superficies de potencial de Morse.

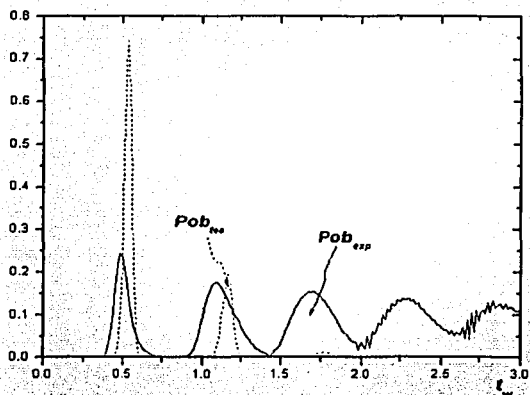


Figura 3.27: Comparación de las proyecciones del estado vibracional de interés sobre un estado coherente obtenidas mediante datos teóricos y "experimentales" para las superficies de potencial tipo Morse de la molécula de yodo.

3.4.3 Estudio de una aproximación de la molécula de yodo con superficies de potencial tipo oscilador armónico.

Por último en este capítulo, efectuaremos el proceso inverso a lo hecho con las superficies de potencial tipo oscilador armónico de donde partió nuestro estudio, es decir, emplearemos superficies de potencial tipo oscilador armónico como ajuste sobre el modelo de la molécula de yodo de la subsección anterior. Las frecuencias empleadas para los estados electrónicos base y primer excitado, respectivamente, son $\omega_g = 13.6076805$ y $\omega_e = 8.1174064$, de acuerdo con nuestras unidades y los datos de la figura (3.22).

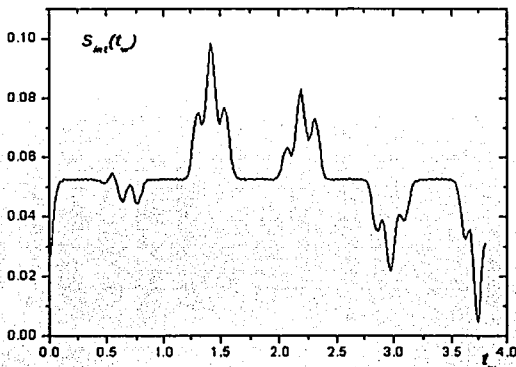


Figura 3.28: Interferograma de fluorescencia completo para la molécula de yodo modelada con superficies de potencial tipo oscilador armónico.

Como vimos, los resultados en el análisis de la molécula de yodo hechos en la subsección anterior no arrojaron los mejores resultados debido a que para las superficies de potencial empleadas los efectos de las anarmonicidades son muy importantes. Como aquí emplearemos nuevamente osciladores armónicos esperamos tener resultados más satisfactorios aunque menos realistas.

Primero presentamos el interferograma de fluorescencia completo, producto de este nuevo ajuste, en la figura (3.28). Como mencionamos arriba, el comportamiento es el mismo que para nuestro estudio con un par de osciladores armónicos con la misma frecuencia. Las mayores contribuciones al interferograma ocurren en múltiplos del período de vibración en el estado electrónico excitado y contienen una curva muy parecida a la obtenida previamente. De este resultado es palpable que podemos preparar y detectar un estado vibracional mediante el aislamiento de la componente $\langle U_C | T_C \rangle$ del interferograma de fluorescencia completo. Este aislamiento se muestra en la figura (3.29).

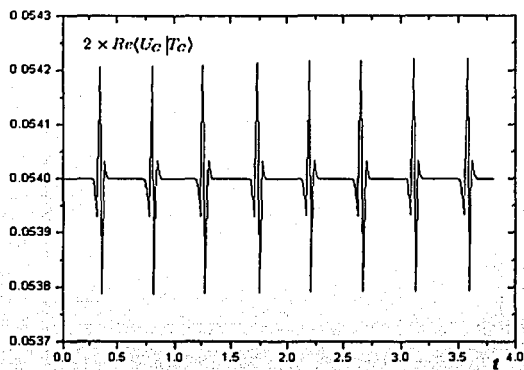


Figura 3.29: Aislamiento de la componente $\text{Re}\{U_C | T_C\}$ en los interferogramas de fluorescencia para la molécula de yodo modela con superficies de potencial tipo oscilador armónico.

Para concluir, empleamos los datos obtenidos para comparar el cálculo numérico y el analítico en la figura (3.30). Nuevamente, la única diferencia ocurre en cuanto a amplitud de probabilidad de los paquetes de onda, por lo que el interferograma de la figura (3.29) debe contener la parte real de los coeficientes del desarrollo. Como mencionamos en la sección 3.3, es posible obtener la parte imaginaria de estos coeficientes con la simple modificación de la fase entre los pulsos del último par de interacciones electromagnéticas aplicadas a la molécula.

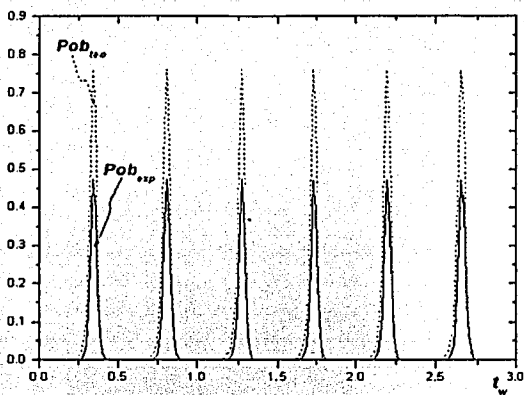


Figura 3.30: Comparación de las proyecciones del estado vibracional de interés sobre un estado coherente obtenidas mediante datos teóricos y "experimentales" para la molécula de yodo modelada con superficies de potencial tipo oscilador armónico.

Capítulo 4

Comentarios finales y conclusiones.

Este trabajo ha presentado un estudio del comportamiento dinámico de una molécula diatómica que interactúa con dos pares de pulsos ultracortos de radiación láser. Para realizar este estudio, se planteó la ecuación de Schrödinger que rige la dinámica del sistema y se resolvió mediante dos métodos, uno numérico y otro analítico, ambos traducidos a programas en lenguaje FORTRAN. El método numérico hace uso de dos técnicas numéricas denominadas Kosloff-Kosloff, por el nombre de sus autores, y "Split Operator", debido al paso fundamental que rige la elaboración de esta técnica. Por otra parte, en el estudio analítico se han usado las aproximaciones de Born-Oppenheimer, Condon y la de Onda Rotante, a más de la teoría de perturbaciones.

El experimento que se plantea y que da origen a nuestro estudio se puede resumir en pasos simples. Se hacen pasar pares de pulsos láser ultracortos a través de una cámara que contenga un fluido compuesto por alguna molécula diatómica (como el yodo). El efecto de esta interacción será crear una superposición de estados cuánticos en la molécula, lo que, con el paso de tiempo, ocasionará la fluorescencia de ésta. La señal de fluorescencia es detectada por sensores adecuados. De acuerdo al estudio hecho, este procedimiento nos conduce a la preparación de un cierto estado vibracional bien definido, por lo que podemos decir que estamos trabajando con un método de control molecular.

De los resultados al seguir la evolución de un paquete de onda en el estado electrónico excitado, para superficies de potencial tipo oscilador armónico y Morse, por medio de los dos métodos se ha mostrado que la adaptación de los métodos numéricos y las herramientas analíticas aquí desarrolladas ha sido correctamente realizada.

Se han planteado cuatro casos de análisis, el primero de ellos para una molécula diatómica modelada con un par de osciladores armónicos de igual frecuencia, el segundo con un ajuste con superficies de potencial de tipo Morse sobre las superficies de oscilador armónico del caso anterior; el tercer caso corresponde al modelo más preciso de la molécula de yodo, basado en datos obtenidos por Barrow y Yee^[26] hacia 1972; y, por último, se ha hecho una adaptación con superficies de potencial tipo oscilador armónico de la molécula de yodo con la finalidad de evitar las anarmonicidades obtenidas con en el caso anterior.

El análisis cuidadoso del primer caso nos ha conducido a la identificación de los términos que componen el interferograma de fluorescencia que podría obtenerse mediante el experimento aquí planteado, y, de ellos, se ha escogido un término que presumiblemente contiene los coeficientes del desarrollo cuántico de un determinado estado vibracional invariante proyectado sobre los estados coherentes de la superficie de potencial electrónico excitado. Este estado vibracional, al que hemos llamado $|\xi(t_d)\rangle$, es preparado por el primer par de pulsos y, gracias al segundo par, es posible detectarlo. Se ha demostrado que, al aislar la componente $\langle U_C | T_C \rangle$ del interferograma completo, se puede obtener la parte real o la parte imaginaria de los coeficientes $a_{\alpha\xi}$ del desarrollo $|\xi(t_d)\rangle = \sum a_{\alpha\xi} |\alpha\rangle$, en donde $|\alpha\rangle$ es un estado coherente, dependiendo de la fase relativa en el último par de pulsos, ϕ_d .

Por otra parte, para el segundo caso de estudio, a pesar de tratarse de un ajuste con superficies de potencial de Morse sobre osciladores armónicos, ha sido posible notar la anarmonicidad debido a la forma de las superficies de potencial; sin embargo, hemos podido comprobar que para este caso también es posible determinar por completo los coeficientes del estado vibracional de interés.

En el tercer caso, más interesante aun, hemos estudiado la molécula de yodo siguiendo el mismo procedimiento que en los casos anteriores. El resultado, a pesar de tener cierta similitud con los resultados pasados, presentó algunas variaciones debidas, en esencia, a las anarmonicidades introducidas por la forma de los potenciales. Se ha determinado que, de poder hacer un experimento en el que la señal pueda detectarse tempranamente, es decir, para t_w cercano a cero, es posible también obtener un conjunto de los coeficientes del desarrollo del estado vibracional que nos interesa.

Con la finalidad de evitar las anarmonicidades, el cuarto caso considera una molécula de yodo ahora modelada mediante superficies de potencial tipo oscilador armónico. Como era de esperarse, todos los resultados fueron óptimos, confirmando una vez más que nuestro estudio ha sido realizado correctamente.

Es importante recalcar la relevancia de la consideración de los estados vibracionales

en el estudio analítico del problema. Cina^[20], en su trabajo, describe un método de análisis similar al que aquí se presenta, pero no considera esos estados. El no considerarlos conduce a resultados imprecisos, ya que son los coeficientes de Franck-Condon, que surgen de la consideración de los estados vibracionales, los que gobiernan la transferencia de amplitud de probabilidad de un estado a otro, parte fundamental de nuestra propuesta.

Por otro lado, todo nuestro análisis se basa en la idea de poder aislar una de las componentes de la señal de fluorescencia total. Veintiseis es el número de componentes independientes de la señal detectada, así que el lograr la tarea del aislamiento de manera experimental resulta ser un tema interesante para futuras investigaciones en esta área del conocimiento.

Mediante la herramienta numérica utilizada en este trabajo, es posible obtener detalladamente el seguimiento temporal de los paquetes de onda en los estados electrónicos que componen un sistema molecular cualquiera, incluso para tiempos del orden de los femtosegundos. Por esta razón, las rutinas mostradas en el Apéndice A representan una herramienta muy útil en futuras investigaciones de espectroscopía ultrarrápida.

Apéndice A

Rutinas de programación.

A continuación se muestran algunos listados de los programas FORTRAN empleados para la simulación del experimento de interferometría de paquetes de onda y para los cálculos teóricos que llevaron al aislamiento de los coeficientes del desarrollo de un estado nuclear

A.1 Rutinas empleadas para el análisis numérico del problema.

La rutina *Cina1* es un cálculo numérico que nos permite obtener la función de onda $\psi(x, t)$ para tiempos posteriores a la acción del segundo pulso. Estos datos son guardados con la finalidad de que la rutina *Cina2* tome como punto de partida los estados o paquetes de onda almacenados para la aplicación del segundo par de pulsos y, finalmente, arroje la información concerniente a la señal de interferencia que se está buscando. Ambas rutinas, *Cina1* y *Cina2*, implementadas por R. P. Duarte^[21] en su tesis doctoral.

Se utilizan varias subrutinas, entre las cuales destaca el uso de la evolución por medio del método Kosloff-Kosloff, *CEcSchK()*, que ha sido analizado anteriormente, y la evolución por medio del método denominado 'Split Operator', *CEcSchS()*.

*

Program *Cina1*

*

```

*      Aquí se tiene el cálculo con frecuencia central de láser de
*      1000.0d0 + 64.0d0
*      para un potencial excitado armónico que permite evolucionar por
*      separado los 2 sistemas bi-nivel y grabar los estados
*      después del segundo pulso, que serán los estados iniciales que re-
*      quirirá el programa Cina2 para generar el interferograma.
*
*      Aquí inicia el programa
*
*
*      Implicit Complex*16 ( C )
*      Implicit Real*8 ( R )
*      Implicit Integer*4 ( I )
*      Implicit Character*256 ( A )
*      Dimension RCampoG( 65536 ), RCampoE( 65536 ), RCoor( 65536 ),
*      * CGTemp0( 65536 ), CGTemp1( 65536 ), CGTemp2( 65536 ),
*      * CETemp0( 65536 ), CETemp1( 65536 ), CETemp2( 65536 ),
*      * CGTemp0A( 65536 ), CGTemp1A( 65536 ), CGTemp2A( 65536 ),
*      * CGTemp0B( 65536 ), CGTemp1B( 65536 ), CGTemp2B( 65536 ),
*      * CETemp0A( 65536 ), CETemp1A( 65536 ), CETemp2A( 65536 ),
*      * CETemp0B( 65536 ), CETemp1B( 65536 ), CETemp2B( 65536 ),
*      * CGPsi0( 65536 ), CEPsi0( 65536 ),
*      * CGPsiAm( 65536 ), CGPsiBm( 65536 ),
*      * CEPsiAm( 65536 ), CEPsiBm( 65536 )
*      Common Ci, Rhbarra, RMasa, RdX, RLi, RLf, RPi, RdTK, RdTS, INn
*      Common /Norma/ RNormG, RNormE
*      Common /Energia/ RAlfa1, RAlfa2, RXg, RXe
*      Common /P/ Rmu
*      Common /Pulso/ RTauL1, RTauL2, RTauL3, RTauL4,
*      * ROmega, RTp1, RTp2, RTp3, RTp4,
*      * RFase1, RFase2, RFase3, RFase4, RE0
*
*      En esta parte del programa se lee el archivo 'campopot.dat'
*      que contiene los valores discretizados del potencial involucrado -
*      en la Ecuacion de Schrödinger, así como los valores donde se encuen-
*      tran los mínimos de dicho potencial.
*
*      Open( Unit = 1, Access = 'Sequential', File = 'campopot.dat',

```

```
* Status = 'Unknown' )
*
*   Se lee el tamaño de los arreglos involucrados.
*
Read( 1 , * ) INn
*
*   Se leen los valores del potencial.
*
Do IK = 1 , INn
  Read( 1 , * ) RCoor( IK ) , RCampoG( IK ) , RCampoE( IK )
End Do
*
*   Se leen los valores de los mínimos del potencial
*
Read( 1 , * ) Rga , Rea
Read( 1 , * ) Rgb , Reb
Read( 1 , * ) Rgc , Rec
Read( 1 , * ) Rgd , Red
Read( 1 , * ) Rge , Ree
Read( 1 , * ) RXg , RXe
Read( 1 , * ) RMasa
*
*   Se lee el valor de la frecuencia asociada con el potencial -
*   armónico  $V_e(x)$ 
*
Close( Unit = 1 , Status = 'Keep' )
*
*   Aquí se abren los archivos que se utilizaran durante la eje-
*   cución del programa.
*
Open( Unit = 1 , Access = 'Append' , File = 'mensajes' ,
* Status = 'Unknown' )
Close( Unit = 1 , Status = 'Delete' )
Open( Unit = 1 , Access = 'Append' , File = 'mensajes' ,
* Status = 'Unknown' )
*
*   Aquí se definen los parámetros utilizados en el programa,
*   los cuales están dados en unidades atómicas.
```

*

RPi = 3.1415926535897932384626433832795D0

Ci = (0.0d0 , 1.0d0)

Rhbarra = 1.0D0

*

ROmegaG = Sqrt(2.0d0 * Rgc / RMasa)

ROmegaE = Sqrt(2.0d0 * Rec / RMasa)

RPeriodoG = 2.0d0 * RPi / ROmegaG

RPeriodoE = 2.0d0 * RPi / ROmegaE

RdX = RCoor(2) - RCoor(1)

RLi = RCoor(1)

RLf = RCoor(INu)

RdTS = 1.0d0 / 4096.0d0

RdTK = RdTS / 128.0d0

RdT = RdTS

IFreEstK = 256

IFreEstS = 16

INp = 512

*

Write(1, *) 'El periodoE es:', RperiodoE

Algunos valores para los pulsos.

*

*

El acoplamiento, la frecuencia central y la intensidad.

*

*

RMu = 1.0d0

ROmega = 1064.0d0

RE0 = 5.0d1

*

*

las fases y anchos de cada pulso

*

RFase1 = 0.0d0

RFase2 = 0.0d0

RFase3 = RPi

RFase4 = RPi

RTauL1 = 1.0d0 / 512.0d0

RTauL2 = 1.0d0 / 512.0d0

RTauL3 = 1.0d0 / 512.0d0

RTauL4 = 1.0d0 / 512.0d0

```

*
*   y los tiempos centrales.
*
RTp1 = 256.0d0 * RdTS + 4.0d0 * RTauL1
RTp2 = RTp1 + 1.5d-1 * RperiodoE
RTp3 = RTp2 + 4.00d0 * RPeriodoE
RTp4 = RTp3 + 1.5d-1 * RperiodoE
Write( 1 , * ) 'El tiempo del primer pulso es ', RTp1
Write( 1 , * ) 'El tiempo del segundo pulso es ', RTp2
Write( 1 , * ) 'El tiempo del tercer pulso es ', RTp3
Write( 1 , * ) 'El tiempo del cuarto pulso es ', RTp4
*
*   Aquí están los tiempos para los distintos esquemas
*
RITmin = Iteración inicial
RIT1 = Maxima iteración del primer split
RIT2 = Maxima iteración del primer kosloff
RIT3 = Maxima iteración del segundo split
RIT4 = Maxima iteración del segundo kosloff
RIT5 = Maxima iteración del tercer split
*
RIT1 = ( RTp1 - 4.0d0 * RTauL1 ) / RdTS
IT1 = IFreEstS * Int( RIT1 / IFreEstS )
RIT1 = Dble( IT1 )
*
RIT2 = ( RTp1 + 4.0d0 * RTauL1 - ( IT1 * RdTS ) ) / RdTK
IT2 = IFreEstK * Int( RIT2 / IFreEstK )
RIT2 = Dble( IT2 )
*
RIT3 = ( RTp2 - 4.0d0 * RTauL2 -
* ( IT1 * RdTS + IT2 * RdTK ) ) / RdTS
IT3 = IFreEstS * Int( RIT3 / IFreEstS )
RIT3 = Dble( IT3 )
*
RIT4 = ( RTp2 + 4.0d0 * RTauL2 -
* ( IT1 * RdTS + IT2 * RdTK + IT3 * RdTS ) ) / RdTK
IT4 = IFreEstK * Int( RIT4 / IFreEstK )
RIT4 = Dble( IT4 )

```

```

*
RIT5 = (RTp3-4.0d0*RTauL3-RTp2)/RdTS - Mod((RTp3-RTp2
* -RTauL3*4.0d0)/RdTS, 2)
IT5 = IFreEstS * Int( RIT5 / IFreEstS )
RIT5 = Dble( IT5 )
*
ITmin = 0
ITmax = IT1 + IT2 + IT3 + IT4 + IT5
RITmin = Dble( ITmin )
RITmax = Dble( ITmax )
*
Write( 1 , * )'La iteracion inicial es ', ITmin
Write( 1 , * )'La iteracion antes del primer pulso es ', IT1
Write( 1 , * )'La iteracion durante el primer pulso es ', IT2
Write( 1 , * )'La iteracion antes del segundo pulso es ', IT3
Write( 1 , * )'La iteracion durante el segundo pulso es ', IT4
Write( 1 , * )'La iteracion antes del tercer pulso es ', IT5
Write( 1 , * )'La frecuencia para grabar mensajes es ', IFreEst
Write( 1 , * )'El numero de estados tras el segundo pulso es',
* INp
*
*   Se lee la función de estado con la que se iniciaran los cál-
*   culos para encontrar su evolución temporal.
*
Open( Unit = 16 , Access = 'Sequential' , File = 'psi0.dat' ,
* Status = 'Unknown' )
*
Do I = 1 , INn
  Read( 16 , * ) RCo , RRG , RIG
  CGPsi0( I ) = DCmplx( RRG , RIG )
  CEPsi0( I ) = DCmplx( 0.0D0 , 0.0D0 )
  CGTemp0( I ) = CGPsi0( I )
  CETemp0( I ) = CEPsi0( I )
  CGTemp1( I ) = CGPsi0( I )
  CETemp1( I ) = CEPsi0( I )
  CGTemp2( I ) = DCmplx( 0.0D0 , 0.0D0 )
  CETemp2( I ) = DCmplx( 0.0D0 , 0.0D0 )
End Do

```

```
*
*   Close( Unit = 16 , Status = 'Keep' )
*
*   Aquí se calcula el valor de expectación de la energía para
*   la función Psi0 con la que se arranca el programa. *
*   Call REnergia( CGPsi0 , CEPsi0 , RCampoG , RCampoE , RdT , 0 )
*
*   Open( Unit = 68 , Access = 'Sequential' , File = 'energia.dat' ,
*   * Status = 'Unknown' )
*   Read( 68 , * ) I , REnergiaG , REnergiaE
*   Close( Unit = 68 , Status = 'Keep' )
*
*   Aquí se inicia el calculo de la evolucion temporal de los es-
*   tados.
*
*   Aquí se inicia una evolucion mediante el esquema propuesto
*   por MD Feit et.al. llamado Split Operator Method.
*
*   Estos cálculos se van grabando a intervalos de tiempo regula-
*   res, con la finalidad de poder seguir la evolución temporal de ma-
*   nera grafica.
*   Aquí está el cálculo antes del primer pulso
*
*   Rt = RITmin
*   Itera = 0
*
*   Do IT = 1 , IT1 / IFreEstS
*   Do IKM = 1 , IFreEstS
*   Rt = Rt + RdTS
*
*   Call CEcSchS(CGTemp1 , CGTemp2 , RCampoG )
*   Do I =1, INn
*   CGTemp1( I ) = CGTemp2( I )
*   CGTemp2( I ) = ( 0.0d0 , 0.0d0 )
*   End Do
*   End Do
*   End Do
*
```

```

*      Aquí está el cálculo para el primer pulso
*
Rt = Rt + RdTK
*
Call CEcSchK( CETemp1 , CGTemp1 , CGTemp1 , CGTemp2 , RCampoG
*           , Rt , 1.0D0 )
Call CEcSchK( CGTemp1 , CETemp1 , CETemp1 , CETemp2 , RCampoE
*           , Rt , 1.0D0 )
*
Do IT = 2 , IT2 / IFreEstK
  Do IKM = 1 , IFreEstK
    Rt = Rt + RdTK
  *
  Call CEcSchK(CETemp1 , CGTemp0 , CGTemp1 , CGTemp2 , RCampoG,
  *           Rt , 2.0D0 )
  Call CEcSchK(CGTemp1 , CETemp0 , CETemp1 , CETemp2 , RCampoE,
  *           Rt , 2.0D0 )
*
  Do I = 1 , INn
    CGTemp0( I ) = CGTemp1( I )
    CGTemp1( I ) = CGTemp2( I )
    CETemp0( I ) = CETemp1( I )
    CETemp1( I ) = CETemp2( I )
    CGTemp2( I ) = ( 0.0d0 , 0.0d0 )
    CETemp2( I ) = ( 0.0d0 , 0.0d0 )
  End Do
End Do
*
End Do
*
*      Aquí está el cálculo entre el primer y segundo pulso
*
Do IT = 1 , IT3 / IFreEstS
  Do IKM = 1 , IFreEstS
    Rt = Rt + RdTS
  *
  Call CEcSchS(CGTemp1 , CGTemp2 , RCampoG )
  Call CEcSchS(CETemp1 , CETemp2 , RCampoE )

```



```

*
      Do I = 1 , INn
        CGTemp1( I ) = CGTemp2( I )
        CGTemp2( I ) = ( 0.0d0 , 0.0d0 )
*
        CETemp1( I ) = CETemp2( I )
        CETemp2( I ) = ( 0.0d0 , 0.0d0 )
      End Do
    End Do
  End Do
*
* Aquí está el cálculo para el segundo pulso
*
  Rt = Rt + RdTK
*
  Call CEcSchK( CETemp1 , CGTemp1 , CGTemp1 , CGTemp2 , RCampoG
* , Rt , 1.0D0 )
  Call CEcSchK( CGTemp1 , CETemp1 , CETemp1 , CETemp2 , RCampoE
* , Rt , 1.0D0 )
*
  Do I = 1 , INn
    CGTemp0( I ) = CGTemp1( I )
    CGTemp1( I ) = CGTemp2( I )
    CGTemp2( I ) = ( 0.0d0 , 0.0d0 )
*
    CETemp0( I ) = CETemp1( I )
    CETemp1( I ) = CETemp2( I )
    CETemp2( I ) = ( 0.0d0 , 0.0d0 )
  End Do
*
  Do IT = 2 , IT4 / IFreEstK
    Do IKM = 1 , IFreEstK
      Rt = Rt + RdTK
*
      Call CEcSchK(CETemp1, CGTemp0, CGTemp1, CGTemp2, RCampoG,
* , Rt, 2.0D0 )
*
      Call CEcSchK(CGTemp1, CETemp0, CETemp1, CETemp2, RCampoE,
* , Rt, 2.0D0 )

```

```
*
      Do I = 1, INn
          CGTemp0( I ) = CGTemp1( I )
          CGTemp1( I ) = CGTemp2( I )
          CGTemp2( I ) = ( 0.0d0 , 0.0d0 )
*
          CETemp0( I ) = CETemp1( I )
          CETemp1( I ) = CETemp2( I )
          CETemp2( I ) = ( 0.0d0 , 0.0d0 )
      End Do
  End Do
End Do
*
*   Aquí está el cálculo entre el segundo y tercer pulso
*
*   Como ahora se va a estudiar el efecto de un tercero y cuarto
*   pulsos a diferentes tiempos de retardo, solo voy a grabar los esta
*   dos necesarios para en otro programa estudiar el efecto del último
*   par de pulsos.
*   Se abre un archivo en donde se guardarán dichos estados.
*
Open( Unit = 2, Access = 'Sequential', File = 'tiempos.dat',
*   Status = 'Unknown' )
Close( Unit = 2, Status = 'Delete' )
Open( Unit = 2, Access = 'Sequential', File = 'tiempos.dat',
*   Status = 'Unknown' )
*
Open( Unit = 3, Access = 'Sequential', File = 'estados.dat',
*   Status = 'Unknown' )
Close( Unit = 3, Status = 'Delete' )
*
Open( Unit = 3, Access = 'Sequential', File = 'estados.dat',
*   Status = 'Unknown' )
*
*   Se graba el estado justo después de que ha pasado el 2do.
*   pulso, en el archivo "estados.dat"; es decir con un "delay"
*   cero.
*
```

```

Rt4 = Rt
*
RtRP = (Rt-Rt4)/RperiodoE
Write(2,22) RtRP,Rt
*
Do I = 1 , INn
  Write( 3 , 52 ) RCoor( I ) ,
  *   DReal( CGTemp1( I ) ) , DImag( CGTemp1( I ) ) ,
  *   DReal( CETemp1( I ) ) , DImag( CETemp1( I ) )
End Do
*
Write(1,*) 'IT5/INp=',IT5/Inp
Do IT=1, Imp
  Open( Unit = 1 , Access = 'Append' , File = 'mensajes' ,
  *   Status = 'Unknown' )
  Do IKM=1, IT5/Imp
    Rt = Rt + RdTS
  *
    Call CEcSchS(CGTemp1 , CGTemp2 , RCampoG )
    Call CEcSchS(CETemp1 , CETemp2 , RCampoE )
  *
    Do I = 1 , INn
      CGTemp1( I ) = CGTemp2( I )
      CGTemp2( I ) = ( 0.0d0 , 0.0d0 )
    *
      CETemp1( I ) = CETemp2( I )
      CETemp2( I ) = ( 0.0d0 , 0.0d0 )
    End Do
  End Do
*
RtRP=(Rt-Rt4)/RPeriodoE
Write( 2 , 22 ) RtRP,Rt
*
Do I = 1 , INn
  Write( 3 , 52 ) RCoor( I ) ,
  *   DReal( CGTemp1( I ) ) , DImag( CGTemp1( I ) ) ,
  *   DReal( CETemp1( I ) ) , DImag( CETemp1( I ) )
End Do

```

```

      Close(Unit=1, Status='Keep')
    End Do
*
*   Este es el final del Programa Principal
*
999 Close( Unit = 2 , Status = 'Keep' )
Close( Unit = 3 , Status = 'Keep' )
*
*   Aquí están los diferentes FORMAT que se utilizan en el programa
*   principal.
*
11 FORMAT( 1X, 'He concluido', I7, ' calculos.' )
12 FORMAT( 1X, F16.12 )
22 FORMAT( 2( 1X , F16.12 ) )
52 FORMAT( 5( 1X , F16.12 ) )
72 FORMAT( 7( 1X , F16.12 ) )
92 FORMAT( 9( 1X , F16.12 ) )
172 FORMAT( 17( 2X , F16.12 ) )
*
1000 END
*
*   Subrutina que calcula la evolución del estado a través de un
*   esquema de Ecuación de Schrödinger y haciendo uso de la Transformada
*   rápida de Fourier (FFT) para el cálculo de la segunda derivada.
*
SUBROUTINE CEeSchK( CTem1 , CGTem0 , CGTem1 , CGTem2 , RCamp ,
*                 Rt , ROrd )
*
  Implicit Complex*16 ( C )
  Implicit Real*8 ( R )
  Implicit Integer*4 ( I )
  Dimension CGTem0( 65536 ) , CGTem1( 65536 ) , CGTem2( 65536 ) ,
*           CTem1( 65536 ) , CGTemD( 65536 ) , RCamp( 65536 )
*
  Common Ci , Rlbarra , RMasa , RdX , RLi , RLf , RPi , RdTK , RdTS , INn
*
  Coef = Ci * RdTK * ROrd / Rlbarra
*

```

```

*      Aquí se inicializa el arreglo donde se guardara la segunda
*      derivada espacial (CTemD).
*
Do I = 1, INn
  CTemD( I ) = CGTem1( I )
End Do
*
*      Se calcula la segunda derivada de la función de estado usando
*      la transformada rápida de Fourier (FFT).
*
Call CDeriva( CGTemD, 2 )
*
*      Se calcula el nuevo estado mediante el esquema de evolución
*      dado por la Ecuación de Schrödinger.
*
Do I = 1, INn
  CTem2( I ) = CGTem0( I ) +
*      Coef * (( Rlhbarr ** 2 / ( 2.0D0 * RMasa )) * CGTemD( I ) -
*      RCamp( I ) * CGTem1( I ) +
*      RP( Rt ) * CTem1( I ))
End Do
*
RETURN
END
*
*      Subrutina que calcula la evolución del estado a través de un
*      esquema de "Split operator method" que hace uso de la Transformada
*      rápida de Fourier (FFT) para el cálculo de la evolución temporal.
*
SUBROUTINE CEcSchS(CTem0 , CTem1 , RCamp )
*
Implicit Complex*16 ( C )
Implicit Real*8 ( R )
Implicit Integer*4 ( I )
Dimension CTem0( 65536 ) , CTem1( 65536 ) , RCamp( 65536 ) ,
*      RRCTem1 ( 65536 ) , RlCTem1( 65536 )
*
Common Ci, Rlhbarr, RMasa, RdX, RLi, RLf, RPi, RdTK, RdTS, INn

```

```

*
RL = RdX * Dble( INn )
INn2 = INn / 2
RCoef = ( Rlbarra ** 2 / ( 2 * RMasa ) ) *
*      ( ( 2 * RPi / RL ) ** 2 ) *
*      ( RdTS / 2.0D0 )
*
*
*   Se calcula la transformada rápida de Fourier (FFT).
*
Do I = 1, INn
  RRCTem1( I ) = DReal( CTem0 ( I ) )
  RICTem1( I ) = DImag( CTem0 ( I ) )
End Do
*
Call RFFT( RRCTem1 , RICTem1 , INn , 1 )
*
Do I = 1, INn
  CTem1( I ) = DCmplx( RRCTem1( I ) , RICTem1( I ) )
End Do
*
*   Se calcula la primera "media evolución" temporal.
*
Do I = 1, INn2 + 1
  RRK1 = RCoef * Dble( I - 1 ) ** 2
  CK1 = DCmplx( 0.0D0 , RRK1 )
  CTem1( I ) = CTem1( I ) * CDEXP( - CK1 )
End Do
*
Do I = INn2 + 2, INn
  RRK2 = RCoef * Dble( I - 1 - INn ) ** 2
  CK2 = DCmplx( 0.0D0 , RRK2 )
  CTem1( I ) = CTem1( I ) * CDEXP( - CK2 )
End Do
*
*   Ahora calculamos la transformada rápida de Fourier inversa
*
Do I = 1, INn

```

```
        RRCTem1( I ) = DReal( CTem1( I ) )
        RICTem1( I ) = DImag( CTem1( I ) )
    End Do
*
*   Call RFFT( RRCTem1 , RICTem1 , INn , -1 )
*
    Do I = 1, INn
        CTem1( I ) = DCmplx( RRCTem1( I ) , RICTem1( I ) )
    End Do
*
*   Se calcula ahora la corrección en la fase.
*
    Do I = 1, INn
        CTem1( I ) = CTem1( I ) *
        *   CDEXP( - Ci * RdTS * RCamp( I ) / Rhbarra )
    End Do
*
*   Se calcula de nuevo la transformada rápida de Fourier (FFT).
*
    Do I = 1, INn
        RRCTem1( I ) = DReal( CTem1( I ) )
        RICTem1( I ) = DImag( CTem1( I ) )
    End Do
*
    Call RFFT( RRCTem1 , RICTem1 , INn , 1 )
*
    Do I = 1, INn
        CTem1( I ) = DCmplx( RRCTem1( I ) , RICTem1( I ) )
    End Do
*
*   Se calcula la segunda "media evolución" temporal.
*
    Do I = 1, INn2 + 1
        RRK1 = RCoef * Dble( I - 1 ) ** 2
        CK1 = DCmplx( 0.0D0 , RRK1 )
        CTem1( I ) = CTem1( I ) * CDEXP( - CK1 )
    End Do
*
```

```

Do I = INn2 + 2, INn
  RRK2 = RCoef * Dble( I - 1 - INn ) ** 2
  CK2 = DCmplx( 0.0D0, RRK2 )
  CTem1( I ) = CTem1( I ) * CDEXP( - CK2 )
End Do
*
*   Ahora calculamos la transformada rápida de Fourier inversa
*
Do I = 1, INn
  RRCTem1( I ) = DReal( CTem1 ( I ) )
  RICTem1( I ) = DImag( CTem1 ( I ) )
End Do
*
*   Call RFFT( RRCTem1 , RICTem1 , INn , -1 )
*
Do I = 1, INn
  CTem1( I ) = DCmplx( RRCTem1( I ) , RICTem1( I ) )
End Do
*
*   Aquí termina la subrutina
*
RETURN
END
*

```

Otras subrutinas importantes, tanto para *Cina1* como para *Cina2* son: *CDeriva()*, que calcula la derivada de una función compleja *CFun* mediante el uso de la Transformada Rápida de Fourier (FFT, por su siglas en inglés) y su inversa; *REnergia()*, que calcula la energía del estado descrito por la función de estado; *RP()*, que calcula el efecto de polarización; *RCampo()*, que calcula el pulso de campo eléctrico al tiempo *Rt*; *RFFT()*, 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; *e IBITR()*, función que forma parte de la subrutina *FFT* y que realiza la inversión de bits.

A.2 Rutinas para el estudio analítico.

El siguiente listado contiene la rutina empleada para realizar la comparación entre los valores obtenidos del cálculo numérico y los datos calculados mediante un estado coherente teórico. La información de origen se obtiene de las rutinas antes listadas *Cina1* y *Cina2*.

```

*
*   Program Compara
*
*   Se calculan las señales para comparar los interferogramas
*   producidos por la simulación del aislamiento del término
*   TeUc y por el análisis teórico empleando un estado coherente
*   del oscilador armónico.
*
*   Aquí inicia el programa
*
Implicit Complex*16 ( C )
Implicit Real*8 ( R )
Implicit Integer*4 ( I )
Implicit Character*256 ( A )
Dimension RCampoG( 65536 ), RCampoE( 65536 ), RCoor( 65536 ),
* CTc( 65536 ), CAlfaED( 65536 ), CUc( 65536 ),
* CETd( 65536 ), CAlfa( 65536 ), CAlfaE(65536)
Common Ci, Rhibarra, RMasa, RdX, RPi, INn
Common /Norma/ RNormG , RNormE
Common /Energia/ RAlfa1, RAlfa2, RXg, RXe
Common /P/ Rmu
Common /Pulso/ RTauL,
* ROmega,
* REO
*
*   En esta parte del programa se lee el archivo 'campopot.dat'
*   que contiene los valores discretizados del potencial involucrado -
*   en la Ecuación de Schrödinger, así como los valores donde se
*   encuentran los mínimos de dicho potencial.
*

```

```

*   Open( Unit = 1, Access = 'Sequential', File = 'campopot.dat',
*     Status = 'Unknown' )
*
*   Se lee el tamaño de los arreglos involucrados.
*
*   Read( 1, *           ) INn
*
*   Se leen los valores del potencial.
*
*   Do IK = 1, INn
*     Read( 1, *           ) RCoor( IK ), RCampoG( IK ), RCampoE( IK )
*   End Do
*
*   Se leen los valores de los mínimos del potencial
*
*   Read( 1, *           ) Rga, Rea
*   Read( 1, *           ) Rgb, Reb
*   Read( 1, *           ) Rgc, Rec
*   Read( 1, *           ) Rgd, Red
*   Read( 1, *           ) Rge, Rce
*   Read( 1, *           ) RXg, RXe
*   Read( 1, *           ) Rmasa
*
*   Se lee el valor de la frecuencia asociada con el potencial-
*   armónico  $V_e(x)$ 
*
*   Close( Unit = 1, Status = 'Keep' )
*
*   Aquí se abren los archivos que se utilizarán durante la eje-
*   cución del programa.
*
*   Open( Unit = 1, Access = 'Append', File = 'intexp.dat',
*     Status = 'Unknown' )
*   Close( Unit = 1, Status = 'Delete' )
*   Open( Unit = 1, Access = 'Append', File = 'imtteo.dat',
*     Status = 'Unknown' )
*   Close( Unit = 1, Status = 'Delete' )
*   Open( Unit = 1, Access = 'Append', File = 'mensajes2.dat',

```

```
*      Status = 'Unknown' )
Close( Unit = 1, Status = 'Delete' )
Open( Unit = 1, Access = 'Append', File = 'alfaexp.dat',
*      Status = 'Unknown' )
Close( Unit = 1, Status = 'Delete' )
Open( Unit = 1, Access = 'Append', File = 'alfateo.dat',
*      Status = 'Unknown' )
Close( Unit = 1, Status = 'Delete' )
*
Open( Unit = 1, Access = 'Sequential', File = 'uc.dat'
*      , Status = 'Unknown' )
Open( Unit = 2, Access = 'Sequential', File = 'tc.dat'
*      , Status = 'Unknown' )
Open( Unit = 5, Access = 'Sequential', File = 'tiempos.dat'
*      , Status = 'Unknown' )
Open( Unit = 6, Access = 'Sequential', File = 'etd.dat'
*      , Status = 'Unknown' )
```

* Aquí se definen los parámetros utilizados en el programa,
* los cuales están dados en unidades atómicas.

* Primero definimos las unidades atómicas de

* masa (kg) (RMaU),
* carga (C) (RCaU),
* longitud (m) (RLoU),
* tiempo (seg) (RTiU),
* frecuencia (Hz) (RFrU),
* energía (J) (REnU),
* campo eléctrico (V/m) (RCeU)

```
RMaU = 9.1095340d-31
RCaU = 1.6021892d-19
RLoU = 5.2917700d-11
RTiU = 2.4188900d-17
RFrU = 6.5796800d+15
REnU = -1.3718996d-18
RCeU = 5.142250d+11
```

```

RPI = 4.0d0*DATA(1.0d0)
Ci = ( 0.0d0 , 1.0d0 )
Rhbarra = 1.0D0
*
ROmegaG = Sqrt( 2.0d0 * Rgc / RMasa )
ROmegaE = Sqrt( 2.0d0 * Rec / RMasa )
RPeriodoG = 2.0d0 * RPI / ROmegaG
RPeriodoE = 2.0d0 * RPI / ROmegaE
*
RdX = RCoor( 2 ) - RCoor( 1 )
RdT = RdTS
INp = 512
*
*   Algunos valores para los pulsos.
*
*   El acoplamiento, la frecuencia central y la intensidad.
*
RMu = 1.0d0
ROmega = 1064.0d0
RE0 = 5.0d1
*
*   el ancho de los pulsos
*
RTauL = 1.0d0 / 512.0d0
*
*   Se inicializan algunas variables de uso común.
*
RConsteo=(RMasa*ROmegaE/(Rhbarra*RPI))**(2.5d-1)
RConsPul=(RMu*RE0*RTauL)**2.0d0*RPI/2.0d0
RConsRa=Sqrt(RMasa*ROmegaE/(2.0d0*Rhbarra))/RconsPul
RConsla=1.0d0/(Sqrt(2.0d0*RMasa*ROmegaE*Rhbarra)*RConsPul)
RTP=0.15d0*RPeriodoE
*
*   Se realizan los cálculos.
*
Do 300 INp = 1 , INp+1
*
Open( Unit = 3, Access = 'Append' , File = 'intexp.dat',

```

```

*      Status = 'Unknown' )
Open( Unit = 4, Access = 'Append' , File = 'intteo.dat',
*      Status = 'Unknown' )
Open( Unit = 7, Access = 'Append' , File = 'mensajes2.dat',
*      Status = 'Unknown' )
Open( Unit = 8, Access = 'Append' , File = 'alfatco.dat',
*      Status = 'Unknown' )
Open( Unit = 9, Access = 'Append' , File = 'alfaexp.dat',
*      Status = 'Unknown' )

*
*      Se inicializan las variables de la señal
*
RNorTc= 0.0d0
RxTc= 0.0d0
RpTc= 0.0d0
CSignal= Dcmplx(0.0d0, 0.0d0)
CSignal2= Dcmplx(0.0d0, 0.0d0)

*
*      Se leen los datos a emplear.
*
Read( 5 , * ) RtRP , Rt

*
*      Se define tw
Rtw=RtRP*RPeriodoE
Do I=1, Inn
  Read(1, *) RCo, RRUC, RIUC
  Read(2, *) RCo, RRTc, RITc
  Read(6, *) RCo, RREtd, RIEtd
  CUC(I)= Dcmplx(RRUC, RIUC)
  CTC(I)= Dcmplx(RRTc, RITc)
  CEtd(I)= Dcmplx(RREtd, RIEtd)
  calculando norma de Tc...

*
*      RNorTc= RNorTc+DConjg(CTc(I))*CTc(I)*RdX
End Do
*      Se calcula el estado coherente teórico y los valores
*      esperados de x y p en él.
*

```

```

Do I=1, INn
  CAlfaE(I)=-1.0d0*CDExp(DCmplx(0.0d0,RPi+ROmega*
*   RTP+ROmegaE*(RTP+RTw)/2.0d0))/
*   Sqrt(RNorTc)*CTc(I)
  CAlfaED(I)=CAlfaE(I)
  RxTc= RxTc+DConjg(CAlfaE(I))*RCoor(I)*
*   CAlfaE(I)*RdX
  write(9, 42) RCoor(I), DReal(CAlfaE(I)),
*   DImag(CAlfaE(I))
End Do
Call CDeriva(CAlfaED, 1)
Do I=1, INn
  RPTc= RpTc + DImag(DConjg(CAlfaE(I))*
*   CAlfaED(I))*RdX
End Do
*
*   Se calcula el eigen-valor alfa para el estado coherente
*
RRA=RConsRa*RxTc/(RNorTc/RConsPul)
RIa=RConsla*RpTc*Rhbarra/(RNorTc/RConsPul)
*
*   Se calcula el estado coherente teórico a emplear
*
Do I=1, INn
  CAlfa(I)= DCmplx(0.0d0, 0.0d0)
  CAlfa(I)= RConsteo*DExp(-RMasa*ROmegaE/
*   (2.0d0*Rhbarra))*(RCoor(I)-RxTc)**2.0d0)*
*   CDExp(DCmplx(0.0d0,-1.0d0*RRA*RIa))*
*   CDExp(DCmplx(0.0d0, RpTc*RCoor(I)/
*   Rhbarra) )
  write(8, 42) RCoor(I), DReal(CAlfa(I)),
*   DImag(CAlfa(I))
End Do
*
*   Se calculan las señales de interferencia y se
*   almacenan en el archivo correspondiente.
*
Do I=1, INn

```

```

    CSignal= CSignal+DConj(CTc(I))*CUc(I)*
*   Sqrt(RConsPul/RNorTc)*RdX
    CSignal2= CSignal2+DConj(CAlfa(I))*CEtd(I)
*   *RdX
End Do
*
Write(3,42) Rtw, DReal(CSignal),
*   DImag(CSignal), Sqrt(DReal(CSignal)**2.0d0+
*   DImag(CSignal)**2.0d0)
Write(4,42) Rtw, DReal(CSignal2),
*   DImag(CSignal2), Sqrt(DReal(CSignal2)**2.0d0+
*   DImag(CSignal2)**2.0d0)
*
Close( Unit = 3 , Status = 'Keep' )
Close( Unit = 4 , Status = 'Keep' )
Close( Unit = 7 , Status = 'Keep' )
*
300 Continue
*
*   Este es el final del Programa Principal
*
999 Close( Unit = 1 , Status = 'Keep' )
Close( Unit = 2 , Status = 'Keep' )
Close( Unit = 5 , Status = 'Keep' )
Close( Unit = 6 , Status = 'Keep' )
*
*
*   Aquí están los diferentes FORMAT que se utilizan en el prin-
*   cipal.
*
12 FORMAT( 1X, F16.12 )
22 FORMAT( 2( 1X , F16.12 ) )
32 FORMAT( 3( 1X , F16.12 ) )
42 FORMAT( 4( 1X , F16.12 ) )
72 FORMAT( 7( 1X , F16.12 ) )
92 FORMAT( 9( 1X , F16.12 ) )
172 FORMAT( 17( 2X , F16.12 ) )
*

```

1000 END

*

Este programa hace uso de la función CDeriva(), RFFT() e IBITR(), descritas en la sección anterior.

Apéndice B

Notación.

A continuación se presenta una lista de la notación empleada a lo largo de este trabajo.

x , coordenada iónica o nuclear en la aproximación de Born-Oppenheimer.

t , coordenada temporal.

$\psi(x, t)$, función de onda total de sistema molecular.

$\psi_g(x, t)$, función de onda correspondiente a la porción de la función de onda total del sistema molecular que se encuentra en el estado electrónico base, g .

$\psi_e(x, t)$, función de onda correspondiente a la porción de la función de onda total del sistema molecular que se encuentra en el primer estado electrónico excitado, e .

$\vec{\mu}$, momento dipolar de la interacción electromagnética sobre el sistema molecular.

$\vec{E}(t)$, campo eléctrico total correspondiente a los pulsos electromagnéticos aplicados sobre el sistema molecular.

ω_g , frecuencia angular de evolución de un paquete de onda en el estado electrónico base.

ω_e , frecuencia angular de evolución de un paquete de onda en el primer estado electrónico excitado.

ω_{nm} , diferencia energética entre el n estado vibracional del primer estado electrónico excitado y el m estado vibracional del estado electrónico base dividida por h .

$V_g(x)$, función que describe la curva de potencial del estado electrónico base.

$V_e(x)$, función que describe la curva de potencial del primer estado electrónico excitado.

x_0 , posición de equilibrio en la coordenada iónica de un paquete de onda en el primer estado electrónico excitado.

c , diferencia de energía entre el primer estado vibracional del estado electrónico base y el primer estado vibracional del primer estado electrónico excitado del sistema molecular.

- τ_L , "ancho" o duración de los pulsos electromagnéticos aplicados sobre la molécula.
- Ω , frecuencia central de los pulsos aplicados sobre la molécula.
- t_i , tiempo central de aplicación del i -ésimo pulso láser aplicado.
- ϕ_i , fase del i -ésimo pulso láser aplicado.
- $|\phi_{\alpha j}\rangle$, estado vibracional j -ésimo del estado electrónico α , con $\alpha = g$ para el estado electrónico base, y $\alpha = e$ para el primer estado electrónico excitado de la molécula.
- $V(t)$, porción del hamiltoniano correspondiente a una interacción electromagnética actuando sobre una molécula diatómica.
- \hat{P}_j , operador correspondiente al j -ésimo pulso aplicado sobre la molécula.
- t_p , retraso temporal entre el primero y segundo pulsos.
- t_w , retraso temporal entre el segundo y tercero pulsos.
- t_d , retraso temporal entre el tercero y cuarto pulsos.
- ϕ_p , diferencia de fase entre el primero y segundo pulsos.
- ϕ_d , diferencia de fase entre el tercero y cuarto pulsos.
- $|\xi(t_d)\rangle$, estado vibracional de interés en el desarrollo de esta tesis. Depende sólo de t_d .
- Pob_{exp} , población dependiente de los datos calculados numéricamente para el estudio propuesto.
- Pob_{teo} , población dependiente de los datos calculados teóricamente para el estudio propuesto.
- x_e , posición de equilibrio en la coordenada iónica para un potencial de Morse.
- D_e , energía de disociación de un potencial de Morse.
- β , parámetro de un potencial de Morse que da la curvatura del pozo de potencial.

Bibliografía

- [1] N. F. Scherer, R. J. Carlson, A. Matro, M. Du, A. J. Ruggiero, V. Romero-Rochín, J. A. Cina, G. R. Fleming y S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* 95, 1487 (1991).
- [2] 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).
- [3] N. F. Scherer, A. J. Ruggiero, M. Du y G. R. Fleming, *J. Chem. Phys.* 93, 856 (1990).
- [4] U. Banin y S. Ruhman, *J. Chem. Phys.* 96, 2416 (1992).
- [5] 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).
- [6] T. J. Dunn, I. A. Walmsley y S. Mukamel, *Phys. Rev. Lett.* 74, 884 (1995).
- [7] C. J. Bardeen, Q. Wang y C. V. Zanca, *Phys. Rev. Lett.* 75, 3410 (1995).
- [8] E. J. Broncece, Q. Zhang y M. Dantus, *J. Chem. Phys.* 110, 5772 (1999).
- [9] A. W. Albrecht, J. D. Hybl, S. M. G. Faeder y D. M. Jonas, *J. Chem. Phys.* 111, 10934 (1999).
- [10] J. Che, M. Mesina, 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, K. R. Wilson, *J. Chem. Phys.* 107, 1441 (1997); J. Cao y K. R. Wilson, *J. Phys. Chem A* 102, 4284 (1998).
- [11] 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).
- [12] D. Tannor, R. Kosloff y S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* 85, 5805 (1986); R. Kosloff, A. Hammerich y D. Tannor, *Phys. Rev. Lett.* 68, 2172 (1992).

- [13] U. Banin, A. Bartana, S. Ruhman y R. Kosloff, *J. Chem. Phys.* 101, 8461 (1994).
- [14] 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).
- [15] D. M. Jonas, S. E. Bradforth, S. A. Passino y G. R. Fleming, *J. Phys. Chem.* 99, 2594 (1995).
- [16] R. Baer y R. Kosloff, *J. Phys. Chem.* 99, 2534 (1995).
- [17] P. Pérez-Alcázar y V. Romero Rochín, *Phys. Rev. Un* 54, 4489 (1996).
- [18] J. A. Cina y R. A. Harris, *J. Chem. Phys.* 100, 2531 (1994); J. A. Cina y R. A. Harris, *Science* 267, 832 (1995).
- [19] C. S. Maierle y R. a. Harris, *J. Chem. Phys.* 109, 3713 (1998).
- [20] J. A. Cina, *J. Chem. Phys.* 113, 9488 (2000).
- [21] R. P. Duarte, Tesis "Espectroscopía ultrarrápida: Preparación y detección de estados moleculares en fases gaseosas y condensadas" (2002)
- [22] R. Kosloff y D. Kosloff, *J. Chem. Phys.* 79, 1823 (1983).
- [23] C. Leforester, R. H. Bisseling, C. Cerjan, M. D. Feit, R. Fresner, A. Guldberg, A. Hammerich, G. Jolicard, W. Karrlein, H. D. Meyer, N. Lipkin, O. Roncero y R. Kosloff, *J. Comp. Phys.* 94, 59-80 (1991).
- [24] P. Pérez, Tesis "Dispersión óptica ultrarrápida: la molécula de yodo(I₂)", 36-39 (1995).
- [25] R. F. Barrow y K. K. Yee, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 69, 684 (1973).
- [26] R. J. Leroy, *J. Chem. Phys.*, 52, 2678 (1970).
- [27] R. J. Glauber, *Phys. Rev.* 131, 2766-2788(1963).
- [28] J. Recamier, P. Garcia de Leon, R. Jauregui, A. Frank, O. Castaños, *International Journal of Quantum Chemistry* 89, 494-502 (2002).