

00382



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICA
INSTITUTO DE FÍSICA

ALGUNOS ASPECTOS SOBRE EL COLAPSO DE LA FUNCIÓN
DE ONDA Y SOBRE ENREDO DE ESTADOS
MOLECULARES CON LA RADIACIÓN LASER.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS (FÍSICA)

P R E S E N T A :

RICARDO MARTINEZ GALICIA

pcf

DIRECTOR DE TESIS: DR. VICTOR MANUEL ROMERO ROCHIN

posgrado en ciencias físicas

u n a m MEXICO, D.F.

AGOSTO DE 2005

m. 346699



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.

Una pequeña contribución.

No dudo que en algún día dentro de unos 500 años quizás, enterrada entre tanto escombros, un historiador pudiera descubrir mi tesis (si es que no ha sido destruida de otra forma). Me sería grato que el historiador al verla descubriera aunque sea una pequeñísima parte de la ciencia que se hablaba en el año 2005 pero además, que supiera que existió alguien llamado Ricardo, aunque quizás mi nombre no le dirá nada, tan solo que fue alguien que alguna vez luchó por ser un doctor en física. No lo sé, quien quita y algún nombre de los que se mencionan aquí si le suene conocido. Mientras tanto seré feliz si en algún momento pudiera subsanar un gran silencio en la historia y pudiera contribuir a recuperar una partecita de nuestra enorme historia. A nuestro amigo historiador (o como se le llame en esa época) le digo: HOLA, espero te sirvan estas líneas para recuperar algo de la historia si es que alguna vez nos perdieron la pista, no se que idioma hables, pero este fue mi tiempo Agosto del año 2005.

Y que mejor que un trocito de náhuatl:

Nican Mopohua, motecpana in quenin yancuican hueytlamahuizoltica monexiti in cenquizca Ichpochtli Sancta Maria Dios Inantzin tocihuapillatocatzin, in oncan Tepeyacac, motenehua Guadalupe (Aquí se cuenta, se narra cómo por primera vez, como gran portento se apareció la Virgen Santa María Madre de Dios, Nuestra Venerable Reina, allá en Tepeyac que se nombra Guadalupe). Xavier Noguez, Documentos Guadalupanos, Fondo de Cultura Económica, 1995

AGRADECIMIENTOS.

Agradezco a Dios (el mayor de todos los científicos) por haberme ayudado a llegar hasta este lugar, porque cada vez que yo no sabía como encontrar la solución él estuvo allí poniendo las ideas en mi cabeza, aunque yo siempre fui un cabeza dura. Gracias.

Agradezco a mis padres Miguel Martínez Castillo, María Luisa Galicia Rosas y a mi hermano Vicente Martínez Galicia porque sin la ayuda de ellos no habría tenido el apoyo moral, incondicional, económico y todo lo que implica tener una gran familia como lo son ellos. Gracias a los tres.

Agradezco a mi profesor el Dr. Víctor M. Romero Rochín por todos sus comentarios, sugerencias y sus teorías que son las que hicieron posible cada una de las líneas, argumentos y ecuaciones de esta tesis.

También agradezco los comentarios, sugerencias y correcciones hechas por cada uno de mis sinodales. Gracias por brindarme el tiempo y sus conocimientos para terminar de “pulir” la presente tesis.

También deseo recordar a mis abuelos paternos David Martínez y Pilar Castillo, a mis abuelos maternos Eligio Galicia y Marina Rosas que para mí siguen aun con nosotros.

A mis amigos de siempre Olímpica Obregón Velasco, José Luis Lara Solares y Magdalena Escuadra Gallegos porque cada uno de ellos ha estado presente a lo largo de tantos años y han compartido una parte de sus vidas conmigo.

Al Departamento de Matemáticas de la Facultad de Química por el apoyo material que me brindaron.

Y gracias a México por ser el gran país que es, a la Virgen de Guadalupe por unirnos como mexicanos, a Xochimilco por lo que es y a tanta gente que ha influido en mi desarrollo como persona.

Contents

1	Introducción	3
1.1	El problema de la medición en Mecánica Cuántica	4
1.2	Estados enredados	9
2	El problema de la doble rendija y el colapso de la función de onda	15
2.1	Introducción	15
2.2	Modelo de van Kampen.	16
2.3	El experimento de la doble rendija. El colapso de la función de onda	18
2.4	Análisis de Resultados.	21
2.5	Discusión	28
2.6	Conclusiones.	34
3	Interferometría de paquetes de onda.	35
3.1	Introducción	35
3.2	El experimento de interferometría de paquetes de onda detectado por fluorescencia.	36
3.3	Preliminares	41
3.4	Caso semiclásico	43
3.5	Estados coherentes de pulsos múltiples de láser ultracortos	51
3.6	Interferometría de paquetes de onda. Caso Cuántico.	54
3.6.1	Matriz de densidad reducida de la molécula	56
3.6.2	Matriz de densidad reducida de la radiación	60
3.7	Estimación numérica de las expresiones encontradas	61
3.8	Conclusiones.	64
4	Conclusiones generales	66
5	Apéndice	69
5.1	Apéndice A: Cálculo explícito de la traza sobre $\hat{\rho}_g$	69
5.2	Apéndice B: Expresiones de las trazas sobre estados de radiación β	78
5.3	Apéndice C: Cálculo de H_e Y H_g sobre estados coherentes	79
5.4	Apéndice D: Cálculo de los coeficientes A, B y C	81

5.5 Apéndice E: Programa de la doble rendija 86

Capítulo 1

Introducción

Cuando se inicia el estudio de la mecánica cuántica se acepta que el estado de un sistema se describe por la función de onda, que no puede "medirse", mientras que los resultados de una observación vienen descritos de forma probabilística por ciertos operadores que actúan sobre la función de onda. Si se es un físico teórico uno calculará niveles de energía, secciones eficaces, o calores específicos, entre otras cosas, operando con naturalidad con las ecuaciones cuánticas correspondientes. Si se es un físico experimental considerará que las partículas que observa son entes perfectamente definidos, que tienen ciertas características y que pueden ser determinadas por la interacción con los aparatos. Así, los físicos teóricos calculan probabilidades a partir de la función de onda y los experimentales hacen mediciones en sus aparatos, sin necesidad de preocuparse sobre qué le sucede a la función de onda del sistema durante la medida.

Podría concluirse de esto que el problema de la medida, y otros problemas conceptuales de la mecánica cuántica, no son importantes. No obstante, estos han preocupado y siguen preocupando a muchos físicos de la física cuántica. Mucho del estudio de los problemas de interpretación generados dentro de la mecánica cuántica han surgido del desarrollo de novedosas técnicas experimentales. Así, por ejemplo, los desarrollos recientes en la criptografía y la computación cuántica hacen entrever que algunos fundamentos controversiales de la mecánica cuántica, como el enredo (entanglement) de los estados cuánticos, pueden tener aplicaciones tecnológicas en un futuro próximo. De forma paralela, la tecnología que hizo posible generar pulsos láser cuya duración es más corta que un período molecular vibracional típico y que permitió preparar estados moleculares específicos pudiendo estudiar su evolución en tiempo real ha originado una enorme cantidad de trabajo experimental y teórico. Estos campos de estudio han abierto líneas de investigación en problemas fundamentales de la mecánica cuántica tales como son los estados enredados y la medición cuántica.

La noción de enredo es básica en la física cuántica, forma parte de la teoría de la medida. Los estados enredados nos enseñan más acerca de la coherencia, de la teoría de la medida cuántica y de la eludida frontera entre lo clásico y lo cuántico. El primer paso en un proceso de medida siempre implica el enredo

del sistema microscópico a ser medido con otro sistema, presumiblemente más grande, el cual a su vez está acoplado a un sistema aún más grande, conduciendo finalmente a una escala verdaderamente macroscópica del aparato de medida que está en contacto directo con el observador.

En la presente tesis abordamos dos problemas, uno de ellos referente al colapso de la función de onda y el otro a la interferometría de paquetes de onda (WPI, por sus siglas en inglés Wave Packet Interferometry). En una primera revisión parecerían problemas disconexos entre sí, sin embargo ambos llevan implícitamente como parte de su solución el enredo cuántico. De hecho en la WPI aparece de forma natural el enredo cuántico entre la molécula y el campo del fotón como un primer paso en la cadena de medición. Por otro lado el problema de la medición en mecánica cuántica conlleva necesariamente a un enredo entre los estados del sistema y del aparato de medida. Esto nos hace ver que siendo el enredo cuántico un concepto fundamental en la mecánica cuántica, además de todo el gran debate que ha originado desde sus inicios, resulta relevante la propuesta de estos dos problemas tratados en la presente tesis a manera de mostrar cómo el enredo cuántico aparece e incrementar el número de posibles situaciones experimentales donde el enredo puede observarse.

1.1 El problema de la medición en Mecánica Cuántica

La descripción del proceso de medida ha sido un tópico debatido desde los primeros desarrollos de la Mecánica Cuántica. El problema de la medición en Mecánica Cuántica ha generado una gran controversia y muchas teorías han intentado resolverla. El número es tan grande que revisar y probar cada una de ellas sería casi imposible [1].

Una medida establece una correlación entre algunos observables del sistema medido y algunos observables del aparato de medida. Generalmente se argumenta que cuando se usa un instrumento de medida macroscópico la irreversibilidad caracteriza al proceso de medida. La medición no puede ser reversible aún si el observador humano no ve inmediatamente, o conoce, el resultado obtenido con el instrumento de medida. Esta irreversibilidad ha sido interpretada como un incremento en la entropía que ocurre cuando se hace una medición.

Cuando se considera el formalismo de la Mecánica Cuántica se adopta la versión de la teoría de Von Neumann [2, 3], quien generalizó el formalismo de Schrödinger y Heisenberg. Von Neumann sugirió que la dinámica dada por la ecuación de Schrödinger es errónea cuando se aplica para ver que sucede durante una medición, aunque es correcta en todo lo demás. El formalismo de la mecánica cuántica, a pesar de estas inconsistencias, parece ser adecuado. Después de todo, este formalismo nos permite hacer excelentes predicciones acerca de los resultados de muchos diferentes experimentos y nos proporciona la descripción más completa y matemáticamente exacta del mundo físico. En realidad, los problemas sólo se manifiestan cuando intentamos interpretar este

formalismo.

Cualquier sistema físico aislado tiene asociado un espacio de Hilbert (espacio vectorial sobre el campo de los complejos), \mathbf{H} , llamado el espacio de estados del sistema. El sistema está completamente descrito por su vector estado (unitario). En notación de Dirac de bra-ket, denotado por $|\psi\rangle$, el cual pertenece al espacio de Hilbert del mismo.

Si $|\psi\rangle, |\phi\rangle \in \mathbf{H}$, entonces cualquier estado que sea una superposición de estos estados, es decir, cualquier estado de la forma,

$$|\Psi\rangle = a|\psi\rangle + b|\phi\rangle \quad (1.1)$$

donde $a, b \in \mathbf{C}$, también pertenece a \mathbf{H} . Esto es lo que se conoce como el principio de superposición.

Una ecuación de eigenvalores o de valores propios de un operador lineal \hat{O} se representa como,

$$\hat{O}|\chi_n\rangle = O_n|\chi_n\rangle \quad (1.2)$$

siendo O_n un número complejo conocido como el eigenvalor de \hat{O} . Las características observables del sistema que pueden ser medidas (al menos en principio) están representadas por operadores hermitianos (llamados observables) en este espacio vectorial, que dan los diversos valores posibles que la cantidad observable puede tener en una medición. Tal operador tiene un conjunto completo de eigenvalores (o eigenestados), $|\chi_n\rangle$, con eigenvalores O_n reales.

El resultado numérico de la medición de un observable \hat{O} es un eigenvalor O_n de \hat{O} . Inmediatamente después de la medición, el sistema se encuentra en un eigenestado de \hat{O} con el eigenvalor correspondiente O_n . Si el sistema está en un estado $|\psi\rangle$ justo antes de la medición, entonces la probabilidad de que el resultado sea O_n está dado por,

$$P_n = |\langle\chi_n|\psi\rangle|^2 \quad (1.3)$$

La evolución de un sistema cuántico aislado (cerrado) está descrito por una transformación unitaria. Si un sistema está en el estado $|\psi(t_1)\rangle$ al tiempo t_1 y en un estado $|\psi(t_2)\rangle$ al tiempo t_2 , entonces,

$$|\psi(t_2)\rangle = U(t_1, t_2)|\psi(t_1)\rangle, \quad (1.4)$$

donde $U(t_1, t_2)$ es un operador unitario que depende sólo de t_1 y t_2 . De forma más precisa, la evolución temporal del vector estado está gobernado por la ecuación de Schrödinger,

$$i\hbar \frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle = \hat{H}|\psi(t)\rangle \quad (1.5)$$

donde \hat{H} es un operador hermitiano, llamado el Hamiltoniano, que genera la transformación unitaria. Note que la evolución unitaria es determinística. Dado el estado inicial del sistema, $|\psi(t_0)\rangle$, la transformación predice el estado $|\psi(t)\rangle$ para todo tiempo posterior a t_0 . En un sistema aislado (cerrado) el sistema cuántico tiene una evolución unitaria.

El espacio de estados de un sistema físico compuesto es el producto tensorial de cada una de las componentes de sus espacios de estado correspondientes. Así, si tenemos sistemas rotulados por 1, 2, ..., n entonces el estado del sistema total es,

$$|\psi_1\rangle \otimes |\psi_2\rangle \otimes \dots |\psi_n\rangle \quad (1.6)$$

En el caso en el cual dos sistemas cuánticos interactúan en un instante de tiempo, después de que la interacción termina, el sistema compuesto es dejado generalmente en lo que se llama un estado enredado, lo cual significa que su vector estado ya no es un producto de vectores estado correspondientes a cada sistema sino una suma de productos. Los sistemas macroscópicos al estar compuestos de átomos y campos, no hay razón de por qué no obedezcan las leyes de la cuántica. Por lo tanto parece bastante natural considerarlos como sistemas cuánticos, aunque extremadamente complejos. Si este punto de vista es considerado, entonces deberá esperarse, por supuesto, que al menos en algunos casos la interacción que tiene lugar durante el tiempo de medición entre el aparato de medida A (un sistema macroscópico de cierto tipo) y el sistema cuántico S , medido por el aparato A , lleve al sistema compuesto $S + A$ a un estado enredado, [1].

Para describir el problema básico de la medición considere un aparato de medida que mide la cantidad O , representada por el operador Hermitiano \hat{O} . Se supone que \hat{O} tiene un conjunto completo no degenerado de eigenfunciones $|\chi_n\rangle$ con eigenvalores O_n . Entonces, si un sistema microscópico con función de onda dada por $|\chi_m\rangle$ interactúa con el aparato de medida en un estado arbitrario con función de onda $|\psi_i\rangle$, el proceso resultante puede ser representado como [4],

$$|\chi_m\rangle |\psi_i\rangle \rightarrow |\phi_{fm}\rangle |\psi_m\rangle \quad (1.7)$$

donde $|\phi_{fm}\rangle$ es el estado final del sistema microscópico medido. El punto importante de la ec. (1.7) es que la función de onda relacionada al sistema de medición, $|\psi_m\rangle$, está en una correspondencia uno a uno con el estado inicial del sistema medido. En otras palabras, la observación del estado final del sistema de medición nos dice directamente que el valor inicial de \hat{O} , la cantidad que esta siendo medida, fue O_m .

Es importante remarcar que no hay nada misterioso en el proceso de la ec. (1.7). El proceso sigue la ec. de Schrödinger. Todo lo que se tiene de esta ecuación es un proceso directo y sin controversia de correlación entre los estados que representan a los subsistemas de medición y medido.

Desafortunadamente, esta situación satisfactoria se pierde inmediata y drásticamente después de que el estado inicial del sistema no es una única eigenfunción del operador \hat{O} , sino una combinación lineal de tales eigenfunciones, digamos $|\phi_i\rangle$, dada por $\sum_n c_n |\chi_n\rangle$ donde cada $|\chi_n\rangle$ produce un resultado distinto en la medición, entonces el estado final involucrará una superposición de resultados diferentes. Formalmente, si el estado inicial del aparato es $|\psi_i\rangle$, y si este aparato se construye de tal manera que su estado final sea $|\psi_n\rangle$ siempre que el estado inicial del sistema medido sea $|\phi_i\rangle = |\chi_n\rangle$, entonces, usando solamente

la naturaleza lineal de la ec. de Schrödinger, se obtiene que la ec. (1.7) es reemplazada por [4],

$$|\phi_i \psi_i\rangle \rightarrow \sum_n c_n |\chi_n \psi_n\rangle \quad (1.8)$$

con lo cual los estados del sistema están correlacionados con los estados del aparato. Entonces, la superposición debe "colapsarse" en uno de los $|\chi_n \psi_n\rangle$. El correspondiente c_n "salta" a su nuevo valor, 1, mientras que las otras componentes desaparecen. Visto de otra manera, en completo contraste a la ec. (1.7), se observa que la ec. (1.8) no predice que el aparato sea dejado en un único estado macroscópico, resultado de la linealidad de la ecuación de Schrödinger, correspondiendo a un único resultado de medición. Más bien parece ser dejado en una combinación lineal totalmente afísica de varios de tales estados. Esto implicaría que uno debe de ser capaz, en principio de conseguir interferencia entre los estados del aparato: es precisamente la carencia de evidencia de tal fenómeno en el mundo macroscópico, lo que ha originado el problema de la medida en Mecánica Cuántica.

Básicamente, las "soluciones" al problema de la medida caen en dos grupos, principalmente:

A) Teorías de colapso: Estas son teorías que aceptan el postulado del colapso y entonces intentan explicar qué hay de especial en el proceso de medición, es decir, por qué no es gobernada por la ecuación de Schrödinger. Entre ellas estan por ejemplo, Von Neumann y Wigner, la interpretación de Copenhagen y la GRW (Ghirardi, Rimini and Weber), [1, 5].

B) Teorías de no colapso: Esta son teorías que niegan el postulado del colapso e intentan proporcionar una forma alternativa de conectar la mecánica cuántica con el experimento. En particular se han dado dos opciones particulares,

B.1) La que dice que la superposición realmente no se colapsa y por lo tanto debe haber una explicación de porqué parece ser que lo hacen. Por ejemplo, "the bare theory, many worlds, many minds", [1].

B.2) Las que niegan que los estados que usamos para representar los sistemas cuánticos son descripciones completas del sistema, y como tal, debe haber algo que no se ha considerado, por ejemplo Bohm, "the modal interpretation", [1, 6].

El intento más notable para resolver el problema de la medida es el de J. Von Neumann, su propuesta es el famoso postulado del colapso o de reducción [3]. En este esquema, en el momento de la medición el lado derecho de la ec. (1.8) se colapsa a un único término, la probabilidad de la transición a $\chi_m \psi_m$ es igual a $|c_m|^2$. El proceso de colapso no sigue la ecuación de Schrödinger.

Von Neumann introdujo dos tipos distintos de evolución en mecánica cuántica: la evolución determinística y unitaria asociado a la ecuación de Schrödinger, que muestra el establecimiento de una correlación entre los estados del sistema microscópico que está siendo medido y los estados clásicos distinguibles de un aparato de medida macroscópico; y los procesos probabilísticos e irreversibles asociado con la medición, el cual transforma al estado correlacionado en una mezcla estadística. Esta separación del proceso completo en dos pasos ha sido objeto de mucho debate: en realidad, no sólo implica una limitación intrínseca

de la mecánica cuántica para tratar con objetos clásicos, sino que también posee el problema de marcar la línea entre el mundo microscópico y el macroscópico.

Von Neumann dá la siguiente descripción abstracta del proceso de medida, en términos de funciones de onda [7].

i) Si ninguna medida ocurre, el sistema está descrito por la función de onda $\psi(t)$, la cual evoluciona de acuerdo a la ecuación de Schrödinger para el sistema.

ii) Supóngase que al tiempo t_1 el sistema es puesto en contacto con un aparato para medir el observable \hat{O} , con ecuación de eigenvalores dada por (1.2). Entonces los posibles resultados son los valores O_n , siendo la probabilidad de encontrar este valor dada por

$$P_n = |\langle \chi_n | \psi(t_1) \rangle|^2. \quad (1.9)$$

iii) Si se ha encontrado el valor O_n por medio de una medición, la función de onda cambia abruptamente de $\psi(t_1)$ a χ_n . Esta repentina reducción o colapso de la función de onda debe ser adicionada como un nuevo postulado a la Mecánica Cuántica de Schrödinger.

iv) Es necesario que el aparato de medida sea dejado en un estado tal que el observador pueda ver que el resultado fue χ_n : un apuntador debe indicar en O_n . Sin embargo, para leer este resultado necesitamos otro aparato, que por un segundo proceso de medición determine la posición del apuntador. Y este proceso debe ser repetido dando origen a una cadena de mediciones (la llamada cadena de Von Neumann), que pueden terminar sólo en el cerebro del observador.

Debido a la aparente necesidad de que el postulado del colapso de la función de onda sólo se aplica cuando existe un proceso de medida y no para interacciones que no refieren a dicho proceso, ha habido mucha controversia relacionado con este problema.

Hay un punto de vista de solución alternativo, muy claramente sintetizado por van Kampen [7] y defendido por otros autores, en el que se argumenta que no hay ninguna necesidad de estipular el postulado adicional del colapso de la función de onda. La idea alternativa esta basada en el hecho de que el aparato de medida también es un sistema cuántico y que el acto de medir simplemente es una interacción con el sistema bajo investigación. Por consiguiente, la descripción completa de la combinación sistema + aparato de medida debe producir y explicar el "colapso" de la función de onda. El requisito para que el aparato de medición sea considerado como tal es que debe tener muchos grados de libertad y que inicialmente esté preparado en un estado metaestable, tal que el hecho de medir lo deje en un estado estable y la transición sea irreversible en el sentido macroscópico.

Van Kampen produce un modelo simple que va dirigido a demostrar que el colapso de la función de onda es una consecuencia más que un postulado adicional, "el acto de medir está totalmente descrito por la ecuación de Schrödinger del sistema observado mas el aparato de medida".

El punto interesante es que el trabajo de van Kampen es más fácilmente analizado puesto que él usa exclusivamente funciones de onda en lugar de matrices de densidad las cuales conllevan por sí mismas a complicaciones [4].

Aunque van Kampen ha hecho un cálculo aproximado de su modelo [8], y Feynman en sus Lectures también describe estos resultados [9], encontramos instructivo realizar cálculos explícitos en un modelo simplificado del experimento de la doble rendija, mencionado por van Kampen, a fin de "examinar" y mostrar como el colapso de la función de onda aparece [10]. Nos adelantamos a concluir que, como en muchas pruebas de la Mecánica Cuántica, los resultados presentados en esta tesis apuntan hacia ambas direcciones. Esto es, por un lado, uno puede, de hecho, hacer la identificación de que el "colapso" de la función de onda es tomada en cuenta, pero al mismo tiempo uno encuentra que el proceso de medición altera el estado "medido" de tal forma que el resultado es diferente del caso en donde el aparato de medida no está presente en la descripción. Los resultados aquí discutidos, de ninguna manera son sorprendidos y son parte de los hechos bien conocidos de la Mecánica Cuántica. No obstante, creemos que es instructivo mostrarlos explícitamente con un cálculo directo. En el capítulo 2 brevemente revisamos el modelo para el experimento de la doble rendija y la típica explicación dada cuando buscamos encontrar a través de cual rendija la partícula pasó. Además, presentamos el cálculo para el caso de un par de rendijas donde se ha introducido el potencial de las rendijas a manera de ver su interacción con el electrón. Se ha hecho un cálculo numérico para presentar diferentes posibilidades experimentales que se pueden presentar durante la interacción del aparato de medida con el electrón considerando el potencial de un par de rendijas.

1.2 Estados enredados

Una diferencia fundamental entre la física cuántica y la clásica es la posible existencia de correlaciones no clásicas entre sistemas cuánticos distintos. La propiedad física responsable de estas correlaciones no clásicas es llamada enredo cuántico. La noción de enredo es básica y penetrante en la física cuántica. Su importancia radica en que estos indican las propiedades no locales de la mecánica cuántica y son ampliamente utilizados en temas de interés actual como computación, criptografía y teleportación cuántica entre otros, [11, 12, 13, 14, 15].

Expresado de otra manera, considere dos sistemas (interactuando o no), por ejemplo podría ser un campo electromagnético y un átomo. Una base para el sistema combinado puede ser obtenido formando el producto tensorial de las bases correspondientes a cada uno de los dos sistemas. El producto tensorial de dos estados $|\psi_A\rangle$ y $|\psi_B\rangle$ correspondiendo respectivamente a los sistemas A y B es escrito como,

$$|\psi_A\rangle \otimes |\psi_B\rangle \quad (1.10)$$

correspondiendo al operador de densidad,

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}_A \otimes \hat{\rho}_B \quad (1.11)$$

La consecuencia más profunda de esta regla matemática para la representación del sistema combinado es que existe un estado $|\psi_{AB}\rangle$ que no puede ser expresado

como el producto tensorial de estados $\hat{\rho}_A$ y $\hat{\rho}_B$. Tales estados no factorizables son los llamados estados enredados.

En la forma usual, el enredo está cuantificado por las propiedades de la matriz reducida $\hat{\rho}_A(t) \equiv \text{Tr}_B[\hat{\rho}(t)]$ obtenida de la matriz de densidad evolucionada en el tiempo, $\hat{\rho}(t)$, de los dos sistemas que interactúan entre sí (A y B) a partir de la traza sobre los grados de libertad de uno (digamos, el segundo) de los sistemas.

El interés por estos estados nace con un trabajo de Einstein, Podolsky y Rosen (EPR) [16] en el que cuestionan que la mecánica cuántica (QM, por sus siglas en inglés Quantum Mechanics) sea una teoría completa. EPR describe un sistema de dos partículas que, según la QM, tiene propiedades globales perfectamente definidas, pero en el que las propiedades de las partículas individuales están totalmente indefinidas. Bell demostró [17] que cualquier intento de completar la QM con los elementos de realidad propuestos por EPR, conduce a teorías cuyas predicciones son, en ciertos casos, diferentes a las de la QM. Hasta la fecha, todos los experimentos realizados han descartado tales teorías y confirmado la QM.

En el artículo publicado por EPR los autores definen criterios para que una teoría física pueda ser considerada como completa y dan los siguientes requerimientos: [16, 18]

1) Cada elemento de realidad física debe tener una contraparte en una teoría física completa, y sugieren como criterio suficiente para reconocer un elemento de realidad física a:

2) Si, sin perturbar de ninguna manera un sistema, podemos predecir con certeza (i.e., con probabilidad igual a la unidad) el valor de una cantidad física, entonces existe un elemento de realidad física correspondiente a esa cantidad física.

El argumento que demuestra que la QM es una teoría incompleta se basa en un experimento imaginario sobre un sistema de dos partículas preparado en un estado en el que la posición relativa de ambas partículas y el momento lineal total están perfectamente definidos.

David Bohm [18] propuso un experimento imaginario equivalente al de EPR y mucho más sencillo de analizar matemáticamente en QM. El experimento de EPR-Bohm es el siguiente: Supongamos que tenemos una molécula que contiene dos átomos de espín $\hbar/2$ en un estado en el que el espín total es cero, y supongamos que la molécula se desintegra en sus dos átomos mediante un proceso que no cambia el momento angular total. Los dos átomos empezarán a separarse y pronto dejarán de interactuar de forma apreciable. Sin embargo, su momento angular conjunto sigue siendo cero.

Si el espín fuese un momento angular clásico, la interpretación de este proceso sería la siguiente: Mientras los dos átomos están juntos formando una molécula, cada componente del momento angular de cada átomo tendrá un valor definido, que es siempre opuesto al del otro, de manera que el momento angular total sea cero. Cuando los átomos se separan, cada átomo continuará teniendo cada componente de su momento angular opuesta a la del otro. Por tanto, los dos vectores de momento angular estarán correlacionados. Supongamos que uno

mide el momento angular de espín de una cualquiera de las partículas (átomos), digamos la no.1. Debido a la existencia de correlaciones, uno puede concluir que el vector de momento angular de la otra partícula (la no. 2) es igual y opuesto al de la partícula 1 por lo que las componentes del momento angular tienen realidad física ya que sin perturbar a la partícula 2 se la encontró (por medida indirecta) todos los valores de sus componentes de momento angular.

Ahora veamos cómo describe este experimento la QM. El investigador puede medir la componente x , o la componente y o la componente z del espín de la partícula 1, pero no más de una de estas componentes en un mismo experimento. No obstante, todavía sucede que cualquiera que sea la componente medida, los resultados están correlacionados, de manera que si medimos la misma componente del espín del átomo 2, siempre tendrá el valor opuesto. Es decir, que una medición de cualquier componente de espín del átomo 1 proporciona, lo mismo que en una teoría clásica, una medida indirecta de la misma componente de espín del átomo 2. Como, por hipótesis, las dos partículas no interactúan, se ha obtenido una forma de medir una componente arbitraria del espín de la partícula 2 sin perturbarla en modo alguno. Si aceptamos la definición de elemento de realidad sugerida por EPR, es claro que después de medir la componente z de la partícula 1, la componente z de la partícula 2 debe considerarse como un elemento de realidad, que existe separadamente sólo en la partícula 2. Sin embargo, si esto es cierto, este elemento de realidad debe haber existido en la partícula 2 incluso antes de que la medida de la componente z de la partícula 1 tuviese lugar, ya que, como no hay interacción con la partícula 2, el proceso de medida no puede haber afectado de ninguna manera a esta partícula. Pero el observador puede reorientar el aparato en una dirección arbitraria mientras que los átomos están todavía en vuelo y, por tanto, puede obtener un valor definido (pero impredecible) de la componente de espín en cualquier dirección que elija. Como esto puede hacerse sin perturbar de ninguna manera al segundo átomo, llegamos a la conclusión de que, si el criterio de EPR es aplicable, entonces deben existir elementos de realidad precisos en el segundo átomo, que corresponden a cualesquiera de las tres componentes de su espín. Como la función de onda puede especificar con total precisión a lo más una de esas componentes, EPR llega a la conclusión de que el estado cuántico no proporciona una descripción completa de todos los elementos de realidad que existen en el segundo átomo. En resumen, según EPR, la descripción cuántica de este sistema es incompleta.

Las conclusiones de EPR tienen implicaciones fuertes que están en contra de la interpretación de la mecánica cuántica, en su interpretación más ampliamente aceptada, la de Copenhague, y defendida por Bohr. Estas conclusiones conducen a lo que se ha dado en llamar paradoja EPR y cuestiona no la validez de la mecánica cuántica sino su capacidad de describir la realidad de forma completa. El teorema de Bell cambió la naturaleza del debate originado entre ambas posturas (Einstein - Bohr). Su artículo mostró que el punto de vista de EPR conduce a predicciones algebraicas en forma de una desigualdad (desigualdad de Bell) que son contradecidas por las predicciones de la mecánica cuántica para un experimento de tipo EPR. Para ser más explícitos supongamos que se tienen pares de protones que inicialmente están juntos y que son preparados

de la misma forma en un estado tal que el espín total de cada par es cero. A continuación son separados y cuando se han movido una distancia macroscópica se les mide por ejemplo una las componentes de su espín a lo largo de cualquier eje (en particular tres ejes A, B y C). Lo que se halla es una estricta correlación negativa, esto es, si se mide la misma componente de espín en ambos protones de un mismo par se hallara una componente positiva para un protón y una negativa para el otro. No hay forma de saber cual será la de signo mas y cual la de signo menos pero la correlación negativa está bien establecida. El conflicto se origina cuando se mide otra componente diferente. Nuevamente se prepara a los protones como se mencionó arriba y entonces son separados. Se mide totalmente al azar una cualquiera de las componentes, A, B o C. Por ejemplo, se podría examinar un protón a lo largo del eje A y el otro a lo largo del eje B, o uno a lo largo del eje A y el otro a lo largo del eje C, o a lo largo del eje B y otro a lo largo del eje C. Una componente positiva a lo largo del eje A se denota por A^+ mientras que una componente negativa sería A^- con la misma notación para B y C. La desigualdad de Bell establece que el número de pares A^+B^+ no puede exceder a la suma del número de pares A^+C^+ y al número de pares B^+C^+ , esto es,

$$n[A^+B^+] \leq n[A^+C^+] + n[B^+C^+] \quad (1.12)$$

donde $n[A^+B^+]$ es el número de pares de protones con componente en A positiva y componente en B positiva, y de forma análoga para $n[A^+C^+]$ y $n[B^+C^+]$. La desigualdad de Bell incluye implícitamente en su deducción los supuestos básicos de EPR (realismo, inferencia inductiva y localidad de Einstein) por lo que esta constituye una prueba para decidir cual es la teoría correcta: la teoría realista local (EPR) o la interpretación de Copenhagen de la mecánica cuántica. Las reglas de la mecánica cuántica pueden utilizarse para predecir los resultados de un experimento llevado a cabo para mostrar la desigualdad de Bell. Resulta que las predicciones de la mecánica cuántica difieren de las de EPR, en particular predice que algunas elecciones de los ejes A, B, y C violan la desigualdad de Bell. Para ello habrá más protones A^+B^+ que pares combinados en A^+C^+ y B^+C^+ . Por lo tanto ambas teorías se contraponen.

El artículo de Clauser - Horne - Shimony - Holf (CHSH) [19] puso a la desigualdad de Bell en una forma más apropiada para experimentos reales. Alain Aspect haciendo uso de esta desigualdad y utilizando pares de fotones, en lugar de protones, midió las correlaciones de las polarizaciones lineales de fotones que pertenecen al mismo par [20]. El punto crucial a cerca del experimento de Aspect es que en los experimentos anteriores [21], [22] los analizadores de polarización permanecían fijos en sus respectivas orientaciones desde el inicio hasta que terminaba la corrida lo que les podía permitir a los analizadores de polarización realizar un intercambio de información entre ellos con señales menores o iguales a la velocidad de la luz por lo tanto no se esperaba que se cumpliera la desigualdad de Bell ya que no estaba garantizada la localidad de Einstein. Bell insistió en un experimento más cercano a EPR en el cual los analizadores fueran cambiados aleatoriamente durante el momento de vuelo de las partículas. El problema experimental lo resolvió Aspect [20] quien fue el

primero en reportar un experimento tipo Bell usando polarizadores variables. En su diseño, la elección entre las orientaciones de los polarizadores se producía mediante conmutadores ópticos mientras los fotones se hallaban en el vuelo. Cada conmutador es un frasquito de agua donde se generan, ultrasónicamente y con periodicidad, ondas estacionarias. La conmutación entre las orientaciones ocurre cada 10 ns, la distancia entre los analizadores fue tal que el tiempo que le tomaría a una señal en viajar entre un analizador y otro es mayor que los 10 ns (suponiendo que ninguna señal pueda transmitirse a una velocidad mayor que la de la luz) a manera de satisfacer la localidad de Einstein. Lo que Aspect encontró fue que la correlación de los datos, dentro del error experimental, está de acuerdo con las predicciones de la mecánica cuántica y en desacuerdo con el límite propuesto por la desigualdad de Bell. Por lo tanto el experimento de Aspect le dio la razón a la mecánica cuántica.

Los pulsos ultracortos de radiación láser han sido ampliamente usados para estudiar la dinámica de los sistemas cuánticos [23]. En la mayoría de los casos, una combinación de dos pulsos ultracortos láser son usados, en técnicas llamadas de excitación y prueba, para producir un paquete de ondas vibracional. Este paquete evoluciona bajo el hamiltoniano de la molécula y entonces se procede a detectar los resultados de esta evolución. El movimiento del paquete de ondas puede ser monitoreado experimentalmente usando un pulso de prueba para desexcitar o excitar el paquete de ondas a algún estado final. Dependiendo del experimento, diferente información en la dinámica de la molécula puede ser obtenida midiendo la población electrónica en el estado final como una función del retraso relativo entre los pulsos de prueba y de excitación. Este esquema ha sido aplicado por muchos grupos en sistemas tales como átomos y moléculas.

Por el lado molecular, la preparación coherente de paquetes de onda vibracionales en diferentes estados electrónicos de las moléculas diatómicas, por pares de pulsos ultracortos de radiación láser, ha sido foco de una intensa investigación tanto experimental [23]-[27] como teórica [28]-[38]. La interferencia de paquetes de onda de estados de Rydberg atómicos, preparados por una secuencia de pulsos láser, también ha mostrado ser una técnica viable para el control atómico [39]-[44]

Se puede advertir que experimentos encaminados a resolver algunas cuestiones de interpretación, como el enredo cuántico, tienen cabida dentro de los experimentos de interferometría de paquetes de ondas (WPI) al interaccionar pulsos ultracortos de radiación láser con sistemas moleculares. En experimentos realizados en la molécula diatómica de yodo, I_2 , un primer pulso de una secuencia de dos pulsos transfiere amplitud de probabilidad del estado base electrónico a un estado electrónico excitado, formando una réplica de la función de onda vibracional del estado base; esta réplica evoluciona como paquete de ondas en la superficie de energía potencial del estado excitado durante el intervalo de tiempo entre los pulsos. Un segundo pulso de la secuencia, cuya fase está fija a la del primero (phase - locked), también crea un paquete de ondas en el estado excitado electrónico produciéndose una superposición con el paquete de ondas inicial. La población final del estado excitado estará determinada después del segundo pulso por la medición de la fluorescencia total de una colección de

moléculas preparadas idénticamente. La situación se vuelve análoga al experimento del paso de una partícula a través de una doble rendija en la que la amplitud del estado excitado en cada molécula es la suma de las amplitudes de excitación generadas por dos rutas que nos son distinguibles una de la otra por medición. Como se verá, la consideración del campo electromagnético como cuántico en este problema nos permitirá mostrar el enredo entre ambos sistemas (molécula - campo), un enredo cuántico que es análogo al que se presenta en un proceso de medida cuando se considera el aparato de medición junto con el sistema medido.

En la interferometría de paquetes de ondas se muestran las consecuencias del enredo cuántico si se considera la naturaleza cuántica del campo de radiación. Esto es, el acoplamiento molécula - campo conduce a una correlación cuántica entre estos dos sistemas y crea estados cuánticos del sistema molécula - campo bastante similares a los estados correlacionados EPR de dos partículas, [16]. Esta correlación sobrevive, después de que la molécula y el campo de radiación han sido separados, en la situación llamada de enredo. Cualquier detección realizada en la molécula después de interactuar con la radiación tiene un efecto inmediato en el estado del campo y viceversa, y esto debe conducir a correcciones medibles. Como se verá, las consecuencias más simples pueden ser vistas en el interferograma de fluorescencia de la molécula, y sugerimos formas para detectar esta interferencia en los pulsos mismos. El estudio del enredo de fotones con la materia ha sido realizada principalmente en experimentos de cavidades en electrodinámica cuántica entre átomos solos y pocos fotones [45]. Aquí proponemos un esquema alternativo que ocurre naturalmente en WPI molecular [46]. Este es un primer intento, y como veremos el análisis no es tan simple como el de un átomo con dos niveles con un fotón de un solo modo sino que involucra la variedad vibracional molecular completa y el campo de fotón completo, y esperamos que futuras investigaciones a lo largo de esta línea puedan producir interesantes aplicaciones.

El capítulo 3 de la presente tesis aborda la interferometría de paquetes de ondas para estudiar el problema del enredo cuántico y está dividido de la siguiente forma. La sección 3.1 es una breve introducción a la WPI, en la sección 3.2 se da un preliminar a la parte matemática de los estados coherentes, en la sección 3.3 se trata el cálculo semiclásico del interferograma de fluorescencia debido a la interacción de una secuencia de dos pulsos ultracortos clásicos con una molécula. La sección 3.4 trata con la representación del campo de radiación cuántico de una secuencia de dos pulsos ultracortos de radiación láser. En la sección 3.5 se reanaliza el problema discutido en la sección 3.3 tomando en cuenta la naturaleza cuántica del campo de radiación. Calculamos las matrices de densidad reducida de la molécula y de la radiación y encontramos en la sección 3.6 correcciones al cálculo semiclásico del interferograma de fluorescencia. Finalmente en la sección 3.7 se dan conclusiones relativas a este tercer capítulo.

Capítulo 2

El problema de la doble rendija y el colapso de la función de onda

2.1 Introducción

Hace pocos años, van Kampen publicó un recuento general [7] de los procesos seguidos en mecánica cuántica en forma de 10 teoremas completos con discusión y explicación. El tema de su artículo fue que la mecánica cuántica (incluyendo implícitamente el proceso de medida) es una teoría física perfectamente coherente que puede entenderse racionalmente. De esta manera, van Kampen fue particularmente cuidadoso al analizar lo que pasa cuando la mecánica cuántica es usada para obtener resultados que pueden ser comparados con los experimentos, y desdeñó la "filosofía" y evitó nociones tales como "muchos mundos", "variables ocultas" y la mente del observador como un elemento central en la medida cuántica. Su propósito fue mostrar que el acto de medir esta totalmente descrito al aplicar la ecuación de Schrödinger al sistema junto con el aparato de medición y, en base a un modelo explícito simple, muestra que el colapso de la función de onda es una consecuencia de la ecuación de Schrödinger más que un postulado adicional.

Uno de los puntos más significativos del análisis de van Kampen es su aproximación a los objetos macroscópicos. Considera en particular la muy alta densidad de niveles de energía de tales objetos, argumentando la carencia de sentido al considerar un solo eigenestado, y afirma que la naturaleza clásica de tales objetos se sigue directamente de la teoría cuántica.

2.2 Modelo de van Kampen.

La propuesta de van Kampen es la construcción de un aparato de medida que observe la posición de un electrón y detecte si el electrón pasó a través de alguna región predeterminada, U , en el espacio. En particular, el aparato será aplicado al experimento del paso de un electrón a través de una doble rendija para detectar por cual rendija pasó el electrón, detección que destruye el patrón de interferencia. El aparato de medida consiste de un átomo junto con un campo electromagnético. El átomo se encuentra en un estado excitado (metastable), y no se tiene ningún fotón; estado representado como $|+; 0\rangle$. El aparato es macroscópico debido a los muchos grados de libertad incluidos en los modos normales del campo, \vec{k} . Los modos se rotulan por el vector de onda \vec{k} y se ignora la polarización. El espacio de Hilbert del aparato es el producto directo del espacio de Hilbert del átomo y del espacio de todas las posibles excitaciones de los modos del campo. El equilibrio estable es el estado con el átomo y todos los modos en su estado base. Un estado metaestable puede realizarse colocando el átomo en un estado excitado, por ejemplo el 2S, a partir del cual no se permite ninguna transición al estado base por la emisión de un fotón. Sin embargo, cuando un electrón aparece en la vecindad del átomo su interacción coulombiana distorsiona el estado 2S así que crea un momento dipolar, que hace que la transición sea posible. Tal transición es irreversible y deja un registro permanente del paso del electrón. Los únicos estados que son necesarios para este propósito son $|+; 0\rangle$ (átomo excitado, ningún fotón) y $|-, \vec{k}\rangle$ (átomo en el estado base, un fotón emitido con modo \vec{k}). La función de onda Ψ del sistema total (electrón + aparato) es una superposición lineal, cuyos coeficientes son elementos del espacio de Hilbert del electrón:

$$|\Psi(t)\rangle = \phi(\vec{r}, t)|+; 0\rangle + \sum_k \psi_k(\vec{r}, t)|-, \vec{k}\rangle \quad (2.1)$$

donde se interpreta a $|\phi(\vec{r}, t)|^2$ como la probabilidad de encontrar al electrón en \vec{r} sin haberse disparado el aparato de medida y a $|\psi_k(\vec{r}, t)|^2$ como la probabilidad de encontrar al electrón en \vec{r} y haberse emitido un fotón (esto como resultado de haber detectado la posición del electrón).

Los estados del fotón son ortogonales uno al otro y normalizados. La normalización de Ψ es por lo tanto,

$$\langle\Psi|\Psi\rangle = \int |\phi(\vec{r}, t)|^2 d\vec{r} + \sum_k \int |\psi_k(\vec{r}, t)|^2 d\vec{r} = P_0 + \sum_k P_k = 1 \quad (2.2)$$

donde P_0 es la probabilidad de que el átomo este excitado y no se tenga ningún fotón y P_k es la probabilidad de que el átomo ha emitido el fotón \vec{k} . Las funciones ϕ y $\psi_{\vec{k}}$ no son ortonormales y la ausencia de términos cruzados en la ec. (2.2) se debe a la ortogonalidad de las eigenfunciones del aparato.

La ecuación de Schrödinger para el sistema total es

$$i \frac{\partial \phi}{\partial t} = \left(\Omega - \frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi(\vec{r}, t) - i u(r) \sum_k \nu_k \psi_k(\vec{r}, t)$$

$$i\frac{\partial\psi_k}{\partial t} = \left(k - \frac{1}{2}\nabla^2\right)\psi_k(\vec{r}, t) + iu(r)\nu_k\phi(\vec{r}, t) \quad (2.3)$$

donde $\hbar = 1$, Ω es la energía del estado excitado del átomo, $k = |\vec{k}|$ es la energía de los modos del campo, y $-\frac{1}{2}\nabla^2$ representa la energía cinética del electrón, su masa siendo igual a uno. Además ν_k es el producto de una constante de acoplamiento, un factor de normalización del campo \vec{k} y un factor de amortiguamiento que previene la interacción con modos cuyas longitudes de onda sean más cortas que el diámetro del átomo. Finalmente, $u(r)$ es el elemento de matriz dipolar creado por el electrón a una distancia r , el átomo siendo localizado en $\vec{r} = \vec{0}$. La función $u(r)$ es apreciable sólo en alguna vecindad U del átomo, y prácticamente cero fuera de esta vecindad. Las ecuaciones acopladas (2.3) deben ser resueltas con la condición inicial para $t \rightarrow -\infty$: al principio $\psi_k(t) = 0$ para todo \vec{k} ; y en este límite $\phi(\vec{r}, t)$ es un paquete de ondas incidente dado por,

$$\phi(\vec{r}, t) = \int c(p)e^{i\vec{p}\cdot\vec{r} - iEt} \quad (2.4)$$

con $E = \frac{1}{2}p^2 + \Omega$. La idea es encontrar las funciones ϕ y ψ_k después del paso del electrón, es decir, para $t \rightarrow \infty$. De esta forma, $|\phi(\vec{r}, t)|^2$ da la probabilidad de encontrar al electrón en \vec{r} sin haber disparado el aparato de medida y $|\psi_k(\vec{r}, t)|^2$ la probabilidad de encontrar al electrón y haberse emitido un fotón.

En base a está propuesta el colapso de la función de onda puede ser deducido sin realmente resolver las ec. (2.3). Así, por ejemplo, la segunda ecuación de las ecuaciones (2.3) se puede reescribir de la siguiente forma,

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \frac{i}{2}\nabla^2\right)e^{ikt}\psi_k(\vec{r}, t) = u(r)\nu_k e^{ikt}\phi(\vec{r}, t) \quad (2.5)$$

(como se puede comprobar por un desarrollo directo) de donde se deduce que la función $e^{ikt}\psi_k(\vec{r}, t)$ obedece una ecuación de Schrödinger con un término fuente. Puesto que ψ_k se anula para $t \rightarrow -\infty$ se sigue que la solución a la ec. (2.5) consiste de una onda que emana de la fuente. Esta fuente esta confinada a la vecindad de U . Así, $\psi_k(\vec{r}, t)$ es una onda de Schrödinger que sale de la vecindad donde el electrón ha descubierto su presencia disparando el aparato de medida.

Este es el colapso de la función de onda: cuando el aparato ha observado el electrón en la vecindad U la función de onda del electrón ya no es la inicial ϕ sino que es reemplazada por una ψ_k . Cuando ocurre una medida la función de onda total Ψ ha obtenido componentes fuera del subespacio del aparato (que consiste del único vector $|+; 0\rangle$). Los coeficientes de estas nuevas componentes son funciones de las variables del electrón y constituyen su nueva función de onda. Si se observa exclusivamente al electrón más que como una parte del sistema total uno consigue la impresión de que su función de onda ϕ se ha colapsado "misteriosamente" en ψ_k . Así se llega a la conclusión de que el colapso de la función de onda no es un postulado adicional sino que esta descrito completamente por la ec. de Schrödinger del sistema medido junto con el aparato de medición.

2.3 El experimento de la doble rendija. El colapso de la función de onda

Retomando los puntos del artículo de van Kampen [7], considere un "electrón" bidimensional preparado inicialmente en un estado de paquete de ondas (o en un estado de onda plana) que incide normalmente en una pantalla con dos rendijas y su posición es registrada en una placa fotográfica colocada al otro lado de la pantalla, figura (2.1). Bajo estas condiciones, la probabilidad de encontrar a la partícula en la placa, en algún tiempo dado, muestra la interferencia causada por la presencia de las dos rendijas. Se argumenta que si uno intenta "ver" a través de cual rendija paso la partícula, el patrón de interferencia se destruye. (Por definición, consideramos el caso cuando uno ve al electrón después de que atraviesa las rendijas). La explicación más simple es que el aparato de medición que detecta la posición del electrón hace que la función de onda se colapse a esa posición y de allí se origine una nueva función de onda. Puesto que el detector está "del otro lado" de la pantalla, la nueva función de onda no pasa a través de las rendijas y, por consiguiente, no muestra interferencia. Se argumenta, [9], por ejemplo, que cuando el detector no registra el paso del electrón, la función de onda es inafectada de tal forma que el patrón de interferencia se recupera.

Van Kampen sostiene que es innecesario apelar al colapso de la función de onda. En vez de esto, propone que el aparato de medida sea considerado como parte de la descripción global. El "colapso" es entonces fácilmente tomado en cuenta por el hecho de que los estados del detector, consistentes cuando no hay detección, son ortogonales a los estados cuando hay detección. En el último caso, van Kampen muestra de forma general [7], que la interacción con el aparato actúa como una "fuente" y una función de onda emerge de la posición donde el aparato registra la presencia del electrón. En el proceso de "medida", el detector hace una transición irreversible que registra "permanentemente" la posición del electrón. Aunque, como veremos, la última explicación es muy atractiva y parece ser correcta como la descripción de una medida real, es importante no perder de vista que para los casos cuando el aparato no hace la transición irreversible, y supuestamente no detecta, este todavía detecta! Es decir, incluso cuando no es "detectado", la función de onda resultante del electrón se modifica con respecto al caso cuando no había ningún detector. En nuestra opinión esto supone una seria objeción al argumento de van Kampen [7]. van Kampen mismo [7] señala hacia este respecto sin embargo su argumento es que cuando la "detección" ocurre (es decir cuando el átomo hace la transición) el colapso ocurre. Como se mencionará líneas abajo este resultado ilustra cómo puede ocurrir el colapso de la función de onda en un experimento dado pero no quita la necesidad del concepto del colapso, como es usado en la práctica cotidiana cuando la Mecánica Cuántica se aplica a los fenómenos físicos.

Como se estableció anteriormente el sistema es un electrón y una pantalla con dos rendijas. El aparato de medición es un átomo junto con el campo de radiación electromagnético. El átomo se prepara inicialmente en un estado excitado con una transición prohibida al estado base. Si el electrón pasa cerca

del átomo, este último se polariza y la transición atómica se hace posible con la emisión de un fotón en cualquier dirección. El fotón puede ser adicionalmente registrado pero no es necesario incluirlo puesto que el decaimiento del átomo actúa como un registro permanente del paso del electrón. Considerando la energía del átomo en el estado base como cero y Ω en el estado excitado, el Hamiltoniano del sistema + aparato es ($\hbar = c = m = 1$)

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_s(\vec{r}) + \frac{1}{2}\Omega(1 + \sigma_z) + \sum_{\vec{k}} k a_{\vec{k}}^\dagger a_{\vec{k}} - iu(r)\sigma_x \sum_{\vec{k}} v_{\vec{k}}(a_{\vec{k}} - a_{\vec{k}}^\dagger) \quad (2.6)$$

donde $V_s(\vec{r})$ es el potencial de la pantalla de doble rendija; el tercero y el cuarto término representan el hamiltoniano del átomo y del campo de radiación libre respectivamente, con σ_i las matrices de Pauli, y el último término es la interacción entre el electrón y el aparato de medida. Este término es el producto del campo eléctrico por el operador de momento dipolar cuya intensidad depende de la función $u(r)$ que, a su vez, se supone es diferente de cero en una pequeña región del espacio. Los coeficientes v_k involucran la normalización de los modos del campo y un factor condicionante para los valores permitidos de \vec{k} en la aproximación del dipolo.

Los estados del sistema-aparato completo pueden escribirse como,

$$|\Psi(t)\rangle = \phi(\vec{r}, t)|+; 0\rangle + \sum_{\vec{k}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}, t)|-; \vec{k}\rangle \quad (2.7)$$

El estado $|+; 0\rangle$ representa al átomo en el estado excitado y cero fotón, mientras que el estado $|-; \vec{k}\rangle$ representa al átomo en el estado base y un fotón con momento \vec{k} . Los coeficientes $\phi(\vec{r}, t)$ y $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}, t)$ son las funciones de onda del electrón cuando no hay transición atómica y cuando sí la hay.

La ortogonalidad de los estados átomo - radiación garantiza que no haya interferencia entre las amplitudes electrónicas. La ecuación de Schrödinger para este problema produce el siguiente conjunto de ecuaciones,

$$i\frac{\partial}{\partial t}\phi = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_s(\vec{r}) + \Omega\right)\phi - iu(\vec{r})\sum_{\vec{k}} v_{\vec{k}}\psi_{\vec{k}} \quad (2.8)$$

y

$$i\frac{\partial}{\partial t}\psi_{\vec{k}} = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_s(\vec{r}) + k\right)\psi_{\vec{k}} + iu(\vec{r})v_{\vec{k}}\phi \quad (2.9)$$

para todo \vec{k} . Por claridad repetimos el argumento completo de van Kampen usando ya el potencial de rendija $V_s(\vec{r})$. A fin de ser capaces de realizar un cálculo numérico explícito, se hacen suposiciones adicionales del aparato, que aunque hacen que se pierda generalidad, estas preservan los principales requerimientos para calificarlo como un "aparato". Las suposiciones son: (a) la transición atómica es muy definida en energía, esto es, el ancho de la línea de la transición es considerada mucho más pequeña que cualquier otro parámetro de energía

relevante. Esto implica que conforme el átomo realiza una transición con energía Ω , la frecuencia del fotón emitido es $k \approx \Omega$. (b) La emisión es isotrópica; esto es, la probabilidad de emisión en cualquier dirección es la misma. Las suposiciones (a) y (b) son implementadas a través del valor de los coeficientes de acoplamiento $v_{\vec{k}}$. Es decir, aproximamos $v_{\vec{k}} = v_k \approx v$ si $k \approx \Omega$, y $v_{\vec{k}} \approx 0$ de otra forma. Note que, aún hay un número infinito de posibles direcciones para el fotón emitido. Sin embargo, el problema puede ser drásticamente reducido a solamente dos amplitudes electrónicas debido a una selección muy particular de las condiciones iniciales. La condición inicial es que, para un tiempo en el pasado muy grande, el estado completo es,

$$|\Psi(t \rightarrow -\infty)\rangle = \phi(\vec{r}, t \rightarrow -\infty)|+; 0\rangle \quad (2.10)$$

con $\phi(\vec{r}, t \rightarrow \infty)$ un paquete de ondas localizado lejos de la pantalla de doble rendija, y $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}, t \rightarrow \infty) = 0$ para todo \vec{k} . Usando estas condiciones iniciales en ecs. (2.8) y (2.9) junto con las suposiciones (a) y (b), se verifica que para todo $k \neq \Omega$, $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}, t) = 0$ para todo tiempo. Por otro lado, para el caso $|\vec{k}| = \Omega$ todas las $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}, t)$ permitidas son diferentes de cero pero resultan ser todas iguales entre sí ya que están rotuladas por la misma k y las ecuaciones que las describen satisfacen la misma condición inicial. En otras palabras, esto significa que si el átomo emite, la probabilidad de encontrar al electrón en una posición dada \vec{r} es independiente de la dirección en la que el fotón fue emitido. Con esto en mente sólo necesitamos resolver dos ecuaciones del conjunto infinito dado por las ecuaciones (2.8) y (2.9). Debe recalarse que a pesar de ser dos ecuaciones se sigue teniendo un número infinito y la reducción sólo es aparente debido a que todas las $\psi_k(\vec{r}, t)$ son iguales.

De la condición de normalización tenemos que,

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \Psi \rangle &= \int d^3r |\phi(\vec{r}, t)|^2 + \sum_{k=\Omega} \int d^3r |\psi_k(\vec{r}, t)|^2 \\ &= \int d^3r |\phi(\vec{r}, t)|^2 + \int d^3r |\psi(\vec{r}, t)|^2 \left(\sum_{k=\Omega} 1 \right) = 1 \end{aligned} \quad (2.11)$$

con, ciertamente, ϕ y ψ no ortogonales, en general. La ecuación (2.11) sugiere definir a $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}, t)$ de la siguiente forma,

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}, t) \left(\sum_{k=\Omega} 1 \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (2.12)$$

a manera de conservar y obtener de forma directa la normalización de la función de onda completa. También resulta conveniente definir a \tilde{v} como,

$$\tilde{v} = v \left(\sum_{k=\Omega} 1 \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.13)$$

En ambos casos, $\sum_{k=\Omega} 1$ es la suma de todos los modos electromagnéticos con

la magnitud del vector de onda igual a Ω , esto es,

$$\sum_{k=\Omega} (1) = \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi\Omega^2 \quad (2.14)$$

donde como siempre se ha considerado $c = 1$, la velocidad de la luz, y V es el volumen de la caja que encierra al sistema.

De las simplificaciones consideradas tenemos las siguientes ecuaciones acopladas a ser resueltas,

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_s(\vec{r}) + \Omega\right) \phi - iu(\vec{r}) \bar{v} \psi \quad (2.15)$$

y

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_s(\vec{r}) + \Omega\right) \psi + iu(\vec{r}) \bar{v} \phi \quad (2.16)$$

sujetas a las condiciones iniciales ya mencionadas.

Enfatizamos que mientras que el aparato todavía es macroscópico en el sentido de tener un número muy grande de grados de libertad, la simplificación analítica a sólo dos amplitudes no sólo es una consecuencia de las suposiciones (a) y (b), sino también de la condición inicial peculiar. La irreversibilidad de la medida permanece garantizada.

2.4 Análisis de Resultados.

Ahora procedemos a discutir los resultados numéricos de las ecs. (2.15) y (2.16). El sistema de ecuaciones se considera bidimensional y se resuelve usando el método del split-operator [47], ver apéndice E. En la figura (2.1) se muestra la posición de la pantalla con las rendijas y la del átomo. Se han considerado dos casos de interés, en el primero se ha colocado el átomo en una posición cercana a una de las rendijas y en el segundo entre las dos rendijas. A fin de facilitar el cálculo numérico, las "paredes" de la pantalla con las rendijas no son infinitas sino más bien muy altas y con forma de función gaussiana, dada por,

$$P(x, y) = A e^{-(x-\gamma)^2} \quad (2.17)$$

para y que cumplan con $\frac{L}{2} - D \leq y \leq \frac{L}{2} + D$, $\frac{L}{2} + D + \Delta y \leq y \leq L$, $0 \leq y \leq \frac{L}{2} - D - \Delta y$ con A la altura de las paredes de la pantalla, γ la posición de la pantalla en el eje X , L el tamaño de la caja que delimita al sistema, $2D$ es la separación entre ambas rendijas y Δy es el tamaño de las rendijas. Por otro lado. $P(x, y) = 0$ en el resto de los casos. Hemos verificado, aunque no se muestra aquí, que el tunelaje a través de esta barrera es completamente despreciable durante las veces que nosotros escogemos analizar las funciones de onda. La intensidad de la función que modela al átomo, es decir $u(\vec{r})$ en ecs. (2.15) y (2.16), también es considerada una función gaussiana siendo su altura ajustada para cuestiones de comparación, de acuerdo con la fuerza de su interacción con

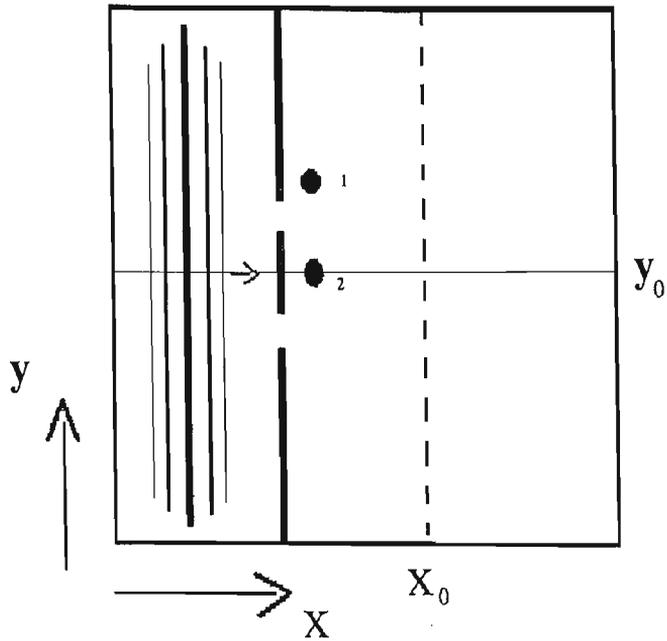


Figure 2.1: En la figura se muestra la posición de las dos rendijas. La línea punteada colocada en X_0 es la pantalla de observación y Y_0 es la posición del centro de ambas rendijas. Se muestran las dos posiciones del átomo correspondientes a los casos tratados en las figuras 2.4 - 2.7. También se ha dibujado a la izquierda de las rendijas algunas curvas de nivel correspondientes al paquete de ondas inicial

el electrón. Para nuestros fines la función u , centrada en (a, b) y de amplitud A , tiene la siguiente estructura,

$$u(x, y) = Ae^{-\frac{1}{\Delta^2}((x-a)^2+(y-b)^2)}. \quad (2.18)$$

La componente del estado inicial del electrón, $\phi(\vec{r}, 0)$, es un paquete de ondas de incertidumbre mínima en la dirección de propagación, eje X , y constante en la dirección del eje Y , paralela a la pantalla, esto es,

$$\phi(x, y, 0) = \frac{1}{\sqrt{L\sqrt{\pi}}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2L^2} + \frac{ip_0(x-x_0)}{\hbar}} \quad (2.19)$$

que describe al electrón localizado inicialmente en x_0 , dentro de una distancia L y cuyo momento lineal tiene un valor de expectación igual a p_0 . El centro del paquete de onda se mueve inicialmente con una velocidad dada que apunta hacia la pantalla. A manera de comprobar que el programa trabaja bien, la figura (2.2) muestra el caso extremo de haber cubierto una de las rendijas y no hay un átomo presente. En este caso se observa el típico patrón de difracción de una rendija.

La componente $\psi(\vec{r}, 0)$ del estado inicial es escogida como cero y se seleccionaron valores arbitrarios para todas las variables, de tal forma que el procedimiento numérico trabaje bien y los resultados sean fácilmente interpretables. Indicaremos en donde el valor de una variable ha sido cambiado.

En el conjunto de figuras, (2.3-2.7) mostramos las probabilidades cuando no hay detección y cuando si la hay, $|\phi(\vec{r}, t_0)|^2$ y $|\psi(\vec{r}, t_0)|^2$, de encontrar al electrón en la posición $\vec{r} = (x, y)$ con una posición fija x_0 a la derecha de la pantalla, y como una función de la variable vertical y . El tiempo t_0 es arbitrario pero es el mismo para todas las figuras.

En la figura (2.3) mostramos la probabilidad $|\phi_f(\vec{r}, t_0)|^2$ para el caso cuando no hay átomo, esto es, no hay ningún aparato de medición y, por consiguiente, la componente $\psi(\vec{r}, t_0)$ es igual a cero todo el tiempo. Podemos ver claramente el patrón esperado de interferencia simétrico, con alguna difracción debida a la condición finita de la anchura de las rendijas. Es el caso pedagógico común en el que no se intenta detectar por cual rendija paso el electrón. Experimentalmente significa haber enviado una sucesión de electrones hacia la rendija y haber recolectado todos los puntos en donde cayeron los electrones para obtener finalmente esta gráfica. Éste es el resultado con el cual compararemos los casos siguientes.

Las figuras (2.4) y (2.5) muestran las probabilidades $|\phi(\vec{r}, t_0)|^2$ y $|\psi(\vec{r}, t_0)|^2$ cuando el átomo detector es colocado cerca de una de las rendijas. Los casos (A), (B) corresponden a diferentes intensidades de la interacción del electrón con el átomo. Notamos que cuando la intensidad de interacción del átomo aumenta (intensidad medida por la amplitud A en ec. (2.18), la función de onda $\psi(\vec{r}, t_0)$ del electrón "detectado" es más notable y no muestra interferencia (aunque de nuevo, muestra difracción). Al mismo tiempo, la función de onda $\phi(\vec{r}, t_0)$ del electrón que no fue "detectado" llega a ser más y más deformada, precisamente

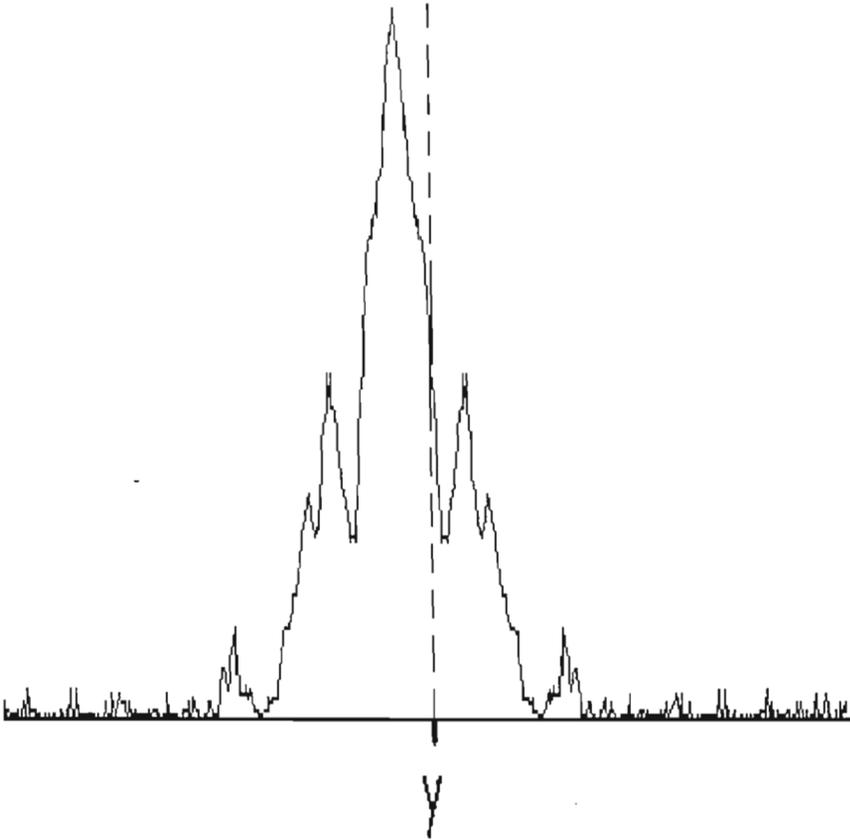


Figure 2.2: La figura muestra el caso en el cual se mantiene cerrada una de las rendijas. Se observa el típico patrón de difracción de una rendija, en este caso, la rendija corresponde a la situada a la izquierda de la línea punteada en la figura.

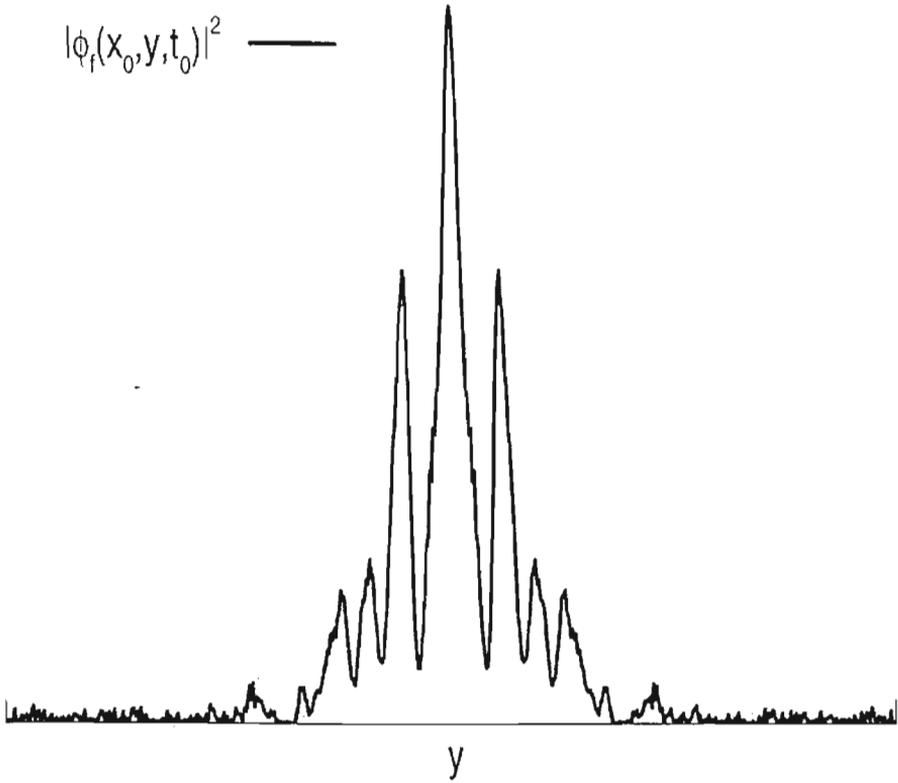


Figure 2.3: Probabilidad $|\phi_f(x_0, y, t_0)|^2$ de encontrar al electrón en la pantalla de observación colocada en el punto X_0 , ver figura (2.1), para el caso cuando no hay átomo

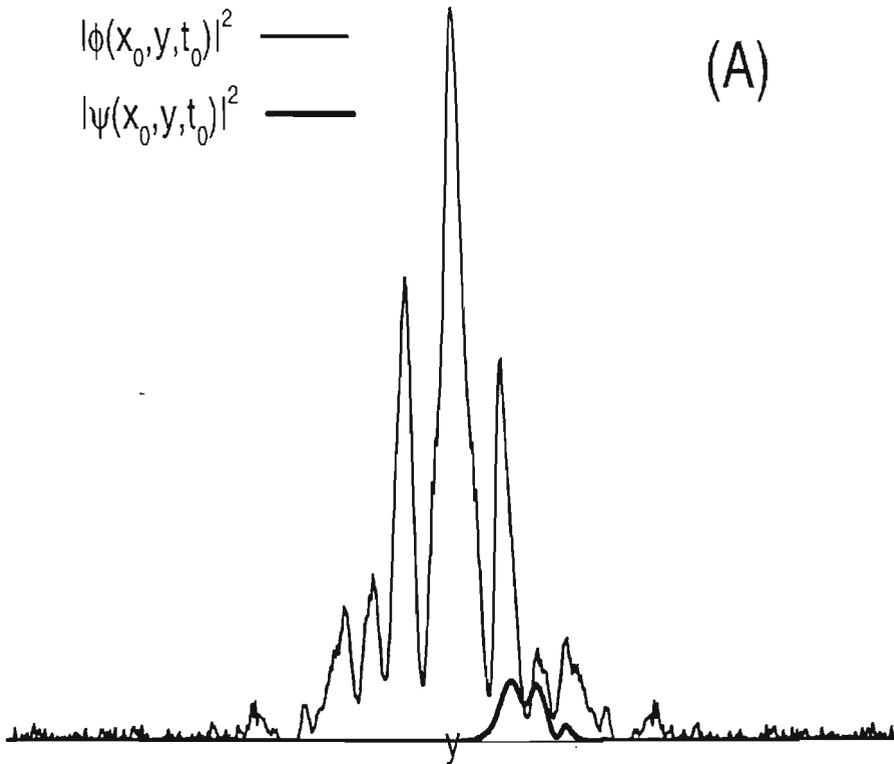


Figure 2.4: Probabilidad de encontrar al electrón en la pantalla de observación colocada en X_0 , para el caso cuando el átomo es colocado a un lado de una de las rendijas (posición 1, figura 2.1). $|\phi(x_0, y, t_0)|^2$ describe al electrón cuando el átomo no emite un fotón, y $|\psi(x_0, y, t_0)|^2$ lo describe cuando el átomo emite un fotón. El caso (A) mostrado en la figura se refiere a una fuerza de interacción menor entre el electrón y el átomo, medido por el parámetro \tilde{v} , en comparación con el caso (B) de la figura (2.5)

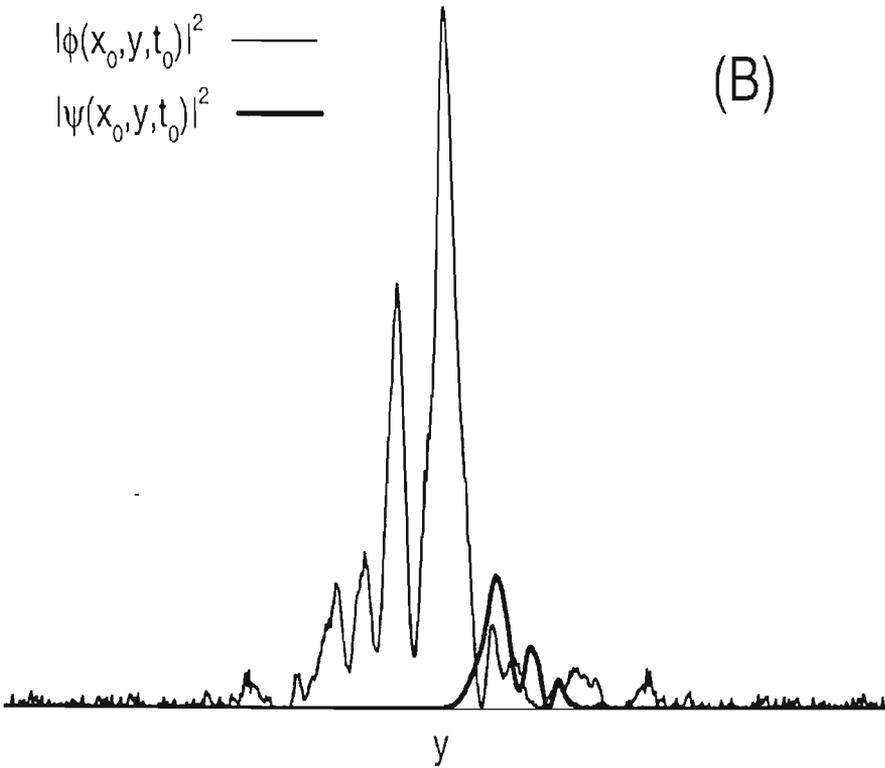


Figure 2.5: Probabilidad de encontrar al electrón en la pantalla de observación colocada en X_0 , para el caso cuando el átomo es colocado a un lado de una de las rendijas (posición 1, figura 2.1). $|\phi(x_0, y, t_0)|^2$ describe al electrón cuando el átomo no emite un fotón, y $|\psi(x_0, y, t_0)|^2$ lo describe cuando el átomo emite un fotón. El caso (B) mostrado en la figura se refiere a una fuerza de interacción mayor entre el electrón y el átomo, medido por el parámetro $\tilde{\nu}$, en comparación con el caso (A) de la figura (2.4)

en la región dónde la parte detectada aparece, mostrando claramente la presencia del átomo. Esto puede verse fácilmente comparando las figuras (2.3) y (2.4). De estas figuras se desprende que a pesar de que no hubo un intento de detectar por cual rendija pasó el electrón el aparato de medida siguió detectando puesto que el patrón de interferencia no fue en nada similar al patrón simétrico obtenido cuando no hay aparato de medida, figura (2.3). Tenemos una gráfica de probabilidad del electrón cuando supuestamente no hubo detección que está "mezclada" con el aparato de medida de tal forma que no hay manera de separar los efectos del aparato de medida y del sistema medido.

El conjunto de figuras (2.6) y (2.7) muestra las probabilidades $|\phi(\vec{r}, t_0)|^2$ y $|\psi(\vec{r}, t_0)|^2$ cuando el átomo se pone exactamente en medio de las rendijas. De nuevo, los casos diferentes (A) y (B) corresponden al incremento en la intensidad de la interacción de electrón-átomo y, de nuevo, es clara la presencia del átomo en ambas amplitudes de probabilidad. Cabe hacer los mismos comentarios que los hechos para las figuras (2.4) y (2.5), el hecho es que nuevamente aparece una gráfica combinada para el caso en el que no hay detección, comparando con la figura (2.3), y por ende no hay forma de separar ambos sistemas: sistema medido - aparato de medida. Para una conclusión más clara de este punto podemos comparar la figura (2.3) con la probabilidad $|\phi(\vec{r}, t_0)|^2$ de figuras (2.4), (2.5), (2.6) y (2.7).

Un caso que también puede ser analizado es cuando el átomo tapa completamente una de las rendijas. En este caso, figura 2.8, se observa el patrón de difracción debido a la presencia de una rendija pero también se observa una señal que corresponde a la función de onda del electrón cuando el átomo emitió y por lo tanto el aparato detecto.

También es instructivo verificar que si uno escoge "no ver" si el átomo emitió o no, la suma de las probabilidades $|\phi(\vec{r}, t_0)|^2 + |\psi(\vec{r}, t_0)|^2$, no es igual a la probabilidad $|\phi_f(\vec{r}, t_0)|^2$ cuando no esta presente el átomo. Es decir, contrariamente a muchas discusiones pedagógicas y cualitativas [9], el resultado es diferente si el detector está presente del caso cuando no hay detector, si uno escoge ver o no, simplemente porque la evolución del sistema ocurre bajo Hamiltonianos diferentes. Ver figura (2.9).

2.5 Discusión

El colapso de la función de onda y el problema de la medida estan íntimamente ligados, pero no son exactamente el mismo problema. El argumento de van Kampen es que la consideración del "detector" como parte del sistema entero (así dentro de una evolución unitaria) da cuenta de este problema (el hecho que el detector sea macroscópico se discute abajo). Nosotros defendemos aquí que, aunque sus argumentos son muy atractivos, ellos no resuelven el problema realmente. Y de algún modo, su interpretación frustra el propósito de la teoría de la Mecánica Cuántica. Es decir, como una teoría, las predicciones medibles de la Mecánica Cuántica no son solamente los eigenvalores de los operadores (la posición del electrón en este caso) sino también las probabilidades de tales

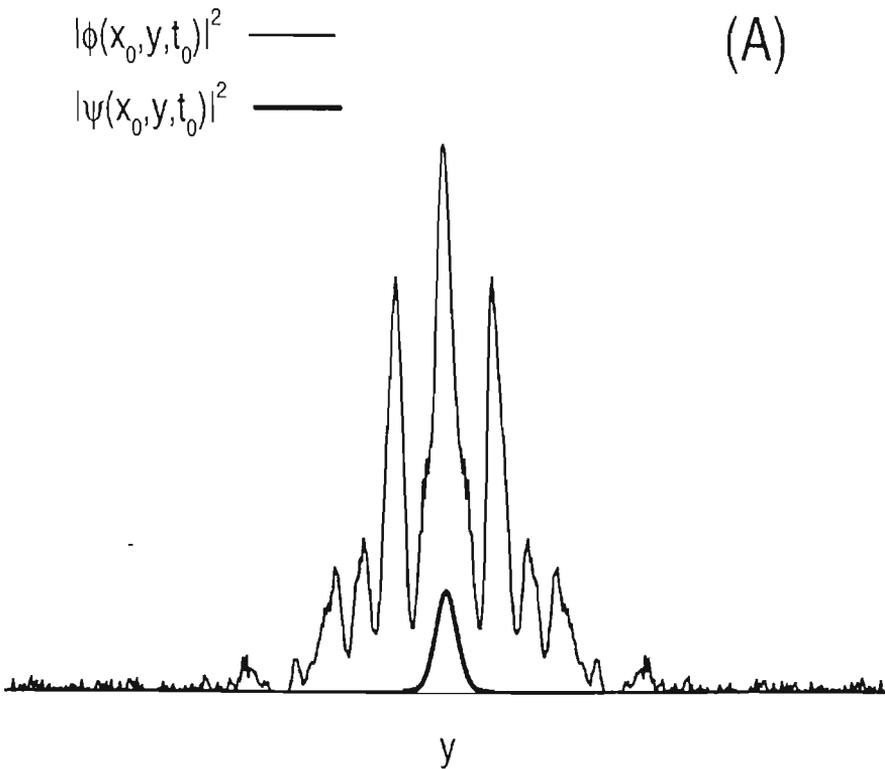


Figure 2.6: Probabilidad de encontrar al electrón en la pantalla de observación colocada en X_0 , para el caso cuando el átomo es colocado entre las rendijas (posición 2, figura 2.1). $|\phi(x_0, y, t_0)|^2$ describe al electrón cuando el átomo no emite un fotón, y $|\psi(x_0, y, t_0)|^2$ es cuando el átomo emite un fotón. El caso (A) mostrado en la figura se refiere a una fuerza de interacción menor entre el electrón y el átomo, medido por el parámetro \bar{v} , en comparación con el caso (B) de la figura (2.7)

$$\begin{array}{l}
 |\phi(x_0, y, t_0)|^2 \quad \text{—} \\
 |\psi(x_0, y, t_0)|^2 \quad \text{—}
 \end{array}
 \quad (B)$$

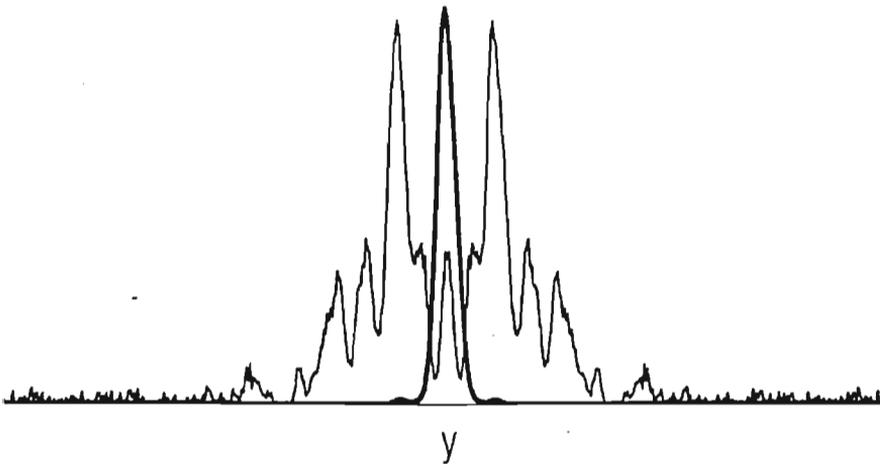


Figure 2.7: Probabilidad de encontrar al electrón en la pantalla de observación colocada en X_0 , para el caso cuando el átomo es colocado entre las dos rendijas (posición 2, figura 2.1). $|\phi(x_0, y, t_0)|^2$ describe al electrón cuando el átomo no emite un fotón, y $|\psi(x_0, y, t_0)|^2$ es cuando el átomo emite un fotón. El caso (B) mostrado en la figura se refiere a una fuerza de interacción mayor entre el electrón y el átomo, medido por el parámetro \bar{v} , en comparación con el caso (A) de la figura (2.6)

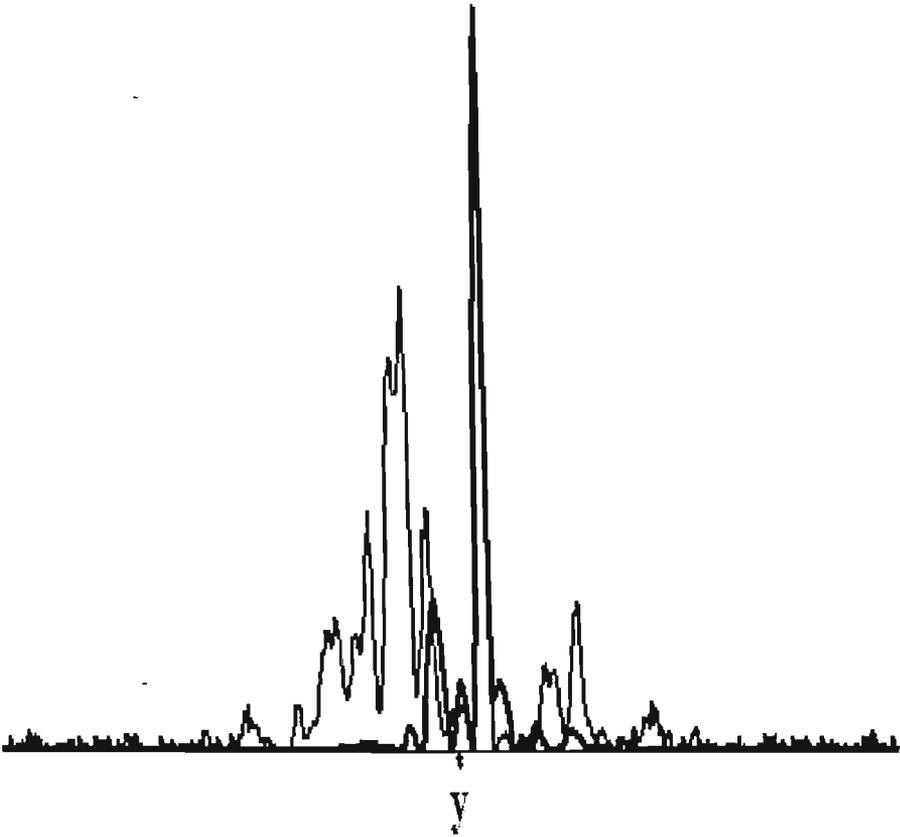


Figure 2.8: Probabilidad de encontrar al electrón en la pantalla de observación colocada en X_0 , para el caso cuando el átomo cubre una las rendijas. $|\phi(x_0, y, t_0)|^2$ describe al electrón cuando el átomo no emite un fotón, y $|\psi(x_0, y, t_0)|^2$ es cuando el átomo emite un fotón. Se observa un patrón de difracción correspondiente a una rendija pero también se observa una señal que corresponde con la detección del electrón

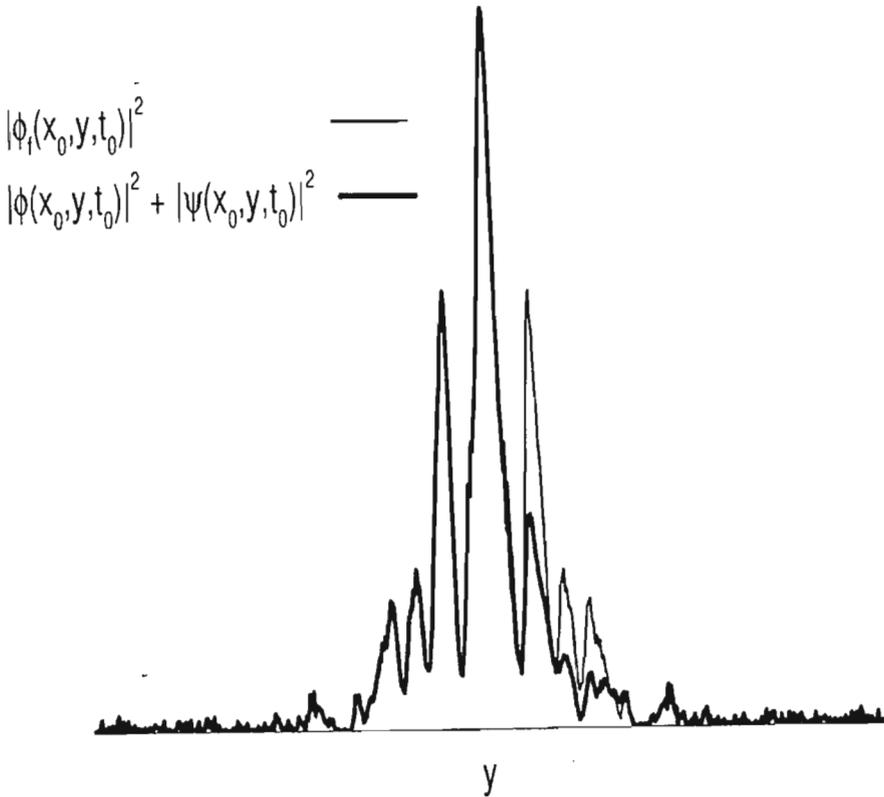


Figure 2.9: Comparación de la probabilidad $|\phi_f(\vec{r}, t_0)|^2$ para el caso cuando no hay átomo, figura (2.3), con la suma $|\phi(\vec{r}, t_0)|^2 + |\psi(\vec{r}, t_0)|^2$ para el caso con el átomo cerca de una de las rendijas, figura (2.4). Esta suma es la probabilidad total independientemente de si el átomo emitió o no un fotón. Se puede observar directamente la diferencia entre ellas

mediciones (el patrón de interferencia en la pantalla). Los valores de estas probabilidades son completamente dependientes del Hamiltoniano usado para evolucionar el sistema. Las probabilidades reales en un conjunto dado de experimentos reales pueden servir para deducir, si no todo el estado, por lo menos un conocimiento parcial de él, y en la mayoría de los casos prácticos, uno está interesado en esas probabilidades (o estados) correspondiendo a la evolución bajo un Hamiltoniano del sistema dado, en ausencia del aparato. Bajo el esquema de van Kampen, las probabilidades son dependientes del sistema medido y del aparato de medida, por lo que no habría manera de separarlos y ver al sistema medido de forma independiente. En otros términos, la Mecánica Cuántica se usa en problemas cotidianos (tales como los espectros atómicos, calores específicos, y superconductividad) para hallar estados de sistemas que tienen asociado un Hamiltoniano particular, y el análisis experimental es hecho bajo situaciones experimentales supuestamente controladas. Cómo mide uno las cantidades físicas correspondientes para extraer las probabilidades que pertenecen a un estado dado no es un problema de la Mecánica Cuántica, sino, es parte del ingenio del experimentador para poder abstraer el efecto del aparato de medición, y averiguar el estado en ausencia del detector. Como un ejemplo simple, creemos que es significativo conocer el ancho de línea natural de, digamos, una transición atómica: tal conocimiento sólo puede inferirse de experimentos que necesariamente incluyen los efectos del ambiente (aparte del vacío electromagnético) y del aparato de medición. [48]

Creemos que el análisis de van Kampen es un excelente ejemplo de un procedimiento de medición real que muestra que la Mecánica Cuántica es bastante rica para describir una medición; especialmente el hecho de que para ir de probabilidades "cuánticas" a "clásicas", el aparato debe de tener un número grande de grados de libertad, y ese conocimiento parcial de la función de onda completa produce un incremento en la entropía. Y de hecho, el análisis de van Kampen refleja el hecho que una medida debe "colapsar" la función de onda. Pero nosotros no estamos de acuerdo en que la necesidad del concepto del colapso de la función de onda sea suprimido por su análisis. El colapso es un concepto necesario para hacer contacto entre las descripciones y las predicciones teóricas de la evolución de un sistema cerrado bajo un Hamiltoniano dado del sistema y una situación experimental dada que se supone puede extraer los eigenvalores y probabilidades de los diferentes estados. Sin embargo, la Mecánica Cuántica, justo como la Mecánica Clásica, es silenciosa de cómo uno debe realizar la medición y obtener los valores predichos; semejante tarea depende de nosotros. En otras palabras, para poder realmente deshacerse del concepto del colapso uno tendría que inventarse un procedimiento teórico, que incluya el aparato de medida, que nos permitiera recuperar los resultados que ocurrirían en ausencia de este; sino entonces, parecerían inútiles los resultados pertenecientes a sistemas sin el aparato de medida.

No obstante, uno todavía puede argüir a lo largo de las líneas de van Kampen que el propio colapso es una propiedad que no puede medirse, y como tal, que es superflua. Justo con el mismo espíritu de crítica acerca de la función de onda, podemos decir, como van Kampen insiste, que es tan sólo una herramienta

matemática útil para calcular las cantidades susceptibles de ser medidas. Esto es, uno puede argumentar que lo que realmente importa son los eigenvalores de los observables y las transiciones probabilísticas entre los estados inicial y final, sin importar lo que pasa en el intermedio. Sin embargo, puesto que las probabilidades de transición son, en general, diferentes para diferentes estados finales, uno puede preguntarse siempre cómo tendrá lugar el resultado real: es una consecuencia de la teoría de la Mecánica Cuántica que semejante pregunta no puede contestarse. La forma usual es apelar al colapso de la multitud de posibilidades a una sola que es realizada en ese momento. En otras palabras, el "problema" del colapso, y su necesidad, es una consecuencia del principio de incertidumbre, el corazón de la Mecánica Cuántica, y no podemos deshacernos de éste dentro de la teoría.

2.6 Conclusiones.

A manera de conclusión para este capítulo podemos ver que aún cuando la propuesta de van Kampen suena atractiva en realidad no remueve el concepto del colapso de la función de onda. Las gráficas encontradas de acuerdo con los lineamientos de van Kampen muestran que el aparato de medida siguió midiendo a pesar de que en principio no debería hacerlo, por lo tanto el modelo de van Kampen nos conduce a una ambigüedad que no puede ser resuelta. Además esto nos lleva a tener una "mezcla" inseparable de ambos sistemas (medido y aparato de medida) por lo que sería imposible conseguir la parte que es propia del sistema medido y la que es propia del aparato, en otras palabras el sistema completo es totalmente diferente a considerar sistema medido y aparato de medición por separado y luego verlos juntos ya que al considerarlos como uno solo evita obtener estados propios del sistema medido en ausencia del aparato. esto se hace evidente al considerar la suma de las funciones de onda respectivas de cuando el aparato detecta y cuando no detecta, figura (2.9). Esto último representa un inconveniente si lo que uno intenta es obtener estados del sistema independiente del aparato de medición. Por otro lado, el estado completo del sistema + aparato de medida necesita por sí el colapso de la función de onda para seleccionar el estado final de todo el sistema.

Capítulo 3

Interferometría de paquetes de onda.

3.1 Introducción

Cuando hablamos de espectroscopia molecular con secuencias de pulsos de duración ultracorta (femtosegundos) nos referimos a los experimentos en los cuales varios pulsos de radiación láser son usados para preparar a una molécula en un cierto estado excitado, situación que nos dará un espectro de fluorescencia cuando la molécula "regrese" a su estado base. Esto es lo que se ha dado en llamar Interferometría de paquetes de onda (WPI). De esta forma, la WPI se presenta como una técnica viable para manipular y controlar el movimiento a nivel atómico y molecular. Por el lado molecular, la preparación coherente de paquetes de onda vibracionales en diferentes estados electrónicos de las moléculas diatómicas, por pares de pulsos ultracortos de radiación láser, ha sido foco de una intensa investigación tanto experimental [23]-[27] como teórica [28]-[38]. La interferencia de paquetes de onda de estados de Rydberg atómicos, preparados por una secuencia de pulsos láser, también ha mostrado ser una técnica viable para el control atómico [39]-[44]. En el presente trabajo nos concentramos en la WPI molecular.

La idea básica de la WPI es la siguiente: el paso de un solo pulso ultracorto de radiación láser, que se encuentra en resonancia con la transición electrónica del, por ejemplo, estado base electrónico g al primer estado excitado electrónico e transfiere amplitud de probabilidad desde el estado base electrónico, formando una "copia" de la función de onda del estado base vibracional del estado g en el estado e , dejando a la molécula en una superposición coherente de paquetes de onda vibracionales en ambos estados electrónicos; ésta copia evoluciona como un paquete de ondas en la superficie de energía potencial del estado electrónico e . Adicionalmente, el paso de un segundo pulso láser, retrasado por un tiempo t_d y con una fase anclada al primer pulso, genera también un paquete de ondas en el estado electrónico e que va a interferir con el paquete de ondas generado

por el primer pulso y que ha evolucionado durante el intervalo de tiempo transcurrido entre ambos pulsos. La subsecuente fluorescencia de la molécula, en su decaimiento al estado base electrónico, registra tal interferencia y puede ser usada como una prueba experimental. La demostración experimental de este hecho fue primero reportado por Scherer et al. [23]. La situación es análoga al de un experimento de doble rendija en el que la amplitud del estado excitado en cada molécula es la suma de la amplitud de excitación generada por dos rutas que no son distinguibles una de la otra por medición. Tal superposición intramolecular puede conducir a interferencia.

El que la interferencia producida sea constructiva o destructiva, dando origen a una mayor o menor población en el estado excitado para un tiempo dado de retraso entre ambos pulsos, dependerá de la diferencia de fase óptica entre los dos pulsos y de la naturaleza detallada de la evolución del paquete de ondas inicial. En particular, esta dependerá de la fase mecánica cuántica dependiente del tiempo del paquete de ondas.

A la fecha, en todos los análisis teóricos de la WPI la presencia de los pulsos láser es tratado semiclásicamente. Es decir, la molécula es un objeto cuántico mientras que el pulso es un campo clásico externo dependiente del tiempo. Esto se justifica ciertamente porque la intensidad de los pulsos láser es bastante fuerte (por ejemplo, $130 \mu\text{J}$). Sin embargo, con la posibilidad de explorar nuevas situaciones experimentales, en este capítulo presentamos un tratamiento teórico en el cual los pulsos láser ya no son "externos" ni clásicos. Esto es, consideramos los pulsos láser como totalmente cuánticos. Estas consideraciones hacen que aparezca de manera natural el enredo cuántico entre los estados de la molécula y los del campo de radiación. Para lograr este objetivo, se necesita desarrollar la representación cuántica de los pulsos láser. Haciendo primero esto y entonces a fin de conservar el tratamiento analíticamente manejable hacemos varias suposiciones. Estas son, principalmente, considerar una molécula diatómica con superficies electrónicas de energía de tipo armónico, las aproximaciones de Condon y de onda rotante (RWA), y el uso de teoría de perturbación. Despreciamos el desfase debido a rotaciones así como efectos de relajación como consecuencia de la interacción con el ambiente y debido a la propia fluorescencia. El rápido desfase debido a rotaciones se ha mostrado que es susceptiblemente evitado en gases a temperaturas bajas y/o con preparación selectiva de los estados iniciales. [26, 27].

3.2 El experimento de interferometría de paquetes de onda detectado por fluorescencia.

En un artículo publicado por N. F. Scherer et al. [23], se introdujo una técnica espectroscópica que utiliza una secuencia de dos pulsos ultracortos, de duración de 50 fs aproximadamente, de radiación láser con fase fija entre ellos para excitar en forma resonante transiciones electrónicas o rovibracionales de una molécula. En contraste con otros métodos de excitación y prueba, en este artículo se

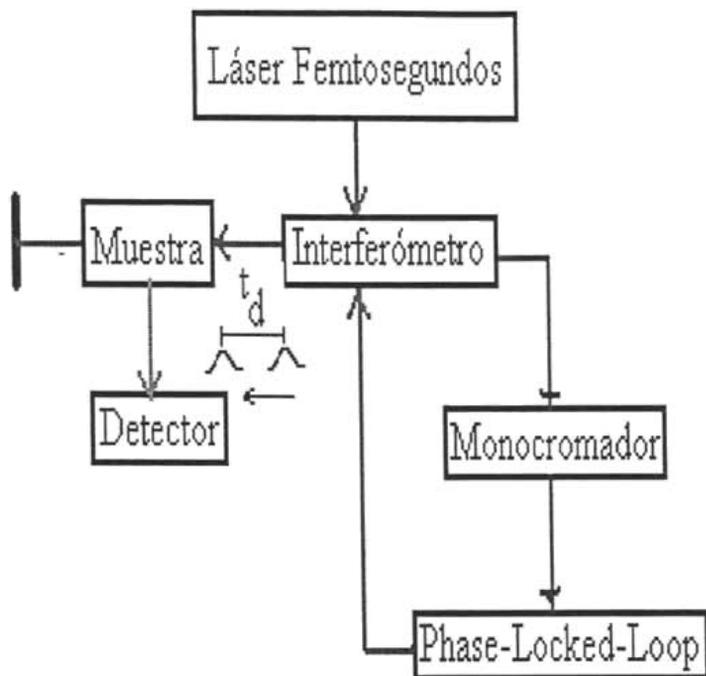


Figure 3.1: Arreglo experimental a bloques del interferómetro de paquetes de ondas con Phase-Locked-Loop

propone mantener una fase fija definida entre los pulsos mientras se cambia el retraso entre los pulsos con una precisión interferométrica. Un diagrama esquemático del arreglo experimental se muestra en la figura (3.1).

Se seleccionó al I_2 como el sistema con el cual se muestra la espectroscopía molecular con pares de pulsos de fase fija. En particular se reporta la medición del interferograma detectado por fluorescencia para la transición $X \rightarrow B$ de las moléculas aisladas de I_2 .

La idea del experimento como se realiza en una sola molécula es de la siguiente forma: el primer pulso, con un retraso de cero ($t = 0$), prepara un paquete de ondas rovibracional en la superficie de energía potencial del estado B , ver figura (3.2). Este paquete de ondas, el cual no es estacionario bajo el hamiltoniano del estado B , sufre un movimiento oscilatorio a lo largo de la coordenada de enlace entre los átomos que forman la molécula con periodo $2\pi/\omega_B$, donde ω_B es la frecuencia vibracional promedio para las excitaciones vibracionales superpuestas que constituyen el paquete de ondas. El segundo pulso (el pulso de prueba), que lleva de retraso con respecto al primer pulso (pulso de excitación) un tiempo t_d pero de la misma intensidad, excita un segundo paquete de ondas al estado B de la curva de energía potencial. La presencia de ambos campos eléctricos produce una señal de fluorescencia con contribuciones proporcionales a E_1^2 , $2E_1E_2$ y E_2^2 siendo E_1 y E_2 los campos eléctricos respectivos de los

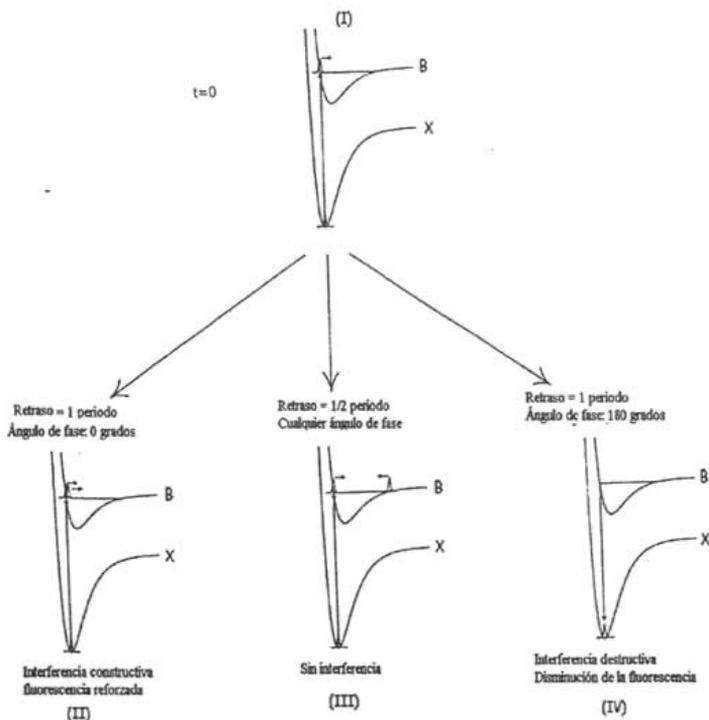


Figure 3.2: Ilustración esquemática de la interferometría de paquetes de onda aplicada a sistemas moleculares. En el caso (I) de la figura, el primer pulso transfiere amplitud de probabilidad del estado base electrónico X al primer estado excitado electrónico B , amplitud que es una copia del estado base vibracional del estado X en el estado B . El envío de un segundo pulso, con un tiempo de retraso t_d en relación al primero, puede causar interferencia constructiva o destructiva para ángulos de fase relativos de 0 o π radianes, caso (II) y (IV) respectivamente. El tiempo de retraso para estos casos es de un periodo vibracional en el estado excitado, lo cual corresponde al regreso del paquete de ondas preparado inicialmente en este estado a la región de Franck-Condon de la curva de energía potencial en el estado B . No hay interferencia para tiempos de retraso que no sean múltiplos enteros del periodo vibracional del estado excitado B , caso (III)

dos pulsos ultracortos de radiación láser cuya forma matemática será dada más adelante, ecuación (3.17). Únicamente se mide el término cruzado $2E_1E_2$ que es proporcional al traslape de los dos paquetes de onda. Si el paquete de ondas preparado inicialmente no ha regresado a la región de Franck - Condon de la curva de energía potencial al tiempo de llegada del pulso de prueba, la interferencia de los dos paquetes de ondas se anula (debe recordarse que las transiciones entre estados electrónicos deben ser verticales puesto que los núcleos al ser más pesados no se mueven durante una transición electrónica. Esto define una región donde las transiciones, y por lo tanto los traslapes, son más intensos que es alrededor del centro de equilibrio de las curvas de energía potencial. Esta es la región que se ha dado en llamar de Franck - Condon). Sin embargo, si el pulso de prueba llega a un tiempo que satisfaga $t = 2\pi n/\omega_B$, puede ocurrir interferencia constructiva o destructiva.

Una típica respuesta de transición de la molécula de I_2 se muestra en la figura (3.3). La cantidad medida es la componente integrada en el tiempo de la fluorescencia del estado B que depende de la interferencia de las dos excitaciones. La figura (3.3a) muestra los datos obtenidos cuando el par de pulsos están fijos en fase ($\phi = 0$). Una señal positiva implica que la población del estado excitado ha sido incrementada, con respecto a las contribuciones de uno solo de los pulsos, por una interferencia de paquetes de onda. Una señal negativa indica que la población del estado excitado ha sido disminuida por la interferencia de los paquetes de onda. Los datos desplegados en la figura (3.3), y agrandada en el interior, muestran una secuencia de picos prominentes característicos con un espaciamiento de 300 fs. Los espacios recurrentes corresponden al periodo de la superposición de los niveles vibracionales del estado B los cuales son enviados por una excitación óptica en 611 nm de los niveles poblados térmicamente del estado base.

Una interferencia constructiva o destructiva neta de los dos paquetes de onda preparados por los pulsos de disparo y de prueba sólo ocurre en o cerca de múltiplos del periodo vibracional, así los picos reflejan el retorno del paquete de ondas vibracional coherente a la región Franck - Condon. La población del estado excitado será reforzada o disminuida de acuerdo a si la fase total y factores de Broglie de los paquetes de onda traslapados preparados por los pulsos inicial y de prueba causen que ellos interfieran constructiva o destructivamente. La reducción total de la intensidad de recurrencia con el incremento en el retraso de los pulsos es una consecuencia de la evolución de fase de la superposición preparada inicialmente de niveles rotacionales en los paquetes de onda. Otro interesante aspecto es visto cerca de la quinta y sexta recurrencia vibracional: el signo de la amplitud de la recurrencia cambia de positiva a negativa. Este resultado implica que la fase del paquete de ondas inicial ha evolucionado de estar en fase a estar fuera de fase con referencia al paquete de ondas preparado por el segundo pulso. El signo de la amplitud de recurrencia se invierte otra vez después de 10 periodos, como es visto en la gráfica intercalada. La fase inversa es acompañada por un desplazamiento en el periodo regular de 300 fs de la recurrencias. En particular, la separación de la señal positiva a negativa para la quinta y sexta recurrencia es de alrededor de 450 fs, o 1.5 periodos.

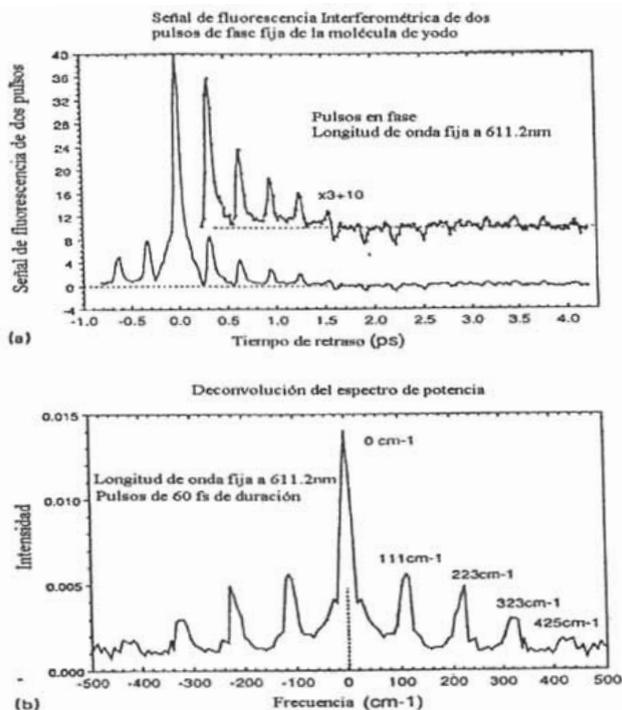


Figure 3.3: La figura (a) muestra un interferograma en fase detectado por fluorescencia. Dentro de la misma se muestra una ampliación del interferograma mostrando los picos positivos y negativos generados por la interferencia constructiva y destructiva respectivamente de los paquetes de ondas vibracionales generados en el primer estado excitado electrónico. La figura (b) nos muestra la deconvolución de (a).

Los experimentos descritos en el artículo de Scherer et al muestran que el tener un control de las fases ópticas entre pulsos en una secuencia de dos pulsos puede ser usado para controlar la amplitud de probabilidad preparada ópticamente en la superficie de energía potencial del estado excitado. Con éste control es posible reforzar o reducir la población de un estado electrónico seleccionado y la forma de la función de onda nuclear resultante en este estado simplemente con seleccionar la fase relativa de los dos pulsos. Esto puede ser muy útil en desarrollos posteriores de esquemas recientemente propuestos para el control de la dinámica molecular por aplicación de secuencias de pulsos ultracortos. Un análisis teórico de las ideas anteriores se presenta en la sección (3.4).

A manera de resumen de este artículo se tiene lo siguiente:

1) Los picos en la señal de transición de fluorescencia aparecen en intervalos regulares con respecto al retraso entre los pulsos, 2) El signo de la amplitud de los picos de transición de fluorescencia y su forma pueden ser alterados cambiando el ángulo de la fase. Los picos de respuesta positivos y negativos corresponden a incremento y decremento de intensidades, respectivamente, resultando de efectos de interferencia, 3) Para un ángulo de fase fija el signo de los picos de transición de fluorescencia cambian después de un tiempo (típicamente largo) de retraso entre los pulsos, y 4) la forma del interferograma de fluorescencia es más sensible a cambios en la frecuencia de la fase fija más que a cambios en la frecuencia portadora.

3.3 Preliminares

El oscilador armónico juega un papel central en la teoría cuántica de los campos electromagnéticos. Las características cuánticas de estos campos han llegado a incrementarse importantemente con el advenimiento reciente de amplificadores a frecuencias ópticas (láseres). Si consideramos un oscilador armónico clásico unidimensional y de masa unitaria descrito por una coordenada q y momento p el hamiltoniano del sistema estará dado por,

$$H = \frac{p^2}{2} + \frac{1}{2}\omega^2 q^2 \quad (3.1)$$

siendo el mismo para un oscilador cuántico sustituyendo p y q por los operadores correspondientes. En términos de los operadores de creación \hat{a}^\dagger y aniquilación \hat{a} esta dado por,

$$\hat{H} = \hbar\omega(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2}) \quad (3.2)$$

donde \hbar es la constante de Planck (dividida por 2π), ω es la frecuencia del oscilador y $[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1$. El término $\frac{\hbar\omega}{2}$ es llamado la energía de punto cero del oscilador.

De acuerdo a la interpretación física de la Mecánica Cuántica, los eigenvalores del Hamiltoniano son los únicos valores obtenidos al medir experimentalmente la energía. Para comparar la teoría y el experimento, debemos resolver

la ecuación de eigenvalores,

$$\hat{H}|E\rangle = E|E\rangle \quad (3.3)$$

Debido a la conexión simple entre $\hat{N} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$ (el operador Número) y \hat{H} dado por 3.2, el problema de eigenvalores para \hat{N} es,

$$\hat{N}|n\rangle = n|n\rangle \quad (3.4)$$

De ésta podemos interpretar el estado $|n\rangle$ (estados Fock) como un estado con n cuantos mientras que el estado $|0\rangle$ es llamado el estado de vacío, no tiene fotones pero tiene una energía de $\frac{\hbar\omega}{2}$ por modo. La teoría cuántica de la radiación predice la existencia de un campo electromagnético de punto cero. Estos estados satisfacen las relaciones de ortonormalidad y completéz, es decir, forman un conjunto completo. El estado de número define el número de fotones pero no la fase del oscilador. Los estados de número son herramientas muy importantes en el campo de la física teórica y los estados cuánticos del campo electromagnético pueden ser descritos como una combinación lineal de los estados de número.

Los estados coherentes tienen una relevancia física muy amplia. Fueron descubiertos originalmente por Schrödinger, al analizar la solución del paquete de ondas para el oscilador armónico, pero actualmente son de interés en la óptica cuántica y en el entendimiento del límite clásico de la mecánica cuántica. Existen muchas definiciones de los estados coherentes. Uno puede definir los estados coherentes como eigenestados del operador de aniquilación \hat{a} [49], esto es,

$$\hat{a}|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle \quad (3.5)$$

De esta definición, es fácil mostrar que el número promedio de fotones en un estado coherente $|\alpha\rangle$ está dado por

$$\langle\alpha|\hat{N}|\alpha\rangle = \langle\alpha|\hat{a}^\dagger\hat{a}|\alpha\rangle = |\alpha|^2 \quad (3.6)$$

mientras que el valor promedio del campo eléctrico coincide con la expresión clásica para un campo electromagnético con amplitud compleja α . Los estados coherentes son lo más cercano a lo clásico por lo que resultarán, como se verá más adelante, adecuados a nuestro estudio.

Los estados coherentes son estados de mínima incertidumbre. En términos de los estados de Fock, un estado coherente $|\alpha\rangle$ puede ser expresado como,

$$|\alpha\rangle = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\alpha\hat{a}^\dagger)^n}{n!} |0\rangle \quad (3.7)$$

correspondiendo a la distribución del número de fotones

$$P(n) = |\langle n|\alpha\rangle|^2 = e^{-|\alpha|^2} \frac{|\alpha|^{2n}}{n!} \quad (3.8)$$

siendo esta una distribución de Poisson, con varianza $(\Delta n)^2 = \langle n \rangle$.

Una segunda definición de un estado coherente para osciladores supone la existencia de un operador unitario $\hat{D}(\alpha, \alpha^*)$, el "operador de desplazamiento", definido de acuerdo a la fórmula

$$\hat{D}(\alpha, \alpha^*) = \exp(\alpha \hat{a}^\dagger - \alpha^* \hat{a}) \quad (3.9)$$

Se observa que el lado derecho de la ec.(3.9) implica que,

$$\begin{aligned} |\alpha\rangle &= e^{-|\alpha|^2/2} e^{\alpha \hat{a}^\dagger} |0\rangle = \\ &= e^{-|\alpha|^2/2} e^{\alpha \hat{a}^\dagger} e^{-\alpha \hat{a}} |0\rangle = \\ \exp(\alpha \hat{a}^\dagger - \alpha^* \hat{a}) |0\rangle &= \hat{D}(\alpha, \alpha^*) |0\rangle \end{aligned} \quad (3.10)$$

Por lo tanto un estado coherente puede ser obtenido aplicando el operador de desplazamiento, $\hat{D}(\alpha, \alpha^*)$, al estado de vacío.

Finalmente algunas relaciones que cumplen los estados coherentes y que nos serán útiles en los desarrollos subsiguientes son [49],

$$\begin{aligned} |\langle \alpha | \alpha' \rangle|^2 &= e^{-|\alpha - \alpha'|^2} \\ \frac{1}{\pi} \int d^2\alpha |\alpha\rangle \langle \alpha| &= \hat{1} \end{aligned} \quad (3.11)$$

con $d^2\alpha \equiv d(\text{Re}\alpha)d(\text{Im}\alpha)$. La primera propiedad nos indica que los estados coherentes no son ortogonales entre sí, mientras que la segunda nos marca que forman un conjunto completo (de hecho son un conjunto sobrecompleto) y por lo tanto pueden ser usados como base.

3.4 Caso semiclásico

Consideremos el sistema formado por una molécula diatómica interaccionando con el campo eléctrico clásico de dos pulsos de radiación láser ultracortos. El hamiltoniano del sistema está dado por,

$$\hat{H} = \hat{H}_M + \hat{V}(t), \quad (3.12)$$

donde \hat{H}_M es el hamiltoniano molecular. Puesto que suponemos que el ancho de banda en frecuencia del pulso está dentro de la banda de absorción de la transición electrónica $g \rightarrow e$, podemos aproximar el hamiltoniano molecular como,

$$\hat{H}_M = |g\rangle \hat{H}_g \langle g| + |e\rangle \hat{H}_e \langle e|, \quad (3.13)$$

donde $|g\rangle$ y $|e\rangle$ son los estados base y excitado electrónicos en la aproximación de Born-Oppenheimer; \hat{H}_g and \hat{H}_e son los hamiltonianos vibracionales del movimiento nuclear o iónico en los respectivos estados electrónicos.

La interacción con los pulsos, $\hat{V}(t)$, está dada por,

$$\hat{V}(t) = -\hat{\mu} \cdot \vec{E}(t) \quad (3.14)$$

donde $\hat{\vec{\mu}}$ es el operador de momento dipolar eléctrico,

$$\hat{\vec{\mu}} = (|g\rangle\langle e| + |e\rangle\langle g|)\vec{\mu}_{eg}. \quad (3.15)$$

En la aproximación Condon $\hat{\vec{\mu}}$ es independiente de las coordenadas nucleares. El campo eléctrico clásico puede ser escrito como

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_1(\vec{r}, t) + \vec{E}_2(\vec{r}, t) \quad (3.16)$$

donde los campos eléctricos para los pulsos son considerados de tipo Gaussiano,

$$\vec{E}_n(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{-\frac{1}{2\tau_L^2}(t - \omega \frac{\vec{k}_0 \cdot \vec{r}}{c} - t_{pn})^2} \cos \Omega(t - \omega \frac{\vec{k}_0 \cdot \vec{r}}{c} + \phi_n). \quad (3.17)$$

Por simplicidad, los pulsos son considerados colineales a lo largo de \hat{k}_0 , con la misma intensidad y polarización (plana), misma duración τ_L y la misma frecuencia portadora Ω . Los tiempos de llegada en el punto espacial \vec{r} son $t_{p1} < t_{p2}$ y consideramos que su tiempo de retraso $t_d = t_{p2} - t_{p1}$ es tal que los pulsos no se traslapan. Las fases ϕ_1 y ϕ_2 pueden tomar cualquier valor pero es muy importante remarcar que sus diferencias pueden experimentalmente ser controladas [23]; esto es en efecto uno de los logros técnicos más importantes necesarios para realizar WPI. Una importante suposición es la aproximación de longitud de onda larga, en la cual sólo consideramos campos con longitudes de onda λ mucho mayores que el tamaño de la molécula a_m . Esto nos permite despreciar el término $\omega \frac{\vec{k}_0 \cdot \vec{r}}{c}$ en la expresión para el campo. Esta aproximación también será relevante en la evaluación de las correcciones debido a la naturaleza cuántica del campo del fotón. Despreciando los efectos de desfaseamiento y relajación, la evolución del estado molecular está dada por la ecuación de Schrödinger en la representación de interacción,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi_I(t)\rangle = V_I(t) |\Psi_I(t)\rangle, \quad (3.18)$$

cuya solución puede escribirse de forma general como,

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_M t} e_T^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau \hat{V}_I(\tau)} e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_M t_0} |\Psi(t_0)\rangle, \quad (3.19)$$

donde e_T es la exponencial ordenada en el tiempo, y

$$V_I(\tau) = e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_M \tau} V(\tau) e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_M \tau} \quad (3.20)$$

El estado inicial es $|\Psi(t_0)\rangle = |g, \phi_g\rangle$, con $|\phi_g\rangle$ el estado base vibracional del estado base electrónico. La solución dada por la ecuación (3.19) nos muestra un resultado que consiste de una evolución temporal, que simplemente cambia la fase asociada al vector del estado inicial, seguida por un operador de interacción que es el que crea la superposición de los estados vibracionales en ambos estados electrónicos de la molécula para finalmente obtener una nueva evolución temporal del estado que describe la superposición creada.

La forma de la solución dada por la ec.(3.19) es particularmente apropiada para aplicar teoría de perturbaciones y encontrar expresiones explícitas aproximadas para la acción de los pulsos.

Para poder realizar un cálculo analítico suponemos que las superficies de energía potencial electrónicas son del tipo de oscilador armónico con la misma frecuencia (consideramos que el mínimo de energía de la curva de energía potencial del estado excitado electrónico e esta desplazado a una distancia x_0 en relación al de la curva de energía potencial del estado base electrónico g). De esta forma los hamiltonianos vibracionales nucleares son

$$\hat{H}_g = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad (3.21)$$

y

$$\hat{H}_e = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2(x - x_0)^2 + \epsilon. \quad (3.22)$$

Una cantidad susceptible de ser medida es el así llamado interferograma de señal de fluorescencia. Esta es la fluorescencia total de la emisión espontánea $e \rightarrow g$ como una función del tiempo de retraso entre los pulsos, $t_d = t_{p2} - t_{p1}$. Esta cantidad esta dada por la población del estado excitado electrónico para el tiempo t , con $t - t_{p1} \gg \tau_L$,

$$\begin{aligned} S(t_d) &= \sum_{n_e} \langle \Psi(t) | n_e, e \rangle \langle e, n_e | \Psi(t) \rangle \\ &= \sum_{n_e} \langle n_e, e | \hat{\rho}_m(t) | e, n_e \rangle \end{aligned} \quad (3.23)$$

donde $|n_e\rangle$ son los eigenestados del hamiltoniano vibracional H_e . En la segunda línea se ha introducido la matriz de densidad molecular $\hat{\rho}_m(t) = |\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)|$ para propósito de comparación con el caso de campo cuántico. En el presente caso, el uso de la matriz de densidad es irrelevante puesto que el estado molecular es puro. Sin embargo, en el caso de campo cuántico el estado molecular es mezclado y debe ser descrito por una matriz de densidad.

Para encontrar las correcciones debido a la naturaleza cuántica de los campos se necesitan desarrollos a segundo y tercer orden sobre los campos, por lo que se consideran hasta tales contribuciones en el propagador en ec.(3.19). De acuerdo con esto la matriz de densidad correspondiente a este orden es,

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_m &= \left(e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_M(t-t_0)} - \frac{i}{\hbar}e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_M t} \int_{t_0}^t dt_1 \hat{V}_I(t_1) e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_M t_0} \right. \\ &+ \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_M t} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \hat{V}_I(t_1) \hat{V}_I(t_2) e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_M t_0} \\ &+ \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^3 e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_M t} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_3 \hat{V}_I(t_1) \hat{V}_I(t_2) \hat{V}_I(t_3) e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_M t_0} \Big) \Big| g, \phi_g \rangle \\ &\langle \phi_g, g \Big| \left(e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_M(t-t_0)} + \frac{i}{\hbar}e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_M t_0} \int_{t_0}^t dt_1 \hat{V}_I(t_1) e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_M t} \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_M t_0} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \hat{V}_I(t_2) \hat{V}_I(t_1) e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_M t} \\
& + \left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_M t_0} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_3 \hat{V}_I(t_3) \hat{V}_I(t_2) \hat{V}_I(t_1) e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_M t} \quad (3.24)
\end{aligned}$$

Distribuyendo tenemos los siguientes términos,

$$\begin{aligned}
\hat{\rho}_m &= \hat{\rho}_1 + \hat{\rho}_2 + \hat{\rho}_3 + \hat{\rho}_4 + \hat{\rho}_5 + \hat{\rho}_6 + \hat{\rho}_7 + \hat{\rho}_8 + \hat{\rho}_9 + \hat{\rho}_{10} + \hat{\rho}_{11} + \hat{\rho}_{12} \\
& + \hat{\rho}_{13} + \hat{\rho}_{14} + \hat{\rho}_{15} + \hat{\rho}_{16} \quad (3.25)
\end{aligned}$$

donde los subíndices indican cada uno de los términos de interacción que se obtienen al hacer la distribución de la ecuación (3.24). No todos los términos de la ecuación (3.25) serán considerados para nuestro análisis. Así por ejemplo, no se consideran los términos correspondientes a, $\hat{\rho}_{12}$, $\hat{\rho}_{15}$ y $\hat{\rho}_{16}$ por ser de orden mayor al tercero en los campos. Por otro lado, como el estado inicial de la molécula es el estado base electrónico y nos interesa el término correspondiente a $\langle e | \hat{\rho}_m | e \rangle$, el cálculo se reduce a sólo tres términos, $\hat{\rho}_6$, $\hat{\rho}_8$ y $\hat{\rho}_8^\dagger$. Por ejemplo, por un cálculo directo tenemos,

$$\langle e | \hat{\rho}_2 | e \rangle = \langle e | e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_M(t-t_0)} | g, \phi_g \rangle \langle g, \phi_g | \frac{i}{\hbar} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_M t_0} \int_{t_0}^t dt_1 \hat{V}_I(t_1) e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_M t} | e \rangle \quad (3.26)$$

pero de acuerdo con la ecuación (3.13) que define al hamiltoniano \hat{H}_M se tiene que $\langle e | e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_M(t-t_0)} | g, \phi_g \rangle = 0$ de donde por ecuación (3.26) tenemos,

$$\langle e | \hat{\rho}_2 | e \rangle = 0 \quad (3.27)$$

Haciendo el cálculo de forma análoga con los términos restantes de la ecuación (3.25) tenemos, como ya se había mencionado, que $\hat{\rho}_m$ se reduce a,

$$\hat{\rho}_m \approx \hat{\rho}_6 + \hat{\rho}_8 + \hat{\rho}_8^\dagger \quad (3.28)$$

Considerando el término correspondiente a $\hat{\rho}_6$,

$$\begin{aligned}
\hat{\rho}_6 &= -\left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt'_1 e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_M t} e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_M t_1} \hat{\mu} \cdot \vec{E}(t_1) e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_M t_1} e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_M t_0} | g, 0_g \rangle \\
& \langle 0_g, g | e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_M t_0} e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_M t'_1} \hat{\mu} \cdot \hat{E}(t'_1) e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_M t'_1} e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_M t} \quad (3.29)
\end{aligned}$$

donde en este caso $\vec{E}(t)$ corresponde a un campo eléctrico de dos pulsos, gaussiano. Entonces,

$$\begin{aligned}
& \sum_{n_e} \langle n_e, e | \hat{\rho}_6 | e, n_e \rangle = \\
& -\left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt'_1 \sum_{n_e} \langle n_e, e | e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_M t} e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_M t_1} \hat{\mu} \cdot \vec{E}(t_1) e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_M t_1} e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_M t_0} | g, 0_g \rangle \\
& \langle 0_g, g | e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_M t_0} e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_M t'_1} \hat{\mu} \cdot \hat{E}(t'_1) e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_M t'_1} e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_M t} | e, n_e \rangle \quad (3.30)
\end{aligned}$$

de donde tenemos,

$$\begin{aligned}
& \sum_{n_e} \langle n_e, e | \hat{\rho}_6 | e, n_e \rangle = \\
& -\left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^t dt'_1 \sum_{n_e} \langle n_e | e^{-\frac{i}{\hbar} H_e t} e^{\frac{i}{\hbar} H_e t_1} \mu E(t_1) e^{-\frac{i}{\hbar} H_g t_1} e^{\frac{i}{\hbar} H_g t_0} | 0_g \rangle \\
& \langle 0_g | e^{-\frac{i}{\hbar} H_g t_0} e^{\frac{i}{\hbar} H_g t'_1} \mu E(t'_1) e^{-\frac{i}{\hbar} H_e t'_1} e^{\frac{i}{\hbar} H_e t} | n_e \rangle
\end{aligned} \tag{3.31}$$

esto es,

$$\begin{aligned}
& \sum_{n_e} \langle n_e, e | \hat{\rho}_6 | e, n_e \rangle = \\
& -\left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^t dt'_1 \sum_{n_e} \langle n_e | e^{-\frac{i}{\hbar} H_e t} e^{\frac{i}{\hbar} H_e t_1} | 0_g \rangle e^{-i\frac{\omega}{2}(t_1-t_0)} \\
& e^{i\frac{\omega}{2}(t'_1-t_0)} \mu E(t'_1) \mu E(t_1) \langle 0_g | e^{-\frac{i}{\hbar} H_e t'_1} e^{\frac{i}{\hbar} H_e t} | n_e \rangle
\end{aligned} \tag{3.32}$$

Considerando a $|0_g\rangle$ como un estado coherente la expresión anterior se puede simplificar como, ver apéndice C,

$$\begin{aligned}
& \sum_{n_e} \langle n_e | e^{-\frac{i}{\hbar} H_e t} e^{\frac{i}{\hbar} H_e t_1} | 0_g \rangle \langle 0_g | e^{-\frac{i}{\hbar} H_e t'_1} e^{\frac{i}{\hbar} H_e t} | n_e \rangle = \\
& \sum_{n_e} \langle n_e | \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x_0 e^{-i\omega(t-t_1)} \rangle \langle \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x_0 e^{i\omega(t'_1-t)} | n_e \rangle \\
& e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon(t-t_1)} e^{-\frac{1}{2}\omega(t-t_1)} e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon(t'_1-t)} e^{-\frac{1}{2}\omega(t'_1-t)} = \\
& \langle \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x_0 e^{i\omega(t'_1-t)} | \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x_0 e^{i\omega(t'_1-t)} \rangle e^{\frac{i}{\hbar} \epsilon t_1} e^{-\frac{1}{2}\omega t'_1} e^{\frac{1}{2}\omega t_1} e^{-\frac{1}{2}\omega t'_1} = \\
& e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x_0^2 (1 - e^{-i\omega(t'_1-t_1)})} e^{\frac{i}{\hbar} \epsilon t_1} e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon t'_1} e^{\frac{1}{2}\omega t_1} e^{-\frac{1}{2}\omega t'_1}
\end{aligned} \tag{3.33}$$

Sustituyendo en ec.(3.32) tenemos,

$$\begin{aligned}
& \sum_{n_e} \langle n_e, e | \hat{\rho}_6 | e, n_e \rangle = \\
& -\left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^t dt'_1 (\mu E(t'_1)) (\mu E(t_1)) e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x_0^2 (1 - e^{-i\omega(t'_1-t_1)})} e^{\frac{i}{\hbar} \epsilon t_1} e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon t'_1}
\end{aligned} \tag{3.34}$$

Sustituyendo los campos dados por ec. (3.17) en la ecuación anterior tenemos,

$$\begin{aligned}
& \sum_{n_e} \langle n_e, e | \hat{\rho}_6 | e, n_e \rangle = -\left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 (\mu E_0) (\mu E_0) \times \\
& \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^t dt'_1 (e^{-(t_1-t_{p1})^2/2\tau_L^2} \text{Cos}(\Omega t_1) + e^{-(t_1-t_{p2})^2/2\tau_L^2} \text{Cos}(\Omega t_1)) \\
& (e^{-(t'_1-t_{p1})^2/2\tau_L^2} \text{Cos}(\Omega t'_1) + e^{-(t'_1-t_{p2})^2/2\tau_L^2} \text{Cos}(\Omega t'_1)) \\
& e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x_0^2 (1 - e^{-i\omega(t'_1-t_1)})} e^{\frac{i}{\hbar} \epsilon t_1} e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon t'_1}
\end{aligned} \tag{3.35}$$

Considerando la aproximación de impulso podemos hacer $\tau_L \ll 1$ de donde las integrales anteriores pueden simplificarse como,

$$\begin{aligned}
\sum_{n_e} \langle n_e, e | \hat{\rho}_6 | e, n_e \rangle &\approx -\left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \left(\frac{1}{2} \sqrt{2\pi} \tau_L \mu E_0\right)^2 \times \\
&[(e^{i\Omega t_{p1}} + e^{-i\Omega t_{p1}}) e^{\frac{i}{\hbar} \epsilon t_{p1}} (e^{i\Omega t_{p1}} + e^{-i\Omega t_{p1}}) e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon t_{p1}} \\
&+ e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x_0^2} (e^{i\Omega t_{p1}} + e^{-i\Omega t_{p1}}) e^{\frac{i}{\hbar} \epsilon t_{p1}} (e^{i\Omega t_{p2}} + e^{-i\Omega t_{p2}}) e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon t_{p2}} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x_0^2} e^{-i\omega(t_{p2}-t_{p1})} \\
&+ e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x_0^2} (e^{i\Omega t_{p2}} + e^{-i\Omega t_{p2}}) e^{\frac{i}{\hbar} \epsilon t_{p2}} (e^{i\Omega t_{p1}} + e^{-i\Omega t_{p1}}) e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon t_{p1}} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x_0^2} e^{-i\omega(t_{p1}-t_{p2})} \\
&+ e^{i\Omega t_{p2}} + e^{-i\Omega t_{p2}}) e^{\frac{i}{\hbar} \epsilon t_{p2}} (e^{i\Omega t_{p2}} + e^{-i\Omega t_{p2}}) e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon t_{p2}}]
\end{aligned} \tag{3.36}$$

Considerando la aproximación de onda rotante para aceptar sólo términos que involucran resonancias con Ω e identificando $F = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \vec{\mu} \cdot \vec{E}_0 \tau_L$ tenemos que,

$$\begin{aligned}
\sum_{n_e} \langle n_e, e | \hat{\rho}_6 | e, n_e \rangle &\approx \\
&-\left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 F^2 [2 + e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x_0^2} (e^{-\frac{i}{\hbar}(\epsilon - \hbar\Omega)(t_{p2}-t_{p1})} e^{\frac{m\omega}{2\hbar} x_0^2} e^{-i\omega(t_{p2}-t_{p1})} + \\
&e^{\frac{i}{\hbar}(\epsilon - \hbar\Omega)(t_{p2}-t_{p1})} e^{\frac{m\omega}{2\hbar} x_0^2} e^{i\omega(t_{p2}-t_{p1})})]
\end{aligned} \tag{3.37}$$

esto es, finalmente,

$$\begin{aligned}
\sum_{n_e} \langle n_e, e | \hat{\rho}_6 | e, n_e \rangle &\approx -2\left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 F^2 [1 + e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x_0^2} e^{\frac{m\omega}{2\hbar} x_0^2} \cos \omega(t_{p2}-t_{p1}) \times \\
&\cos\left(\frac{1}{\hbar}(\epsilon - \hbar\Omega)(t_{p2}-t_{p1}) + \frac{m\omega}{2\hbar} x_0^2 \sin \omega(t_{p2}-t_{p1})\right)]
\end{aligned} \tag{3.38}$$

El siguiente término es $\hat{\rho}_8$ que puede ser calculado en forma semejante al anterior.

$$\begin{aligned}
\hat{\rho}_8 &= -\left(\frac{i}{\hbar}\right)^4 e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t} \int_{t_0}^t dt'_1 \hat{V}_I(t'_1) e^{\frac{i}{\hbar} H_M t_0} |g, 0_g\rangle \\
\langle 0_g, g | e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t_0} &\int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_3 \hat{V}_I(t_3) \hat{V}_I(t_2) \hat{V}_I(t_1) e^{\frac{i}{\hbar} H_M t}
\end{aligned} \tag{3.39}$$

de donde,

$$\begin{aligned}
\hat{\rho}_8 &= -\left(\frac{i}{\hbar}\right)^4 \int_{t_0}^t dt'_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_3 \\
&e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t} e^{\frac{i}{\hbar} H_M t'_1} \hat{\mu} \cdot \vec{E}(t'_1) e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t'_1} e^{\frac{i}{\hbar} H_M t_0} |g, 0_g\rangle \\
\langle g, 0_g | e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t_0} &e^{\frac{i}{\hbar} H_M t_3} \hat{\mu} \cdot \vec{E}(t_3) e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t_3} e^{\frac{i}{\hbar} H_M t_2} \hat{\mu} \cdot \vec{E}(t_2) e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t_2} \\
&e^{\frac{i}{\hbar} H_M t_1} \hat{\mu} \cdot \vec{E}(t_1) e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t_1} e^{\frac{i}{\hbar} H_M t}
\end{aligned} \tag{3.40}$$

Procediendo de manera muy semejante al cálculo para $\hat{\rho}_6$ tenemos que,

$$\begin{aligned}
\sum_{n_e} \langle n_e, e | \hat{\rho}_8 | n_e, e \rangle &= -\left(\frac{i}{\hbar}\right)^4 \sum_{\psi_e} \int_{t_0}^t dt'_1 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_3 \\
&\langle n_e | e^{-\frac{i}{\hbar} H_g t} e^{\frac{i}{\hbar} H_e t'_1} \bar{\mu} \cdot \vec{E}(t'_1) e^{-\frac{i}{\hbar} H_g t'_1} e^{\frac{i}{\hbar} H_g t_0} | 0_g \rangle \\
&\langle 0_g | e^{-\frac{i}{\hbar} H_g t_0} e^{\frac{i}{\hbar} H_g t_3} \bar{\mu} \cdot \vec{E}(t_3) e^{-\frac{i}{\hbar} H_e t_3} e^{\frac{i}{\hbar} H_e t_2} \bar{\mu} \cdot \vec{E}(t_2) e^{-\frac{i}{\hbar} H_g t_2} \\
&e^{\frac{i}{\hbar} H_g t_1} \bar{\mu} \cdot \vec{E}(t_1) e^{-\frac{i}{\hbar} H_e t_1} e^{\frac{i}{\hbar} H_e t} | n_e \rangle
\end{aligned} \tag{3.41}$$

Considerando potenciales armónicos con eigenenergías dadas por,

$$\begin{aligned}
E_g &= \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \\
E_e &= \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega + \epsilon
\end{aligned} \tag{3.42}$$

y considerando nuevamente transiciones entre estados coherentes, tenemos que la ec.(3.41) se reduce a, ver apéndice A,

$$\begin{aligned}
\sum_{n_e} \langle n_e, e | \hat{\rho}_8 | n_e, e \rangle &= -\left(\frac{i}{\hbar}\right)^4 \int_{t_0}^t dt'_1 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_3 \\
&e^{\frac{i}{\hbar} \epsilon t'_1} e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon t_3} e^{\frac{i}{\hbar} \epsilon t_2} e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon t_1} (\mu E(t'_1)) (\mu E(t_3)) (\mu E(t_2)) (\mu E(t_1)) \\
&\left\langle \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x_0 (e^{i\omega(t_3-t)} - e^{i\omega(t_2-t)} + e^{i\omega(t_1-t)}) \middle| \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x_0 e^{-i\omega(t-t')} \right\rangle
\end{aligned} \tag{3.43}$$

donde,

$$\begin{aligned}
&\left\langle \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x_0 (e^{i\omega(t_3-t)} - e^{i\omega(t_2-t)} + e^{i\omega(t_1-t)}) \middle| \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x_0 e^{-i\omega(t-t')} \right\rangle = \\
&e^{-\frac{m\omega}{\hbar} x_0^2} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x_0^2} (\cos\omega(t_3-t_1) - \cos\omega(t_3-t_2) - \cos\omega(t_2-t_1)) \\
&e^{\frac{m\omega}{2\hbar} x_0^2} (e^{-i\omega(t_3-t'_1)} - e^{-i\omega(t_2-t'_1)} + e^{-i\omega(t_1-t'_1)})
\end{aligned} \tag{3.44}$$

de donde la ec.(3.43) se reduce a,

$$\begin{aligned}
\sum_{n_e} \langle n_e, e | \hat{\rho}_8 | n_e, e \rangle &= -\left(\frac{i}{\hbar}\right)^4 \int_{t_0}^t dt'_1 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_3 \\
&e^{\frac{i}{\hbar} \epsilon t'_1} e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon t_3} e^{\frac{i}{\hbar} \epsilon t_2} e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon t_1} (\mu E(t'_1)) (\mu E(t_3)) (\mu E(t_2)) (\mu E(t_1)) \\
&e^{-\frac{m\omega}{\hbar} x_0^2} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x_0^2} (\cos\omega(t_3-t_1) - \cos\omega(t_3-t_2) - \cos\omega(t_2-t_1)) \\
&e^{\frac{m\omega}{2\hbar} x_0^2} (e^{-i\omega(t_3-t'_1)} - e^{-i\omega(t_2-t'_1)} + e^{-i\omega(t_1-t'_1)})
\end{aligned} \tag{3.45}$$

Considerando campos eléctricos gaussianos y utilizando la aproximación de impulso para evaluar las integrales correspondientes (consideramos que las funciones gaussianas son tan "delgadas" que sus efectos pueden ser aproximados

como las de funciones delta de Dirac), tenemos que la ec.(3.45) se reduce a,

$$\begin{aligned} \sum_{n_e} \langle n_e, e | \hat{\rho}_8 | n_e, e \rangle = & \\ & - \left(\frac{i}{\hbar}\right)^4 F^4 \left(1 + 2e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x_0^2} e^{-\frac{i}{\hbar}(\epsilon - \hbar\Omega)(t_{p2} - t_{p1})} e^{\frac{m\omega}{2\hbar}x_0^2} e^{-i\omega(t_{p2} - t_{p1})} \right) \\ & + 2e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x_0^2} e^{\frac{i}{\hbar}(\epsilon - \hbar\Omega)(t_{p2} - t_{p1})} e^{\frac{m\omega}{2\hbar}x_0^2} e^{i\omega(t_{p2} - t_{p1})} \end{aligned} \quad (3.46)$$

de donde finalmente,

$$\begin{aligned} \sum_{n_e} \langle n_e, e | \hat{\rho}_{8Clasico} | n_e, e \rangle = & -4 \left(\frac{i}{\hbar}\right)^4 F^4 \left(1 + e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x_0^2} e^{\frac{m\omega}{2\hbar}x_0^2} \cos \omega(t_{p2} - t_{p1}) \right) \times \\ & \cos \left(\frac{1}{\hbar}(\epsilon - \hbar\Omega)(t_{p2} - t_{p1}) + \frac{m\omega}{2\hbar}x_0^2 \sin \omega(t_{p2} - t_{p1}) \right) \end{aligned} \quad (3.47)$$

Expresiones equivalentes pueden ser obtenidas del cálculo de $\hat{\rho}_8^\dagger$ así,

$$\begin{aligned} \sum_{n_e} \langle n_e, e | \hat{\rho}_{8Clasico}^\dagger | n_e, e \rangle = & -4 \left(\frac{i}{\hbar}\right)^4 F^4 \left(1 + e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x_0^2} e^{\frac{m\omega}{2\hbar}x_0^2} \cos \omega(t_{p2} - t_{p1}) \right) \\ & \cos \left(\frac{1}{\hbar}(\epsilon - \hbar\Omega)(t_{p2} - t_{p1}) + \frac{m\omega}{2\hbar}x_0^2 \sin \omega(t_{p2} - t_{p1}) \right) \end{aligned} \quad (3.48)$$

Considerando la suma de estos términos, ecs. (3.38, 3.47 y 3.48), obtenemos finalmente,

$$\begin{aligned} \sum_{n_e} \langle n_e, e | (\hat{\rho}_6 + \hat{\rho}_8 + \hat{\rho}_8^\dagger) | n_e, e \rangle = & \\ & -2 \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 F^2 \left[1 + e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x_0^2} e^{\frac{m\omega}{2\hbar}x_0^2} \cos \omega(t_{p2} - t_{p1}) \right. \\ & \left. \cos \left(\frac{1}{\hbar}(\epsilon - \hbar\Omega)(t_{p2} - t_{p1}) + \frac{m\omega}{2\hbar}x_0^2 \sin \omega(t_{p2} - t_{p1}) \right) \right] \\ & - 4 \left(\frac{i}{\hbar}\right)^4 F^4 \left[1 + e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x_0^2} e^{\frac{m\omega}{2\hbar}x_0^2} \cos \omega(t_{p2} - t_{p1}) \right. \\ & \left. \cos \left(\frac{1}{\hbar}(\epsilon - \hbar\Omega)(t_{p2} - t_{p1}) + \frac{m\omega}{2\hbar}x_0^2 \sin \omega(t_{p2} - t_{p1}) \right) \right] \\ & - 4 \left(\frac{i}{\hbar}\right)^4 F^4 \left[1 + e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x_0^2} e^{\frac{m\omega}{2\hbar}x_0^2} \cos \omega(t_{p2} - t_{p1}) \right. \\ & \left. \cos \left(\frac{1}{\hbar}(\epsilon - \hbar\Omega)(t_{p2} - t_{p1}) + \frac{m\omega}{2\hbar}x_0^2 \sin \omega(t_{p2} - t_{p1}) \right) \right] \end{aligned} \quad (3.49)$$

de donde el resultado para el caso semiclásico es,

$$S(t_d) = \sum_{n_e} \langle n_e, e | (\hat{\rho}_6 + \hat{\rho}_8 + \hat{\rho}_8^\dagger) | n_e, e \rangle =$$

$$\begin{aligned}
& -2 \left(\frac{i}{\hbar} \right)^2 F^2 \left(1 + 4 \left(\frac{i}{\hbar} \right)^2 F^2 \right) \left(1 + e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x_0^2} e^{\frac{m\omega}{2\hbar} x_0^2 \cos \omega(t_{p2} - t_{p1})} \right) \\
& \cos \left(\frac{1}{\hbar} (\epsilon - \hbar\Omega)(t_{p2} - t_{p1}) + \frac{m\omega}{2\hbar} x_0^2 \sin \omega(t_{p2} - t_{p1}) \right) \quad (3.50)
\end{aligned}$$

En todo el cálculo hemos supuesto que el intervalo temporal entre el tiempo inicial y los tiempos de observación es mucho mayor que la duración del pulso, esto es, $t - t_0 \gg \tau_L$. Esta última aproximación nos permite realizar la integrales temporales. En todas las ecuaciones se ha definido,

$$F = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \vec{\mu} \cdot \vec{E}_0 \tau_L \quad (3.51)$$

En la deducción de arriba se ha colocado la fase relativa igual a cero sin ninguna pérdida de generalidad. Debemos mencionar, sin embargo, que los estados preparados son muy sensibles a la fase relativa de los pulsos, permitiendo la generación de muy diversos paquetes de onda. La interferencia de los dos paquetes de onda, preparados por los dos pulsos, se puede ver en los términos oscilatorios en el coseno. La amplitud de la señal es también afectada por la interferencia. La simplicidad del resultado de arriba es una consecuencia de la suposición de que las superficies de energía electrónica son armónicas con frecuencias iguales. Los términos proporcionales al desplazamiento x_0 reflejan el movimiento de los paquetes de onda en la región Franck-Condon. Debido a las "severas" aproximaciones usadas es muy interesante notar que la extensión a tercer orden en teoría de perturbación afecta solamente la amplitud de los términos proporcionales a F . El interferograma de fluorescencia experimental de I_2 obtenido por Scherer et al [23] fue ajustado por una expresión tal como $S_c(t_d)$, ec. (3.50).

3.5 Estados coherentes de pulsos múltiples de láser ultracortos

La cuantización del campo electromagnético en una caja cúbica de lado L nos conduce a una expresión para el campo eléctrico en términos de los operadores de creación y aniquilación [49, 51],

$$\hat{\vec{E}} = i \sum_{\vec{k}, \sigma} \sqrt{\frac{\hbar\omega_k}{2L^3}} \hat{e}_{\vec{k}, \sigma} (\hat{a}_{\vec{k}, \sigma} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} - \hat{a}_{\vec{k}, \sigma}^\dagger e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}}) \quad (3.52)$$

con una expresión similar para el campo magnético,

$$\hat{\vec{H}} = -i \sum_{\vec{k}, \sigma} \sqrt{\frac{\hbar\omega_k}{2L^3}} \hat{e}_{\vec{k}, \sigma} (\hat{a}_{\vec{k}, \sigma} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} - \hat{a}_{\vec{k}, \sigma}^\dagger e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}}) \quad (3.53)$$

donde $\hat{a}_{\vec{k},\sigma}^\dagger$ y $\hat{a}_{\vec{k},\sigma}$ son los operadores de aniquilación y creación, respectivamente, para un fotón con vector de propagación \vec{k} y polarización $\sigma = \pm 1$. Estos operadores obedecen la relación de conmutación, $[\hat{a}_{\vec{k},\sigma}, \hat{a}_{\vec{k}',\sigma'}^\dagger] = \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \delta_{\sigma\sigma'}$.

Denotamos por $|n_{\vec{k},\sigma}\rangle$ el estado con $n_{\vec{k},\sigma}$ fotones con momento $\hbar\vec{k}$, energía $\hbar\omega_k$, $\omega_k = |\vec{k}|c$, y polarización σ . Un estado coherente [52] del modo (\vec{k}, σ) está dado por

$$|\alpha_{\vec{k},\sigma}\rangle = e^{\alpha_{\vec{k},\sigma} \hat{a}_{\vec{k},\sigma}^\dagger - \alpha_{\vec{k},\sigma}^* \hat{a}_{\vec{k},\sigma}} |0_{\vec{k},\sigma}\rangle \quad (3.54)$$

donde $\alpha_{\vec{k},\sigma}$ es un número complejo arbitrario, y $0_{\vec{k},\sigma}$ denota cero fotones con (\vec{k}, σ) . Denotamos como $|\underline{\alpha}\rangle$ un estado coherente del campo de radiación, es decir,

$$|\underline{\alpha}\rangle = \prod_{\vec{k},\sigma} |\alpha_{\vec{k},\sigma}\rangle \quad (3.55)$$

Se ha mostrado que estos estados coherentes representan bastante bien un campo electromagnético clásico, tales como un láser [49, 51]. Entre otras propiedades una que es importante para nuestros propósitos, es el valor de expectación del campo eléctrico en un estado coherente de radiación,

$$\langle \underline{\alpha} | \hat{E}(t) | \underline{\alpha} \rangle = i \sum_{\vec{k},\sigma} \sqrt{\frac{\hbar\omega_k}{2L^3}} \hat{e}_{\vec{k},\sigma} \left(\hat{\alpha}_{\vec{k},\sigma} e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega_k t)} - \hat{\alpha}_{\vec{k},\sigma}^\dagger e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega_k t)} \right) \quad (3.56)$$

donde

$$\hat{E}(t) = e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_R t} \hat{E} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_R t}, \quad (3.57)$$

y con

$$H_R = \sum_{\vec{k},\sigma} \hbar\omega_k \left(\hat{\alpha}_{\vec{k},\sigma}^\dagger \hat{\alpha}_{\vec{k},\sigma} + \frac{1}{2} \right) \quad (3.58)$$

el hamiltoniano de radiación (libre). Es claro que seleccionando apropiadamente los números complejos $\hat{\alpha}_{\vec{k},\sigma}$ uno puede reproducir la forma de un campo "clásico". Así el objetivo es encontrar un conjunto de α 's tal que el valor de expectación del campo eléctrico dado por ec. (3.56) reproduzca el campo de dos pulsos dado por ec. (3.17).

Primero, suponemos que los pulsos se propagan en la dirección \vec{k}_0 , definida por los ángulos esféricos (θ_0, ϕ_0) , de forma tal que están polarizados de forma lineal a lo largo, digamos, de la dirección $\sigma = +1$. Por lo tanto, $\hat{\alpha}_{\vec{k},\sigma} = 0$ si $\sigma = -1$ para todos los valores de \vec{k} , o si \vec{k} no está a lo largo de \vec{k}_0 . Por lo tanto, denotaremos como α_k los coeficientes diferentes de cero, siendo entendido que $\sigma = +1$ y $\vec{k} = k\vec{k}_0$. Recalcando que en el límite de una caja "grande", uno puede aproximar,

$$\sum_{\vec{k}} () \rightarrow \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dk_x dk_y dk_z (), \quad (3.59)$$

Usando coordenadas esféricas,

$$\vec{k} = \frac{\omega}{c}(\cos\theta\hat{z} + \sin\theta\cos\phi\hat{x} + \sin\theta\sin\phi\hat{y}) \quad (3.60)$$

se propone una estructura para α_k como,

$$\alpha_{\vec{k}} = \frac{A}{\omega_k^2 \sqrt{\omega_k} \sin\theta_0} \delta(\theta - \theta_0) \delta(\phi - \phi_0) f(\omega_k, \Omega, t_0) \quad (3.61)$$

donde A y f son a determinar para un caso en particular y Ω es un parámetro que estará relacionado con la frecuencia central de un campo de radiación electromagnético en particular. Con estas simplificaciones el valor de expectación, ec. (3.56), queda finalmente como

$$\begin{aligned} \langle \alpha | \hat{\vec{E}}(t) | \alpha \rangle &= \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \sqrt{\frac{\hbar}{2L^3}} \frac{1}{c} \int_0^\infty \omega^2 d\omega \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \\ & \left(\sqrt{\omega} \frac{A}{\omega^2 \sqrt{\omega} \sin\theta_0} \delta(\theta - \theta_0) \delta(\phi - \phi_0) \hat{e}_{\vec{k}} \Re(i f(\omega, \Omega, t_0) e^{i(\omega \frac{k_0 \cdot \vec{r}}{c} - \omega t)}) \right) \end{aligned} \quad (3.62)$$

lo cual se simplifica a,

$$\langle \alpha | \hat{\vec{E}}(t) | \alpha \rangle = A \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \sqrt{\frac{\hbar}{2L^3}} \frac{\hat{e}_{\vec{k}}}{c} \int_0^\infty d\omega \Re(i f(\omega, \Omega, t_0) e^{i(\omega \frac{k_0 \cdot \vec{r}}{c} - \omega t)}) e^{-i\omega t} \quad (3.63)$$

donde en ambos casos \Re significa la parte real.

Clásicamente la expresión matemática para el campo eléctrico de un pulso de radiación electromagnética, de duración τ_L , centrado temporalmente en t_p y de frecuencia central Ω está dado por la ec. (3.17). Tomando la transformada de Fourier tenemos,

$$E(\vec{r}, \omega) = \frac{\sqrt{2\pi}}{2} \tau_L e^{i\omega \frac{k_0 \cdot \vec{r}}{c}} e^{i\omega t_p} (e^{i\Omega t_p} e^{-(\omega+\Omega)^2 \tau_L^2 / 2} + e^{-i\Omega t_p} e^{-(\omega-\Omega)^2 \tau_L^2 / 2}) \quad (3.64)$$

de donde se tiene que la ec. (3.17) se puede reescribir como,

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{1}{2\pi} \vec{E}_0 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} E(\vec{r}, \omega), \quad (3.65)$$

esto es,

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{2}{2\pi} \vec{E}_0 \int_0^{\infty} d\omega \Re(e^{-i\omega t} E(\vec{r}, \omega)) \quad (3.66)$$

Comparando la ec.(3.63) y (3.66) se tiene,

$$\frac{2}{2\pi} \vec{E}_0 E(\vec{r}, \omega) = iA \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \sqrt{\frac{\hbar}{2L^3}} \frac{\hat{e}_{\vec{k}}}{c} f(\omega, \Omega, t_0) e^{i(\omega \frac{k_0 \cdot \vec{r}}{c})} \quad (3.67)$$

de donde, considerando que $\vec{E}_0 = E_0 \hat{e}_0$, obtenemos,

$$A = -i(2\pi)^3 c\tau_L \left(\frac{1}{\pi\hbar L^3}\right)^{1/2} E_0 \quad (3.68)$$

y

$$f(\omega, \Omega, t_p) = e^{i\omega t_p} (e^{i\Omega t_p} e^{-(\omega+\Omega)^2 \tau_L^2/2} + e^{-i\Omega t_p} e^{-(\omega-\Omega)^2 \tau_L^2/2}) \quad (3.69)$$

Por lo que el estado α_k queda finalmente para un pulso de radiación electromagnética como,

$$\alpha_k = -i(2\pi)^3 c\tau_L \sqrt{\frac{1}{\pi\hbar\omega_k L^3}} E_0 \frac{1}{\omega_k^2 \sin\theta_0} \delta(\theta - \theta_0) \delta(\phi - \phi_0) e^{i\omega t_p} (e^{i\Omega t_p} e^{-(\omega+\Omega)^2 \tau_L^2/2} + e^{-i\Omega t_p} e^{-(\omega-\Omega)^2 \tau_L^2/2}) \quad (3.70)$$

siendo este el estado coherente correspondiente un pulso de radiación electromagnética. Se puede generalizar el resultado anterior para producir la forma "clásica" de dos o varios pulsos láser centrados en el tiempo en diferentes valores t_{pj} :

$$\alpha_k = -i(2\pi)^3 c\tau_L \sqrt{\frac{1}{\pi\hbar\omega_k L^3}} E_0 \frac{1}{\omega_k^2 \sin\theta_0} \delta(\theta - \theta_0) \delta(\phi - \phi_0) \sum_j e^{i\omega t_{pj}} (e^{i\Omega t_{pj}} e^{-(\omega+\Omega)^2 \tau_L^2/2} + e^{-i\Omega t_{pj}} e^{-(\omega-\Omega)^2 \tau_L^2/2}) \quad (3.71)$$

Es interesante apuntar que si el tiempo de retraso entre pulsos es mucho mayor que sus duraciones, la estructura del estado coherente para varios pulsos es un producto de estados coherentes, uno para cada pulso, ver ec. (3.55)

3.6 Interferometría de paquetes de onda. Caso Cuántico.

Consideremos el sistema en el cual, otra vez, una molécula diatómica interacciona con un campo de radiación cuántico de dos pulsos ultracortos de radiación láser de fase fija (resonante). El propósito es primero calcular el estado del sistema molécula - radiación y entonces estudiar separadamente las matrices de densidad reducidas de la molécula y del campo. Las correcciones al caso semiclásico, en el cual la molécula interacciona con el campo pero este permanece inafectado, serán debidas al enredo del campo de radiación con la molécula. El hamiltoniano, \hat{H} , del sistema molécula - radiación es,

$$\hat{H} = \hat{H}_M + \hat{H}_R + \hat{V} \equiv \hat{H}_o + \hat{V}, \quad (3.72)$$

donde \hat{H}_M es el hamiltoniano molecular, ec. (3.13), \hat{H}_R es el hamiltoniano de radiación, ec. (3.58), y la interacción está dada por

$$\hat{V} = -\hat{\mu} \cdot \hat{E}, \quad (3.73)$$

donde el operador de dipolo electrónico es como en ec.(3.15) y el operador de campo eléctrico como en ec.(3.52). La evolución del estado completo del sistema molécula - radiación es formalmente idéntico al caso semiclásico, ec.(3.19)

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \hat{V}_I(t_1)} e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t_0} |\Psi(t_0)\rangle, \quad (3.74)$$

con

$$V_I(\tau) = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 \tau} V(\tau) e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 \tau} \quad (3.75)$$

El estado inicial que se considera ahora es,

$$|\Psi(t_0)\rangle = |g, \phi_g, \underline{\alpha} e^{-i\omega t_0}\rangle \quad (3.76)$$

con $|g\rangle$ el estado base electrónico, $|\phi_g\rangle$ el estado base vibracional en el estado base electrónico, y $|\underline{\alpha} e^{-i\omega t_0}\rangle$ es el estado coherente dado por ecs. (3.55) y (3.71) evolucionado libremente en el tiempo t_0 .

En este caso valen las mismas consideraciones hechas en la sección (3.4) con la diferencia de que se tiene al campo electromagnético como parte del sistema total, esto es, el campo es cuántico. Así, la solución dada por la ecuación (3.74) nos muestra un resultado que consiste de una evolución temporal, que simplemente cambia la fase asociada al vector de estado inicial, ecuación (3.76). En este caso, al terminar esta evolución, el estado coherente que describe al campo de radiación es el mismo salvo una fase introducida, es decir, $e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t_0} |\underline{\alpha}\rangle = |\underline{\alpha} e^{i\omega t_0}\rangle$ donde ω es la frecuencia de cada uno de los modos asociados al campo electromagnético. El siguiente término en la ecuación (3.74) es un operador de interacción que conlleva la interacción de la molécula con el campo de radiación. Este operador crea la superposición de los estados vibracionales en ambos estados electrónicos de la molécula pero además también modifica al estado coherente inicial que describe al campo electromagnético, por lo que aquí se tiene una superposición de estados que no puede ser factorizada en un producto de estados de cada sistema por separado, esto es, tenemos ya un estado enredado, el cual puede ser representado de forma general como,

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{n_g} C_{n_g}(t) |g, n_g, \underline{\alpha}\rangle + \sum_{e_g} C_{e_g}(t) |e, n_e, \underline{\beta}\rangle \quad (3.77)$$

con $|n_g\rangle$, $|n_e\rangle$ estados vibracionales de la molécula y $|\alpha\rangle \neq |\beta\rangle$ son estados del campo de radiación, por lo que el estado general, ecuación (3.77), no puede ser factorizado. La última exponencial en la solución es simplemente una nueva evolución temporal del estado que describe la superposición creada.

La situación física considerada es la siguiente: a un tiempo tiempo t_0 en el pasado, se tiene una molécula diatómica en el estado base vibracional del estado base electrónico. Además tenemos una secuencia de dos pulsos ultracortos de radiación láser separados por un tiempo entrepulsos de t_d y alejados de la molécula. Por lo tanto, al inicio podemos considerar a la molécula y a la radiación como dos sistemas separados. Se hace interaccionar a la molécula

con los dos pulsos. Consideramos que t_{p1} y t_{p2} son los tiempos respectivos de llegada de los pulsos a la molécula y por lo tanto al inicio $t_0 \ll t_{p1}$.

En el presente trabajo se estudia el estado molécula - radiación para tiempos t grandes después del paso de los pulsos a través de la molécula. De nueva cuenta se utiliza teoría de perturbaciones a tercer orden en la interacción y posteriormente la aproximación de longitud de onda larga así como la RWA. La cantidad a calcular es la matriz de densidad completa del sistema molécula - radiación,

$$\hat{\rho}(t) = |\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)| \quad (3.78)$$

Por eliminación de, o haciendo la traza sobre, los estados de radiación se obtiene la matriz de densidad reducida de la molécula. De forma análoga haciendo la traza sobre los estados moleculares se obtiene la matriz de densidad reducida de la radiación. Estas matrices de densidad describen estados mezclados debido al enredo de la radiación con los estados moleculares. La matriz de densidad completa obtenida por el cálculo con la función de onda completa a tercer orden de la interacción entre los campos y la molécula, ecuación (3.74), es escrita nuevamente como,

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_m = & \hat{\rho}_1 + \hat{\rho}_2 + \hat{\rho}_3 + \hat{\rho}_4 + \hat{\rho}_5 + \hat{\rho}_6 + \hat{\rho}_7 + \hat{\rho}_8 + \hat{\rho}_9 + \hat{\rho}_{10} + \hat{\rho}_{11} + \hat{\rho}_{12} \\ & + \hat{\rho}_{13} + \hat{\rho}_{14} + \hat{\rho}_{15} + \hat{\rho}_{16} \end{aligned} \quad (3.79)$$

donde los subíndices indican cada uno de los términos de interacción que se obtienen al hacer la distribución de la ecuación (3.24) sólo que en este caso el estado inicial está dado por (3.76) y el hamiltoniano referido es el dado por la ecuación (3.72).

Puesto que en el estado inicial la molécula está en el estado base electrónico no todos los términos en la ecuación (3.79) contribuyen a la amplitud en la componente del estado excitado electrónico, siendo el cálculo de este el principal interés a fin de elucidar el interferograma de fluorescencia. No se consideran para el análisis que se está haciendo los términos correspondientes a, $\hat{\rho}_{12}$, $\hat{\rho}_{15}$ y $\hat{\rho}_{16}$ puesto que representan términos de orden superior al tercero. Además, nos interesa el cálculo de $\langle e|\hat{\rho}|e\rangle$ por lo que sólo consideramos a los términos, $\hat{\rho}_6$, $\hat{\rho}_8$ y $\hat{\rho}_8^\dagger$. Valen los mismos comentarios hechos para la selección de los términos de interés que se mencionaron en la sección (3.4) de la presente tesis.

3.6.1 Matriz de densidad reducida de la molécula

Puesto que el estado inicial del campo de radiación es un estado coherente, la matriz de densidad reducida molecular puede ser obtenida haciendo la traza sobre un conjunto completo de estados coherentes del campo de radiación. Es decir, la matriz de densidad reducida molecular es

$$\hat{\rho}_{mol} = \int \mathcal{D}\underline{\beta} \langle \underline{\beta} | \hat{\rho} | \underline{\beta} \rangle, \quad (3.80)$$

donde

$$|\underline{\beta}\rangle = \prod_{\vec{k}} |\beta_{\vec{k}}\rangle \quad (3.81)$$

con $|\underline{\beta}_{\vec{k}}\rangle$ un estado coherente con vector de onda de modo \vec{k} y la integral es sobre las $\beta_{\vec{k}}$,

$$\mathcal{D}\underline{\beta} = \prod_{\vec{k}} \frac{d^2\beta_{\vec{k}}}{\pi}. \quad (3.82)$$

La integral sobre cada modo es bidimensional puesto que los $\beta_{\vec{k}}$ son números complejos.

El interés es sólomente en los elementos de matriz del estado electrónico excitado,

$$\langle e | \hat{\rho}_{mol} | e \rangle = \langle e | \int \mathcal{D}\underline{\beta} \langle \underline{\beta} | (\hat{\rho}_6 + \hat{\rho}_8 + \hat{\rho}_8^\dagger) | \underline{\beta} \rangle | e \rangle. \quad (3.83)$$

Este es un cálculo muy largo pero directo. Sustituyendo el término correspondiente al campo, ec.(3.52), en la evaluación de $\hat{\rho}_6 + \hat{\rho}_8 + \hat{\rho}_8^\dagger$ y utilizando la relación de conmutación $[\hat{a}_k, \hat{a}_{k'}^\dagger] = \delta_{k,k'}$ al obtener la traza sobre los estados de radiación se tiene una expresión que puede ser escrita como,

$$\int \mathcal{D}\underline{\beta} \langle \underline{\beta} | (\hat{\rho}_6 + \hat{\rho}_8 + \hat{\rho}_8^\dagger) | \underline{\beta} \rangle = \hat{\rho}_{clásica} + \hat{\rho}_{no-commutativa} \quad (3.84)$$

donde $\hat{\rho}_{clásica}$ contiene términos que pueden ser vistos como totalmente clásicos que recuperan la expresión tratada en el caso semiclásico, ec. (3.50). Sin embargo $\hat{\rho}_{no-commutativa}$ contiene términos que se derivan de la no conmutatividad de los operadores \hat{a}_k y \hat{a}_k^\dagger , siendo esto totalmente cuántico. Así, por ejemplo, el resultado a primer orden en los campos para $\hat{\rho}_6$ es,

$$\begin{aligned} \int \frac{d^2\beta}{\pi} \langle \underline{\beta} | \hat{\rho}_6 | \underline{\beta} \rangle &= \frac{1}{\hbar^2} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^t dt'_1 e^{-\frac{i}{\hbar} H_M(t-t_1)} \hat{\mu} \cdot \vec{E}(t_1) e^{-\frac{i}{\hbar} H_M(t_1-t_0)} |g, 0_g\rangle \\ &\langle 0_g, g | e^{-\frac{i}{\hbar} H_M(t_0-t_1)} \hat{\mu} \cdot \vec{E}(t'_1) e^{-\frac{i}{\hbar} H_M(t'_1-t)} \\ &- \frac{1}{\hbar^2} \sum_k \frac{\hbar\omega_k}{2L^3} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^t dt'_1 e^{i\omega_k(t_1-t'_1)} \\ &e^{-\frac{i}{\hbar} H_M(t-t_1)} \hat{\mu} \cdot \hat{e}_k e^{-\frac{i}{\hbar} H_M(t_1-t_0)} |g, 0_g\rangle \\ &\langle 0_g, g | e^{-\frac{i}{\hbar} H_M(t_0-t'_1)} \hat{\mu} \cdot \hat{e}_k e^{-\frac{i}{\hbar} H_M(t'_1-t)} \end{aligned} \quad (3.85)$$

donde $\vec{E}(t)$ es el campo clásico de los dos pulsos, obtenido de la identificación de α_k en términos de los campos dados por ec. (3.17). Notamos que el primer término en ec. (3.85) es idéntico al término de primer orden de la matriz de densidad molecular cuando los campos son considerados clásicos. El segundo término en la ec. (3.85) es una corrección constante de campo de punto cero que será discutido más adelante. Por consiguiente, el resultado principal en este punto es que a primer orden en los campos no hay correcciones cuánticas, es decir, el espectro de fluorescencia es idéntico al clásico. Por otro lado, los términos que contribuyen a un segundo orden en los campos no proporcionan correcciones ni clásicas ni cuánticas al espectro de fluorescencia puesto que hemos visto que sólo contribuyen los términos $\hat{\rho}_6$, $\hat{\rho}_8$, $\hat{\rho}_8^\dagger$ y ninguno de ellos es de segundo orden.

Ésta es la razón de por qué se tiene que seguir el cálculo hasta tercer orden en los campos.

A tercer orden, se tienen dos contribuciones principales, (i) una que recupera la contribución clásica, la cual aparece cuando uno desprecia todos los términos que resultan de la no conmutatividad de los operadores, y (ii) una segunda contribución que contiene todos los términos que resultan debido a la naturaleza no conmutativa de los operadores de creación y aniquilación. Las correcciones que se consideran son:

$$\begin{aligned}
& \int \frac{d^2\beta}{\pi} \langle \beta | \hat{\rho}_4^{\text{non-comm}} | \beta \rangle = \left(\frac{1}{\hbar}\right)^4 \int_{t_0}^t dt'_1 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_3 \times \\
& \left[\sum_{k, k', k''} \left(\frac{\hbar\omega_{k'}}{2L^3}\right) \sqrt{\frac{\hbar\omega_k}{2L^3}} \sqrt{\frac{\hbar\omega_{k''}}{2L^3}} \left(e^{i\omega_k(t_1-t_3)} g(\vec{k}', t_1) g(\vec{k}'', t_2) f(\vec{k}', \vec{k}, \vec{k}'', \vec{k}) + \right. \\
& e^{i\omega_k(t_1-t_2)} g(\vec{k}', t_1) g(\vec{k}'', t_3) f(\vec{k}', \vec{k}, \vec{k}'', \vec{k}) + \\
& e^{i\omega_k(t_2-t_3)} g(\vec{k}', t_1) g(\vec{k}'', t_1) f(\vec{k}', \vec{k}, \vec{k}'', \vec{k}) + \\
& e^{i\omega_k(t_1-t_3)} g(\vec{k}', t_1) g(\vec{k}'', t_2) f(\vec{k}', \vec{k}, \vec{k}'', \vec{k}) + \\
& e^{i\omega_k(t_1-t_2)} g(\vec{k}', t_1) g(\vec{k}'', t_3) f(\vec{k}', \vec{k}, \vec{k}'', \vec{k}) + \\
& \left. e^{i\omega_k(t_1-t_1)} g(\vec{k}', t_2) g(\vec{k}'', t_3) f(\vec{k}', \vec{k}, \vec{k}'', \vec{k}) \right) \\
& + 2 \sum_{k, k'} \left(\frac{\hbar\omega_k}{2L^3}\right)^{3/2} \sqrt{\frac{\hbar\omega_{k'}}{2L^3}} \left(e^{i\omega_k(t_1-t_3)} \alpha_k e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega_k t_2)} g(\vec{k}', t_1) f(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}, \vec{k}) + \right. \\
& e^{i\omega_k(t_1-t_3)} \alpha_k e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega_k t_1)} g(\vec{k}', t_2) f(\vec{k}, \vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) + \\
& \left. e^{i\omega_k(t_1-t_2)} \alpha_k e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega_k t_1)} g(\vec{k}', t_3) f(\vec{k}, \vec{k}, \vec{k}, \vec{k}') \right) \\
& - \sum_{k, k'} \omega_k \omega_{k'} \left(e^{i\omega_k(t_1-t_2)} e^{i\omega_{k'}(t_1-t_3)} f(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}, \vec{k}') + \right. \\
& e^{i\omega_k(t_1-t_2)} e^{i\omega_{k'}(t_1-t_3)} f(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}', \vec{k}) + \\
& \left. e^{i\omega_k(t_1-t_1)} e^{i\omega_{k'}(t_2-t_3)} f(\vec{k}, \vec{k}, \vec{k}', \vec{k}') \right) \\
& \left. - 3 \sum_k \omega_k^2 e^{i\omega_k(t_1-t)} \alpha_k^2 e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega_k t_2)} e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega_k t_3)} f(\vec{k}, \vec{k}, \vec{k}, \vec{k}) \right] \quad (3.86)
\end{aligned}$$

donde el operador $\hat{f}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4)$ está dado por ,

$$\begin{aligned}
& \hat{f}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4) = e^{-\frac{i}{\hbar} H_M(t-t_1)} \hat{\mu} \cdot \hat{e}_{k_1} e^{-\frac{i}{\hbar} H_M(t_1-t_0)} |g, 0_g\rangle \\
& \langle g, 0_g | e^{-\frac{i}{\hbar} H_M(t_0-t_3)} \hat{\mu} \cdot \hat{e}_{k_3} e^{-\frac{i}{\hbar} H_M(t_3-t_2)} \hat{\mu} \cdot \hat{e}_{k_2} e^{-\frac{i}{\hbar} H_M(t_2-t_1)} \hat{\mu} \cdot \hat{e}_{k_1} e^{-\frac{i}{\hbar} H_M(t_1-t)} \quad (3.87)
\end{aligned}$$

y la función $g(\vec{k}, t)$ es

$$g(\vec{k}, t) = \alpha_k e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega_k t)} - \alpha_k^* e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega_k t)}. \quad (3.88)$$

La expresión es exacta para cualquier estado coherente y para cualquier modelo molecular. Se considera el estado de una molécula con dos estados electrónicos, con superficies armónicas desplazadas de igual frecuencia como en las ecuaciones 3.21 y 3.22. El interés es la población total del estado electrónico excitado. Esto es,

$$\begin{aligned} S(t_d) &= Tr_{vib} \langle e | \hat{\rho}_{mol} | e \rangle \\ &= \sum_{n_e} \langle n_e | \langle e | \hat{\rho}_{mol} | e \rangle | n_e \rangle \end{aligned} \quad (3.89)$$

donde $|n_e\rangle$ son los eigenestados del hamiltoniano del estado electrónico excitado. Para la evaluación de la ecuación (3.89) de acuerdo con la ec. (3.86) se han usado las aproximaciones de: 1) Aproximación de onda rotante, 2) Se ha supuesto que los pulsos están separados por un tiempo de retraso mucho mayor que la duración entre los pulsos, $t_{p2} - t_{p1} \gg \tau_L$. 3) Se ha supuesto que el tiempo inicial t_0 es grande antes de la llegada de cualquiera de los pulsos, y que el tiempo de observación t es grande después del paso de los pulsos, así que podemos aproximar $t_0 \rightarrow -\infty$ y $t \rightarrow \infty$. 4) Consideramos también el caso de longitud de onda larga. Estas cuatro aproximaciones, dentro de la teoría de perturbaciones permiten la evaluación de las diversas integrales. Los cálculos se encuentran en detalle en los apéndices A, B y D. La señal con estas aproximaciones es,

$$\begin{aligned} S(t_d) &= -2\left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 F^2 (1 + 4\left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 F^2) \\ &\quad \left(1 + e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x_o^2(1-\cos\omega(t_d))} \cos\left[\frac{1}{\hbar}(\epsilon - \hbar\Omega)t_d + \frac{m\omega}{2\hbar}x_o^2 \sin\omega t_d\right]\right) \\ &\quad -2\left(\frac{i}{\hbar}\right)^4 F^2 e^{-\frac{m\omega}{\hbar}x_o^2} \left(\text{Re}A + |B(t_d)| \cos\left(\frac{1}{\hbar}(\epsilon - \hbar\Omega)(t_d) + \text{Arg}B(t_d)\right)\right) \end{aligned} \quad (3.90)$$

donde las expresiones para los coeficientes complejos A y $B(t_d)$ se encuentran en el apéndice D. Nótese que A es una constante y $B = B(t_{p2} - t_{p1})$ es una función del tiempo de retraso entre los pulsos, $t_d = t_{p2} - t_{p1}$. La comparación de la expresión para la señal $S(t_d)$, ec. (3.90), con la expresión cuando los pulsos son clásicos $S_c(t_d)$, ec.(3.50), muestran que las correcciones cuánticas que se buscan están contenidas en el término que involucra los coeficientes A y $B(t_d)$. Se observa que no sólo la amplitud de la señal es modificada sino más importante para los propósitos experimentales, la fase es también afectada.

Los coeficientes A y $B(t_d)$, mostrados en el apéndice, son integrales que dependen tanto de las propiedades cuánticas de la radiación (campo de punto cero) y de las propiedades de la molécula, tales como momento dipolar electrónico y detalles de las superficies de energía electrónica. Un término típico que contribuye a aquellos coeficientes es,

$$\begin{aligned} &\sum_k \left(\frac{\hbar\omega_k}{2L^3}\right) (\vec{\mu} \cdot \hat{e}_k)^2 \int_{-\infty}^0 dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 e^{i(\epsilon + \hbar\omega)(t_1 - t_2)} \\ &\exp \left[\frac{m\omega}{2\hbar} x_o^2 (e^{i\omega t_d} (1 + e^{-i\omega t_2} - e^{-i\omega t_1}) + \cos\omega(t_2 - t_1) - \cos\omega t_2 + \cos\omega t_1) \right]. \end{aligned} \quad (3.91)$$

Transformando la suma sobre los modos en una integral,

$$\sum_k \rightarrow \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 4\pi \int \omega_k^2 d\omega_k, \quad (3.92)$$

se encuentra que no se puede extender la integral desde $\omega_k = 0 \rightarrow \infty$ debido a que aparece una divergencia "ultravioleta" cuando $\omega_k \rightarrow \infty$. Este tipo de divergencias es usual en tratamientos no relativistas del efecto de la radiación en propiedades atómicas y moleculares, tal como en el efecto Lamb [49]. La solución es que debe introducirse un corte a altas frecuencias para conseguir librarse de las muy pequeñas longitudes de onda del orden del tamaño de la molécula (una aproximación que ya fue hecha al considerar los modos del pulso en longitudes de onda larga). El valor de la frecuencia de corte por lo tanto será del orden del tamaño de la molécula. Sin embargo, puesto que el valor verdadero de este tipo de correcciones puede solamente ser rigurosamente encontrado con cálculos de teoría cuántica de campos no se intentará hacer tales cálculos y únicamente se señalará como estas correcciones aparecen. Sin embargo la comparación de la señal clásica con la cuántica, ec. (3.50) y ec. (3.90), claramente muestran el efecto del enredo del campo electromagnético cuántico de los pulsos láser con la molécula y que es posible medirlo. Este efecto, por supuesto, será más pronunciado cuanto más débil sean los pulsos.

Aparecen también divergencias en la forma de polos, debido a resonancias, en el eje real del plano complejo de frecuencias que son removidas por un desplazamiento de los polos fuera del eje real por una cantidad igual al inverso del tiempo de vida media de la emisión del estado excitado. Esto será discutido en detalle en la sección 3.7.

3.6.2 Matriz de densidad reducida de la radiación

La matriz de densidad reducida del campo de radiación es obtenida tomando la traza sobre los estados de la molécula, tanto electrónico como vibracional, esto es,

$$\hat{\rho}_{rad} = Tr_{mol}(\hat{\rho}) = \sum_{n_g} \langle n_g, g | \hat{\rho} | g, n_g \rangle + \sum_{n_e} \langle n_e, e | \hat{\rho} | e, n_e \rangle \quad (3.93)$$

donde $|n_g\rangle$ and $|n_e\rangle$ son los eigenestados vibracionales de los estados base y excitado electrónico respectivamente.

En general, esta matriz de densidad reducida es muy complicada y sería muy difícil describir en cual combinación de estados de radiación se encuentra el campo, después de que los pulsos han interactuado con la molécula. Aquí, a fin de mostrar el enredo del campo electromagnético con la molécula, se ha escogido calcular un elemento de matriz que muestre la naturaleza cuántica de la interacción. Esto es, si el campo de radiación fuera un campo externo clásico, entonces la molécula sería afectada por el campo pero el campo no se alteraría del todo. Puesto que se ha considerado que el campo antes de la interacción con la molécula está en un estado coherente, si éste no interactúa

con la molécula éste permanecerá en un estado coherente. Esto sugiere que se calcule el valor de expectación de la matriz de densidad reducida, para un tiempo t después de la interacción con la molécula, en el estado coherente en la que el campo permanecería si no hubiera interactuado. Cualquier desviación del valor unitario de este valor de expectación se debe a la interacción con la molécula.

Llamando $|\underline{\alpha}e^{-i\omega(t-t_0)}\rangle$ al estado coherente de dos pulsos propagado libremente desde el tiempo inicial t_0 al tiempo de observación t , el valor de expectación en cuestión es,

$$\begin{aligned} \langle \underline{\alpha}e^{-i\omega(t-t_0)} | \hat{\rho}_{rad} | \underline{\alpha}e^{-i\omega(t-t_0)} \rangle &= 1 - \frac{2}{\hbar^2} e^{-\frac{m\omega}{4\hbar} x_0^2} F^2 \\ &- \left(4 \left(\frac{F}{\hbar} \right)^4 e^{-\frac{m\omega}{4\hbar} x_0^2} + \frac{2}{(\hbar L)^3} e^{-\frac{3m\omega}{4\hbar} x_0^2} F^2 \operatorname{Re}(C) \right) \\ &(1 + \cos \frac{1}{\hbar} (\epsilon - \hbar\Omega)t_d). \end{aligned} \quad (3.94)$$

donde el coeficiente C se encuentra en el apéndice D, y es de la misma naturaleza que los que aparecen en la matriz de densidad molecular, discutido en la sección anterior. Todos los términos en exceso al valor 1 se deben a la interacción con la molécula como puede ser explícitamente visto de los factores proporcionales a F . Esta corrección puede ser medible haciendo interferir los pulsos que han interactuado con la molécula con otro par que viaje libremente durante el mismo tiempo.

3.7 Estimación numérica de las expresiones encontradas

La ec.(3.90) que representa la señal del interferograma de fluorescencia se puede calcular de forma explícita haciendo algunas consideraciones sobre A y $B(t_d)$. Si se considera que las exponenciales complejas dependientes de t_1 y t_2 no introducen una divergencia extra y que por lo tanto pueden ser despreciadas tenemos que la expresión para $B(t_d)$ se reduce a,

$$\begin{aligned} B(t_{p2} - t_{p1}) &= \sum_k \left(\frac{\hbar\omega_k}{2L^3} \right) (\vec{\mu} \cdot \hat{e}_k)^2 \\ &\exp \left[-\frac{m\omega}{2\hbar} x_0^2 \left(e^{i\omega(t_{p2}-t_{p1})} \right) \right] \int_0^\infty dt_1 \int_{-\infty}^0 dt_2 e^{-\frac{i}{\hbar}(\epsilon - \hbar\omega_k)t_1} e^{-\frac{i}{\hbar}(\epsilon + \hbar\omega_k)t_2} + \\ &\exp \left[\frac{m\omega}{2\hbar} x_0^2 \left(e^{i\omega(t_{p2}-t_{p1})} \right) \right] \int_{-\infty}^0 dt_1 \int_{t_1}^0 dt_2 e^{\frac{i}{\hbar}(\epsilon - \hbar\omega_k)(t_1 - t_2)} + \\ &\exp \left[\frac{m\omega}{2\hbar} x_0^2 \left(e^{i\omega(t_{p2}-t_{p1})} \right) \right] \int_{-\infty}^0 dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 e^{\frac{i}{\hbar}(\epsilon + \hbar\omega)(t_1 - t_2)} \\ &\exp \left[\frac{m\omega}{2\hbar} x_0^2 \cos \omega(t_{p2} - t_{p1}) \right] \int_{-\infty}^\infty dt_1 \int_{-\infty}^0 dt_2 e^{\frac{i}{\hbar}(\epsilon + \hbar\omega)(t_1 - t_2)} + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \exp \left[-\frac{m\omega}{2\hbar} x_o^2 \left(e^{-i\omega(t_{p2}-t_{p1})} \right) \right] \int_0^\infty dt_1 \int_{-\infty}^0 dt_2 e^{-\frac{i}{\hbar}(\epsilon-\hbar\omega_k)t_1} e^{-\frac{i}{\hbar}(\epsilon+\hbar\omega_k)t_2} + \\
& \exp \left[\frac{m\omega}{2\hbar} x_o^2 \left(e^{-i\omega(t_{p2}-t_{p1})} \right) \right] \int_{-\infty}^0 dt_1 \int_{t_1}^0 dt_2 e^{\frac{i}{\hbar}(\epsilon-\hbar\omega_k)(t_1-t_2)} + \\
& \exp \left[\frac{m\omega}{2\hbar} x_o^2 \left(e^{-i\omega(t_{p2}-t_{p1})} \right) \right] \int_{-\infty}^0 dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 e^{\frac{i}{\hbar}(\epsilon+\hbar\omega_k)(t_1-t_2)} + \\
& \exp \left[-\frac{m\omega}{2\hbar} x_o^2 \cos \omega(t_{p2}-t_{p1}) \right] \int_{-\infty}^\infty dt_1 \int_{t_{p1}-t_{p2}}^0 dt_2 e^{\frac{i}{\hbar}(\epsilon+\hbar\omega_k)t_1} e^{\frac{i}{\hbar}(\epsilon-\hbar\omega_k)t_2} + \\
& \exp \left[\frac{m\omega}{2\hbar} x_o^2 \cos \omega(t_{p2}-t_{p1}) \right] \int_{-\infty}^\infty dt_1 \int_0^\infty dt_2 e^{\frac{i}{\hbar}(\epsilon+\hbar\omega_k)(t_1-t_2)} \quad (3.95)
\end{aligned}$$

Las integrales en el tiempo divergen debido a que no se incluyeron efectos de relajación, por lo que se debe introducir un ancho de línea γ a la transición electrónica representada por las integrales. Este es un término físico y no el "truco" usual para hacer a este tipo de integrales convergente. Haciendo esto, por ejemplo, para el segundo término de la ecuación (3.95) se tiene,

$$\int_{-\infty}^0 dt_1 \int_{t_1}^0 dt_2 e^{\frac{i}{\hbar}(\epsilon-\hbar\omega_k)(t_1-t_2)} e^{\gamma t_1} = \frac{1}{\gamma \left(\frac{i}{\hbar}(\epsilon-\hbar\omega) + \gamma \right)} \quad (3.96)$$

donde γ es el ancho de línea natural, mencionado líneas arriba, de la transición de la molécula de yodo entre el estado base electrónico y el primer estado excitado electrónico. Considerando a \vec{k} como una variable continua la suma sobre \vec{k} se puede transformar en una integral, esto es,

$$\begin{aligned}
& \sum_k \left(\frac{\hbar\omega_k}{2L^3} \right) (\vec{\mu} \cdot \hat{e}_k)^2 \frac{1}{\gamma \left(\frac{i}{\hbar}(\epsilon-\hbar\omega) + \gamma \right)} = \frac{\hbar}{2L^3} \frac{1}{c^3} \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \mu^2 \\
& \int_0^{\omega_{max}} d\omega \int_0^\pi d\theta \cos^2 \theta \sin \theta \int_0^{2\pi} \frac{\omega^3}{\gamma \left(\frac{i}{\hbar}(\epsilon-\hbar\omega) + \gamma \right)} = \\
& \frac{\hbar}{c^3} \left(\frac{1}{2\pi} \right)^3 \mu^2 \frac{\pi}{3} \left(i \frac{\omega_{max}^3}{3\gamma} + \frac{\omega_{max}^2}{2\gamma} \left(\gamma + i \frac{\epsilon}{\hbar} \right) - i \frac{\omega_{max}}{\gamma} \left(\gamma + i \frac{\epsilon}{\hbar} \right)^2 \right. \\
& \left. - \left(\gamma + i \frac{\epsilon}{\hbar} \right)^3 \ln \left(\gamma + \frac{i}{\hbar}(\epsilon-\hbar\omega_{max}) \right) + \left(\gamma + i \frac{\epsilon}{\hbar} \right)^3 \ln \left(\gamma + i \frac{\epsilon}{\hbar} \right) \right) \quad (3.97)
\end{aligned}$$

donde ω_{max} es la frecuencia de corte que como se mencionó líneas arriba se considera $\omega_{max} = \frac{2\pi c}{\lambda_c}$ con $\lambda_c \gg a_M$ siendo a_M el tamaño de la molécula. La magnitud relativa de las frecuencias involucradas es $\omega_{max} > \frac{\epsilon}{\hbar} > \gamma$ por lo que las integrales pueden realizarse y desarrollarse en cocientes de las frecuencias y conservar las contribuciones más divergentes. El sexto término, bajo estas simplificaciones, puede agruparse con el segundo término tratado arriba. Evaluando numéricamente las cantidades involucradas se puede considerar como contribuciones importantes a la suma los términos que involucran a ω_{max}^2 y ω_{max}^3 , de

donde,

$$\begin{aligned}
& \frac{\hbar}{c^3} \left(\frac{1}{2\pi} \right)^3 \mu^2 \frac{\pi}{3} \left(i \frac{\omega_{max}^3}{3\gamma} \right) \left(\exp \left[\frac{m\omega}{2\hbar} x_o^2 \left(e^{i\omega(t_{p2}-t_{p1})} \right) \right] + \right. \\
& \left. \exp \left[\frac{m\omega}{2\hbar} x_o^2 \left(e^{-i\omega(t_{p2}-t_{p1})} \right) \right] \right) = \\
& 2 \frac{\hbar}{c^3} \left(\frac{1}{2\pi} \right)^3 \mu^2 \frac{\pi}{3} \left(i \frac{\omega_{max}^3}{3\gamma} \right) e^{\frac{m\omega}{2\hbar} x_o^2 \cos \omega t_d} \cos \left(\frac{m\omega}{2\hbar} x_o^2 \text{sen} \omega t_d \right)
\end{aligned} \tag{3.98}$$

El mismo procedimiento puede ser aplicado al resto de las integrales, considerando sólo las contribuciones de ω_{max}^2 y ω_{max}^3 , para $B(t_d)$.

A manera de evaluar numéricamente la expresión dada por la ec. (3.90) se consideran sólo los términos representativos de la expresión para $S(t_d)$ de donde,

$$\begin{aligned}
S(t_d) &= 2 \left(\frac{F}{\hbar} \right)^2 e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x_o^2 (1 - \cos \omega t_d)} \\
& \left(\cos \left(\frac{1}{\hbar} (\epsilon - \hbar\Omega) t_d + \frac{m\omega}{2\hbar} x_o^2 \text{sen} \omega t_d \right) - \right. \\
& \left. \frac{\mu^2 \omega_{max}^3}{18\pi^2 \hbar c^3 \gamma} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x_o^2} \cos \left(\frac{m\omega}{2\hbar} x_o^2 \text{sen} \omega t_d \right) \cos \left(\frac{1}{\hbar} (\epsilon - \hbar\Omega) t_d + \arctan \left(\frac{\omega_{max}}{3\gamma} \right) \right) \right)
\end{aligned} \tag{3.99}$$

Podemos ver que la diferencia entre el primer término (clásico) y el segundo término (cuántico) en la última ecuación no depende de la intensidad del campo E_0 implícita en la cantidad F . Evaluando el coeficiente del término cuántico considerando valores experimentales típicos de la molécula de yodo [23, 50] para cada una de las cantidades, $\mu = 0.461 \times 10^{-18}$ statcoulomb cm, $\hbar = 1.054 \times 10^{-27}$ erg seg, $c = 3 \times 10^{10}$ cm/seg, $\gamma = 1.9 \times 10^8 \text{ seg}^{-1}$, $\omega_{max} = 1.25 \times 10^{18} \text{ seg}^{-1}$ y $\frac{m\omega}{2\hbar} x_o^2 = 6.7$, se tiene,

$$\frac{\mu^2 \omega_{max}^3}{18\pi^2 \hbar c^3 \gamma} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x_o^2} \approx 0.5 \tag{3.100}$$

Esta es una contribución al término puramente clásico que no resulta despreciable numéricamente y que por lo tanto es factible de observación. Las correcciones cuánticas aparecen en F^2 , esto es, para pulsos muy débiles, este efecto puede ser más grande que el orden correspondiente a F^4 en el desarrollo semiclásico. De esta forma un experimento de alta resolución con pulsos débiles puede mostrar mejor este efecto.

Haciendo el mismo tratamiento para evaluar las integrales de C en la expresión de $\langle \alpha e^{-i\omega(t-t_0)} | \hat{\rho}_{rad} | \alpha e^{-i\omega(t-t_0)} \rangle$, ec. (3.90), se obtiene para este caso,

$$\langle \alpha e^{-i\omega(t-t_0)} | \hat{\rho}_{rad} | \alpha e^{-i\omega(t-t_0)} \rangle \approx 1 - \frac{2}{\hbar^2} e^{-\frac{m\omega}{4\hbar} x_o^2} F^2$$

$$\begin{aligned}
& - \left(4 \left(\frac{F}{\hbar} \right)^4 e^{-\frac{m\omega}{4\hbar}x_0^2} + \frac{2\mu^2}{3\hbar^3(2\pi)^2} F^2 \omega_{max}^2 e^{-\frac{3m\omega}{4\hbar}x_0^2} \right) \\
& (1 + \cos \frac{1}{\hbar}(\epsilon - \hbar\Omega)t_d). \tag{3.101}
\end{aligned}$$

En este caso, a manera de comentario, podemos ver que la probabilidad de que el campo después de interactuar con la molécula siga en el estado $|\alpha e^{-i\omega(t-t_0)}\rangle$ (evolución libre) es diferente de 1. Un término que marca esta diferencia es la función coseno la cual depende directamente del retraso entre los pulsos, t_d . El experimento propuesto de hacer interferir dos fuentes de pulsos láser, el que interactúa con la molécula descrito por ec. (3.101) y uno que evoluciona libremente para el que la ec. (3.101) es exactamente igual a 1, debe ser capaz de registrar esta diferencia puesto que existen términos que provocarán un interferograma propio de la situación bajo consideración.

3.8 Conclusiones.

En este capítulo se ha presentado el cálculo más simple del interferograma de fluorescencia de una molécula diatómica después del paso de dos pulsos ultracortos de radiación láser, tanto en la aproximación semiclassical para el campo electromagnético como considerando su naturaleza cuántica. En el último caso, el enredo del campo del fotón con el estado molecular da origen a efectos que pueden ser medibles en la señal de fluorescencia como en los pulsos láser mismos.

Los interferogramas de fluorescencia ya han sido medidos por varios grupos [23]-[27] y su análisis puede ser reanalizado a la luz de los presentes resultados a fin de verificar los efectos producidos por el enredo cuántico. Los resultados muestran que la forma más fácil de detectar las correcciones cuánticas debidas al campo se da al reducir las intensidades de los láseres. Esto debido a que esas contribuciones se espera sean pequeñas puesto que se originan como correcciones de campo de punto cero (similares al corrimiento Lamb).

Apuntamos que aun cuando el enredo cuántico puede observarse a ordenes menores, de hecho a primer orden, las correcciones cuánticas al interferograma de fluorescencia no se observan sino hasta tercer orden. Como ya se había mencionado, a primer orden no hay correcciones cuánticas al interferograma clásico y el campo sigue viendose como clásico tal y como se observa de la ecuación (3.94). Lamentablemente los términos que son de segundo orden en los campos tampoco contribuyen al interferograma de fluorescencia puesto que estos elementos son cero al considerar los productos $\langle e|\hat{\rho}|e\rangle$. Por lo tanto, es a partir del tercer orden cuando se observan diferencias y estas se originan de la no conmutatividad de los operadores de creación y aniquilación de fotones, \hat{a} y \hat{a}^\dagger respectivamente.

Un tipo más novedoso de medición es sugerido en los propios campos del láser. Primero, debe notarse que las características de la señal de fluorescencia se deben a la interferencia de los diferentes paquetes moleculares los cuales estan correlacionados debido a la interacción de la molécula con los pulsos láser.

Por lo tanto, los pulsos láser también deben terminar en una superposición de estados de radiación, enredados con los de la molécula. En otras palabras, las características del interferograma de fluorescencia deben estar impresas en los campos del láser. Esto fue encontrado en los cálculos presentes, como se esperaba, y el efecto debe ser medible por la interferencia de los pulsos que pasan a través de la molécula con otros pulsos que viajen libremente.

Se han calculado las matrices de densidad reducida para la molécula y el campo separadamente y, por lo tanto, las consecuencias del enredo se sugiere sean medidas en forma indirecta. Sin embargo, del análisis uno encuentra el enredo total del estado molécula-campo y medidas más directas y efectos pueden ser previstos; esto puede ser el objetivo de investigaciones adicionales a lo largo de estas líneas.

Capítulo 4

Conclusiones generales

En la presente tesis se han tratado en particular dos problemas relacionados con los fundamentos de la teoría cuántica que han sido de interés y de controversia desde los comienzos de la mecánica cuántica. Problemas como la medición y los estados enredados, ligados entre sí, ofrecen desarrollos tecnológicos a futuro tales como teleportación, computación y criptografía cuántica [11]-[15].

Una alternativa al problema del colapso de la función de onda es propuesta por van Kampen quien muestra que éste no es en realidad un postulado adicional de la mecánica cuántica sino que puede deducirse de la ecuación de Schrödinger al considerar en conjunto el aparato de medida y el sistema medido. Mediante un modelo sencillo se propone la construcción de un aparato de medida macroscópico que consiste de un átomo en un estado metaestable (por ejemplo el 2S) junto con el campo del fotón emitido por éste átomo al sufrir una transición al estado base. Se considera un aparato macroscópico por el número infinito de modos del campo de radiación; además van Kampen refuerza el requerimiento de irreversibilidad en el sentido macroscópico como una condición para una medida. El aparato es puesto a interactuar con un electrón que pasa a través de un par de rendijas para detectar a través de cual rendija paso el electrón. Van Kampen muestra como a partir de la ecuación de Schrödinger del sistema completo puede deducirse el colapso de la función de onda. Para esto propone las ecuaciones que describen al sistema aparato de medida + electrón.

De acuerdo con el modelo dado por van Kampen el colapso de la función de onda ocurre cuando el aparato detecta al electrón y por lo tanto el átomo emite un fotón siendo éste último un proceso irreversible. El aparato es macroscópico debido a los muchos grados de libertad metidos en los modos normales del fotón. La función de onda ϕ que describe al electrón desde el inicio (sin detección) ya no es la misma después de que ocurre la detección sino que es reemplazada por otra, ψ . Esta nueva función de onda sale de forma natural al considerar la ecuación de Schrödinger del sistema completo, aparato + electrón. Al considerar la función de onda original del electrón pareciera ser que "misteriosamente" se ha colapsado en esta nueva función. Cabe mencionar que si el aparato no detecta el electrón sigue siendo descrito por la función de onda original ϕ la cual

va a través de las rendijas y por lo tanto presenta un patrón de intefrerencia a diferencia de la nueva función de onda ψ que no lo presentará.

Las posibilidades numéricas analizadas en la presente tesis del modelo de van Kampen fueron las siguientes: 1) El átomo detector se colocó cerca de una de las rendijas y 2) el átomo detector se colocó enmedio de ambas rendijas. El análisis de las gráficas nos reveló que en realidad no se elimina el postulado del colapso de la función de onda con los argumentos dados por van Kampen. Estas gráficas muestran que en todo momento el aparato detecta independientemente de si se opta por ver o no ver por cual rendija pasó el electrón. La medición altera el estado medido de manera que el resultado es diferente del caso cuando el aparato de medida no esta presente. Nuestro análisis muestra que la función de onda que da la probabilidad de encontrar al electrón en la pantalla sin haber sido detectado contiene la información del aparato de medida, esto es, se obtiene un patrón de interferencia modificado y esta modificación es precisamente en la región donde se colocó el átomo. Variando las intensidades de la fuerza del átomo vemos que cada gráfica cambia en mayor o menor medida, dependiendo de la intensidad de la interacción, en el lugar donde fue colocado el átomo, ver figuras (2.3 - 2.6). Se esperaría que, en principio, uno debería de ser capaz de eliminar completamente los efectos del aparato de medición a fin de hallar una función de onda que sea propia del sistema medido siendo totalmente independiente del aparato de medida. Sin embargo, con este análisis lo que se observa es que el hecho de considerar el sistema en conjunto, aparato de medida y sistema medido, obliga a no poder separar el análisis del sistema medido (los dos sistemas quedan acoplados, dependiendo uno del otro).

De lo anterior se concluye que el modelo propuesto por van Kampen resulta ser ambigüo, esto es, no resulta ser concluyente en que momento se mide y en que momento no se mide ya que los resultados obtenidos con este modelo no hacen la separación respectiva. Por lo tanto consideramos que el modelo propuesto no es una solución para omitir el colapso de la función de onda.

Por otra parte, la posibilidad de producir pulsos láser ultracortos ha conducido a un interés incrementado en el comportamiento dinámico de los paquetes de onda y su relación con la mecánica cuántica. Esta técnica permite realizar experimentos relacionados con la interferometría de paquetes de onda para producir un interferograma de fluorescencia. Este es un tipo de espectroscopía que nos muestra un ejemplo de un análogo del experimento del paso de una partícula a través de una doble rendija

En este tipo de experimentos, la teoría siempre consideró a los campos electromagnéticos de los pulsos láser como clásicos. Sin embargo, el hecho de considerar el problema totalmente cuántico, esto es molécula y campo electromagnético cuánticos, permite obtener resultados que no aparecen en el caso clásico (campos clásicos) y que son nociones fundamentales de la mecánica cuántica, tal como el enredo cuántico. En el problema de interferometría de paquetes de ondas conociendo la función de onda del sistema completo, (campo + molécula), se hizo uso de la matriz de densidad y se obtuvieron las matrices de densidad reducidas para cada uno de los dos subsistemas. Concluimos que el efecto de la cuantización del campo sólo se observa en el interferograma de la molécula

hasta un tercer orden en los campos en comparación con el caso en el cuál el campo electromagnético es clásico, aunque en realidad la corrección apareciera finalmente en el término dado por F^2 ($F = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \vec{\mu} \cdot \vec{E}_0 \tau_L$), esto es, para pulsos muy débiles, el efecto cuántico puede ser más grande que el orden siguiente, F^4 . Apuntamos que aun cuando el enredo cuántico puede observarse a ordenes menores, de hecho a primer orden, las correcciones cuánticas al interferograma de fluorescencia no se observan sino hasta tercer orden. Como ya se había mencionado, a primer orden no hay correcciones cuánticas al interferograma clásico y el campo sigue viéndose como clásico tal y como se observa de la ecuación (3.94). Lamentablemente los términos que son de segundo orden en los campos tampoco contribuyen al interferograma de fluorescencia puesto que estos elementos son cero al considerar los productos $\langle e|\hat{\rho}|e\rangle$. Por lo tanto, es a partir del tercer orden cuando se observan diferencias y estas se originan de la no conmutatividad de los operadores de creación y aniquilación de fotones, \hat{a} y \hat{a}^\dagger respectivamente. Se observa que la corrección del caso clásico al caso cuántico depende del ancho de línea de la transición electrónica de la molécula considerada, en nuestro caso I_2 , y de una frecuencia de corte que se propone para evitar divergencias en las expresiones matemáticas obtenidas, divergencias que son usuales en los casos no relativistas, y cuyo orden de magnitud es de las dimensiones de la molécula considerada. El valor numérico obtenido para esta corrección, considerando valores reales, resulta ser relevante pudiendo ser medido experimentalmente.

El otro punto interesante de esta teoría es la obtención de enredo cuántico al considerar la interacción de la molécula y el campo. El enredo del campo del fotón con el estado de la molécula da origen a efectos que pueden ser medidos en el interferograma de fluorescencia de la molécula pero también son observables en los propios pulsos del láser, es decir, los rasgos característicos del interferograma de fluorescencia deben también aparecer en los campos del láser. De hecho debe ser posible diseñar un experimento en el que los pulsos que interactúan con la molécula puedan hacerse interferir con otros pulsos que viajaron libremente y que por lo tanto nunca interactuaron con la molécula. Se esperaría ver un patrón de interferencia que revele la diferencia entre uno y otro campo de radiación.

En otros términos, la probabilidad de que el campo después de interactuar con la molécula siga en el estado $|\alpha e^{-i\omega(t-t_0)}\rangle$ (evolución libre) es diferente de 1. Un término que marca esta diferencia es la función coseno la cual depende directamente del retraso entre los pulsos, t_d . El experimento propuesto de hacer interferir dos fuentes de pulsos láser, el que interactúa con la molécula descrito por ec. (3.101) y uno que evoluciona libremente para el que la ec. (3.101) es exactamente igual a 1, debe ser capaz de registrar esta diferencia puesto que existen términos que provocaran un interferograma propio de la situación bajo consideración.

Finalmente cabe mencionar que ambos problemas tratados en esta tesis, el problema sobre el colapso de la función de onda y la interferometría de paquetes de ondas, están relacionados y conllevan necesariamente al enredo cuántico teniendo muchas vertientes de ser resueltas y de posibles aplicaciones.

Capítulo 5

Apéndice

5.1 Apéndice A: Cálculo explícito de la traza sobre $\hat{\rho}_8$

Uno de los términos de interés tratado en el cálculo es $\hat{\rho}_8$. Considerando la traza sobre los estados de radiación para este término se tiene,

$$\begin{aligned}
 & \int \frac{d^2\beta}{\pi} \langle \beta | \hat{\rho}_8 | \beta \rangle = \\
 & - \left(\frac{i}{\hbar} \right)^4 \int \frac{d^2\beta}{\pi} \left\langle \beta \left| e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t} \int_{t_0}^t dt'_1 \hat{V}_I(t'_1) e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t_0} \right| \underline{\alpha}, g, 0_g \right\rangle \\
 & \left\langle 0_g, g, \underline{\alpha} \left| e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t_0} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_3 \hat{V}_I(t_3) \hat{V}_I(t_2) \hat{V}_I(t_1) e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} \right| \underline{\beta} \right\rangle
 \end{aligned} \tag{5.1}$$

de donde,

$$\begin{aligned}
 & \int \frac{d^2\beta}{\pi} \langle \beta | \hat{\rho}_8 | \beta \rangle = - \left(\frac{i}{\hbar} \right)^4 \sum_{k, k', k'', k'''} \sqrt{\frac{\hbar\omega_k}{2L^3}} \sqrt{\frac{\hbar\omega_{k''}}{2L^3}} \\
 & \sqrt{\frac{\hbar\omega_{k'''}}{2L^3}} \sqrt{\frac{\hbar\omega_{k'}}{2L^3}} \int_{t_0}^t dt'_1 \int_{t_0}^{t'_1} dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_3 \\
 & e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t} e^{\frac{i}{\hbar} H_M t'_1} \hat{\mu} \cdot \hat{e}_k e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t'_1} e^{\frac{i}{\hbar} H_M t_0} \left| g, 0_g \right\rangle \\
 & \left\langle g, 0_g \left| e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t_0} e^{\frac{i}{\hbar} H_M t_3} \hat{\mu} \cdot \hat{e}_{k'''} e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t_3} e^{\frac{i}{\hbar} H_M t_2} \hat{\mu} \cdot \hat{e}_{k''} \right. \right. \\
 & \left. \left. e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t_2} e^{\frac{i}{\hbar} H_M t_1} \hat{\mu} \cdot \hat{e}_{k'} e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t_1} e^{\frac{i}{\hbar} H_M t} \right. \right. \\
 & \left. \left. \int \frac{d^2\beta}{\pi} \left\langle \underline{\beta} e^{i\omega t} \left| \left(a_k e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_k t'_1)} - a_k^\dagger e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_k t'_1)} \right) \right| \underline{\alpha} e^{i\omega t_0} \right\rangle \right.
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \left\langle \underline{\alpha e^{i\omega t}} \left| \left(a_{k'''} e^{i(k''', \vec{r} - \omega_{k'''} t_3)} - a_{k'''}^\dagger e^{-i(k''', \vec{r} - \omega_{k'''} t_3)} \right) \right. \right. \\
& \left. \left(a_{k''} e^{i(k'', \vec{r} - \omega_{k''} t_2)} - a_{k''}^\dagger e^{-i(k'', \vec{r} - \omega_{k''} t_2)} \right) \right. \\
& \left. \left. \left(a_{k'} e^{i(k', \vec{r} - \omega_{k'} t_1)} - a_{k'}^\dagger e^{-i(k', \vec{r} - \omega_{k'} t_1)} \right) \right| \underline{\beta e^{i\omega t}} \right\rangle \quad (5.2)
\end{aligned}$$

Nótese que se ha evitado el uso del circunflejo sobreentendiéndose que a y a^\dagger son operadores. Consideremos el triple producto del término anterior y por facilidad de cálculo omitimos las exponenciales asociadas recordando que se tienen las siguientes asociaciones, $k' \rightarrow t_1, k'' \rightarrow t_2$ y $k''' \rightarrow t_3$, entonces,

$$\begin{aligned}
& (a_{k'''} - a_{k'''}^\dagger)(a_{k''} - a_{k''}^\dagger)(a_{k'} - a_{k'}^\dagger) = \\
& a_{k'''} a_{k''} a_{k'} - a_{k'''} a_{k''} a_{k'}^\dagger - a_{k'''} a_{k''}^\dagger a_{k'} + a_{k'''} a_{k''}^\dagger a_{k'}^\dagger \\
& - a_{k'''}^\dagger a_{k''} a_{k'} + a_{k'''}^\dagger a_{k''} a_{k'}^\dagger + a_{k'''}^\dagger a_{k''}^\dagger a_{k'} - a_{k'''}^\dagger a_{k''}^\dagger a_{k'}^\dagger \quad (5.3)
\end{aligned}$$

Usando la regla de conmutación, $[a_k, a_{k'}^\dagger] = \delta_{k,k'}$, tenemos,

$$\begin{aligned}
& (a_{k'''} - a_{k'''}^\dagger)(a_{k''} - a_{k''}^\dagger)(a_{k'} - a_{k'}^\dagger) = \\
& a_{k'''} a_{k''} a_{k'} - a_{k'''}^\dagger a_{k''} a_{k'} - a_{k''} \delta_{k',k'''} - a_{k'''} \delta_{k',k''} \\
& - a_{k''}^\dagger a_{k'''} a_{k'} - a_{k''} \delta_{k',k'''} + a_{k'''}^\dagger a_{k''} a_{k'} + a_{k'''}^\dagger \delta_{k',k''} + a_{k''}^\dagger \delta_{k',k'''} \\
& - a_{k'''}^\dagger a_{k''} a_{k'} + a_{k'''}^\dagger a_{k''}^\dagger a_{k'} + a_{k''}^\dagger \delta_{k',k''} + a_{k'''}^\dagger a_{k''}^\dagger a_{k'} - a_{k'''}^\dagger a_{k''}^\dagger a_{k'}^\dagger \quad (5.4)
\end{aligned}$$

entonces,

$$\begin{aligned}
& \int \frac{d^2 \beta}{\pi} \langle \beta | \hat{\rho}_S | \beta \rangle = \int \frac{d^2 \beta}{\pi} \left(\alpha_k e^{i\omega_k t_0} - \beta_k^* e^{-i\omega_k t} \right) \\
& \left\langle \underline{\alpha e^{i\omega t_0}} \left| \left(a_{k'''} a_{k''} a_{k'} - a_{k'''}^\dagger a_{k''} a_{k'} - a_{k''} \delta_{k',k'''} \right. \right. \right. \\
& - a_{k''}^\dagger a_{k'''} a_{k'} - a_{k''} \delta_{k',k'''} + a_{k'''}^\dagger a_{k''} a_{k'} + a_{k'''}^\dagger \delta_{k',k''} + a_{k''}^\dagger \delta_{k',k'''} \\
& \left. \left. \left. - a_{k'''}^\dagger a_{k''} a_{k'} + a_{k'''}^\dagger a_{k''}^\dagger a_{k'} + a_{k''}^\dagger \delta_{k',k''} + a_{k'''}^\dagger a_{k''}^\dagger a_{k'} - a_{k'''}^\dagger a_{k''}^\dagger a_{k'}^\dagger \right) \right. \right. \\
& \left. \left. \right| \underline{\beta e^{i\omega t}} \right\rangle \left\langle \underline{\beta e^{i\omega t}} \left| \underline{\alpha e^{i\omega t_0}} \right. \right\rangle \quad (5.5)
\end{aligned}$$

esto es,

$$\begin{aligned}
& \int \frac{d^2 \beta}{\pi} \langle \beta | \hat{\rho}_S | \beta \rangle = \int \frac{d^2 \beta}{\pi} \left(\alpha_k e^{i\omega_k t_0} - \beta_k^* e^{-i\omega_k t} \right) \\
& \left(\beta_{k'''} \beta_{k''} \beta_{k'} e^{i\omega_{k'''} t} e^{i\omega_{k''} t} e^{i\omega_{k'} t} - \alpha_{k'''}^* \beta_{k''} \beta_{k'} e^{-i\omega_{k'''} t_0} e^{i\omega_{k''} t} e^{i\omega_{k'} t} \right. \\
& \left. - \beta_{k''} e^{i\omega_{k''} t} \delta_{k',k'''} - \beta_{k'''} e^{i\omega_{k'''} t} \delta_{k',k''} - \alpha_{k''}^\dagger \beta_{k''} \beta_{k'} e^{-i\omega_{k''} t_0} e^{i\omega_{k'''} t} e^{i\omega_{k'} t} \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -\beta_{k'} e^{i\omega_{k'} t} \delta_{k'' k'''} + \alpha_{k''}^* \alpha_{k'''}^* \beta_{k''''} e^{-i\omega_{k''} t_0} e^{i\omega_{k'} t_0} e^{i\omega_{k''} t} + \alpha_{k''}^* e^{-i\omega_{k''} t_0} \delta_{k' k''} \\
& + \alpha_{k''}^* e^{-i\omega_{k''} t_0} \delta_{k'' k'''} - \alpha_{k''}^* \beta_{k''} \beta_{k'''} e^{-i\omega_{k''} t_0} e^{i\omega_{k''} t} e^{i\omega_{k''} t} + \alpha_{k''}^* \alpha_{k''}^* \beta_{k''} \\
& e^{-i\omega_{k''} t_0} e^{-i\omega_{k''} t_0} e^{i\omega_{k''} t} + \alpha_{k''}^* e^{-i\omega_{k''} t_0} \delta_{k' k''} + \alpha_{k''}^* \alpha_{k''}^* \beta_{k''} e^{-i\omega_{k''} t_0} e^{-i\omega_{k''} t_0} e^{i\omega_{k''} t} \\
& - \alpha_{k''}^* \alpha_{k''}^* \alpha_{k''}^* e^{-i\omega_{k''} t_0} e^{-i\omega_{k''} t_0} e^{-i\omega_{k''} t_0} \left\langle \frac{\alpha e^{i\omega t_0}}{\beta e^{i\omega t}} \right\rangle \left\langle \frac{\beta e^{i\omega t}}{\alpha e^{i\omega t_0}} \right\rangle \quad (5.6)
\end{aligned}$$

Realizando las integrales correspondientes en β y definiendo,

$$\begin{aligned}
\hat{f}(k, k', k'', k''') &= e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t} e^{\frac{i}{\hbar} H_M t_1} \hat{\mu} \cdot \hat{e}_k e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t_1} e^{\frac{i}{\hbar} H_M t_0} \left| g, 0_g \right\rangle \\
\left\langle g, 0_g \right| & e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t_0} e^{\frac{i}{\hbar} H_M t_3} \hat{\mu} \cdot \hat{e}_{k'''} e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t_3} e^{\frac{i}{\hbar} H_M t_2} \hat{\mu} \cdot \hat{e}_{k''} e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t_2} \\
& e^{\frac{i}{\hbar} H_M t_1} \hat{\mu} \cdot \hat{e}_{k'} e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t_1} e^{\frac{i}{\hbar} H_M t} \quad (5.7)
\end{aligned}$$

obtenemos finalmente,

$$\begin{aligned}
\int \frac{d^2 \beta}{\pi} \langle \beta | \hat{\rho}_8 | \beta \rangle &= - \left(\frac{i}{\hbar} \right)^4 \sum_{k, k', k'', k'''} \sqrt{\frac{\hbar \omega_k}{2L^3}} \sqrt{\frac{\hbar \omega_{k''}}{2L^3}} \sqrt{\frac{\hbar \omega_{k'}}{2L^3}} \sqrt{\frac{\hbar \omega_{k'''}}{2L^3}} \\
\int_{t_0}^t dt_1' \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_3 & \hat{f}(k, k''', k'', k') \\
\left(\alpha_k \alpha_{k'''} \alpha_{k''} \alpha_{k'} e^{i\omega_k t_0} e^{i\omega_{k''} t_0} e^{i\omega_{k'''} t_0} e^{i\omega_{k'} t_0} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_k t_1)} e^{i(\vec{k}'''' \cdot \vec{r} - \omega_{k'''} t_3)} \right. \\
& e^{i(\vec{k}'' \cdot \vec{r} - \omega_{k''} t_2)} e^{i(\vec{k}' \cdot \vec{r} - \omega_{k'} t_1)} \\
& - \alpha_k \alpha_{k'''} \alpha_{k''} \alpha_{k'}^* e^{i\omega_k t_0} e^{-i\omega_{k''} t_0} e^{i\omega_{k'''} t_0} e^{i\omega_{k'} t_0} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_k t_1)} e^{i(\vec{k}'''' \cdot \vec{r} - \omega_{k'''} t_3)} \\
& e^{i(\vec{k}'' \cdot \vec{r} - \omega_{k''} t_2)} e^{-i(\vec{k}' \cdot \vec{r} - \omega_{k'} t_1)} \\
& - \alpha_k \alpha_{k''} e^{i\omega_k t_0} e^{i\omega_{k''} t_0} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_k t_1)} e^{i(\vec{k}'''' \cdot \vec{r} - \omega_{k'''} t_3)} e^{i(\vec{k}'' \cdot \vec{r} - \omega_{k''} t_2)} e^{-i(\vec{k}' \cdot \vec{r} - \omega_{k'} t_1)} \delta_{k' k''} \\
& - \alpha_k \alpha_{k'''} e^{i\omega_k t_0} e^{i\omega_{k''} t_0} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_k t_1)} e^{i(\vec{k}'''' \cdot \vec{r} - \omega_{k'''} t_3)} e^{i(\vec{k}'' \cdot \vec{r} - \omega_{k''} t_2)} e^{-i(\vec{k}' \cdot \vec{r} - \omega_{k'} t_1)} \delta_{k' k''} \\
& - \alpha_k \alpha_{k'''} \alpha_{k''}^* \alpha_{k'} e^{i\omega_k t_0} e^{i\omega_{k''} t_0} e^{-i\omega_{k'''} t_0} e^{i\omega_{k'} t_0} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_k t_1)} e^{i(\vec{k}'''' \cdot \vec{r} - \omega_{k'''} t_3)} \\
& e^{-i(\vec{k}'' \cdot \vec{r} - \omega_{k''} t_2)} e^{i(\vec{k}' \cdot \vec{r} - \omega_{k'} t_1)} \\
& - \alpha_k \alpha_{k'} e^{i\omega_k t_0} e^{i\omega_{k''} t_0} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_k t_1)} e^{i(\vec{k}'''' \cdot \vec{r} - \omega_{k'''} t_3)} e^{-i(\vec{k}'' \cdot \vec{r} - \omega_{k''} t_2)} e^{i(\vec{k}' \cdot \vec{r} - \omega_{k'} t_1)} \delta_{k'' k'''} \\
& + \alpha_k \alpha_{k'''} \alpha_{k''}^* \alpha_{k'} e^{i\omega_k t_0} e^{-i\omega_{k''} t_0} e^{-i\omega_{k'''} t_0} e^{i\omega_{k'} t_0} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_k t_1)} e^{i(\vec{k}'''' \cdot \vec{r} - \omega_{k'''} t_3)} \\
& e^{-i(\vec{k}'' \cdot \vec{r} - \omega_{k''} t_2)} e^{-i(\vec{k}' \cdot \vec{r} - \omega_{k'} t_1)} \\
& + \alpha_k \alpha_{k'} e^{i\omega_k t_0} e^{-i\omega_{k''} t_0} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_k t_1)} e^{i(\vec{k}'''' \cdot \vec{r} - \omega_{k'''} t_3)} e^{-i(\vec{k}'' \cdot \vec{r} - \omega_{k''} t_2)} e^{-i(\vec{k}' \cdot \vec{r} - \omega_{k'} t_1)} \delta_{k'' k'''} \\
& - \alpha_k \alpha_{k''}^* \alpha_{k'''} \alpha_{k'} e^{i\omega_k t_0} e^{i\omega_{k''} t_0} e^{i\omega_{k'''} t_0} e^{-i\omega_{k'} t_0} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_k t_1)} e^{-i(\vec{k}'''' \cdot \vec{r} - \omega_{k'''} t_3)} \\
& e^{i(\vec{k}'' \cdot \vec{r} - \omega_{k''} t_2)} e^{i(\vec{k}' \cdot \vec{r} - \omega_{k'} t_1)} \\
& + \alpha_k \alpha_{k''}^* \alpha_{k'''} \alpha_{k'} e^{i\omega_k t_0} e^{-i\omega_{k''} t_0} e^{i\omega_{k''} t_0} e^{-i\omega_{k'''} t_0} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_k t_1)} e^{-i(\vec{k}'''' \cdot \vec{r} - \omega_{k'''} t_3)} \\
& e^{i(\vec{k}'' \cdot \vec{r} - \omega_{k''} t_2)} e^{-i(\vec{k}' \cdot \vec{r} - \omega_{k'} t_1)} \\
& + \alpha_k \alpha_{k'''}^* \alpha_{k''} \alpha_{k'} e^{i\omega_k t_0} e^{-i\omega_{k''} t_0} e^{i\omega_{k''} t_0} e^{-i\omega_{k'''} t_0} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_k t_1)} e^{-i(\vec{k}'''' \cdot \vec{r} - \omega_{k'''} t_3)} \\
& e^{i(\vec{k}'' \cdot \vec{r} - \omega_{k''} t_2)} e^{-i(\vec{k}' \cdot \vec{r} - \omega_{k'} t_1)} \delta_{k'' k'''}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -\alpha_k^* \alpha_{k'}^* e^{-i\omega_k t_0} e^{-i\omega_{k'} t_0} e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega_k t_1')} e^{i(\vec{k}'''\cdot\vec{r}-\omega_{k'''} t_3)} e^{-i(\vec{k}''\cdot\vec{r}-\omega_{k''} t_2)} e^{-i(\vec{k}'\cdot\vec{r}-\omega_{k'} t_1)} \delta_{k''k'''} \\
& + \alpha_k^* \alpha_{k''}^* \alpha_{k'''}^* \alpha_{k'}^* e^{-i\omega_k t_0} e^{i\omega_{k'} t_0} e^{i\omega_{k''} t_0} e^{-i\omega_{k'''} t_0} e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega_k t_1')} e^{-i(\vec{k}'''\cdot\vec{r}-\omega_{k'''} t_3)} \\
& e^{i(\vec{k}''\cdot\vec{r}-\omega_{k''} t_2)} e^{i(\vec{k}'\cdot\vec{r}-\omega_{k'} t_1)} \\
& + \alpha_k^* \alpha_{k''}^* \alpha_{k'''}^* e^{-i\omega_{k''} t_0} e^{i\omega_{k'} t_0} e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega_k t_1')} e^{-i(\vec{k}'''\cdot\vec{r}-\omega_{k'''} t_3)} e^{i(\vec{k}''\cdot\vec{r}-\omega_{k''} t_2)} e^{i(\vec{k}'\cdot\vec{r}-\omega_{k'} t_1)} \delta_{kk'''} \\
& + \alpha_k^* \alpha_{k''}^* \alpha_{k'''}^* e^{-i\omega_{k''} t_0} e^{i\omega_{k'} t_0} e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega_k t_1')} e^{-i(\vec{k}'''\cdot\vec{r}-\omega_{k'''} t_3)} e^{i(\vec{k}''\cdot\vec{r}-\omega_{k''} t_2)} e^{i(\vec{k}'\cdot\vec{r}-\omega_{k'} t_1)} \delta_{kk''} \\
& + 2\alpha_k \alpha_{k''}^* e^{i\omega_k t_0} e^{-i\omega_{k''} t_0} e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega_k t_1')} e^{-i(\vec{k}'''\cdot\vec{r}-\omega_{k'''} t_3)} e^{i(\vec{k}''\cdot\vec{r}-\omega_{k''} t_2)} e^{i(\vec{k}'\cdot\vec{r}-\omega_{k'} t_1)} \delta_{kk'k''} \\
& - \alpha_k^* \alpha_{k''}^* \alpha_{k'''}^* \alpha_{k'}^* e^{-i\omega_k t_0} e^{-i\omega_{k'} t_0} e^{i\omega_{k''} t_0} e^{-i\omega_{k'''} t_0} e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega_k t_1')} e^{-i(\vec{k}'''\cdot\vec{r}-\omega_{k'''} t_3)} \\
& e^{i(\vec{k}''\cdot\vec{r}-\omega_{k''} t_2)} e^{-i(\vec{k}'\cdot\vec{r}-\omega_{k'} t_1)} \\
& - \alpha_k^* \alpha_{k''}^* e^{-i\omega_{k''} t_0} e^{-i\omega_{k'} t_0} e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega_k t_1')} e^{-i(\vec{k}'''\cdot\vec{r}-\omega_{k'''} t_3)} e^{i(\vec{k}''\cdot\vec{r}-\omega_{k''} t_2)} e^{-i(\vec{k}'\cdot\vec{r}-\omega_{k'} t_1)} \delta_{kk''} \\
& - \alpha_k^* \alpha_{k''}^* e^{-i\omega_k t_0} e^{-i\omega_{k''} t_0} e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega_k t_1')} e^{-i(\vec{k}'''\cdot\vec{r}-\omega_{k'''} t_3)} e^{i(\vec{k}''\cdot\vec{r}-\omega_{k''} t_2)} e^{-i(\vec{k}'\cdot\vec{r}-\omega_{k'} t_1)} \delta_{k'k''} \\
& - \alpha_k^* \alpha_{k''}^* \alpha_{k'''}^* \alpha_{k'}^* e^{-i\omega_k t_0} e^{i\omega_{k'} t_0} e^{-i\omega_{k''} t_0} e^{-i\omega_{k'''} t_0} e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega_k t_1')} e^{-i(\vec{k}'''\cdot\vec{r}-\omega_{k'''} t_3)} \\
& e^{-i(\vec{k}''\cdot\vec{r}-\omega_{k''} t_2)} e^{i(\vec{k}'\cdot\vec{r}-\omega_{k'} t_1)} \\
& - \alpha_k^* \alpha_{k''}^* \alpha_{k'''}^* e^{-i\omega_{k''} t_0} e^{-i\omega_{k'} t_0} e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega_k t_1')} e^{-i(\vec{k}'''\cdot\vec{r}-\omega_{k'''} t_3)} e^{-i(\vec{k}''\cdot\vec{r}-\omega_{k''} t_2)} e^{i(\vec{k}'\cdot\vec{r}-\omega_{k'} t_1)} \delta_{kk'} \\
& + \alpha_k^* \alpha_{k''}^* \alpha_{k'''}^* \alpha_{k'}^* e^{-i\omega_k t_0} e^{-i\omega_{k'} t_0} e^{-i\omega_{k''} t_0} e^{-i\omega_{k'''} t_0} e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega_k t_1')} e^{-i(\vec{k}'''\cdot\vec{r}-\omega_{k'''} t_3)} \\
& e^{-i(\vec{k}''\cdot\vec{r}-\omega_{k''} t_2)} e^{-i(\vec{k}'\cdot\vec{r}-\omega_{k'} t_1)} \\
& - \alpha_k^* \alpha_{k''}^* e^{-i\omega_{k''} t_0} e^{-i\omega_k t_0} e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega_k t_1')} e^{i(\vec{k}'''\cdot\vec{r}-\omega_{k'''} t_3)} e^{-i(\vec{k}''\cdot\vec{r}-\omega_{k''} t_2)} e^{-i(\vec{k}'\cdot\vec{r}-\omega_{k'} t_1)} \delta_{k'k'''}
\end{aligned} \tag{5.8}$$

donde se ha definido, $\delta_{kk'k''} = 1$ si $k = k' = k''$ y 0 de otra forma. Los términos correspondientes a productos de cuatro α 's pueden ser factorizados de la siguiente forma,

$$\begin{aligned}
& \int \frac{d^2\beta}{\pi} \langle \beta | \hat{\rho}_S | \beta \rangle = - \left(\frac{i}{\hbar} \right)^4 \sum_{k, k', k'', k'''} \sqrt{\frac{\hbar\omega_k}{2L^3}} \sqrt{\frac{\hbar\omega_{k''}}{2L^3}} \sqrt{\frac{\hbar\omega_{k'}}{2L^3}} \sqrt{\frac{\hbar\omega_{k'''}}{2L^3}} \\
& \int_{t_0}^t dt_1' \int_{t_0}^{t_1'} dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_3 \hat{f}(k, k''', k'', k') \\
& \left(\alpha_k e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega_k t_1')} - \alpha_k^* e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega_k t_1')} \right) \left(\alpha_{k'} e^{i(\vec{k}'\cdot\vec{r}-\omega_{k'} t_1)} - \alpha_{k'}^* e^{-i(\vec{k}'\cdot\vec{r}-\omega_{k'} t_1)} \right) \\
& \left(\alpha_{k''} e^{i(\vec{k}''\cdot\vec{r}-\omega_{k''} t_2)} - \alpha_{k''}^* e^{-i(\vec{k}''\cdot\vec{r}-\omega_{k''} t_2)} \right) \left(\alpha_{k'''} e^{i(\vec{k}'''\cdot\vec{r}-\omega_{k'''} t_3)} - \alpha_{k'''}^* e^{-i(\vec{k}'''\cdot\vec{r}-\omega_{k'''} t_3)} \right)
\end{aligned} \tag{5.9}$$

Sin embargo de la α_k propuesta y sustituyendo la $\hat{f}(k, k', k'', k''')$ el término anterior puede ser reescrito como,

$$\begin{aligned}
& \int \frac{d^2\beta}{\pi} \langle \beta | \hat{\rho}_{S\text{Clasico}} | \beta \rangle = - \left(\frac{i}{\hbar} \right)^4 \int_{t_0}^t dt_1' \int_{t_0}^{t_1'} dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_3 \\
& e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t_1'} e^{\frac{i}{\hbar} H_M t_1} \vec{\mu} \cdot \vec{E}(t_1') e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t_1'} e^{\frac{i}{\hbar} H_M t_0} |g, 0_g\rangle
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \langle g, 0_g | e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t_0} e^{\frac{i}{\hbar} H_M t_3} \hat{\mu} \cdot \vec{E}(t_3) e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t_3} e^{\frac{i}{\hbar} H_M t_2} \hat{\mu} \cdot \vec{E}(t_2) e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t_2} \\ & e^{\frac{i}{\hbar} H_M t_1} \hat{\mu} \cdot \vec{E}(t_1) e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t_1} e^{\frac{i}{\hbar} H_M t} \end{aligned} \quad (5.10)$$

con el campo eléctrico totalmente clásico.

El resto de los términos resultan de la no conmutatividad de \hat{a} y \hat{a}^\dagger . A pesar de que estos términos parecen no tener contraparte clásica, al factorizarlos se pueden recuperar partes clásicas.

$$\begin{aligned} & \int \frac{d^2\beta}{\pi} \langle \beta | \hat{\rho}_{8nocomm} | \beta \rangle = \left(\frac{i}{\hbar} \right)^4 \int_{t_0}^t dt'_1 \int_{t_0}^{t'_1} dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_3 \\ & \left(\sum_{k, k', k''} \left(\frac{\hbar\omega_{k'}}{2L^3} \right) \sqrt{\frac{\hbar\omega_k}{2L^3}} \sqrt{\frac{\hbar\omega_{k''}}{2L^3}} e^{i\omega_{k'} t_1} e^{-i\omega_{k''} t_3} (\alpha_k e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_k t'_1)} - \alpha_k^* e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_k t'_1)}) \right. \\ & (\alpha_{k''} e^{i(\vec{k}'' \cdot \vec{r} - \omega_{k''} t_2)} - \alpha_{k''}^* e^{-i(\vec{k}'' \cdot \vec{r} - \omega_{k''} t_2)}) \hat{f}(k, k' = k''', k'') \\ & + \sum_{k, k', k'''} \left(\frac{\hbar\omega_{k'}}{2L^3} \right) \sqrt{\frac{\hbar\omega_k}{2L^3}} \sqrt{\frac{\hbar\omega_{k'''}}{2L^3}} e^{i\omega_{k'} t_1} e^{-i\omega_{k'''} t_2} (\alpha_k e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_k t'_1)} - \alpha_k^* e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_k t'_1)}) \\ & (\alpha_{k'''} e^{i(\vec{k}''' \cdot \vec{r} - \omega_{k'''} t_3)} - \alpha_{k'''}^* e^{-i(\vec{k}''' \cdot \vec{r} - \omega_{k'''} t_3)}) \hat{f}(k, k' = k'', k''') \\ & + \sum_{k, k', k''} \left(\frac{\hbar\omega_{k''}}{2L^3} \right) \sqrt{\frac{\hbar\omega_k}{2L^3}} \sqrt{\frac{\hbar\omega_{k'}}{2L^3}} e^{-i\omega_{k''} t_3} e^{i\omega_{k'} t_2} (\alpha_k e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_k t'_1)} - \alpha_k^* e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_k t'_1)}) \\ & (\alpha_{k'} e^{i(\vec{k}' \cdot \vec{r} - \omega_{k'} t_1)} - \alpha_{k'}^* e^{-i(\vec{k}' \cdot \vec{r} - \omega_{k'} t_1)}) \hat{f}(k, k'' = k''', k') \\ & + \sum_{k, k', k''} \left(\frac{\hbar\omega_k}{2L^3} \right) \sqrt{\frac{\hbar\omega_{k'}}{2L^3}} \sqrt{\frac{\hbar\omega_{k''}}{2L^3}} e^{-i\omega_k t_3} e^{i\omega_{k'} t_1} (\alpha_{k'} e^{i(\vec{k}' \cdot \vec{r} - \omega_{k'} t'_1)} - \alpha_{k'}^* e^{-i(\vec{k}' \cdot \vec{r} - \omega_{k'} t'_1)}) \\ & (\alpha_{k''} e^{i(\vec{k}'' \cdot \vec{r} - \omega_{k''} t_2)} - \alpha_{k''}^* e^{-i(\vec{k}'' \cdot \vec{r} - \omega_{k''} t_2)}) \hat{f}(k = k''', k', k'') \\ & + \sum_{k, k', k'''} \left(\frac{\hbar\omega_k}{2L^3} \right) \sqrt{\frac{\hbar\omega_{k'}}{2L^3}} \sqrt{\frac{\hbar\omega_{k''}}{2L^3}} e^{-i\omega_k t_2} e^{i\omega_{k'} t_1} (\alpha_{k'} e^{i(\vec{k}' \cdot \vec{r} - \omega_{k'} t'_1)} - \alpha_{k'}^* e^{-i(\vec{k}' \cdot \vec{r} - \omega_{k'} t'_1)}) \\ & (\alpha_{k''} e^{i(\vec{k}'' \cdot \vec{r} - \omega_{k''} t_3)} - \alpha_{k''}^* e^{-i(\vec{k}'' \cdot \vec{r} - \omega_{k''} t_3)}) \hat{f}(k = k''', k', k'') \\ & + \sum_{k, k'', k'''} \left(\frac{\hbar\omega_k}{2L^3} \right) \sqrt{\frac{\hbar\omega_{k''}}{2L^3}} \sqrt{\frac{\hbar\omega_{k'''} }{2L^3}} e^{i\omega_k t'_1} e^{-i\omega_{k''} t_1} (\alpha_{k''} e^{i(\vec{k}'' \cdot \vec{r} - \omega_{k''} t'_2)} - \alpha_{k''}^* e^{-i(\vec{k}'' \cdot \vec{r} - \omega_{k''} t'_2)}) \\ & (\alpha_{k'''} e^{i(\vec{k}''' \cdot \vec{r} - \omega_{k'''} t_3)} - \alpha_{k'''}^* e^{-i(\vec{k}''' \cdot \vec{r} - \omega_{k'''} t_3)}) \hat{f}(k = k', k'', k''') \\ & + 2 \sum_{k, k'} \left(\frac{\hbar\omega_k}{2L^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{\hbar\omega_{k'}}{2L^3}} \alpha_k e^{i\omega_k t'_1} e^{-i\omega_k t_3} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_k t_2)} \\ & (\alpha_{k'} e^{i(\vec{k}' \cdot \vec{r} - \omega_{k'} t_1)} - \alpha_{k'}^* e^{-i(\vec{k}' \cdot \vec{r} - \omega_{k'} t_1)}) \hat{f}(k = k'' = k''', k') \\ & + 2 \sum_{k, k''} \left(\frac{\hbar\omega_k}{2L^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{\hbar\omega_{k''}}{2L^3}} \alpha_k e^{i\omega_k t'_1} e^{-i\omega_k t_3} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_k t_1)} \\ & (\alpha_{k''} e^{i(\vec{k}'' \cdot \vec{r} - \omega_{k''} t_2)} - \alpha_{k''}^* e^{-i(\vec{k}'' \cdot \vec{r} - \omega_{k''} t_2)}) \hat{f}(k = k' = k''', k'') \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& +2 \sum_{k, k'''} \left(\frac{\hbar \omega_k}{2L^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{\hbar \omega_{k'''} }{2L^3}} \alpha_k e^{i\omega_k t'_1} e^{-i\omega_k t_2} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_k t_1)} \\
& (\alpha_{k'''} e^{i(k''', \vec{r} - \omega_{k'''} t_3)} - \alpha_{k'''}^* e^{-i(k''', \vec{r} - \omega_{k'''} t_3)}) \hat{f}(k = k' = k'', k''') \\
& - \sum_{k, k'} \omega_{k'} \omega_k e^{i\omega_k t'_1} e^{-i\omega_k t_2} e^{i\omega_{k'} t_1} e^{-i\omega_{k'} t_3} \hat{f}(k' = k'', k = k''') \\
& - \sum_{k, k'} \omega_{k'} \omega_k e^{i\omega_k t'_1} e^{-i\omega_k t_3} e^{i\omega_{k'} t_1} e^{-i\omega_{k'} t_2} \hat{f}(k' = k'', k = k''') \\
& - \sum_{k, k''} \omega_{k''} \omega_k e^{i\omega_k t'_1} e^{-i\omega_k t_1} e^{i\omega_{k''} t_2} e^{-i\omega_{k''} t_3} \hat{f}(k'' = k''', k = k') \\
& +3 \sum_k \omega_k^2 \alpha_k^2 e^{i\omega_k t'_1} e^{-i\omega_k t_1} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_k t_3)} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_k t_2)} \hat{f}(k = k' = k'' = k''') \Big)
\end{aligned} \tag{5.11}$$

Reconstruyendo los campos eléctricos asociados a las α 's que fueron factorizadas tenemos,

$$\begin{aligned}
& \int \frac{d^2 \beta}{\pi} \langle \beta | \hat{\rho}_{8noco} | \beta \rangle = - \left(\frac{i}{\hbar} \right)^4 \int_{t_0}^t dt'_1 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_3 \\
& \left(\sum_{k'} \left(\frac{\hbar \omega_{k'}}{2L^3} \right) e^{i\omega_{k'} t_1} e^{-i\omega_{k'} t_3} e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t} e^{\frac{i}{\hbar} H_M t'_1} \hat{\mu} \cdot \vec{E}(t'_1) e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t'_1} e^{\frac{i}{\hbar} H_M t_0} |g, 0_g\rangle \right. \\
& \langle g, 0_g | e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t_0} e^{\frac{i}{\hbar} H_M t_3} \hat{\mu} \cdot \hat{e}_{k'} e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t_3} e^{\frac{i}{\hbar} H_M t_2} \hat{\mu} \cdot \vec{E}(t_2) e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t_2} \\
& e^{\frac{i}{\hbar} H_M t_1} \hat{\mu} \cdot \hat{e}_{k'} e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t_1} e^{\frac{i}{\hbar} H_M t} \\
& + \sum_{k'} \left(\frac{\hbar \omega_{k'}}{2L^3} \right) e^{i\omega_{k'} t_1} e^{-i\omega_{k'} t_2} \\
& e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t} e^{\frac{i}{\hbar} H_M t'_1} \hat{\mu} \cdot \vec{E}(t'_1) e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t'_1} e^{\frac{i}{\hbar} H_M t_0} |g, 0_g\rangle \\
& \langle g, 0_g | e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t_0} e^{\frac{i}{\hbar} H_M t_3} \hat{\mu} \cdot \vec{E}(t_3) e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t_3} e^{\frac{i}{\hbar} H_M t_2} \hat{\mu} \cdot \hat{e}_{k'} e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t_2} \\
& e^{\frac{i}{\hbar} H_M t_1} \hat{\mu} \cdot \hat{e}_{k'} e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t_1} e^{\frac{i}{\hbar} H_M t} \\
& + \sum_{k''} \left(\frac{\hbar \omega_{k''}}{2L^3} \right) e^{-i\omega_{k''} t_3} e^{i\omega_{k''} t_2} \\
& e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t} e^{\frac{i}{\hbar} H_M t'_1} \hat{\mu} \cdot \vec{E}(t'_1) e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t'_1} e^{\frac{i}{\hbar} H_M t_0} |g, 0_g\rangle \\
& \langle g, 0_g | e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t_0} e^{\frac{i}{\hbar} H_M t_3} \hat{\mu} \cdot \hat{e}_{k''} e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t_3} e^{\frac{i}{\hbar} H_M t_2} \hat{\mu} \cdot \hat{e}_{k''} e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t_2} \\
& e^{\frac{i}{\hbar} H_M t_1} \hat{\mu} \cdot \vec{E}(t_1) e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t_1} e^{\frac{i}{\hbar} H_M t} \\
& + \sum_k \left(\frac{\hbar \omega_k}{2L^3} \right) e^{i\omega_k t'_1} e^{-i\omega_k t_3} \\
& e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t} e^{\frac{i}{\hbar} H_M t'_1} \hat{\mu} \cdot \hat{e}_k e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t'_1} e^{\frac{i}{\hbar} H_M t_0} |g, 0_g\rangle \\
& \langle g, 0_g | e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t_0} e^{\frac{i}{\hbar} H_M t_3} \hat{\mu} \cdot \hat{e}_k e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t_3} e^{\frac{i}{\hbar} H_M t_2} \hat{\mu} \cdot \vec{E}(t_2) e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t_2} \\
& e^{\frac{i}{\hbar} H_M t_1} \hat{\mu} \cdot \vec{E}(t_1) e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t_1} e^{\frac{i}{\hbar} H_M t}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& e^{\frac{i}{\hbar} H_M t_1} \hat{\mu} \cdot \hat{e}_{k'} e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t_1} e^{\frac{i}{\hbar} H_M t} \\
& + \sum_{k, k''} \omega_{k''} \omega_k e^{i\omega_k t'_1} e^{-i\omega_k t_1} e^{i\omega_{k''} t_2} e^{-i\omega_{k''} t_3} \\
& e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t} e^{\frac{i}{\hbar} H_M t'_1} \hat{\mu} \cdot \hat{e}_k e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t'_1} e^{\frac{i}{\hbar} H_M t_0} |g, 0_g\rangle \\
& \langle g, 0_g | e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t_0} e^{\frac{i}{\hbar} H_M t_3} \hat{\mu} \cdot \hat{e}_{k''} e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t_3} e^{\frac{i}{\hbar} H_M t_2} \hat{\mu} \cdot \hat{e}_{k''} e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t_2} \\
& e^{\frac{i}{\hbar} H_M t_1} \hat{\mu} \cdot \hat{e}_k e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t_1} e^{\frac{i}{\hbar} H_M t} \\
& - 3 \sum_k \omega_k^2 \alpha_k^2 e^{i\omega_k t'_1} e^{-i\omega_k t_1} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_k t_3)} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_k t_2)} \hat{f}(k = k' = k'' = k''') \\
& \left(e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t} e^{\frac{i}{\hbar} H_M t'_1} \hat{\mu} \cdot \hat{e}_k e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t'_1} e^{\frac{i}{\hbar} H_M t_0} |g, 0_g\rangle \right. \\
& \langle g, 0_g | e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t_0} e^{\frac{i}{\hbar} H_M t_3} \hat{\mu} \cdot \hat{e}_k e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t_3} \\
& \left. e^{\frac{i}{\hbar} H_M t_2} \hat{\mu} \cdot \hat{e}_k e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t_2} e^{\frac{i}{\hbar} H_M t_1} \hat{\mu} \cdot \hat{e}_k e^{-\frac{i}{\hbar} H_M t_1} e^{\frac{i}{\hbar} H_M t} \right) \quad (5.12)
\end{aligned}$$

De forma análoga podemos encontrar una expresión para $\int \frac{d^2 \beta}{\pi} \langle \underline{\beta} | \hat{\rho}_{8noconm}^\dagger | \underline{\beta} \rangle$ que sería el complejo conjugado de la expresión anterior, junto con una expresión para $\int \frac{d^2 \beta}{\pi} \langle \underline{\beta} | \hat{\rho}_{8Clasica}^\dagger | \underline{\beta} \rangle$

5.2 Apéndice B: Expresiones de las trazas sobre estados de radiación β

Algunas expresiones útiles para el cálculo de la traza sobre estados de la radiación β se muestran a continuación,

$$\int \frac{d^2\beta}{\pi} \prod_k e^{-|\alpha_k - \beta_k e^{i\omega_k t}|^2} = 1 \quad (5.13)$$

$$\int \frac{d^2\beta}{\pi} \beta_k e^{i\omega_k t} \prod_k e^{-|\alpha_k - \beta_k e^{i\omega_k t}|^2} = \alpha_k \quad (5.14)$$

$$\int \frac{d^2\beta}{\pi} \beta_k^* \beta_{k'} e^{-i\omega_k t} e^{i\omega_{k'} t} \prod_k e^{-|\alpha_k - \beta_k e^{i\omega_k t}|^2} = \alpha_k^* \alpha_{k'} + \delta_{kk'} \quad (5.15)$$

$$\int \frac{d^2\beta}{\pi} \beta_k^* \beta_{k''} \beta_{k'''} \beta_{k'''} e^{-i\omega_k t} e^{i\omega_{k'} t} \prod_k e^{-|\alpha_k - \beta_k e^{i\omega_k t}|^2} = \alpha_k^* \alpha_{k''} \alpha_{k'''} + \alpha_{k''} \delta_{kk'''} + \alpha_{k'''} \delta_{kk''} + 2\alpha_k \delta_{kk'' k'''} \quad (5.16)$$

$$\int \frac{d^2\beta}{\pi} \beta_k^* \beta_{k''} \beta_{k'''} \beta_{k'''} e^{-i\omega_k t} e^{i\omega_{k''} t} e^{i\omega_{k'''} t} e^{i\omega_{k'''} t} \prod_k e^{-|\alpha_k - \beta_k e^{i\omega_k t}|^2} = \alpha_k^* \alpha_{k''} \alpha_{k'''} \alpha_{k'''} + \alpha_{k''} \alpha_{k'''} \delta_{kk''''} + \alpha_{k'''} \alpha_{k''} \delta_{kk'''} + \alpha_{k'''} \alpha_{k''} \delta_{kk''} + \alpha_{k''}^2 \delta_{kk''} \delta_{k'' k'''} + \alpha_{k'''}^2 \delta_{kk''} \delta_{k'' k'''} + 2\alpha_k \alpha_{k''} \delta_{kk'' k'''} + 2\alpha_k \alpha_{k'''} \delta_{kk'' k'''} + 2\alpha_k \alpha_{k''} \delta_{kk'' k'''} + 3\alpha_k \delta_{kk'' k'' k'''} \quad (5.17)$$

5.3 Apéndice C: Cálculo de H_e Y H_g sobre estados coherentes

Sabemos que,

$$\langle \alpha | \hat{x} | \alpha \rangle = \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}} \operatorname{Re} \alpha \quad (5.18)$$

y

$$\langle \alpha | \hat{p} | \alpha \rangle = \sqrt{2\hbar m\omega} \operatorname{Im} \alpha \quad (5.19)$$

Para nuestro caso, $|\alpha\rangle_g$ tenemos, $\operatorname{Re}(\alpha) = \operatorname{Im}(\alpha) = 0$. Por otra parte, en general tenemos,

$$|\alpha\rangle_g = |\operatorname{Re} \alpha + i \operatorname{Im} \alpha\rangle_g \quad (5.20)$$

Si consideramos que la función de onda transferida al primer estado excitado electrónico es una "copia" del estado base electrónico de la molécula y además consideramos potenciales armónicos, el problema puede ser simplificado considerando la traslación de ejes pertinentes. Así, el estado coherente $|\beta\rangle_e$ puede ser escrito en términos del estado coherente $|\alpha\rangle_g$ de la siguiente forma,

$$\operatorname{Re}(\beta) = \operatorname{Re}(\alpha) + \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x_0 \quad (5.21)$$

$$\operatorname{Im}(\beta) = \operatorname{Im}(\alpha) \quad (5.22)$$

Como caso particular tenemos que,

$$|0\rangle_g = \left| \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x_0 \right\rangle_e \quad (5.23)$$

Lo anterior nos permite calcular de manera sencilla la aplicación de H_g y H_e sobre estados coherentes. Así por ejemplo,

$$e^{-\frac{i}{\hbar} H_e(t-t_1)} |0_g\rangle_g =$$

$$e^{-\frac{i}{\hbar} H_e(t-t_1)} |\beta\rangle_e =$$

$$e^{-\frac{i}{\hbar} H_e(t-t_1)} e^{-\frac{1}{2}|\beta|^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\beta^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle_e =$$

$$e^{-\frac{1}{2}|\beta|^2} e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon(t-t_1)} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\beta^n}{\sqrt{n!}} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{n_e}(t-t_1)} |n\rangle_e =$$

$$e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon(t-t_1)} e^{-\frac{1}{2}|\beta|^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\beta^n}{\sqrt{n!}} e^{-\frac{i}{\hbar} [(n+\frac{1}{2})\hbar\omega](t-t_1)} |n\rangle_e =$$

$$e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon(t-t_1)} e^{-\frac{1}{2}\omega(t-t_1)} e^{-\frac{1}{2}|\beta|^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\beta^n}{\sqrt{n!}} e^{-in\omega(t-t_1)} |n\rangle_e =$$

$$\begin{aligned}
& e^{-\frac{i}{\hbar}\epsilon(t-t_1)} e^{-\frac{1}{2}\omega(t-t_1)} e^{-\frac{1}{2}|\beta|^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\beta e^{-i\omega(t-t_1)n}}{\sqrt{n!}} |n\rangle_e = \\
& e^{-\frac{i}{\hbar}\epsilon(t-t_1)} e^{-\frac{1}{2}\omega(t-t_1)} |\beta e^{-i\omega(t-t_1)}\rangle_e = \\
& e^{-\frac{i}{\hbar}\epsilon(t-t_1)} e^{-\frac{1}{2}\omega(t-t_1)} \left| \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} e^{-i\omega(t-t_1)} \right\rangle_e
\end{aligned} \tag{5.24}$$

5.4 Apéndice D: Cálculo de los coeficientes A, B y C

En la expresión para la señal de fluorescencia, ec.(3.90), aparecen los coeficientes A y B y en la expresión para el valor de expectación de la matriz de densidad reducida de la radiación aparece el coeficiente C . Estos valores están dados por,

$$\begin{aligned}
 A = & \sum_k \left(\frac{\hbar\omega_k}{2L^3} \right) (\vec{\mu} \cdot \hat{e}_k)^2 \left[\int_0^\infty dt_1 \int_{-\infty}^0 dt_2 e^{-\frac{i}{\hbar}(\epsilon - \hbar\omega_k)t_1} e^{-\frac{i}{\hbar}(\epsilon + \hbar\omega_k)t_2} \right. \\
 & \exp\left[-\frac{m\omega}{2\hbar} x_o^2 (1 - e^{-i\omega t_2} - e^{-i\omega t_1} + \cos\omega(t_2 - t_1) - \cos\omega t_2 - \cos\omega t_1)\right] + \\
 & \int_{-\infty}^0 dt_1 \int_{t_1}^0 dt_2 e^{\frac{i}{\hbar}(\epsilon - \hbar\omega_k)(t_1 - t_2)} \\
 & \exp\left[-\frac{m\omega}{2\hbar} x_o^2 (-1 + e^{i\omega t_2} - e^{i\omega t_1} - \cos\omega(t_2 - t_1) - \cos\omega t_2 + \cos\omega t_1)\right] + \\
 & \int_{-\infty}^0 dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 e^{\frac{i}{\hbar}(\epsilon + \hbar\omega_k)(t_1 - t_2)} \\
 & \exp\left[-\frac{m\omega}{2\hbar} x_o^2 (-1 + e^{-i\omega t_1} - e^{-i\omega t_2} - \cos\omega(t_2 - t_1) - \cos\omega t_1 + \cos\omega t_2)\right] + \\
 & \left. \int_{-\infty}^\infty dt_1 \int_{-\infty}^\infty dt_2 e^{\frac{i}{\hbar}(\epsilon + \hbar\omega_k)(t_1 - t_2)} \right. \\
 & \left. \exp\left[-\frac{m\omega}{2\hbar} x_o^2 (-1 + e^{-i\omega(t_2 - t_1)})\right] \right] \quad (5.25)
 \end{aligned}$$

y el coeficiente $B = B(t_{p2} - t_{p1})$, es una función solamente del intervalo entre los dos pulsos,

$$\begin{aligned}
 B(t_{p2} - t_{p1}) = & \sum_k \left(\frac{\hbar\omega_k}{2L^3} \right) (\vec{\mu} \cdot \hat{e}_k)^2 \\
 & \int_0^\infty dt_1 \int_{-\infty}^0 dt_2 e^{-\frac{i}{\hbar}(\epsilon - \hbar\omega_k)t_1} e^{-\frac{i}{\hbar}(\epsilon + \hbar\omega_k)t_2} \\
 & \exp\left[\frac{m\omega}{2\hbar} x_o^2 \left(e^{i\omega(t_{p2} - t_{p1})} (-1 + e^{-i\omega t_1} + e^{-i\omega t_2}) - \cos\omega(t_2 - t_1) + \cos\omega t_2 + \cos\omega t_1 \right)\right] + \\
 & \int_{-\infty}^0 dt_1 \int_{t_1}^0 dt_2 e^{\frac{i}{\hbar}(\epsilon - \hbar\omega_k)(t_1 - t_2)} \\
 & \exp\left[\frac{m\omega}{2\hbar} x_o^2 \left(e^{i\omega(t_{p2} - t_{p1})} (1 - e^{i\omega t_2} + e^{i\omega t_1}) + \cos\omega(t_2 - t_1) + \cos\omega t_2 - \cos\omega t_1 \right)\right] + \\
 & \int_{-\infty}^0 dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 e^{\frac{i}{\hbar}(\epsilon + \hbar\omega_k)(t_1 - t_2)} \\
 & \exp\left[\frac{m\omega}{2\hbar} x_o^2 \left(e^{i\omega(t_{p2} - t_{p1})} (1 + e^{-i\omega t_2} - e^{-i\omega t_1}) + \cos\omega(t_2 - t_1) - \cos\omega t_2 + \cos\omega t_1 \right)\right] + \\
 & \int_{-\infty}^\infty dt_1 \int_{-\infty}^0 dt_2 e^{\frac{i}{\hbar}(\epsilon + \hbar\omega_k)(t_1 - t_2)}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \exp \left[\frac{m\omega}{2\hbar} x_o^2 \left(e^{i\omega t_1} (-1 + e^{-i\omega(t_{p2}-t_{p1})}) + e^{-i\omega t_2} \right) + \cos \omega(t_{p2} - t_{p1}) \right] + \\
& \int_0^\infty dt_1 \int_{-\infty}^0 dt_2 e^{-\frac{i}{\hbar}(\epsilon - \hbar\omega_k)t_1} e^{-\frac{i}{\hbar}(\epsilon + \hbar\omega_k)t_2} \\
& \exp \left[\frac{m\omega}{2\hbar} x_o^2 \left(e^{-i\omega(t_{p2}-t_{p1})} (-1 + e^{-i\omega t_2} + e^{-i\omega t_1}) - \cos \omega(t_2 - t_1) - \cos \omega t_2 - \cos \omega t_1 \right) \right. \\
& \left. \int_{-\infty}^0 dt_1 \int_{t_1}^0 dt_2 e^{\frac{i}{\hbar}(\epsilon - \hbar\omega)(t_1 - t_2)} \right. \\
& \exp \left[\frac{m\omega}{2\hbar} x_o^2 \left(e^{-i\omega(t_{p2}-t_{p1})} (1 - e^{i\omega t_2} + e^{i\omega t_1}) + \cos \omega(t_2 - t_1) + \cos \omega t_2 - \cos \omega t_1 \right) \right. \\
& \left. \int_{-\infty}^0 dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 e^{\frac{i}{\hbar}(\epsilon + \hbar\omega)(t_1 - t_2)} \right. \\
& \exp \left[\frac{m\omega}{2\hbar} x_o^2 \left(e^{-i\omega(t_{p2}-t_{p1})} (1 - e^{-i\omega t_1} + e^{-i\omega t_2}) + \cos \omega(t_2 - t_1) - \cos \omega t_2 + \cos \omega t_1 \right) \right. \\
& \left. \int_{-\infty}^\infty dt_1 \int_{t_{p1}-t_{p2}}^0 dt_2 e^{\frac{i}{\hbar}(\epsilon(t_1+t_2) + \hbar\omega(t_1-t_2))} \right. \\
& \exp \left[\frac{m\omega}{2\hbar} x_o^2 \left(e^{-i\omega t_1} (1 + e^{-i\omega(t_{p2}-t_{p1})}) - e^{i\omega t_2} \right) - \cos \omega(t_{p2} - t_{p1}) + \cos \omega(t_2 + t_{p2}) \right. \\
& \left. \int_{-\infty}^\infty dt_1 \int_0^\infty dt_2 e^{\frac{i}{\hbar}(\epsilon + \hbar\omega)(t_1 - t_2)} \right. \\
& \left. \exp \left[\frac{m\omega}{2\hbar} x_o^2 \left(e^{-i\omega t_1} (-1 + e^{-i\omega(t_{p2}-t_{p1})}) + e^{i\omega t_2} \right) + \cos \omega(t_{p2} - t_{p1}) + \cos \omega(t_2 - t_1) \right] \right.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
C &= \sum_k (\vec{\mu} \cdot \hat{e}_k)^2 \omega_k \left(\int_0^\infty dt_1 \int_{-\infty}^0 dt_2 e^{-\frac{i}{\hbar}(\epsilon - \hbar\omega_k)t_1} e^{-\frac{i}{\hbar}(\epsilon + \hbar\omega_k)t_2} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x_o^2 (\cos \omega(t_2 - t_1) + \cos \omega t_2 - \cos \omega t_1)} \right. \\
&+ \int_{-\infty}^0 dt_1 \int_{t_1}^0 dt_2 e^{\frac{i}{\hbar}(\epsilon - \hbar\omega_k)t_1} e^{-\frac{i}{\hbar}(\epsilon - \hbar\omega_k)t_2} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x_o^2 (\cos \omega t_1 - \cos \omega t_2 - \cos \omega(t_2 - t_1))} \\
&\left. + \int_{-\infty}^0 dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 e^{-\frac{i}{\hbar}(\epsilon + \hbar\omega_k)t_2} e^{\frac{i}{\hbar}(\epsilon + \hbar\omega_k)t_1} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x_o^2 (\cos \omega t_2 - \cos \omega(t_2 - t_1) - \cos \omega t_1)} \right)
\end{aligned}$$

En lo que sigue se mostrara un cálculo explícito de uno de los términos anteriores. Consideremos el primer término de la expresión exacta para la parte no conmutativa de la matriz de densidad reducida ec.(3.86),

$$\begin{aligned}
& \sum_{\psi_e} \langle \psi_e, e | \hat{\rho}_{\text{primero}} | \psi_e, e \rangle = \\
& - \left(\frac{i}{\hbar} \right)^4 \sum_{k'} \left(\frac{\hbar\omega_{k'}}{2L^3} \right) (\vec{\mu} \cdot \hat{e}_k)^2 \int_{t_0}^t dt'_1 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_3 \\
& e^{-\frac{i}{\hbar}(\epsilon - \hbar\omega)t_1} e^{-\frac{i}{\hbar}(\epsilon + \hbar\omega)t_3} (\mu E(t'_1)) (\mu E(t_2)) e^{\frac{i}{\hbar} \epsilon t'_1} e^{\frac{i}{\hbar} \epsilon t_2} \\
& e^{-\frac{m\omega}{\hbar} x_o^2} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x_o^2 (\cos \omega(t_3 - t_1) - \cos \omega(t_3 - t_2) - \cos \omega(t_2 - t_1))}
\end{aligned}$$

$$e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x_0^2}(e^{-i\omega(t_3-t'_1)} - e^{-i\omega(t_2-t'_1)} + e^{-i\omega(t_1-t'_1)}) \quad (5.28)$$

Sustituyendo los pulsos gaussianos se obtiene,

$$\begin{aligned} & \sum_{\psi_e} \langle \psi_e, e|\hat{\rho}_{1'2}|\psi_e, e \rangle = \\ & - \left(\frac{i}{\hbar} \right)^4 \sum_{k'} \left(\frac{\hbar\omega_{k'}}{2L^3} \right) (\vec{\mu} \cdot \vec{e}_k)^2 \int_{t_0}^t dt'_1 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t'_1} dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_3 \\ & e^{-\frac{i}{\hbar}(\epsilon - \hbar\omega)t_1} e^{-\frac{i}{\hbar}(\epsilon + \hbar\omega)t_3} (\mu E_0) \left(e^{-\frac{(t'_1 - t_{p1})^2}{2\tau_L^2}} \text{Cos}(\Omega t'_1) + e^{-\frac{(t'_1 - t_{p2})^2}{2\tau_L^2}} \text{Cos}(\Omega t'_1) \right) \\ & (\mu E_0) \left(e^{-\frac{(t_2 - t_{p1})^2}{2\tau_L^2}} \text{Cos}(\Omega t_2) + e^{-\frac{(t_2 - t_{p2})^2}{2\tau_L^2}} \text{Cos}(\Omega t_2) \right) e^{\frac{i}{\hbar}\epsilon t'_1} e^{\frac{i}{\hbar}\epsilon t_2} \\ & e^{-\frac{m\omega}{\hbar}x_0^2} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x_0^2} (\text{cos}\omega(t_3 - t_1) - \text{cos}\omega(t_3 - t_2) - \text{cos}\omega(t_2 - t_1)) \\ & e^{\frac{m\omega}{2\hbar}x_0^2} (e^{-i\omega(t_3-t'_1)} - e^{-i\omega(t_2-t'_1)} + e^{-i\omega(t_1-t'_1)}) \quad (5.29) \end{aligned}$$

Haciendo las siguientes identificaciones,

$$\begin{aligned} f(t_3 - t_1, t_3 - t_2, t_2 - t_1) &= e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x_0^2} (\text{cos}\omega(t_3 - t_1) - \text{cos}\omega(t_3 - t_2) - \text{cos}\omega(t_2 - t_1)) \\ g(t_3 - t'_1, t_2 - t'_1, t_1 - t'_1) &= e^{\frac{m\omega}{2\hbar}x_0^2} (e^{-i\omega(t_3-t'_1)} - e^{-i\omega(t_2-t'_1)} + e^{-i\omega(t_1-t'_1)}) \quad (5.30) \end{aligned}$$

se puede realizar la integral sobre t'_1 :

$$\begin{aligned} & \int_{t_0}^t dt'_1 \left(e^{-\frac{(t'_1 - t_{p1})^2}{2\tau_L^2}} + e^{-\frac{(t'_1 - t_{p2})^2}{2\tau_L^2}} \right) \text{Cos}(\Omega t'_1) e^{\frac{i}{\hbar}\epsilon t'_1} g(t_3 - t'_1, t_2 - t'_1, t_1 - t'_1) = \\ & \frac{1}{2} \int_{t_0}^t dt'_1 \left(e^{-\frac{(t'_1 - t_{p1})^2}{2\tau_L^2}} \left(e^{i\Omega t'_1} + e^{-i\Omega t'_1} \right) e^{\frac{i}{\hbar}\epsilon t'_1} g(t_3 - t'_1, t_2 - t'_1, t_1 - t'_1) + \right. \\ & \left. \frac{1}{2} \int_{t_0}^t dt'_1 e^{-\frac{(t'_1 - t_{p2})^2}{2\tau_L^2}} \left(e^{i\Omega t'_1} + e^{-i\Omega t'_1} \right) e^{\frac{i}{\hbar}\epsilon t'_1} g(t_3 - t'_1, t_2 - t'_1, t_1 - t'_1) \right) = \\ & \frac{1}{2} e^{-\frac{1}{2\tau_L^2} t_{p1}^2} \left(e^{\frac{1}{2\tau_L^2} (t_{p1} + \frac{i}{\hbar}\tau_L^2(\epsilon + \hbar\Omega))^2} \int_{t_0}^t dt'_1 e^{-\frac{1}{2\tau_L^2} (t'_1 - t_{p1} - \frac{i}{\hbar}\tau_L^2(\epsilon + \hbar\Omega))^2} g(t_3 - t'_1, t_2 - t'_1, t_1 - t'_1) + \right. \\ & \left. e^{\frac{1}{2\tau_L^2} (t_{p1} + \frac{i}{\hbar}\tau_L^2(\epsilon - \hbar\Omega))^2} \int_{t_0}^t dt'_1 e^{-\frac{1}{2\tau_L^2} (t'_1 - t_{p1} - \frac{i}{\hbar}\tau_L^2(\epsilon - \hbar\Omega))^2} g(t_3 - t'_1, t_2 - t'_1, t_1 - t'_1) \right) + \\ & \frac{1}{2} e^{-\frac{1}{2\tau_L^2} t_{p2}^2} \left(e^{\frac{1}{2\tau_L^2} (t_{p2} + \frac{i}{\hbar}\tau_L^2(\epsilon + \hbar\Omega))^2} \int_{t_0}^t dt'_1 e^{-\frac{1}{2\tau_L^2} (t'_1 - t_{p2} - \frac{i}{\hbar}\tau_L^2(\epsilon + \hbar\Omega))^2} g(t_3 - t'_1, t_2 - t'_1, t_1 - t'_1) + \right. \\ & \left. e^{\frac{1}{2\tau_L^2} (t_{p2} + \frac{i}{\hbar}\tau_L^2(\epsilon - \hbar\Omega))^2} \int_{t_0}^t dt'_1 e^{-\frac{1}{2\tau_L^2} (t'_1 - t_{p2} - \frac{i}{\hbar}\tau_L^2(\epsilon - \hbar\Omega))^2} g(t_3 - t'_1, t_2 - t'_1, t_1 - t'_1) \right) \quad (5.31) \end{aligned}$$

Cuando los pulsos estan en resonancia, se tienen las siguientes aproximaciones,

$$\begin{aligned} e^{-\frac{\tau_L^2}{2\hbar^2}(\epsilon + \hbar\Omega)^2} &\approx 0 \\ e^{-\frac{\tau_L^2}{2\hbar^2}(\epsilon - \hbar\Omega)^2} &\approx 1 \quad (5.32) \end{aligned}$$

que es el equivalente de la aproximación de onda rotante, y la integral gaussiana en ec. (5.31) puede ser hecha al extender los límites $t \rightarrow \infty$ y $t_0 \rightarrow -\infty$. Se obtiene,

$$\begin{aligned} & \int_{t_0}^t dt'_1 \left(e^{-\frac{(t'_1 - t_{p1})^2}{2r_L^2}} + e^{-\frac{(t'_1 - t_{p2})^2}{2r_L^2}} \right) \text{Cos}(\Omega t'_1) e^{\frac{i}{\hbar} \epsilon t'_1} g(t_3 - t'_1, t_2 - t'_1, t_1 - t'_1) \approx \\ & \frac{1}{2} \sqrt{2\pi} \tau_L \left(e^{\frac{i}{\hbar} (\epsilon - \hbar\Omega) t_{p1}} g(t_3 - t_{p1}, t_2 - t_{p1}, t_1 - t_{p1}) + \right. \\ & \left. e^{\frac{i}{\hbar} (\epsilon - \hbar\Omega) t_{p2}} g(t_3 - t_{p2}, t_2 - t_{p2}, t_1 - t_{p2}) \right) \end{aligned} \quad (5.33)$$

De donde la ec. (5.29) se reduce a,

$$\begin{aligned} & \sum_{\psi_e} \langle \psi_e, e | \hat{\rho}_{\text{primero}} | \psi_e, e \rangle = \\ & - \left(\frac{i}{\hbar} \right)^4 \sum_{k'} \left(\frac{\hbar \omega_{k'}}{2L^3} \right) (\vec{\mu} \cdot \hat{e}_k)^2 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_3 \\ & e^{-\frac{i}{\hbar} (\epsilon - \hbar\omega) t_1} e^{-\frac{i}{\hbar} (\epsilon + \hbar\omega) t_3} (\mu E_0)^2 \\ & \frac{1}{2} \sqrt{2\pi} \tau_L \left(e^{\frac{i}{\hbar} (\epsilon - \hbar\Omega) t_{p1}} g(t_3 - t_{p1}, t_2 - t_{p1}, t_1 - t_{p1}) + \right. \\ & \left. e^{\frac{i}{\hbar} (\epsilon - \hbar\Omega) t_{p2}} g(t_3 - t_{p2}, t_2 - t_{p2}, t_1 - t_{p2}) \right) \\ & \left(e^{-\frac{(t_2 - t_{p1})^2}{2r_L^2}} \text{Cos}(\Omega t_2) + e^{-\frac{(t_2 - t_{p2})^2}{2r_L^2}} \text{Cos}(\Omega t_2) \right) e^{\frac{i}{\hbar} \epsilon t_2} \\ & e^{-\frac{m\omega}{\hbar} x_0^2} f(t_3 - t_1, t_3 - t_2, t_2 - t_1) \end{aligned} \quad (5.34)$$

Para el cálculo de la integral triple se intercambia el orden de integración,

$$\int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_3 = \int_{t_0}^t dt_2 \int_{t_2}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_2} dt_3$$

y se aplica la transformación,

$$\sigma(t''_1, t'_2, t'_3) = (t''_1 + t'_2, t'_2, t'_3 + t'_2) = (t_1, t_2, t_3)$$

de donde la ec. (5.34) se convierte en,

$$\begin{aligned} & \sum_{\psi_e} \langle \psi_e, e | \hat{\rho}'_2 | \psi_e, e \rangle = \\ & - \left(\frac{i}{\hbar} \right)^4 \sum_{k'} \left(\frac{\hbar \omega_{k'}}{2L^3} \right) (\vec{\mu} \cdot \hat{e}_k)^2 \int_{t_0}^t dt_2 \int_0^{t-t_2} dt_1 \int_{t_0-t_2}^0 dt_3 \\ & e^{-\frac{i}{\hbar} (\epsilon - \hbar\omega) t_1} e^{-\frac{i}{\hbar} (\epsilon + \hbar\omega) t_3} (\mu E_0)^2 \\ & \frac{1}{2} \sqrt{2\pi} \tau_L \left(e^{\frac{i}{\hbar} (\epsilon - \hbar\Omega) t_{p1}} g(t_3 + t_2 - t_{p1}, t_2 - t_{p1}, t_1 + t_2 - t_{p1}) + \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& e^{\frac{i}{\hbar}(\epsilon - \hbar\Omega)t_{p2}} g(t_3 + t_2 - t_{p2}, t_2 - t_{p2}, t_1 + t_2 - t_{p2}) \\
& \left(e^{-\frac{(t_2 - t_{p1})^2}{2\tau_L^2}} \text{Cos}(\Omega t_2) + e^{-\frac{(t_2 - t_{p2})^2}{2\tau_L^2}} \text{Cos}(\Omega t_2) \right) e^{-\frac{i}{\hbar}\epsilon t_2} \\
& e^{-\frac{m\omega}{\hbar}x_0^2} f(t_3 - t_1, t_3, -t_1)
\end{aligned} \tag{5.35}$$

El procedimiento para la integral sobre t_2 es similar al caso para t'_1 , de donde se tiene,

$$\begin{aligned}
& \sum_{\psi_e} \langle \psi_e, e | \hat{\rho}_{1,2} | \psi_e, e \rangle = \\
& - \left(\frac{i}{\hbar} \right)^4 F^2 e^{-\frac{m\omega}{\hbar}x_0^2} \sum_{k'} \left(\frac{\hbar\omega_{k'}}{2L^3} \right) (\vec{\mu} \cdot \hat{e}_k)^2 \\
& \left(\int_0^\infty dt_1 \int_{-\infty}^0 dt_3 e^{-\frac{i}{\hbar}(\epsilon - \hbar\omega_k)t_1} e^{-\frac{i}{\hbar}(\epsilon + \hbar\omega_k)t_3} \right. \\
& e^{-\frac{m\omega}{\hbar}x_0^2} (\cos\omega(t_3 - t_1) - \cos\omega t_3 - \cos\omega t_1) e^{\frac{m\omega}{\hbar}x_0^2} (e^{-i\omega t_3} + e^{-i\omega t_1} - 1) \\
& + e^{-\frac{i}{\hbar}(\epsilon - \hbar\Omega)(t_{p2} - t_{p1})} \int_0^\infty dt_1 \int_{-\infty}^0 dt_3 e^{-\frac{i}{\hbar}(\epsilon - \hbar\omega_k)t_1} e^{-\frac{i}{\hbar}(\epsilon + \hbar\omega_k)t_3} \\
& e^{-\frac{m\omega}{\hbar}x_0^2} (\cos\omega(t_3 - t_1) - \cos\omega t_3 - \cos\omega t_1) e^{\frac{m\omega}{\hbar}x_0^2} e^{-i\omega(t_{p2} - t_{p1})} e^{\frac{m\omega}{\hbar}x_0^2} (e^{-i\omega t_3} + e^{-i\omega t_1} - 1) \\
& + e^{\frac{i}{\hbar}(\epsilon - \hbar\Omega)(t_{p2} - t_{p1})} \int_0^\infty dt_1 \int_{-\infty}^0 dt_3 e^{-\frac{i}{\hbar}(\epsilon - \hbar\omega_k)t_1} e^{-\frac{i}{\hbar}(\epsilon + \hbar\omega_k)t_3} \\
& e^{-\frac{m\omega}{\hbar}x_0^2} (\cos\omega(t_3 - t_1) - \cos\omega t_3 - \cos\omega t_1) e^{\frac{m\omega}{\hbar}x_0^2} e^{i\omega(t_{p2} - t_{p1})} e^{\frac{m\omega}{\hbar}x_0^2} (e^{-i\omega t_3} + e^{-i\omega t_1} - 1) \\
& + \int_0^\infty dt_1 \int_{-\infty}^0 dt_3 e^{-\frac{i}{\hbar}(\epsilon - \hbar\omega_k)t_1} e^{-\frac{i}{\hbar}(\epsilon + \hbar\omega_k)t_3} \\
& \left. e^{-\frac{m\omega}{\hbar}x_0^2} (\cos\omega(t_3 - t_1) - \cos\omega t_3 - \cos\omega t_1) e^{\frac{m\omega}{\hbar}x_0^2} (e^{-i\omega t_3} + e^{-i\omega t_1} - 1) \right)
\end{aligned}$$

Finalmente hacemos las siguientes identificaciones,

$$\begin{aligned}
A_1 &= \sum_k \left(\frac{\hbar\omega_k}{2L^3} \right) (\vec{\mu} \cdot \hat{e}_k)^2 \int_0^\infty dt_1 \int_{-\infty}^0 dt_3 e^{-\frac{i}{\hbar}(\epsilon - \hbar\omega_k)t_1} e^{-\frac{i}{\hbar}(\epsilon + \hbar\omega_k)t_3} \tag{5.36} \\
& e^{-\frac{m\omega}{\hbar}x_0^2} (\cos\omega(t_3 - t_1) - \cos\omega t_3 - \cos\omega t_1) e^{\frac{m\omega}{\hbar}x_0^2} (e^{-i\omega t_3} + e^{-i\omega t_1} - 1) \\
B_1 &= \sum_k \left(\frac{\hbar\omega_k}{2L^3} \right) (\vec{\mu} \cdot \hat{e}_k)^2 \int_0^\infty dt_1 \int_{-\infty}^0 dt_3 e^{-\frac{i}{\hbar}(\epsilon - \hbar\omega_k)t_1} e^{-\frac{i}{\hbar}(\epsilon + \hbar\omega_k)t_3} \\
& e^{-\frac{m\omega}{\hbar}x_0^2} (\cos\omega(t_3 - t_1) - \cos\omega t_3 - \cos\omega t_1) e^{\frac{m\omega}{\hbar}x_0^2} e^{-i\omega(t_{p2} - t_{p1})} (e^{-i\omega t_3} + e^{-i\omega t_1} - 1) \\
C_1 &= \sum_k \left(\frac{\hbar\omega_k}{2L^3} \right) (\vec{\mu} \cdot \hat{e}_k)^2 \int_0^\infty dt_1 \int_{-\infty}^0 dt_3 e^{-\frac{i}{\hbar}(\epsilon - \hbar\omega_k)t_1} e^{-\frac{i}{\hbar}(\epsilon + \hbar\omega_k)t_3} \\
& e^{-\frac{m\omega}{\hbar}x_0^2} (\cos\omega(t_3 - t_1) - \cos\omega t_3 - \cos\omega t_1) e^{\frac{m\omega}{\hbar}x_0^2} e^{i\omega(t_{p2} - t_{p1})} (e^{-i\omega t_3} + e^{-i\omega t_1} - 1)
\end{aligned}$$

donde se ha vuelto a considerar que $t \rightarrow \infty$ y $t_0 \rightarrow -\infty$ y se ha usado $F = \frac{1}{2}\sqrt{2\pi}\tau_L\mu E_0$. En este caso, A_1 es el primer término de A , ec.(5.25), B_1 y C_1 corresponden al primero y quinto término en B , ec. (5.26). El resto de las integrales puede ser hecho de la misma manera.

5.5 Apéndice E: Programa de la doble rendija

Se utilizó el método del split - operator o método espectral para resolver la ecuación de Schrödinger cartesiana bidimensional y adimensional,

$$i \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{1}{2M} \nabla^2 \psi + V(x, y) \psi \quad (5.37)$$

donde $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$.

El método del split - operator establece que,

$$\psi(x, y, t_0 + \Delta t) = e^{i \frac{\Delta t}{4M} \nabla^2} e^{-i \Delta t V} e^{i \frac{\Delta t}{4M} \nabla^2} + O[(\Delta t)^3] \quad (5.38)$$

En ec. (5.38), los errores debido a la no conmutatividad entre \hat{p} y \hat{x} originan el término de orden 3 en Δt .

El efecto del operador,

$$e^{i \frac{\Delta t}{4M} \nabla^2} \quad (5.39)$$

sobre la función de onda al tiempo t_0 , $\psi(x, y, t_0)$, es equivalente a resolver la ecuación de onda para la partícula libre,

$$i \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{1}{2M} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} \right) \quad (5.40)$$

a un tiempo $\frac{\Delta t}{2}$ con precisamente, la $\psi(x, y, t_0)$ como la función de onda inicial. La solución a la ec.(5.40) se obtiene utilizando la representación en series de Fourier, esto es,

$$\psi(x, y, t) = \sum_{m=-N/2+1}^{N/2} \sum_{n=-N/2+1}^{N/2} \psi_{mn}(t) \exp\left(\frac{2\pi i}{L_0} (mx + ny)\right) \quad (5.41)$$

donde

$$\psi_{mn}\left(t_0 + \frac{\delta t}{2}\right) = \psi_{mn}(t_0) \exp\left(-\left(i \frac{\Delta t}{4M}\right) \left(\frac{2\pi i}{L_0}\right)^2 (m^2 + n^2)\right) \quad (5.42)$$

y L_0 es la longitud de un lado del cuadrado del area computacional.

Resumiendo, el método del split - operator se basa en la ecuación (5.38) donde el lado derecho es equivalente a realizar primero una propagación de una partícula libre durante un incremento de medio tiempo, a continuación viene un cambio de fase debido a la acción de la función potencial aplicada sobre todo un incremento de tiempo, y finalmente se tiene nuevamente una propagación adicional de partícula libre.

El siguiente programa en Fortran calcula la evolución de la función de onda de un electrón que pasa por un par de rendijas. La salida del programa son las dos funciones $\phi(x_0, y, t_0)$ y $\psi(x_0, y, t_0)$ correspondientes a la sección (2.3). La primer función de onda corresponde a un electrón que pasa por dos rendijas y

que por lo tanto presenta interferencia mientras que la segunda función representa a un electrón que fue detectado por un aparato de medición y que por lo tanto no presenta el patrón de interferencia.

PROGRAM DOBLERENDIJA

*

Programa que da la evolución de la función de onda de un *
electrón que pasa por dos rendijas. *

*

FI(I,S) = Función de onda un electrón que pasa por dos *
rendijas y que por lo tanto presenta interferencia *

*

PSI(I,s) = Función de onda de un electrón que fue visto *
por un aparato de medición y que por lo tanto no *
presenta interferencia. *

*

VARIABLES UTILIZADAS : *

*

L = Longitud de la caja bidimensional *

dT = Intervalos de tiempo. *

OMEGA = Energía del primer estado excitado del átomo. *

KA = Magnitud del vector de onda. *

VE = Constante de normalización de los modos del campo. *

PO = Momento de la onda inicial gaussiana. *

DY = Ancho de las rendijas. *

D = Separación entre las rendijas. *

Pot= Potencial producido por dos rendijas. *

NU = Número de iteraciones. *

DX = Extensión del potencial de las rendijas en dirección x *

M = Masa del electrón (en este caso = 1) *

AMP= Amplitud del potencial de las rendijas. *

complex*16 fimas(512,512), fimenos(512,512)

double precision x, y, pot(512,512), at(512,512),

dt, l, m, p, d, dy, dx, omega, ka, ve, xn

COMPLEX*16 C1, C2, C3, A(512,512), B(512,512), G(512,512)

INTEGER I, S, N, MAX, NU

NU = 10

MAX = 512

L = 10.0d0

M = 1.0d0

P = 3.14159265359d0

D = 0.1d0

```

DY = 0.5d0
DX = 0.5d0
OMEGA = 1.0d0
KA = 6.28318530717959d0
VE = 1.0d0
PO = 10.0d0
AMP = 500.0d0

```

```

*****
SE DISCRETIZA EL PLANO X-Y A MANERA DE TENER UN REJILLA O
RED *
EN DONDE SE EVALUAN LAS FUNCIONES. EXISTEN 512 * 512 PUN-
TOS. *
(MAX = 512 ). EL ORIGEN DEL SISTEMA SE CONSIDERA EN LA ES-
QUINA *
INFERIOR IZQUIERDA DEL CUADRADO EN CUESTION : L = 512 *
*****

```

```

      xn = 0.0d0
do 51 I=1, max
do 52 S=1, max
x = L*dble(I-1.)/dble(max)
fimas(I,S) = (1.0d0/
dSqrt(dSqrt(3.14159265359d0)*0.2d0))*
exp(-((1.0d0/(2.0d0*(0.2d0**2)))*((x-2.01171875d0)**2)+
(0.0,1.0)*PO*(x - 2.01171875d0))
fimenos(I,S) = fimas(i,s)
xn = xn + (0.5d0)*(abs(fimas(i,s))**2 +
abs(fimenos(i,s))**2 )
52 CONTINUE
51 CONTINUE

```

```

*****
SUBROUTINA PARA NORMALIZAR A LA FUNCIÓN DE ONDA  $\phi$ . SE
TRATA *
DE UN PAQUETE DE ONDAS GAUSSIANO *
*****

```

```

      do i = 1, max
do s = 1, max
fimas(i,s) = fimas(i,s)/sqrt(xn)
fimenos(i,s) = fimas(i,s)
end do
end do

```

```

*****

```

FUNCIÓN QUE DESCRIBE EL POTENCIAL DE DOS RENDIJAS. *

```
DO 23 I=1, MAX
DO 24 S=1, MAX
X = L*dbble(I-1.)/dbble(MAX)
y = L*dbble(s-1.)/dbble(max)
IF (((Y.GE.(L/2.0d0 - D)).AND.
(Y.LE.(L/2.0d0 + D))).OR.
((Y.GE.(L/2.0d0 + D + DY)).AND.
(Y.LE.L)).OR.((Y.GE.(0.0d0)).AND.
(Y.LE.(L/2.0d0 - D - DY)))).AND.
((X.GE.(3.49609375d0-dX)).AND.
(X.LE.3.49609375d0+dX)))THEN
POT(I,S) = amp*Exp(-((x-3.49609375d0)**2)/0.05d0)
ELSE
POT(I,S) = 0.0d0
ENDIF
24 CONTINUE
23 CONTINUE
```

FUNCIÓN QUE DESCRIBE EL POTENCIAL DE UN ÁTOMO GAUSSIANO.

*

```
do 25 I=1, max
do 26 S=1, max
X = L*dbble(I-1.)/dbble(MAX)
Y = L*dbble(S-1.)/dbble(MAX)
if ( ((x.ge.4.1015625d0).and.(x.le.4.4921875d0)).and.
* ((y.ge.2.55859375d0).and.(y.le.7.44140625d0))) then
AT(I,S) = (150.0d0)*Exp(-((x - 4.296875d0)**2 +
* (y - 5.0d0)**2)/0.1d0)
else
at(i,s) = 0.0d0
endif
26 continue
25 continue
```

SE COMIENZA A ITERAR A INTERVALOS DE TIEMPO DADOS POR DT

*

EN ESTE CASO "NU" DETERMINA EL NÚMERO DE ITERACIONES *

dT = 0.01d0
do 111 n = 1, nu

CÁLCULO DE FACTORES PARA LA EVOLUCIÓN ESPACIAL. *
SE CONSIDERA AL ÁTOMO. *

DO 27 I=1, MAX
DO 28 S=1, MAX
A(I,S)= Exp(-(0.0,1.0)*dt*(omega+pot(i,s)+at(i,s)))
B(I,S)= Exp(-(0.0,1.0)*dt*(omega+pot(i,s)-at(i,s)))
2 8 CONTINUE
27 CONTINUE

SE APLICA TRANSFORMADA RÁPIDA DE FOURIER A LAS FUNCIONES
FI *
Y PSI DISCRETIZADAS LINEAS ARRIBA. ESTA FUNCIÓN LA REALIZA
*
LA SUBROUTINA EVOLUCION(FI,PSI,dT) DONDE dT ES UN INTERVALO
DE *
TIEMPO FIJADO POR EL USUARIO. (dT = 0.01) *

call evolucion(fimas,fimenos,dT)

FACTORES QUE INTERVIENEN EN EL POTENCIAL DEL ÁTOMO *

do i=1, max
do s=1, max
fimas(i,s) = a(i,s)*fimas(i,s)
fimenos(i,s) = b(i,s)*fimenos(i,s)
end do
end do

UNA SEGUNDA EVOLUCIÓN LIBRE *

call evolucion(fimas,fimenos,dt)

COMPROBANDO LA NORMALIZACIÓN *

```
xn = 0.0d0
do s = 1, max
do i = 1, max
xn = xn + abs((0.5d0)*(fimas(s,i)+fimenos(s,i)))**2
end do
end do
```

ARCHIVOS QUE GUARDAN LA NORMALIZACIÓN Y FUNCIONES DE ONDA *

```
write (7,*) xn
if (n.eq.10) then
do i = 1, max
do 34 S=1, max
write (8,*) i, s, abs(0.5d0*(fimas(240,s) +
fimenos(240,s)))**2
write (9,*) i, s, abs(0.5d0*(0.0d0,1.0d0)*
(fimas(240,s) - fimenos(240,s)))**2
34 continue
end do
endif
```

111 continue

FIN DEL PROGRAMA PRINCIPAL *

STOP

END

SUBROUTINA PARA APLICAR EL OPERADOR EVOLUCIÓN SOBRE *
LOS VALORES DE FI Y PSI. *

```
SUBROUTINE EVOLUCION(FI1,PSI1,dT)
REAL*16 X1,Y1, dT1, P, M, L1, VR1(524288), VR2(524288)
COMPLEX*16 Z, H(512,512), W(512,512), FI1(512,512),
PSI1(512,512), w1(512,512)
INTEGER J, K, max1, V(2)
```

MAX1 = 512
L1 = 10.0d0
M = 1.0d0
P = 3.14159265359d0

CAMBIANDO A UN ARREGLO UNIDIMENSIONAL CON PARTE REAL *
E IMAGINARIA CONSECUTIVAS *

call vector(fi1,psil,vr1,vr2)

v(1) = max1
v(2) = max1

LLAMANDO AL ALGORITMO DE LA TRANSFORMADA RAPIDA DE
FOURIER *
BIDIMENSIONAL. *

CALL FOURN(VR1,V,2,-1)
CALL FOURN(VR2,V,2,-1)

REGRESANDO LOS ARREGLOS UNIDIMENSIONALES A ARREGLOS BIDIM
*
SIONALES. EN ESTE CASO VR1 ES GUARDADO EN FI(J,K) Y VR2 EN *
PSI(J,K). *

CALL ARREGLO(VR1,VR2,FI1,PSI1)

CONSTRUCCION DE EXPONENCIALES DE SPLIT OPERATOR *

x1 = -1.0d0
DO 3 J = 1, MAX1/2 + 1
x1 = x1 + 1.0d0
y1 = -1.0d0
DO 4, K=1; MAX1/2 + 1
y1 = y1 + 1.0d0
h(J,K) = Exp(-(0.0d0,1.0d0)*(0.01d0/4.0d0)*
((2.0d0*P/L1)**2)*(x1**2 + y1**2))
fi1(j,k) = h(j,k)*fi1(j,k)

```
psil(j,k) = h(j,k)*psil(j,k)
```

```
4 CONTINUE
```

```
3 CONTINUE
```

```
    x1 = -1.0d0
```

```
do 62 j = 1, max1/2 + 1
```

```
  x1 = x1 + 1.0d0
```

```
  y1 = dble(max1)/2
```

```
do 63 k = max1/2 + 2, max1
```

```
  y1 = y1 + 1.0d0
```

```
  h(j,k) = exp(-(0.0d0,1.0d0)*(0.01d0/4.0d0)*  
((2.0d0*P/L1)**2)*(x1**2 + (y1 - dble(max1))**2))
```

```
  fl(j,k) = fl(j,k)*h(j,k)
```

```
  psil(j,k) = psil(j,k)*h(j,k)
```

```
63 continue
```

```
62 continue
```

```
    x1 = dble(max1)/2
```

```
do 64 j = max1/2 + 2, max1
```

```
  x1 = x1 + 1.0d0
```

```
  y1 = -1.0d0
```

```
do 65 k = 1, max1/2 + 1
```

```
  y1 = y1 + 1.0d0
```

```
  h(j,k) = exp(-(0.0d0,1.0d0)*(0.01d0/4.0d0)*  
((2.0d0*P/L1)**2)*((x1-dble(max1))**2 + y1**2))
```

```
  fl(j,k) = fl(j,k)*h(j,k)
```

```
  psil(j,k) = psil(j,k)*h(j,k)
```

```
65 continue
```

```
64 continue
```

```
    x1 = dble(max1)/2
```

```
do 66 j = max1/2 + 2, max1
```

```
  x1 = x1 + 1.0d0
```

```
  y1 = max1/2 do 67 k = max1/2 + 2, max1
```

```
    y1 = y1 + 1.0d0
```

```
  h(j,k) = exp(-(0.0d0,1.0d0)*(0.01d0/4.0d0)*  
((2.0d0*P/L1)**2)*((x1 - dble(max1))**2 +
```

```
(y1 - dble(max1))**2))
```

```
  fl(j,k) = fl(j,k)*h(j,k)
```

```
  psil(j,k) = psil(j,k)*h(j,k)
```

```
67 continue
```

```
66 continue
```

```
*****
```

```
ANTITRANSFORMADA DE FOURIER *
```

```
*****
```

```

CALL VECTOR(FI1,PSI1,VR1,VR2)
CALL FOURN(VR1,V,2,1)
CALL FOURN(VR2,V,2,1)
CALL ARREGLO(VR1,VR2,FI1,PSI1)

```

```

*****
FABRICANDO FI1(J,K) Y PSI1(J,K) *
*****

```

```

DO 20 J=1, MAX1
DO 21 K=1, MAX1
FI1(J,K) = FI1(J,K)/(dble(MAX1)*dble(MAX1))
PSI1(J,K) = PSI1(J,K)/(dble(MAX1)*dble(MAX1))
21 CONTINUE
20 CONTINUE

```

```

RETURN
END

```

```

*****
SUBROUTINA QUE CAMBIA UN ARREGLO BIDIMENSIONAL A UN AR-
REGLO *
UNIDIMENSIONAL. *
*****

```

```

SUBROUTINE VECTOR(FI1,PSI1,VEC1,VEC2)
COMPLEX*16 FI1(512,512), PSI1(512,512)
REAL*16 VEC1(524288), VEC2(524288)
INTEGER J, K, R, MAX2
MAX2 = 512
R = 0
DO 5 J=1, MAX2
DO 6 K=1, MAX2
R=R+1
VEC1(R)= REAL(FI1(K,J))
VEC2(R)= REAL(PSI1(K,J))
R=R+1
VEC1(R)= IMAG(FI1(K,J))
VEC2(R)= IMAG(PSI1(K,J))
6 CONTINUE
5 CONTINUE
RETURN
END

```

```

*****

```

SUBROUTINA QUE CAMBIA UN VECTOR A UN ARREGLO BIDIMENSIONAL. *

```

SUBROUTINE ARREGLO(VECT1,VECT2,FI2,PSI2)
COMPLEX*16 FI2(512,512), PSI2(512,512)
REAL*16 X1, X2, VECT1(524288), VECT2(524288)
INTEGER J, K, S, MAX3
MAX3 = 512
S=0
DO 7 J=1, MAX3
DO 8 K=1, MAX3
S = S+1
X1 = VECT1(2*S-1)
Y1 = VECT1(2*S)
X2 = VECT2(2*S-1)
Y2 = VECT2(2*S)
FI2(K,J) = CMPLX(vect1(2*s-1),vect1(2*s))
PSI2(K,J)= CMPLX(vect2(2*s-1),vect2(2*s))
8 CONTINUE
7 CONTINUE
RETURN
END

```

SUBROUTINA QUE REEMPLAZA DATA POR SU TRANSFORMADA DE FOURIER *

DISCRETA N-DIMENSIONAL SI ISIGN ES 1. SI ES -1 ES LA INVERSA. *
 NN(NDIM) ES UN ARREGLO ENTERO QUE CONTIENE LA LONGITUD DE *

CADA DIMENSION (EJEM. (32,64) IMPLICA 32*64 DATOS). *

DATA ES UN ARREGLO UNIDIMENSIONAL DE 2 VECES EL PRODUCTO *

DE ESRAS LONGITUDES. *

```

SUBROUTINE FOURN(DATA, NN, NDIM, ISIGN)
INTEGER ISIGN,NDIM,NN(NDIM)
REAL*16 DATA(524288)
INTEGER I1,I2,I2REV,i3,I3REV,IBIT,IDIM,IFP1,IFP2,IP1,IP2,
IP3,K1,K2,N,NPREV,NREM,NTOT
REAL*16 TEMPI,TEMPR
DOUBLE PRECISION THETA,WI,WPI,WPR,WR,WTEMP
NTOT=1
DO 11 IDIM=1, NDIM
NTOT=NTOT*NN(IDIM)

```

```

11 CONTINUE
NPREV = 1
DO 18 IDIM=1, NDIM
N=NN(IDIM)
NREM = NTOT/(N*NPREV)
IP1=2*NPREV
IP2=IP1*N
IP3=IP2*NREM
I2REV = 1
DO 14 I2=1,IP2,IP1
IF(I2.LT.I2REV)THEN
DO 13 I1=I2,I2+IP1-2,2
DO 12 I3=I1,IP3,IP2
I3REV=I2REV+I3-I2
TEMPR=DATA(I3)
TEMPI=DATA(I3+1)
DATA(I3)=DATA(I3REV)
DATA(I3+1)=DATA(I3REV+1)
DATA(I3REV)=TEMPR
DATA(I3REV+1)=TEMPI
12 CONTINUE
13 CONTINUE
ENDIF
IBIT=IP2/2
1 IF ((IBIT.GE.IP1).AND.(I2REV.GT.IBIT)) THEN
I2REV=I2REV-IBIT
IBIT=IBIT/2
GOTO 1
ENDIF
I2REV = I2REV + IBIT
14 CONTINUE
IFP1=IP1
2 IF (IFP1.LT.IP2) THEN
IFP2=2*IFP1
THETA=ISIGN*6.28318530717959D0/(IFP2/IP1)
WPR=-2.D0*SIN(0.5D0*THETA)**2
WPI=SIN(THETA)
WR=1.D0
WI=0.D0
DO 17 I3=1, IFP1,IP1
DO 16 I1=I3,I3+IP1-2,2
DO 15 I2=I1,IP3,IFP2
K1=I2
K2=K1+IFP1
TEMPR=SNGL(WR)*DATA(K2)-SNGL(WI)*DATA(K2+1)
TEMPI=SNGL(WR)*DATA(K2+1)+SNGL(WI)*DATA(K2)

```

```
DATA(K2)=DATA(K1)-TEMPR  
DATA(K2+1)=DATA(K1+1)-TEMPI  
DATA(K1)=DATA(K1)+TEMPR  
DATA(K1+1)=DATA(K1+1)+TEMPI  
15 CONTINUE  
16 CONTINUE  
WTEMP=WR  
WR=WR*WPR-WI*WPI+WR  
WI=WI*WPR+WTEMP*WPI+WI  
17 CONTINUE  
IFP1=IFP2  
GOTO 2  
ENDIF  
NPREV=N*NPREV  
18 CONTINUE  
RETURN  
END
```

Bibliography

- [1] Bernard d'Espagnat, *Veiled Reality An Analysis of Present-Day Quantum Mechanical* (Addison-Wesley, United States of America, 1995).
- [2] A. Peres. When is a Quantum Measurement?. *Am. J. Phys.* **54**, 688 (1986)
- [3] J. von Neumann, *Mathematical Foundations of Quantum Mechanics*, (Princeton University Press, Princeton, NJ, 1955).
- [4] M. A. B. Whitaker. One a Model of Wave-Function Collapse. *Physica A* **255**, 455 (1998)
- [5] G. C. Ghirardi, A. Rimini and T. Weber. Unified Dynamics for Microscopic and Macroscopic System. *Phys. Rev.* **D34**, 470 (1986)
- [6] H. Everett III. "Relative State" Formulation of Quantum Mechanics. *Rev. Mod. Phys.* **29**, 454 (1957)
- [7] N.G. van Kampen. Ten Theorems About Quantum Mechanical Measurements. *Physica A* **153**, 97 (1988).
- [8] N.G. van Kampen. Note on the Two-Slit Experiment. *J. Stat. Phys.* **77**, 345 (1994).
- [9] R. Feynman, R.B. Leighton, and M.L. Sands, *The Feynman Lectures on Physics (Vol. III)*(Addison-Wesley, Reading, MA, 1963).
- [10] Víctor Romero-Rochín and Ricardo Martínez-Galicia. *Revista Mexicana de Física.* in press (2005)
- [11] J. I. Cirac, P. Zoller. Quantum Computations with Cold Trapped Ions. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4091 (1995)
- [12] A. K. Ekert. Quantum Cryptography Based on Bell's Theorem. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 661 (1991)
- [13] L. Davidovich, N. Zagury, M. Brune, J. M. Raimond, S. Haroche. Teleportation of an Atomic State Between Two Cavities Using Nonlocal Microwave Fields. *Phys. Rev. A* **50**, R895 (1994)

- [14] B. Schumacher. Sending Entanglement Through Noisy Quantum Channels. *Phys. Rev. A* **54**, 2614 (1996)
- [15] V. Buzek, M. Hillery. Quantum Copying: Beyond the no-Cloning Theorem. *Phys. Rev. A* **54**, 1844 (1996)
- [16] A. Einstein, B. Podolski, and N. Rosen. Can Quantum-Mechanics Description of Physical Reality be Considered Complete?. *Phys. Rev.* **47**, 777 (1935).
- [17] J. S. Bell. On the Einstein-Podolsky-Rosen Paradox. *Physics* **1**, 195 (1964)
- [18] Bohm, D. *Quantum Theory* (Dover Publications, United Sates of America, 1989).
- [19] J. F. Clauser, M. A. Horne, A. Shimony and R. A. Holt. Proposed Experiment to Test Local Hidden-Variable Theories. *Phys. rev. Lett.* **23**, 880 (1969).
- [20] A. Aspect, J. Dalibard and G. Roger. Experimental Test of Bell's Inequalities Using Time-Varying Analyzers. *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1804 (1982)
- [21] A. Aspect, P. Grangier, and G. Roger. Experimental Tests of Realistic Local Theories via Bell's Theorem. *Phys.Rev. Lett.* **47**, 460 (1981)
- [22] A. Aspect, P. Grangier, and G. Roger. Experimental Realization of Einstein-Podolsky-Rosen-Bohm Gedankenexperiment: A New Violation of Bell's Inequalities. *Phys.Rev. Lett.* **49**, 91 (1982)
- [23] N. F. Scherer, R. Carlson, A. Matro, M. Du, A. J. Ruggiero, V. Romero-Rochin, J. A. Cina, G. R. Fleming and S. A. Rice. Fluorescence-Detected Wave Packet Interferometry: Time Resolved Molecular Spectroscopy With Sequences of Femtosecond Phase-Locked Pulses. *J. Chem. Phys.* **95**, 1487 (1991).
- [24] V. Blanchet, M. A. Bouchene, and B. Girard. Temporal Coherent Control in the Photoionization of Cs_2 : Theory and Experiment. *J. Chem. Phys.* **108**, 4862 (1998)
- [25] Ch. Warmut, A. Tortschanoff, F. Milota, M. Shapiro, Y. Prior, I. Sh. Averbukh, M. Schleich, W. Jakubetz, and H. F. Kauffmann. Studying Vibrational Wavepacket Dynamics by Measuring Fluorescence Interference Fluctuations. *J. Chem. Phys.* **112**, 5060 (2000)
- [26] J. B. Ballard, H. U. Stauffer, E. Mirowski, and S. R. Leone. Simultaneous Control of Time-Dependent Population Transfer Dynamics and Wave-Packet Quantum Interferences in Li_2 by Shaped Ultrafast Pulses. *Phys. Rev. A* **66**, 043402 (2002)

- [27] K. Ohmori, Y. Sato, E. E. Nikitin and S. A. Rice. High-Precision Molecular Wave-Packet Interferometry with HgAr Dimers. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 243003 (2003).
- [28] V. Romero Rochin and J. A. Cina. Aspects of Impulsive Stimulated Scattering in Molecular Systems. *Physical Review A* **50**, 763 (1994)
- [29] J. A. Cina and R. A. Harris. On the Preparation and Measurement of Superpositions of Chiral Amplitudes. *J. Chem. Phys.* **100**, 2531 (1994)
- [30] J. A. Cina and R. A. Harris. Superpositions of Handed Wave Functions. *Science* **267**, 832 (1995)
- [31] C. Leichtle, W. P. Schleich, I. Sh. Averbukh, and M. Shapiro. Quantum State Holography. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1418 (1998)
- [32] C. Leichtle, W. P. Schleich, I. Sh. Averbukh, and M. Shapiro. Wave Packet Interferometry Without Phase-Locking. *J. Chem. Phys.* **108**, 6057 (1998)
- [33] J. A. Cina. Nonlinear Wavepacket Interferometry for Polyatomic Molecules. *J. Chem. Phys.* **113**, 9488 (2000)
- [34] R. P. Duarte-Zamorano and V. Romero-Rochín. Analysis on the Cina Harris Proposal for the Preparation and Detection of Chiral Superposition States. *J. Chem. Phys.* **114**, 9276 (2001)
- [35] T. S. Humble and J. A. Cina. Towards the Reconstruction of Time-Dependent Vibronic States from Nonlinear Wavepacket Interferometry Signals. *Bull. Korean Chem. Soc.* **24**, 1111 (2003)
- [36] J. A. Cina, D. S. Kilin, and T. S. Humble. Wavepacket Interferometry for Short-Time Electronic Energy Transfer: Multidimensional Optical Spectroscopy in the Time Domain. *J. Chem. Phys.* **121**, 2117 (2004)
- [37] S. Ramos-Sánchez and V. Romero-Rochín. Preparation and Resolution of Molecular States by Coherent Sequences of Phase-Locked Ultrashort Laser Pulses. *J. Chem. Phys.* **121**, 2117 (2004)
- [38] T. S. Humble and J. A. Cina. Molecular State Reconstruction by Nonlinear Wave Packet Interferometry. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 060402-1 (2004)
- [39] L. D. Noordam, D. I. Duncan, and T. F. Gallagher. Ramsey Fringes in Atomic Rydberg Wave Packets. *Phys. Rev. A* **45**, 4734 (1992)
- [40] L. Marmet, H. Held, G. Raithel, J. A. Yeazell, and H. Walther. Observation of Quasi-Landau Wave Packets. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3779 (1994)
- [41] R. R. Jones, D. W. Schumacher, T. F. Gallagher, and P. H. Bucksbaum. Bound-State Interferometry Using Incoherent Light. *J. Phys. B* **28**, L405 (1995)

- [42] J. F. Christian and B. Broers. Cross Correlations in Ramsey Pump-Probe Interferometry. *Phys. Rev. A* **52**, 3655 (1995)
- [43] V. Blanchet, C. Nicole, M. A. Bouchene, and B. Girard. Temporal Coherent Control in Two-Photon Transitions: From Optical Interferences to Quantum Interferences. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2716 (1997)
- [44] T. S. Weinacht, J. Ahn, and P. H. Bucksbaum. Measurement of the Amplitude and Phase of a Sculpted Rydberg Wave Packet. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5508 (1998)
- [45] J. M. Raimond, M. Brune, and S. Haroche. Colloquium: Manipulating Quantum Entanglement with Atoms and Photons in a Cavity. *Rev. Mod. Phys.* **73**, 565 (2001) and references therein.
- [46] Víctor Romero-Rochín and Ricardo Martínez-Galicia. Molecular Wave Packet Interferometry and Quantum Entanglement. *J. Chem. Phys.* **122**, 094101- (2005).
- [47] M.D. Feit, J.A. Fletk Jr., and A. Steiger. Solution of the Schrödinger Equation by a Spectral Method. *J. Comp. Phys.* **47**,412 (1982). We used a grid of 512 x 512 points.
- [48] F. Shimizu, K. Shimizu, and H. Takuma. Double-Slit Interference with Ultracold Metastable Neon Atoms. *Phys. Rev. A* **46**, R17 (1992). This article reports the measurement of double-slit interference with cold neon atoms; the comparison of the experimental curves with the theory is made, of course, without taking into account the MCP fluorescent plate detector.
- [49] W. H. Louisell, *Quantum Statistical Properties of Radiation* (John Wiley & Sons, United States of America, 1990)
- [50] P. Luc, Y. d'Aignaux, and R. Vetter. Precise Wave-Number Calibration in Molecular Spectra: The Case of $Ti\Omega$. *Metrologia* **34**, 319 (1997)
- [51] M. O. Scully and M. S. Subairy, *Quantum Statistical Properties of Radiation* (John Wiley & Sons, United States of America, 1990)
- [52] R. J. Glauber. Coherent and Incoherent States of the Radiation Field. *Phys. Rev.* **131**, 2766 (1963)
- [53] W. Heisenberg, *Z. Phys.* **43**, 172 (1927). Translation into English in *Quantum Theory and Measurement*, J .A. Wheeler and W .H. Zurek, eds. (Princeton University Press, Princeton, NJ, 1983).
- [54] See for example, *Quantum Theory and Measurement*, ed. J .A. Wheeler and W.H. Zurek (Princeton University Press, Princeton, NJ, 1983).
- [55] N. Bohr, in Albert Einstein, *Philosopher-Scientist*, P.A. Schilpp, ed. (The Library of Living Philosophers, Evanston, IL, 1949).



AVISO DE ACEPTACION

México, D. F., 28 de febrero de 2005.

No. de Ref.: 2833
Sección: Investigación

Dr. Víctor Romero Rochín
Instituto de Física, UNAM
Ciudad Universitaria
04510 México, D. F.

Estimado Dr. Romero Rochín :

Tenemos el agrado de informarle que el artículo titulado:

"On the necessity of the postulate of the collapse of the wave function: an explicit calculation of the "double-slit" problem",

cuyos autores son R. Martínez-Galicia y V. Romero Rochín, ha sido aceptado para publicación en la Revista Mexicana de Física en la sección **Investigación**.

Cualquier cambio de dirección, le rogamos nos lo comuniqué a la brevedad posible.

Con un atento saludo


Dra. Carmen Cisneros
Directora

On the necessity of the postulate of the collapse of the wave function: an explicit calculation of the “double-slit” problem.

R. Martínez-Galicia and V. Romero-Rochín*

Instituto de Física

Universidad Nacional Autónoma de México

Apartado Postal 20-364, 01000 México, D.F. Mexico.

Abstract

Based on numerical calculations of the two-slit problem, we object van Kampen's proposal that the collapse of the wave function is an unnecessary postulate of Quantum Mechanics if the measuring apparatus is included in a unitary evolution of the system-apparatus. We argue that van Kampen's interpretation does not substitute the collapse postulate, it is not precise and it appears impracticable.

Basados en cálculos numéricos del problema de las dos rejillas, objetamos la propuesta de van Kampen de que el colapso de la función de onda sea un postulado innecesario de la Mecánica Cuántica si el aparato de medición se incluye en una evolución unitaria del conjunto sistema-aparato. Argüimos que la interpretación de van Kampen no sustituye el postulado del colapso, no es precisa y parece ser impracticable.

PACS: 03.65.Bz

*Corresponding author. e-mail: romero@fisica.unam.mx

It is already an old and unabated discussion the meaning of the collapse of the wave function. In the formalism set up by von Neumann [1], and in fact already pointed out by Heisenberg [2], it is discussed that there is a need for an additional postulate that establishes that once a *measurement* on a quantum system has been performed, the unitary evolution of the system wave vector ceases to be valid and the state suddenly *collapses* and takes one of the allowed eigenstates of the operator corresponding to the measured quantity. What constitutes a *measurement* and *how* the system takes on the given value of the wave function are also aged questions and there is a plethora of discussions in the literature [3]. It is certainly not our purpose to discuss them here. There is, however, an alternative point of view very clearly summarized by van Kampen [4] and certainly advocated by other authors, in which it is argued that there is actually no need to stipulate the additional postulate of the collapse of the wave function. Instead, the alternative idea is based on the fact that the measuring apparatus is also a quantum system and that the act of *measuring* is just an interaction with the system under investigation. Therefore, the full description of the combined system-apparatus should yield and explain the “collapse” of the wave function. The requirement for the measuring apparatus to be thus considered is that it should have many degrees of freedom and that initially be prepared in a metastable state, such that the measurement leaves it in a stable state and the transition becomes *irreversible* in the macroscopic sense. One first ambiguity on van Kampen’s scheme is that the macroscopic states of the apparatus are not precisely defined, or identified, with single quantum eigenstates; rather, they are loosely defined in terms of collections or densities of states. Because of the many degrees of freedom involved, the macroscopic states tend to lose coherence among themselves such that after a certain characteristic time (i.e. the coherence time) the interference among those states is almost negligible. Hence, for times after the system-apparatus interaction took place, longer than the coherence time, the probabilities for occurrence of the macroscopic states can be considered as “classical”. That is, even though there may be many possible macroscopic states, only one will occur without any possible interference from the other macroscopic states. Since each macroscopic state is entangled with a given state

of the microscopic system under investigation, following van Kampen, one can identify that when the interaction took place the wave function of the microscopic system collapsed: It collapsed from the wave function before the interaction with the apparatus to that entangled with the given macroscopic state of the apparatus.

Although the previous explanation is very appealing and appears to demote the postulate of the wave function collapse to a *derived* concept, we do not find it satisfactory. The purpose of this note is to raise a several-fold objection to van Kampen's interpretation of the collapse of the wave function. In the same vein as van Kampen's it is not our intention to philosophy about Quantum Mechanics, but rather to limit ourselves as to how Quantum Mechanics is and should be used in understanding physical phenomena. It is mainly in this sense that we find that van Kampen's interpretation does not substitute the collapse postulate, it is not precise, and it appears impossible to put in practice.

The collapse of the wave function and the problem of measurement are intimately linked but they are not exactly the same problem. The first is the necessary concept to make contact between, on the one hand, theoretical descriptions and predictions of the evolution of a *closed* system under a given system Hamiltonian and, on the other hand, a given experimental situation that is supposed to be able to extract the eigenvalues and probabilities of the different states of the system *without* the apparatus. The concept is necessary because of the nature of the quantum mechanical description of natural phenomena: The uncertainty principle, the core of Quantum Mechanics, can only be consistent with a multitude of realizations rather than with a single one. Moreover, Quantum Mechanics is very precise as to *all* the possible outcomes of a given measurable variable *and* of their probabilities of occurrence, but it is silent as to which of them will actually be realized. For the purposes of discussing our objections to van Kampen's arguments we would also like to pose the concept of the collapse in an equivalent manner. That is, one can argue that one does not need to follow the time evolution of the wave function and that what really matters are the measurable quantities such as the eigenvalues of the observables and the *transition probabilities* between *given* initial and final states (corresponding to a complete set of commuting

observables, or, in the standard interpretation, to a complete set of specified measurements) notwithstanding what happens in the interim. This is equivalent to the collapse since the transition probabilities indicate the multitude of the final states and in a given experiment only one of them occurs.

The measurement problem deals more with the loss of coherence among macroscopic states. That is, what van Kampen's has clearly shown is that interaction of microscopic systems with macroscopic objects leads, to a large extent, to a conversion of quantum probabilities into classical probabilities and that this result can be used to understand how a measuring apparatus works. Indeed, the Schrödinger cat "paradox" can easily be resolved in this way: the cat acts as a measuring apparatus for the decaying atom that triggers the "killing" mechanism. Thus, van Kampen's measurement description is very helpful in understanding how macroscopic, "classical" objects (such as ourselves) appear to follow the rules of classical probabilities (based on our ignorance) rather than those of quantum mechanics with their "nonintuitive" interference effects.

In order to explicitly show our objections we shall analyze the Young two-slit problem using a (streamlined) version of van Kampen's measuring apparatus. We mention that van Kampen himself [5] has given an approximated calculation of his model, and for that matter Feynman in his *Lectures* [6] also describes those results. Here we show an exact (numerical) solution of the diffraction of a wave packet through a two-slit screen with and without the presence of a measuring apparatus. Let us briefly review the model for the two-slit experiment and the typical explanation given when trying to find out which slit the particle went through [7]. A two-dimensional "electron" initially prepared in a wave packet state (or in a plane-wave state) incides normally on a screen with two "holes" and its position is registered on a "photographic plate" placed on the other side of the screen, see Fig. 1. Under these conditions the probability of finding the particle on the plate, at any given time, shows the interference caused by the presence of the two slits. It is argued that if one tries to "see" which hole the particle went through, the interference is destroyed. (For definiteness, let us consider the case where one looks for the electron *after* it passes

through the holes.) The simplest explanation is that the measuring apparatus that detects the position of the electron makes the wave function to *collapse* to that position and, from there, a new wave function fans out. Since the detector is “on the other side” of the screen, the new wave function does not pass through the holes and, therefore, shows no interference. Van Kampen argues that it is unnecessary to appeal to the collapse of the wave function. Instead, he proposes that the measuring apparatus be considered as part of an overall *unitary* system-apparatus description. The “collapse” is then taken into account by the observation that the states of the detector, consistent when there is no detection, are orthogonal to the states when there *is* detection. Even though the apparatus is in a superposition of states, it is assumed that there can be no interference between those states by appealing to the behavior of macroscopic systems. When there is detection, van Kampen shows generally [4] that the interaction with the apparatus acts as a “source” and a wave function indeed fans out from the position of the apparatus. In the process of “measuring” the detector makes an irreversible transition that “permanently” registers the position of the electron. However, and because of the unitarity of the evolution, we emphasize that for the cases when the apparatus does not make the irreversible transition, and purposely does not detect, it still does detect. That is, even when it is not “detected” the resulting electron wave function is nevertheless modified from the case when there was no detector at all. In our opinion this poses a serious objection to van Kampen’s arguments [4]. van Kampen himself [4] points out to this aspect but somehow plays it down and his argument is that, in any case, when the “detection” is successful the collapse occurs. We shall discuss below that one can say that in both cases, i.e. detection and no detection, the wave function collapses. We shall argue that this ambiguity at the macroscopic level indicates that the necessity of the collapse has not been avoided. This fact, namely, that the detector influences the evolution of the system even if the detection does not occur, has already been discussed by other authors, see Refs. [8–10], in the search for a satisfactory understanding of the measurement problem.

We now present the model and the exact (albeit numerical) results. As stated above the *system* is one electron and a screen with two slits. The measuring apparatus is an atom

together with the electromagnetic radiation field. The atom is initially prepared in an excited state with a forbidden transition to the ground state. If the electron passes near the atom, the latter becomes polarized and the atomic transition is then possible with the emission of a photon in any direction. The photon can be further registered but van Kampen indicates that it is not necessary to include it since the decayed atom acts as a permanent record of the passage of the electron; we return to this point below. Considering the energy of the atom in the ground state to be zero and Ω in the excited state, the Hamiltonian of the system-apparatus is ($\hbar = c = m = 1$)

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_s(\vec{r}) + \frac{1}{2}\Omega(1 + \sigma_z) + \sum_{\vec{k}} k a_{\vec{k}}^\dagger a_{\vec{k}} - iu(r)\sigma_x \sum_{\vec{k}} v_{\vec{k}} (a_{\vec{k}} - a_{\vec{k}}^\dagger), \quad (1)$$

where $V_s(\vec{r})$ is the potential of the two-slit screen; the third and the fourth terms represent the atom and the radiation free Hamiltonians and the last term is the interaction between the electron and the apparatus; σ_i are the Pauli matrices. The interaction term is the product of the electric field times the dipole moment operator and whose strength depends on the function $u(r)$; this, in turn, is supposed to be different from zero only in a small region of space. The coefficients $v_{\vec{k}}$ involve the normalization of the field modes and the form factor for the allowed values of \vec{k} in the dipole approximation.

The states of the overall system-apparatus may be written as,

$$|\Psi(t)\rangle = \phi(\vec{r}, t) |+, 0\rangle + \sum_{\vec{k}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}, t) |-, \vec{k}\rangle. \quad (2)$$

The state $|+, 0\rangle$ represents the atom in the excited state and no photons, while the state $|-, \vec{k}\rangle$ is the atom in the ground state and one photon with momentum \vec{k} . The amplitudes $\phi(\vec{r}, t)$ and $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}, t)$ are the electron wave functions when there is no atomic transition and when there is, respectively. The orthogonality of the atom-radiation states guarantees no interference between these electronic amplitudes. In this point we must assume that, *in practice*, it would be very difficult to produce a further measurement on the apparatus that would yield interference between those states. Since both the measuring atom and the wave packet have finite spatial extensions, there is a finite time during which the transition can occur. This may be considered as the coherence time in this model.

Schrödinger equation for this problem yields the following set of equations:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_s(\vec{r}) + \Omega \right) \phi - iu(\vec{r}) \sum_{\vec{k}} v_{\vec{k}} \psi_{\vec{k}} \quad (3)$$

and

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi_{\vec{k}} = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_s(\vec{r}) + k \right) \psi_{\vec{k}} + iu(\vec{r}) v_{\vec{k}} \phi, \quad (4)$$

for all \vec{k} . In order to be able to perform explicit numerical calculations we now make further assumptions on the apparatus. These assumptions, although making it lose some of its genericity, preserve the main requirements to qualify it as an “apparatus”. These are: (a) the atomic transition is very sharp in energy; that is, the width of the transition line is considered much smaller than any other relevant energy parameter. This implies that as the atom makes the transition with energy Ω , the frequency of the emitted photon is $k \approx \Omega$. (b) The emission is isotropic; that is, there is equal probability for emission in any direction. Assumptions (a) and (b) are implemented through the value of the coupling coefficients $v_{\vec{k}}$. Namely, we approximate $v_{\vec{k}} = v_k \approx v$ if $k \approx \Omega$, and $v_{\vec{k}} \approx 0$ otherwise. Note that, still, there are an *infinite* number of possible directions for the emitted photons, and thus, one still faces an infinite number of equations (3) and (4). However, using a very particular choice of initial conditions the problem can drastically be reduced to only two equations: Far in the past, the overall state is such that the electron is in a state $\phi(\vec{r}, t \rightarrow -\infty)$, the atom in the excited state $|+\rangle$, and the radiation field with no photons present,

$$|\Psi(t \rightarrow -\infty)\rangle = \phi(\vec{r}, t \rightarrow -\infty) |+\rangle |0\rangle. \quad (5)$$

This implies that $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}, t \rightarrow -\infty) = 0$ for all \vec{k} . We now choose the initial state of the electron $\phi(\vec{r}, t \rightarrow \infty)$ as a wave packet localized far away from the two-slit screen. Using this initial condition in Eqs.(3) and (4) together with assumptions (a) and (b), it is very easy to check that for all $k \neq \Omega$, $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}, t) = 0$ for all time. For $|\vec{k}| = \Omega$ all $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}, t)$ are indeed different from zero, but they are all *identical*. In words this means that *if* the atom emits, the probability of further finding the electron at a given position \vec{r} is *independent* of the

direction in which the photon was emitted. Thus, we need to solve *only* two equations of the infinite set (3) and (4). This can clearly be seen if we set

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}, t) \left(\sum_{k=\Omega} \right)^{-1/2} \quad (6)$$

and

$$\tilde{v} = v \left(\sum_{k=\Omega} \right)^{1/2}, \quad (7)$$

where $\sum_{k=\Omega}$ is the sum of all the electromagnetic modes with wave vector magnitude equal to Ω . The coupled equations to be solved now are

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_s(\vec{r}) + \Omega \right) \phi - iu(\vec{r}) \tilde{v} \psi \quad (8)$$

and

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_s(\vec{r}) + \Omega \right) \psi + iu(\vec{r}) \tilde{v} \phi, \quad (9)$$

subject to the aforementioned initial conditions. It can also be verified that while the overall state is given by Eq.(2), the normalization condition reduces to

$$\int d^3r |\phi(\vec{r}, t)|^2 + \int d^3r |\psi(\vec{r}, t)|^2 = 1 \quad (10)$$

with ϕ and ψ being not orthogonal, in general. We stress that while the apparatus is still macroscopic in the sense of having a very large number of degrees of freedom, the analytic simplification to only two amplitudes is not only a consequence of assumptions (a) and (b) above, but also a consequence of the peculiar initial condition. The irreversibility of the measurement remains guaranteed, since once the atom emits it remains in the ground state $|-\rangle$.

We now proceed to discuss the numerical results of Eqs.(8) and (9). The equations were solved using the split-operator method [11]. In Fig. 1 we show the position of the screen with the slits and the position of the atom. In order to facilitate the numerical calculation, the “walls” of the screen are not infinite but rather a very high and sharp Gaussian function.

We have verified, not shown here, that the tunneling through those barriers is completely negligible for the times that we choose to analyze the wave functions. The strength function $u(r)$ of the atom in Eqs.(8) and (9) is also taken to be a Gaussian function. The component $\phi(\vec{r}, 0)$ of the initial state of the electron is a minimum uncertainty wave packet in the propagating direction x and constant in the y direction, parallel to the screen. The center of the wave packet moves initially with a given velocity pointing towards the screen. The component $\psi(\vec{r}, 0)$ of the initial state is chosen to be zero. We chose arbitrary values for all variables such that the numerical procedure worked well and the results were easily interpretable.

In the following set of figures we show the probabilities $|\phi(\vec{r}, t_0)|^2$ and $|\psi(\vec{r}, t_0)|^2$ of finding the electron at the position $\vec{r} = (x_0, y)$ with x_0 a fixed position to the right of the screen and as a function of the vertical variable y . The time t_0 is arbitrary but the same for all figures.

In Fig. 2 we show the probability $|\phi_f(\vec{r}, t_0)|^2$ for the case when *there is no atom* and, therefore, the component $\psi(\vec{r}, t)$ equals zero all the time. We can clearly see the expected symmetric interference pattern, with some diffraction due to the finite width of the slits. This is the result with which we shall compare the following cases.

Figs. 3 shows the probabilities $|\phi(\vec{r}, t_0)|^2$ and $|\psi(\vec{r}, t_0)|^2$ when the detecting atom is placed *near* one of the slits. The cases (A) and (B) correspond to different strengths of the interaction of the electron with the atom. We note that as the strength is increased the wave function $\psi(\vec{r}, t_0)$ of the “detected” electron is more noticeable and, indeed, it shows no interference (though again, some diffraction due to the finite size of the holes, see below). At the same time, the wave function $\phi(\vec{r}, t_0)$ of the electron that was not “detected” becomes more and more deformed precisely in the region where the detected part appears, clearly showing the presence of the atom. This can easily be seen by comparing Figs. 2 and 3.

The set of Figs. 4 show the probabilities $|\phi(\vec{r}, t_0)|^2$ and $|\psi(\vec{r}, t_0)|^2$ when the detecting atom is placed exactly in the middle between the slits. Again, the different cases correspond to increasing electron-atom interaction strength and, once more, the presence of the atom in *both* probability amplitudes is evident. For a clearer conclusion of this point we refer the

reader to compare Fig. 2 with the probability $|\phi(\vec{r}, t_0)|^2$ of Figs. 3 and 4.

We would like to point out to the small oscillations of the amplitude of $\psi(\vec{r}, t_0)$ in Figs. 3 and 4. These oscillations are due to the diffraction caused by the finite sizes of the slits and the detecting atom. That is, those oscillations are not a sign of interference of the wave function passing through both slits. In Figs. 3A and 3B the diffraction is more clearly seen because the atom is placed "asymmetrically" with respect to the slits (notice that the oscillations are also asymmetric). In Fig. 4A the effect is not seen at the scale of the plot but in Fig. 4B the effect is again visible because of the larger intensity of the electron-atom interaction, and it is symmetric in this case.

It is also instructive to verify that if one chooses "not to see" whether the atom emitted or not, the sum of the probabilities $|\phi(\vec{r}, t_0)|^2 + |\psi(\vec{r}, t_0)|^2$ *does not* equal the probability $|\phi_f(\vec{r}, t_0)|^2$ when there is no atom. That is, contrary to many pedagogical and qualitative discussions, the result is different if the detector is present from the case when there is no detector, whether one chooses to see or not, simply because the evolution of the system occurs under different Hamiltonians. See Fig. 5.

Our main objection is that van Kampen's connotation of collapse applies equally well to the case when the detection is successful and to the case when it is not, as opposed to his stance that the collapse occurs only when the detection actually happened. In the figures above one sees that the wave function $\phi_f(\vec{r}, t)$ collapses to *either* to $\phi(\vec{r}, t)$ or to $\psi(\vec{r}, t)$ when the apparatus is present. This is more clearly seen in cases (B) of Figs. 3 and 4. To call "collapse" only to the case when there is detection, because the wave function seems to *spatially* collapse to the position of the atom, is arbitrary: The usual connotation of the concept of collapse refers to the reduction of an arbitrary wave function to an eigenstate of the measured observables. The apparatus of van Kampen is designed to measure the position of the electron at the atom's location and, it could be argued, the collapse should only apply to the case when the atom makes the transition. However, it is evident that the wave function is modified in either case and there is no right to call one case a "measurement" and not to the other one. This is a very important objection to van Kampen's arguments;

that is, for the case when there is no transition, even though the apparatus remains in a metastable state, one must consider it as “stable” as when the transition occurred. This is the only way that one could a posteriori distinguish one case from the other and attach a “classical” probability $\int d\vec{r}|\psi|^2$ to the “successful” case and $\int d\vec{r}|\phi|^2$ to the “unsuccessful” one. However, even with this observation, van Kampen’s idea still seems very attractive because it appears to show that the interaction of a macroscopic system with a microscopic one *always* “collapses” the wave function of the latter, in the sense that after the interaction has taken place (and for times longer than the coherence time) the different macroscopic states occur with “classical” probabilities. However, the origin of the probabilities is not classical since there is no underlying dynamics that if we knew, we could in principle predict the outcome with probability equal to one. It is impossible because the origin is quantum mechanical. In other words, the macroscopic states also collapse. We have seen that even when the purported measurement did not take place, the apparatus itself also “collapsed” to other of its macroscopic states, and we do not know to which one. And again, in a given realization of the experiment, only one state will occur. Thus, we are still facing the “problem” that we can only predict the transition probabilities between initial and final states, which we have argued is equivalent to the concept of the collapse. It is the lack of coherence between macroscopic states, and therefore of interference, what seems to free us from the particle-wave dilemma and, thus, of the apparent need for the collapse. But the collapse concept is concealed there and we have appealed to it in order to give meaning to the realization of the different macroscopic states.

The second objection, not unrelated to the previous one, is that even if we accept that the collapse happened only when the transition occurred, the result is manifestly apparatus- and measurement-dependent. In van Kampen’s original treatment, Ref. [4], he plays down the role of the photon that the atom emits. It is said that the photon can be registered by a photographic plate that one needs not to include in the description since the decayed atom acts as a permanent record. Indeed. However, if one includes the photographic plate into the *unitary* description, the interference patterns will be different from the case when

it is not included. Thus, we end up with a theory whose results depend on what we use to measure them. Although this critique may seem more of a practical usage rather than of a fundamental difficulty, we find that this interpretation, in a sense, defeats the purpose of the *theory* of Quantum Mechanics. That is, as a *theory*, the measurable predictions of Quantum Mechanics are not only the eigenvalues of the operators but also the probabilities of such measurements. The values of those probabilities are completely dependent on the Hamiltonian used to evolve the system. The actual probabilities in a given set of actual experiments may serve to deduce, if not the whole state, at least a partial knowledge of it. And in most practical cases one is interested in the probabilities (or states) corresponding to the evolution under a given *system* Hamiltonian in the *absence* of the apparatus. In other words, Quantum Mechanics *is* used in everyday problems (such as atomic spectra, specific heats and superconductivity) to find out states of systems that have attached a particular system Hamiltonian. How one *measures* the corresponding physical quantities in order to extract the probabilities pertaining to a given state *is not* a problem of Quantum Mechanics, but rather, it is part of our tasks to be able to subtract the effect of the measuring apparatus and find out the state in the absence of the detector. As a simple example, we all believe it is meaningful and useful to *know* the natural linewidth of, say, an atomic transition; such a knowledge can only be *inferred* from experiments that necessarily include the effects of the surroundings (other than the electromagnetic vacuum) and the measuring apparatus. [12]

We find that van Kampen's analysis is an excellent example of an actual measuring apparatus that shows that Quantum Mechanics can indeed describe a measurement; specially the fact that in order to go from "quantum" to "classical" probabilities the apparatus must have a large number of degrees of freedom and that the partial knowledge of the whole wave function yields an increase in entropy of the macroscopic state. [4] And indeed, van Kampen's analysis reflects the fact that a measurement "collapses" the wave function. However, many questions remain blurred and imprecise. For instance, when does exactly the macroscopic states lose their coherence? how precise and definite is this incoherence? how large a system must be to be considered macroscopic? how rigorous and precise can we make these

statements as a matter of principle? We should not disregard the experimentalist ingenuity in preparing macrostates with longer and longer coherence times. As a matter of fact, the possible success of the quantum computers will rest on the ability of maintaining many qubits coherent for a long time. [13]

To summarize, the point of van Kampen is whether the collapse *follows* from the rules of Quantum Mechanics or not. Our point is that the “problem” of the collapse, and its need, is a consequence of the uncertainty principle, the core of Quantum Mechanics, and we cannot dispose of it *within* the theory. The collapse postulate is what tells us that only one of the realizations occurs. For microscopic systems the collapse concept is more poignant because the interference effects cannot be neglected, but it remains true for macroscopic systems.

Acknowledgment

We acknowledge partial support from CONACYT (Mexico) through grant No. 32634-E.

REFERENCES

- [1] J. von Neumann, *Mathematical Foundations of Quantum Mechanics*, (Princeton University Press, Princeton, NJ, 1955).
- [2] W. Heisenberg, *Z. Phys.* **43**, 172 (1927). Translation into English in *Quantum Theory and Measurement*, J.A. Wheeler and W.H. Zurek, eds. (Princeton University Press, Princeton, NJ, 1983).
- [3] See for example, *Quantum Theory and Measurement*, ed. J.A. Wheeler and W.H. Zurek (Princeton University Press, Princeton, NJ, 1983).
- [4] N.G. van Kampen, *Physica A* **153**, 97 (1988).
- [5] N.G. van Kampen, *J. Stat. Phys.* **77**, 345 (1994).
- [6] R. Feynman, R.B. Leighton, and M.L. Sands, *The Feynman Lectures on Physics* (Vol. III) (Addison-Wesley, Reading, MA, 1963).
- [7] N. Bohr, in *Albert Einstein, Philosopher-Scientist*, P.A. Schilpp, ed. (The Library of Living Philosophers, Evanston, IL, 1949).
- [8] R.H. Dicke, *Am. J. Phys.* **49**, 925 (1981).
- [9] P. Blanchard and A. Jadczyk, *Helv. Phys. Acta* **69**, 613 (1996).
- [10] B. Huttner, A. Muller, J.D. Gautier, H. Zbinden, and N. Gisin, *Phys. Rev. A* **54**, 3783 (1996).
- [11] M.D. Feit, J.A. Fleck Jr., and A. Steiger, *J. Comp. Phys.* **47**, 412 (1982). We used a grid of 512×512 points.
- [12] F. Shimizu, K. Shimizu, and H. Takuma, *Phys. Rev. A* **46**, R17 (1992). This article reports the measurement of double-slit interference with cold neon atoms; the comparison of the experimental curves with the theory is made, of course, without taking into account the MCP fluorescent plate detector.

- [13] D. Kielpinski, V. Meyer, M.A. Rowe, C.A. Sackett, W.M. Itano, C. Monroe, and D.J. Wineland, *Science* **291**, 1013 (2001).

FIGURE CAPTIONS

Figure 1. A sketch of the system, showing the box where the evolution is calculated indicating the position of the screen with the two slits. The two positions of the atom refer to the cases of Figs. 3 and 4. The dotted line is the position x_0 where the registering plate is placed. To the left of the screen the initial wave packet is also sketched.

Figure 2. Probability $|\phi_f(x_0, y, t_0)|^2$ of finding the electron at the registering plate placed in x_0 , see Fig. 1, for the case when *there is no atom*.

Figures 3. Probabilities of finding the electron at the registering plate placed in x_0 , when the atom is placed *above* one of the slits, see Fig. 1. $|\phi(x_0, y, t_0)|^2$ is the pattern when the atom *does not* emit a photon, and $|\psi(x_0, y, t_0)|^2$ is when the atom *emits* a photon. (A) and (B) refer to different strengths \bar{v} of the electron-atom interaction.

Figures 4. Probabilities of finding the electron at the registering plate placed in x_0 , when the atom is placed in the *center* between the slits, see Fig. 1. $|\phi(x_0, y, t_0)|^2$ is the pattern when the atom *does not* emit a photon, and $|\psi(x_0, y, t_0)|^2$ is when the atom *emits* a photon. (A) and (B) refer to different strengths \bar{v} of the electron-atom interaction.

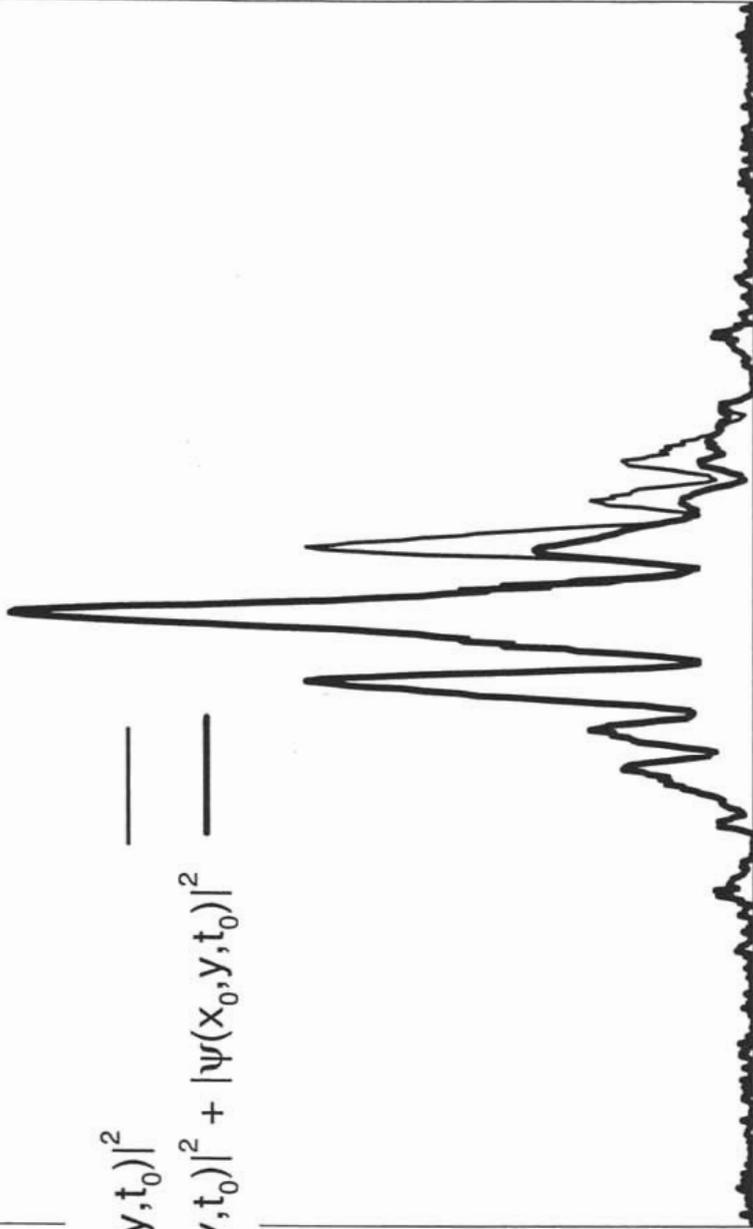
Figure 5. Comparison of the probabilities $|\phi_f(x_0, y, t_0)|^2$ when *there is no atom*, with the sum $|\phi(x_0, y, t_0)|^2 + |\psi(x_0, y, t_0)|^2$ of Fig. 3A. The latter is the total probability of finding the electron at the plate, independently of whether the atom registers or not. Note that these quantities are *different*.

$$|\phi_f(x_0, y, t_0)|^2$$

—

$$|\phi(x_0, y, t_0)|^2 + |\psi(x_0, y, t_0)|^2$$

—



y

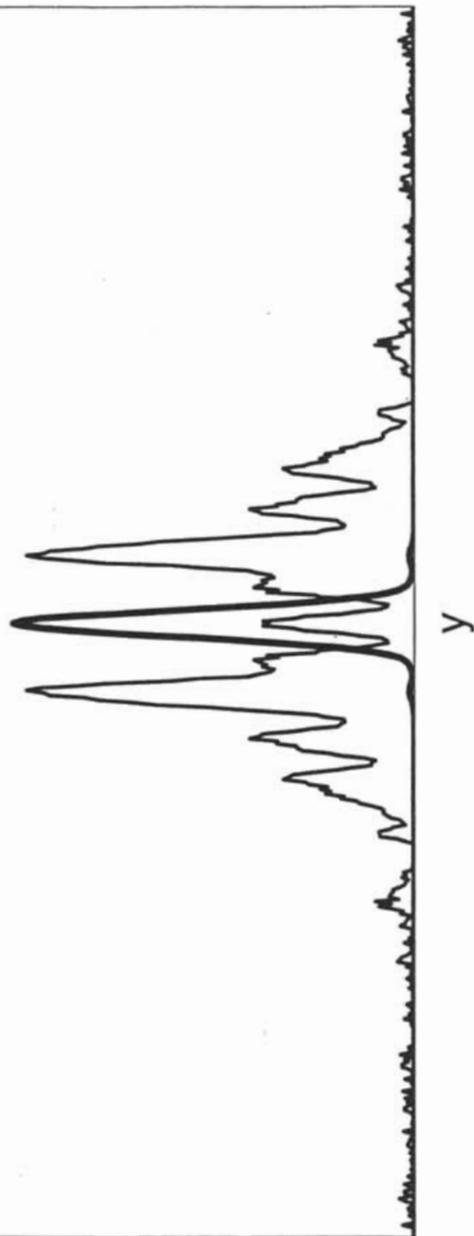
$$|\phi(x_0, y, t_0)|^2$$

—

$$|\psi(x_0, y, t_0)|^2$$

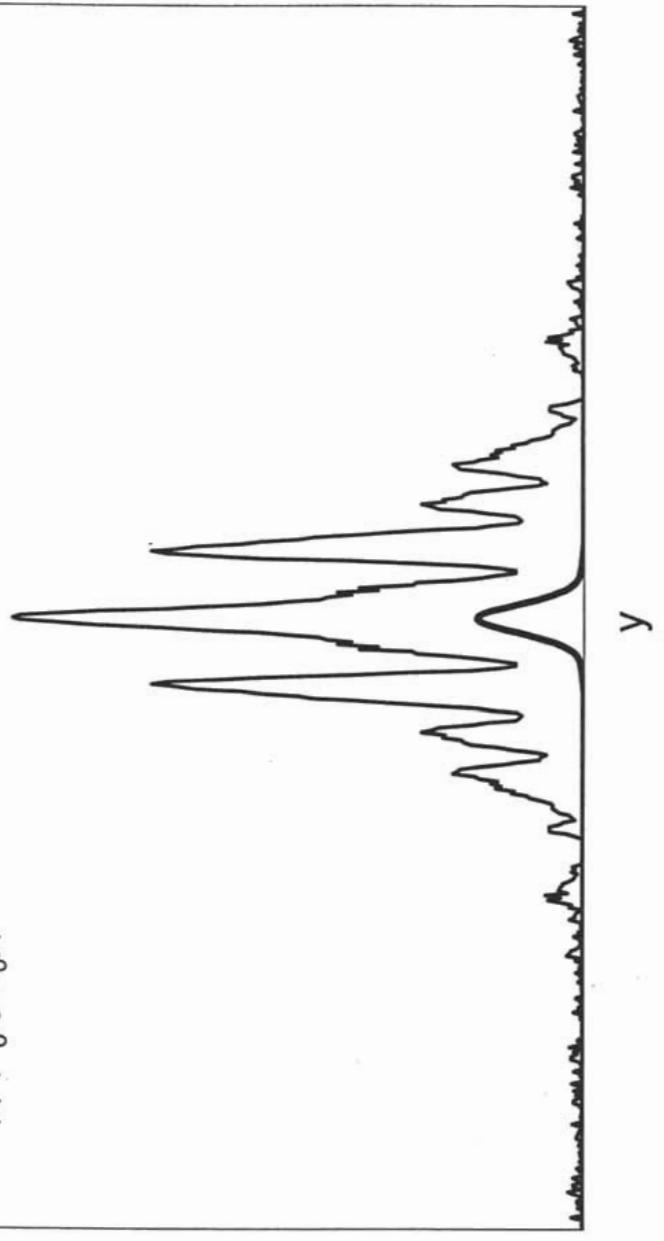
—

(B)



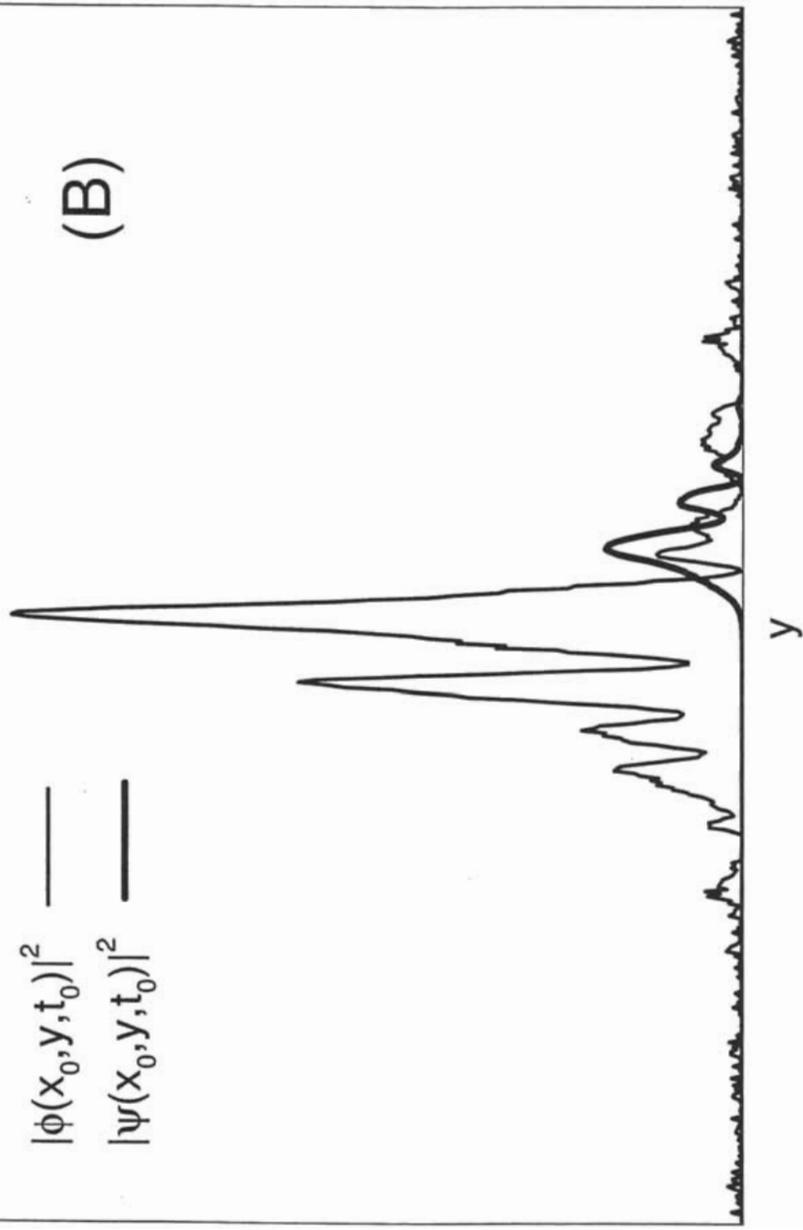
(A)

$|\phi(x_0, y, t_0)|^2$ —
 $|\psi(x_0, y, t_0)|^2$ —



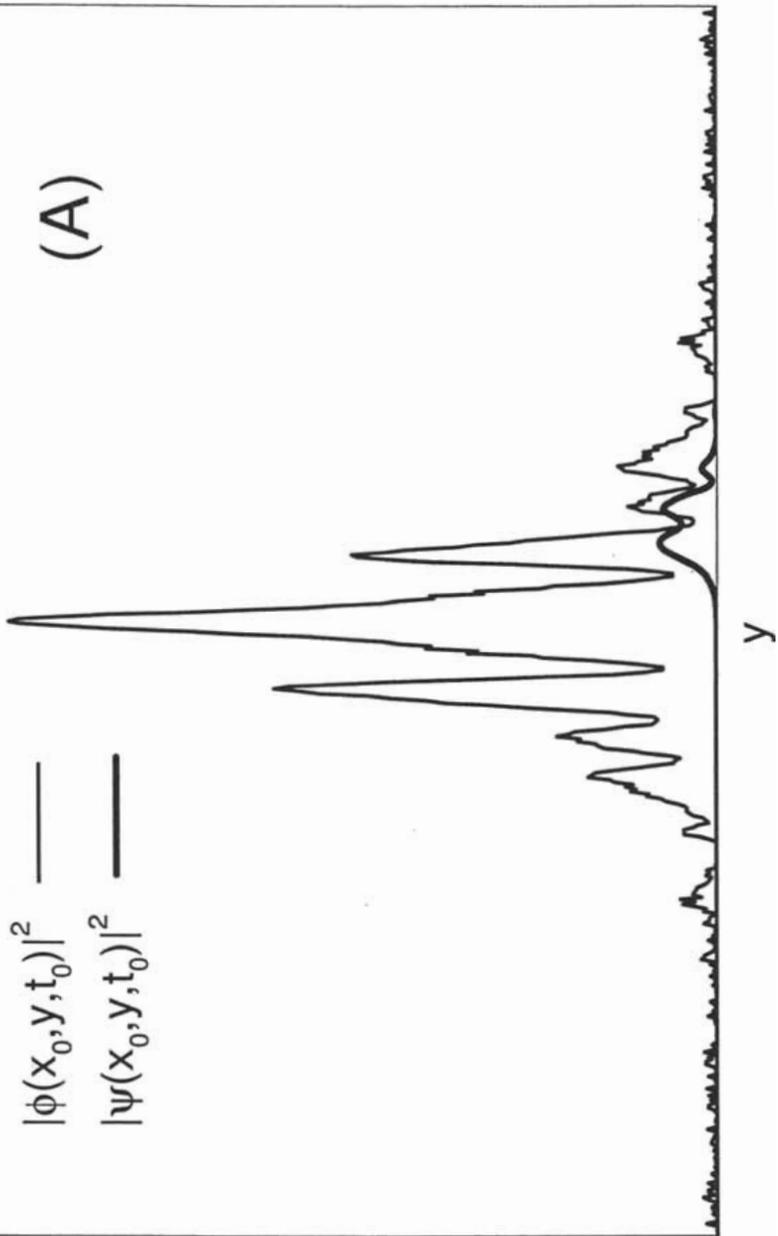
$$|\phi(x_0, y, t_0)|^2$$

$$|\psi(x_0, y, t_0)|^2$$

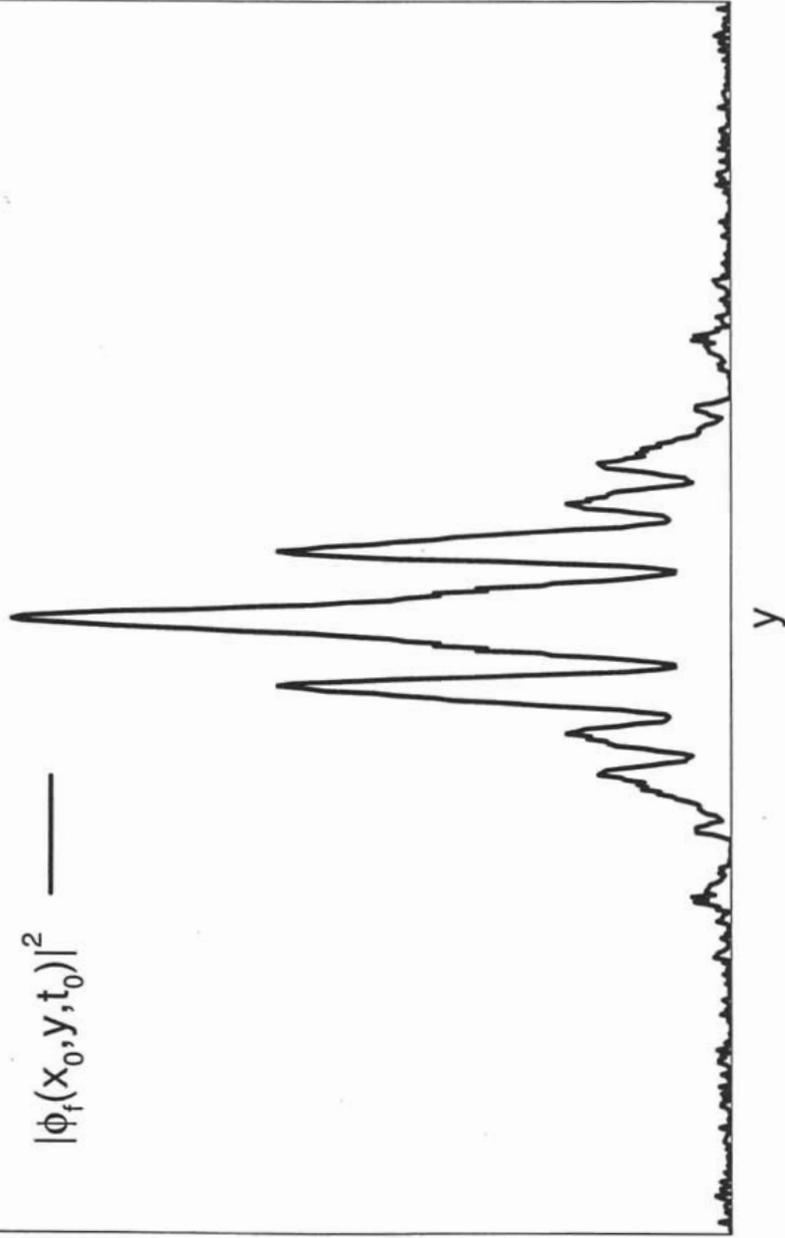


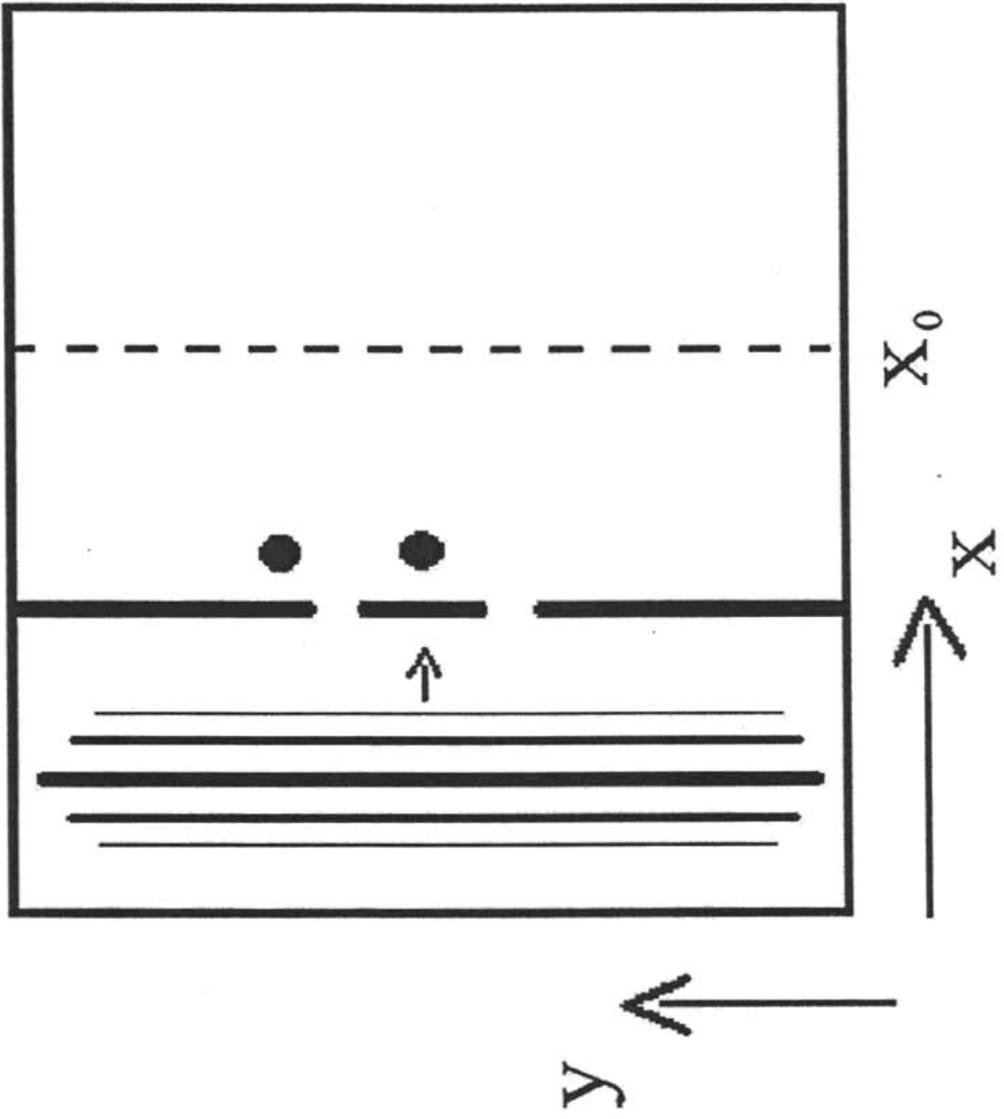
(A)

$|\phi(x_0, y, t_0)|^2$ —
 $|\psi(x_0, y, t_0)|^2$ —



$$|\phi_t(x_0, y, t_0)|^2$$





De: vjultra@aps.org

Para: romero@fisica.unam.mx

Asunto: Virtual Journal Publication Notice

Fecha: Tue, 19 Apr 2005 15:47:10 -0400 (EDT)

We are pleased to inform you that your article, "Molecular wave packet interferometry and quantum entanglement," published in The Journal of Chemical Physics 122, 094101 (2005), has been selected for the April 2005 issue of Virtual Journal of Ultrafast Science. The Virtual Journal, which is published by the American Physical Society and the American Institute of Physics in cooperation with numerous other societies and publishers, is an edited compilation of links to articles from participating publishers, covering a focused area of frontier research. You can access the Virtual Journal at <http://www.vjultrafast.org>. Thank you for your contribution.

This notice is sent only to the corresponding author of the article, so you may want to inform your coauthors of the selection of your article for the Virtual Journal.

You can receive e-mail notices of Virtual Journal of Ultrafast Science tables of contents by registering at <http://scitation.aip.org/journals/doc/VIRT05-home/notification.jsp>.

Sincerely

Philip H. Bucksbaum, Editor

De: vjquantuminfo@aps.org

Para: romero@fisica.unam.mx

Asunto: Virtual Journal Publication Notice

Fecha: Thu, 17 Mar 2005 16:09:46 -0500 (EST)

We are pleased to inform you that your article, "Molecular wave packet interferometry and quantum entanglement," published in The Journal of Chemical Physics 122, 094101 (2005), has been selected for the March 2005 issue of Virtual Journal of Quantum Information. The Virtual Journal, which is published by the American Physical Society and the American Institute of Physics in cooperation with numerous other societies and publishers, is an edited compilation of links to articles from participating publishers, covering a focused area of frontier research. You can access the Virtual Journal at <http://www.vjquantuminfo.org>. Thank you for your contribution.

This notice is sent only to the corresponding author of the article, so you may want to inform your coauthors of the selection of your article for the Virtual Journal.

You can receive e-mail notices of Virtual Journal of Quantum Information tables of contents by registering at <http://scitation.aip.org/journals/doc/VIRT04-home/notification.jsp>.

Sincerely

David P. DiVincenzo , Editor

Molecular wave packet interferometry and quantum entanglement

Ricardo Martínez-Galicia and Víctor Romero-Rochín^{a)}

Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 20-364, 01000 México, Distrito Federal, Mexico

(Received 25 August 2004; accepted 6 December 2004; published online 24 February 2005)

We study wave packet interferometry (WPI) considering the laser pulse fields both classical and quantum mechanically. WPI occurs in a molecule after subjecting it to the interaction with a sequence of phase-locked ultrashort laser pulses. Typically, the measured quantity is the fluorescence of the molecule from an excited electronic state. This signal has imprinted the interference of the vibrational wave packets prepared by the different laser pulses of the sequence. The consideration of the pulses as quantum entities in the analysis allows us to study the entanglement of the laser pulse states with the molecular states. With a simple model for the molecular system, plus several justified approximations, we solve for the fully quantum mechanical molecule-electromagnetic field state. We then study the reduced density matrices of the molecule and the laser pulses separately. We calculate measurable corrections to the case where the fields are treated classically. © 2005 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1852456]

I. INTRODUCTION

Wave packet interferometry (WPI) appears to be a viable technique for manipulating and controlling motion at the atomic and molecular level. On the molecular side, coherent preparation of vibrational wave packets in different electronic states of diatomic molecules, by pairs of phase-locked ultrashort laser pulses, has been the focus of intense research both experimentally¹⁻⁵ and theoretically.⁶⁻¹⁶ Interference of wave packets of atomic Rydberg states, prepared by sequences of laser pulses as well, has also been shown to be a viable technique for atomic control.¹⁷⁻²² In the present paper we concentrate on molecular WPI. The basic idea of WPI is that the passage of a single ultrashort laser pulse, in resonance with an electronic transition, say from the ground electronic state g to an excited electronic state e , makes a "copy" of the vibrational state of the g -state to the e -state, thus leaving the molecule in a coherent superposition of vibrational wave packets in both electronic states. Further passage of another laser pulse, phase-locked with the previous one, prepares a superposition of wave packets both in the e state that interfere with each other. The subsequent fluorescence of the molecule, in its decay to the ground electronic state, registers such an interference and it may be used as an experimental probe. The experimental demonstration of this fact was first reported by Scherer *et al.*¹

In all the theoretical analyses of WPI so far, the presence of the laser pulses is treated semiclassically. Namely, the molecule is a quantum object while the pulse is an *external* time-dependent classical field. This is certainly justified since the intensity of the laser pulses is strong enough. However, both as a matter of principle and as the possibility of exploring different experimental situations, here we present a theoretical treatment in which the laser pulses are neither exter-

nal nor classical. That is, we treat the laser pulses fully quantum mechanically. To achieve this goal, we need to develop the quantum representation of laser pulses. This is done first, and then, in order to keep the treatment analytically manageable, we make several further simplifying assumptions. These are, mainly, to consider a diatomic molecule with harmonic electronic energy surfaces, the Condon, and the rotating-wave (RWA) approximations, and the use of perturbation theory. We also neglect dephasing due to rotations and relaxation effects due to the interaction with the environment and due to the fluorescence itself. The quick dephasing due to rotations has been shown to be avoidable in gases at low temperature and/or with selective preparation of the initial states.^{4,5}

The notion of entanglement is basic and pervasive in quantum physics. The previous problem must show the consequences of this effect by taking into account the quantum nature of the radiation field. That is, the molecule-field coupling leads to a quantum correlation between these two systems and creates quantum states of the molecule-field system quite similar to the correlated Einstein-Podolski-Rosen (EPR) two-particle states.²³ This correlation survives after the molecule and field radiations have been separated, a situation called entanglement. Any detection performed on the molecule after its interaction with the radiation has an immediate effect on the state of the field and vice versa, and must lead to measurable corrections. As we shall see, the simplest consequences can be seen in the fluorescence interferogram of the molecule, and we suggest ways to detect this interference in the pulses themselves. The study of entanglement of photons with matter has been mainly performed in cavity-QED (QED, quantum electrodynamics) experiments between single atoms and a few photons.²⁴ Here, we propose an alternative scheme that occurs naturally in molecular WPI. This is a first attempt, and as we shall see, the analysis is not as simple as in the case of a two-level atom with a single photon mode but rather involves the full molecular vibra-

^{a)} Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: romero@fisica.unam.mx

tional manifold and the full photon field. We hope that future research along this line may yield interesting applications.

This paper is organized as follows. In Sec. II we present the semiclassical calculation of the fluorescence interferogram due to the interaction of a sequence of two ultrashort light pulses with a diatomic molecule. Section III deals with the quantum radiation field representation of a sequence of two phase-locked ultrashort laser pulses. In Sec. IV we re-analyze the problem discussed in Sec. II taking into account the quantum nature of the radiation field. We calculate the reduced molecular and radiation density matrices and we find corrections to the semiclassical calculation of the fluorescence interferogram. We point out experimental situations in which it should be possible to measure effects on the laser pulses due to the entanglement of the photon field with the molecule. Final remarks are given in Sec. V.

II. WAVE PACKET INTERFEROMETRY: SEMICLASSICAL CASE

Let us consider the system formed by a diatomic molecule interacting with the classical electric field of two phase-locked ultrashort laser pulses. The Hamiltonian of the system is given by

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_M + \hat{V}(t), \quad (1)$$

where \hat{H}_M is the molecular Hamiltonian. Since we assume that the frequency bandwidth of the pulse is within the absorption band of the electronic transition $g \rightarrow e$, we can approximate the molecular Hamiltonian as

$$\hat{H}_M = |g\rangle \hat{H}_g |g\rangle + |e\rangle \hat{H}_e |e\rangle, \quad (2)$$

where $|g\rangle$ and $|e\rangle$ are the ground and excited electronic states in the Born–Oppenheimer approximation; H_g and H_e are the vibrational Hamiltonians governing nuclear motion in the corresponding electronic states.

The interaction with the pulses is given by

$$\hat{V}(t) = -\hat{\mu} \cdot \vec{E}(\vec{r}, t). \quad (3)$$

Here, $\hat{\mu}$ is the electronic dipole moment,

$$\hat{\mu} = (|g\rangle\langle e| + |e\rangle\langle g|)\hat{\mu}. \quad (4)$$

In the Condon approximation $\hat{\mu}$ is independent of the nuclear coordinates. The classical electric field may be written as

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_1(\vec{r}, t) + \vec{E}_2(\vec{r}, t), \quad (5)$$

where the fields for the pulses are considered to be Gaussian transform-limited,

$$\vec{E}_n(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{-(1/2\tau_n^2)[t - (\hat{k}_0 \cdot \vec{r}/c) - t_{p_n}]^2} \cos\left(\Omega\left(t - \frac{\hat{k}_0 \cdot \vec{r}}{c}\right) + \phi_n\right). \quad (6)$$

For simplicity, the pulses are taken collinear along \hat{k}_0 , linearly polarized, with the same intensity, same duration τ_L , and same carrier frequency Ω . The times of arrival at the spatial point \vec{r} are $[t_{p_1} - (\hat{k}_0 \cdot \vec{r}/c)]$ and $[t_{p_2} - (\hat{k}_0 \cdot \vec{r}/c)]$, with $t_{p_1} < t_{p_2}$; we shall consider that their time delay $t_d = t_{p_2} - t_{p_1}$

such that the pulses do not overlap. The phases ϕ_1 and ϕ_2 may take any value but it is very important to stress that their difference can be experimentally controlled;¹ this is in fact one of the most important technical achievements needed to realize WPI. An important assumption is the long-wavelength approximation, in which we only consider field wavelengths λ much greater than the size of the molecule a_M . This amounts to neglect the term $\hat{k}_0 \cdot \vec{r}/c$ in the above expressions. That is, since the electric field is evaluated at the variable \vec{r} that represents the position of the electronic cloud in the molecule, we are assuming that the field does not vary over molecular length scales. This approximation will be useful and relevant not only for the calculation of the semiclassical fluorescence interferogram but also for the evaluation of the corrections due to the quantum nature of the photon field.

Neglecting dephasing and relaxation effects, the evolution of the molecular state is given by the Schrödinger equation

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = H(t) |\Psi(t)\rangle, \quad (7)$$

whose solution may be generally written as

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-(i/\hbar)\hat{H}_M t} e^{-i/\hbar \int_0^t d\tau \hat{V}(\tau)} e^{(i/\hbar)\hat{H}_M t_0} |\Psi(t_0)\rangle, \quad (8)$$

where $e^{(\dots)}$ stands for time-ordered exponential, and

$$V_I(\tau) = e^{(i/\hbar)\hat{H}_M \tau} V(\tau) e^{-(i/\hbar)\hat{H}_M \tau}. \quad (9)$$

The initial state is $|\Psi(t_0)\rangle = |g, \phi_g\rangle$, with $|\phi_g\rangle$ the ground vibrational state of the ground electronic state. The above form of the solution, Eq. (8), is particularly well suited for performing perturbation theory and for finding explicit approximate expressions for the action of the pulses.

In order to be able to perform an explicit analytic calculation we now assume that the potential electronic energy surfaces are (displaced) harmonic oscillators with the same frequency. Namely, the nuclear vibrational Hamiltonians are

$$H_g = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \quad (10)$$

and

$$H_e = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 (x - x_0)^2 + \epsilon. \quad (11)$$

Because corrections due to the quantum nature of the fields appear, in the molecule-radiation wave function, to second and third order in the fields, we shall consider up to such a contribution in the propagator in Eq. (8). Here, we briefly describe how the calculation is performed to first order for one pulse only. To first order, the field only affects the excited state, thus,

$$\begin{aligned}
\langle e|\Psi(t)\rangle &= -\frac{i}{\hbar}e^{-(i\hbar)\hat{H}_e} \langle e|\int_{t_0}^t d\tau \hat{V}(\tau)|g\rangle e^{(i\hbar)\hat{H}_e} \langle e|\phi_g\rangle \\
&= \frac{i}{\hbar}\tilde{\mu}\cdot\tilde{E}_0 \int_{t_0}^t d\tau e^{-(i\hbar)\hat{H}_e(t-\tau)} e^{-(i/2\tau_L^2)(t-\tau)^2} \\
&\quad \times \cos(\Omega\tau + \phi) e^{-(i\hbar)\hat{H}_g(t-\tau_0)} |\phi_g\rangle \\
&\approx \frac{i}{\hbar}F e^{-i(\Omega t_p + \phi)} e^{-(i\hbar)\hat{H}_e(t-t_p)} e^{-(i\hbar)\hat{H}_g(t_p-t_0)} |\phi_g\rangle, \quad (12)
\end{aligned}$$

where we have used the RWA to neglect nonresonant terms and we assumed that the time span between the initial and the observation times is much longer than the duration of the pulse, that is $t-t_0 \gg \tau_L$. The latter approximation allows us to perform the time integral. In Eq. (12) we have also defined

$$F = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \tilde{\mu}\cdot\tilde{E}_0 \tau_L. \quad (13)$$

A quantity susceptible to measurement is the so-called fluorescence interferogram signal. This is the full fluorescence of the spontaneous emission $e \rightarrow g$ as a function of the time delay between the pulses, $t_d = t_{p_2} - t_{p_1}$. This quantity is given by the population of the excited electronic state for a time t , with $t-t_{p_2} \gg \tau_L$,

$$\begin{aligned}
S(t_d) &= \sum_{m_e} \langle \Psi(t) | m_e, e \rangle \langle e, m_e | \Psi(t) \rangle \\
&= \sum_{m_e} \langle m_e, e | \hat{\rho}_M(t) | e, m_e \rangle, \quad (14)
\end{aligned}$$

where $|m_e\rangle$ are the eigenstates of the vibrational Hamiltonian H_e . In the second line we have introduced the molecular density matrix $\hat{\rho}_M(t) = |\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)|$ for purposes of forthcoming comparisons with the quantum-field case. In the present case the use of the density matrix is irrelevant since the molecular state is pure. However, in the quantum-field case the molecular state is mixed and must be described by a density matrix.

A straightforward application of the approximations used to obtain Eq. (12) leads to an expression for the signal $S(t_d)$ for at time $t-t_{p_2} \gg \tau_L$, up to third order in perturbation theory of the molecule wave function (namely, to fourth order in F in the signal), given by

$$\begin{aligned}
S_c(t_d) &\approx 2\frac{1}{\hbar^2}F^2 \left(1 - 4\frac{1}{\hbar^2}F^2\right) \left(1 + e^{-(m\omega/2\hbar)x_0^2(1-\cos\omega t_d)}\right) \\
&\quad \times \cos\left[\frac{1}{\hbar}(\epsilon - \hbar\Omega)(t_d) + \frac{m\omega}{2\hbar}x_0^2\sin\omega(t_d)\right]. \quad (15)
\end{aligned}$$

In the derivation of the above expression we have set the relative phases equal to zero for the purposes of this work, however, we point out that the states prepared are very sensitive to the relative phase of the pulses, allowing for the generation of very diverse wave packets. The interference of the two wave packets, prepared by the two pulses, is seen in the oscillatory terms in the cosine. The amplitude of the signal is also affected by the interference. The simplicity of the above result is a consequence of the assumption that the electronic energy surfaces are harmonic with equal frequen-

cies. The terms proportional to the displacement x_0 reflect the motion of the wave packets in the Franck-Condon region. Due to the "severe" approximations used it is very interesting to note that the extension to third-order perturbation theory, i.e., to F^4 in the signal, affects only the amplitude terms. The experimental fluorescence interferograms in I_2 obtained by Scherer *et al.*¹ were fitted with an expression such as $S_c(t_d)$, Eq. (15), to first order in F^2 .

In the following section we shall study the pulses quantum mechanically and in Sec. IV we shall readdress the problem of this section using the quantum field picture. We shall find that the corrections not only affect the amplitude of the signal but also its phase.

III. COHERENT STATES OF MULTIPLE ULTRASHORT LASER PULSES

The quantization of the electromagnetic field in a cubic box of side L , leads to an expression for the electric field in terms of annihilation and creation operators^{26,27}

$$\hat{E} = i \sum_{\vec{k}, \sigma} \sqrt{\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}}{2L^3}} \hat{e}_{\vec{k}, \sigma} (\hat{a}_{\vec{k}, \sigma} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - \hat{a}_{\vec{k}, \sigma}^\dagger e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}), \quad (16)$$

with a similar expression for the magnetic field

$$\hat{H} = -i \sum_{\vec{k}, \sigma} \sqrt{\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}}{2L^3}} \hat{e}_{\vec{k}, \sigma} (\hat{a}_{\vec{k}, \sigma} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - \hat{a}_{\vec{k}, \sigma}^\dagger e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}),$$

where $\hat{a}_{\vec{k}, \sigma}^\dagger$ and $\hat{a}_{\vec{k}, \sigma}$ are the creation and annihilation operators for a photon with propagation vector \vec{k} and polarization $\sigma = \pm 1$. These operators obey the Bose commutation relation, $[\hat{a}_{\vec{k}, \sigma}, \hat{a}_{\vec{k}', \sigma'}^\dagger] = \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \delta_{\sigma\sigma'}$.

Let us denote by $|n_{\vec{k}, \sigma}\rangle$ the state with $n_{\vec{k}, \sigma}$ photons with momentum $\hbar\vec{k}$, energy $\hbar\omega_{\vec{k}}$, $\omega_{\vec{k}} = |\vec{k}|c$, and polarization σ . A coherent state²⁵ of the mode (\vec{k}, σ) is given by

$$|\alpha_{\vec{k}, \sigma}\rangle = e^{\alpha_{\vec{k}, \sigma} \hat{a}_{\vec{k}, \sigma}^\dagger} e^{-\alpha_{\vec{k}, \sigma}^* \hat{a}_{\vec{k}, \sigma}} |0_{\vec{k}, \sigma}\rangle, \quad (17)$$

where $\alpha_{\vec{k}, \sigma}$ is an arbitrary complex number, and $0_{\vec{k}, \sigma}$ denotes zero photons with (\vec{k}, σ) . We shall denote as $|\underline{\alpha}\rangle$ a coherent state of the radiation field, namely,

$$|\underline{\alpha}\rangle = \prod_{\vec{k}, \sigma} |\alpha_{\vec{k}, \sigma}\rangle. \quad (18)$$

It is well known that these coherent states represent fairly well a classical electromagnetic field, such as a laser.^{26,27} Among other properties, one that is important for our purposes is the expectation value of the electric field in a radiation coherent state,

$$\langle \underline{\alpha} | \hat{E}(t) | \underline{\alpha} \rangle = i \sum_{\vec{k}, \sigma} \sqrt{\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}}{2L^3}} \hat{e}_{\vec{k}, \sigma} (\hat{a}_{\vec{k}, \sigma} e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega_{\vec{k}}t)} - \hat{a}_{\vec{k}, \sigma}^\dagger e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega_{\vec{k}}t)}), \quad (19)$$

where

$$\hat{E}(t) = e^{(i\hbar)\hat{H}_R} \hat{E} e^{-(i\hbar)\hat{H}_R}, \quad (20)$$

and with

$$H_R = \sum_{\vec{k}, \sigma} \hbar \omega_{\vec{k}} (\hat{\alpha}_{\vec{k}, \sigma}^\dagger \hat{\alpha}_{\vec{k}, \sigma} + \frac{1}{2}) \quad (21)$$

the (free) radiation Hamiltonian.

It is thus clear that by appropriately choosing the complex numbers $\alpha_{\vec{k}, \sigma}$ one can reproduce the form of a classical field. Thus, our goal is to find a set of α 's such that the expectation value of the electric field given by Eq. (19) reproduces the classical field of two pulses given by Eqs. (5) and (6).

First, we assume that the pulses propagate in the direction \hat{k}_0 , defined by the (spherical) angles (θ_0, ϕ_0) , and that they are linearly polarized along, say, direction $\sigma = +1$. Therefore, $\alpha_{\vec{k}, \sigma} = 0$ if $\sigma = -1$ for all values of \vec{k} , or if \vec{k} is not along \hat{k}_0 . Hence, we shall denote as $\alpha_{\vec{k}}$ the coefficients different from zero, being understood that $\sigma = +1$ and $\vec{k} = k\hat{k}_0$.

By recalling that in the limit of a "large" box, one can approximate

$$\sum_{\vec{k}} () \rightarrow \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dk_x dk_y dk_z (), \quad (22)$$

one can show that the following values of the coefficients yield the classical form of two or several laser pulses centered in time at the different values t_p :

$$\begin{aligned} \alpha_{\vec{k}} = & -i \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 c \tau_L E_0 \sqrt{\frac{L^3}{\pi \hbar \omega_{\vec{k}} \omega_{\vec{k}}^2 \sin^2 \theta_0}} \delta(\theta - \theta_0) \delta(\phi - \phi_0) \\ & \times \sum_j e^{i\omega_{\vec{k}} t_p} (e^{i\Omega t_p} e^{-(\omega_{\vec{k}} + \Omega)^2 \tau_L^2 / 2} + e^{-i\Omega t_p} e^{-(\omega_{\vec{k}} - \Omega)^2 \tau_L^2 / 2}). \end{aligned} \quad (23)$$

It is interesting to point out that if the time delay between pulses is much longer than their durations, the structure of the coherent state for the several pulses is a *product* of coherent states, one for every pulse, see Eq. (18).

IV. WAVE PACKET INTERFEROMETRY: QUANTUM CASE

Let us consider the system in which, again, a diatomic molecule interacts with the quantum radiation field of two ultrashort phase-locked (resonant) laser pulses. The purpose here is, first, to calculate the radiation-molecular state and then study separately the *reduced* density matrices of the molecule and of the field itself. The corrections to the semiclassical case, where the molecule is acted upon by the field but the latter remains unaffected, will be due to the entanglement of the photon field with the molecule.

The Hamiltonian of the radiation-molecule system is

$$\hat{H} = \hat{H}_M + \hat{H}_R + \hat{V} \equiv \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (24)$$

where \hat{H}_M is the molecular Hamiltonian, Eq. (2), H_R is the radiation Hamiltonian, Eq. (21), and the interaction is given by

$$\hat{V} = -\hat{\mu} \cdot \hat{E}, \quad (25)$$

where the electronic dipole operator is as in Eq. (4) and the electric field operator as in Eq. (16).

The evolution of the full radiation-molecular state is formally identical to the semiclassical case, Eq. (8),

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-i(t/\hbar)\hat{H}_0} e^{-i(t/\hbar)\int_{t_0}^t d\tau \hat{V}(\tau)} e^{i(t/\hbar)\hat{H}_0} |\Psi(t_0)\rangle, \quad (26)$$

with

$$V_j(\tau) = e^{i(t/\hbar)\hat{H}_0} V(\tau) e^{-i(t/\hbar)\hat{H}_0 \tau}. \quad (27)$$

The initial state we consider now is

$$|\Psi(t_0)\rangle = |g, \phi_g, \underline{\alpha} e^{-i\omega_0 t_0}\rangle \quad (28)$$

with $|g\rangle$ the ground electronic state, $|\phi_g\rangle$ the ground vibrational state in the ground electronic state, and $|\underline{\alpha} e^{-i\omega_0 t_0}\rangle$ is the coherent state given by Eqs. (18) and (23) freely evolved at time t_0 .

The physical situation we consider is that at a time "back in the past" $t_0 \ll t_{p1}$ the molecule is in its ground molecular state and the radiation is two pulses separated by $t_d = t_{p2} - t_{p1}$ very far away from the molecule. We want to study the radiation-molecular state for times t long after the passage of the pulses through the molecule. Again, we shall use perturbation theory up to third order in the interaction and later the long-wavelength approximation as well as the RWA. The quantity to calculate is the full density matrix of the radiation-molecule system,

$$\hat{\rho}(t) = |\Psi(t)\rangle \langle \Psi(t)|. \quad (29)$$

By a further elimination of the radiation states, i.e., by tracing over them, we shall find the molecular reduced density matrix. Analogously, by tracing over the molecular states we shall also find the radiation reduced density matrix. These density matrices describe mixed states due to the entanglement of the radiation with the molecular states.

The full density matrix obtained by calculating the full wave function to third order in the interaction between the fields and the molecule may be written as

$$\hat{\rho} \approx \hat{\rho}_0 + \hat{\rho}_1 + \hat{\rho}_2 + \hat{\rho}_3 + \hat{\rho}_4, \quad (30)$$

where the subindices indicate the number of (product) interaction terms. Since in the initial state the molecule is in its ground electronic state, not all of the terms in Eq. (30) contribute to the amplitude in the excited electronic state component. The calculation of the latter is our main interest in order to elucidate the fluorescence interferogram.

A. Molecular reduced density matrix

Since the initial state of the radiation field is a coherent state, the molecular reduced density matrix can be conveniently found by tracing over a complete set of coherent states of the radiation field. That is, the molecular reduced density matrix is

$$\hat{\rho}_{mol} = \int \mathcal{D}\underline{\beta} \langle \underline{\beta} | \hat{\rho} | \underline{\beta} \rangle, \quad (31) \quad \mathcal{D}\underline{\beta} = \prod_{\vec{k}} \frac{d^2\beta_{\vec{k}}}{\pi}. \quad (33)$$

where

$$|\underline{\beta}\rangle = \prod_{\vec{k}} |\beta_{\vec{k}}\rangle \quad (32)$$

with $|\beta_{\vec{k}}\rangle$ a coherent state of the wave vector mode \vec{k} and the integral is over the measure

The integral over each mode is bidimensional since the coefficients $\beta_{\vec{k}}$ span the complex plane.

Our interest is only in the excited electronic state matrix element,

$$\langle e | \hat{\rho}_{mol} | e \rangle = \int \mathcal{D}\underline{\beta} \langle \underline{\beta} | (\hat{\rho}_2 + \hat{\rho}_4) | \underline{\beta} \rangle. \quad (34)$$

This is a very lengthy but straightforward calculation. The result to lowest order in the fields is

$$\begin{aligned} \int \frac{d^2\beta}{\pi} \langle \underline{\beta} | \hat{\rho}_2 | \underline{\beta} \rangle &= \frac{1}{\hbar^2} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^t dt_1' e^{-(i/\hbar)H_M(t-t_1)} \hat{\mu} \cdot \vec{E}(t_1) e^{-(i/\hbar)H_M(t_1-t_0)} |g, 0_g\rangle \langle 0_g, g| e^{-(i/\hbar)H_M(t_0-t_1')} \hat{\mu} \cdot \vec{E}(t_1') e^{-(i/\hbar)H_M(t_1'-t)} \\ &- \frac{1}{\hbar^2} \sum_k \frac{\hbar\omega_k}{2L^3} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^t dt_1' e^{i\omega_k(t_1-t_1')} e^{-(i/\hbar)H_M(t-t_1)} \hat{\mu} \cdot \hat{e}_k e^{-(i/\hbar)H_M(t_1-t_0)} |g, 0_g\rangle \\ &\times \langle 0_g, g| e^{-(i/\hbar)H_M(t_0-t_1')} \hat{\mu} \cdot \hat{e}_k e^{-(i/\hbar)H_M(t_1'-t)}, \end{aligned} \quad (35)$$

where $\vec{E}(t)$ is the classical field of the two pulses obtained from the identification of α_k in terms of the fields given by Eq. (23). We note that the first term in Eq. (35) is identical to the lowest-order term of the molecular density matrix when the fields are considered classical. The second term in Eq. (35) is a *constant* zero-point-field correction that we shall discuss below. Therefore, the main result at this point is that at lowest order in the fields there are *no* quantum corrections, and this is the reason why we have to pursue the calculation to third order in the fields, in the full molecular-radiation wave function, Eq. (26).

To third order in the fields, see Eq. (26), we have two main contributions: (i) one that recovers the classical expression, which appears when one neglects all the terms arising from the noncommutation of the operators and (ii) a second contribution that contains all the terms that result due to the noncommutative nature of the creation and annihilation operators. In what follows we only write down the latter terms. These are the corrections we are looking for,

$$\begin{aligned} \int \frac{d^2\beta}{\pi} \langle \underline{\beta} | \rho_4^{\text{noncomm}} | \underline{\beta} \rangle &= \left(\frac{1}{\hbar} \right)^4 \int_{t_0}^t dt_1' \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_3 \left[\sum_{k,k',k''} \left(\frac{\hbar\omega_{k'}}{2L^3} \right) \sqrt{\frac{\hbar\omega_k}{2L^3}} \sqrt{\frac{\hbar\omega_{k''}}{2L^3}} \right. \\ &\times [e^{i\omega_{k'}(t_1-t_2)} g(\vec{k}, t_1') g(\vec{k}'', t_2) f(\vec{k}', \vec{k}'', \vec{k}) + e^{i\omega_{k'}(t_1-t_2)} g(\vec{k}, t_1') g(\vec{k}'', t_3) f(\vec{k}', \vec{k}', \vec{k}'', \vec{k}) \\ &+ e^{i\omega_{k'}(t_2-t_3)} g(\vec{k}, t_1') g(\vec{k}'', t_1) f(\vec{k}'', \vec{k}', \vec{k}, \vec{k}) + e^{i\omega_{k'}(t_1-t_3)} g(\vec{k}', t_1') g(\vec{k}'', t_2) f(\vec{k}', \vec{k}'', \vec{k}', \vec{k}) \\ &+ e^{i\omega_{k'}(t_1-t_2)} g(\vec{k}, t_1') g(\vec{k}'', t_3) f(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}'', \vec{k}') + e^{i\omega_{k'}(t_1-t_1)} g(\vec{k}'', t_2) g(\vec{k}', t_3) f(\vec{k}', \vec{k}'', \vec{k}, \vec{k})] \\ &+ \sum_{k,k'} \left(\frac{\hbar\omega_k}{2L^3} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{\hbar\omega_{k'}}{2L^3}} [e^{i\omega_{k'}(t_1-t_3)} \alpha_k e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega_k t_2)} g(\vec{k}', t_1) f(\vec{k}', \vec{k}, \vec{k}, \vec{k}) \\ &+ e^{i\omega_k(t_1-t_3)} \alpha_k e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega_k t_1)} g(\vec{k}', t_2) f(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}, \vec{k}) + e^{i\omega_k(t_1-t_2)} \alpha_k e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega_k t_1)} g(\vec{k}', t_3) f(\vec{k}, \vec{k}, \vec{k}', \vec{k})] \\ &- \sum_{k,k'} \omega_k \omega_{k'} [e^{i\omega_{k'}(t_1-t_2)} e^{i\omega_{k'}(t_1-t_3)} f(\vec{k}', \vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) + e^{i\omega_{k'}(t_1-t_3)} e^{i\omega_{k'}(t_1-t_3)} f(\vec{k}', \vec{k}', \vec{k}, \vec{k}) \\ &+ e^{i\omega_{k'}(t_1-t_1)} e^{i\omega_{k'}(t_2-t_3)} f(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}', \vec{k}) - 3 \sum_k \omega_k^2 e^{i\omega_{k'}(t_1-t_1)} \alpha_k^2 e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega_k t_2)} e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega_k t_3)} f(\vec{k}, \vec{k}, \vec{k}, \vec{k})] \end{aligned} \quad (36)$$

where the operator $\hat{f}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4)$ is given by

$$\begin{aligned} \hat{f}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4) = & e^{-i(i\hbar)H_M(t-t_1)} \hat{\mu} \cdot \hat{e}_{k_4} e^{-i(i\hbar)H_M(t_1-t_0)} |g, 0_g\rangle \langle g, 0_g| e^{-i(i\hbar)H_M(t_0-t_1)} \hat{\mu} \cdot \hat{e}_{k_3} e^{-i(i\hbar)H_M(t_3-t_2)} \\ & \times \hat{\mu} \cdot \hat{e}_{k_2} e^{-i(i\hbar)H_M(t_2-t_1)} \hat{\mu} \cdot \hat{e}_{k_1} e^{-i(i\hbar)H_M(t_1-t)} \end{aligned} \quad (37)$$

and the function $g(\vec{k}, t)$ is given by

$$g(\vec{k}, t) = \alpha_k e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_k t)} - \alpha_k^* e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_k t)}. \quad (38)$$

Expression (36) is exact for any coherent state and for any molecular model. We now specialize to our simple model. Recall that we are considering a two-electronic state molecule with displaced harmonic surfaces of equal frequencies, as in Sec. II. Our interest is in the total population of the excited electronic state. This is

$$S(t_d) = \text{Tr}_{vib} \langle e | \hat{\rho}_{mol} | e \rangle = \sum_{n_e} \langle n_e | \langle e | \hat{\rho}_{mol} | e \rangle | n_e \rangle, \quad (39)$$

where $|n_e\rangle$ are the vibrational eigenstates of the Hamiltonian of the excited electronic state.

To evaluate the term (36) within (39), we use the following approximations: (1) Rotating-wave approximation. (2) We assume the pulses are separated for a delay time much longer than the duration of the pulses themselves, $t_{p_2} - t_{p_1} \gg \tau_L$. (3) We assume that the initial time t_0 is long before the arrival of any of the pulses, and that the observation time t is long past the pulses, so that we can approximate $t_0 \rightarrow -\infty$ and $t \rightarrow \infty$. And (4) we also consider the long-wavelength case. These four approximations, within perturbation theory, allow us to perform several integrals. We illustrate the approximations in the Appendix.

The signal with all the approximations is

$$\begin{aligned} S(t_d) = & 2 \left(\frac{1}{\hbar} \right)^2 F^2 \left(1 - 4 \left(\frac{1}{\hbar} \right)^2 F^2 \right) \\ & \times \left(1 + e^{-(m\omega/2\hbar)x_0^2(1-\cos \omega t_d)} \right) \\ & \times \cos \left[\frac{1}{\hbar} (\epsilon - \hbar\Omega) t_d + \frac{m\omega}{2\hbar} x_0^2 \sin \omega t_d \right] \\ & - 2 \left(\frac{1}{\hbar} \right)^4 F^2 e^{-(m\omega\hbar)x_0^2} \left[\text{Re } A + |B(t_d)| \right. \\ & \left. \times \cos \left(\frac{1}{\hbar} (\epsilon - \hbar\Omega) (t_d) + \text{Arg } B(t_d) \right) \right], \end{aligned} \quad (40)$$

where the lengthy expressions of the complex coefficients A and $B(t_d)$ can be found in the Appendix. We note that A is a constant and $B = B(t_{p_2} - t_{p_1})$ is a function only of the time delay between the pulses, $t_d = t_{p_2} - t_{p_1}$. Comparison of the expression for the signal $S(t_d)$, Eq. (40), with the expression when the pulses are classical $S_c(t_d)$, Eq. (15), shows that the quantum corrections that we were seeking are contained in the term that involves the coefficients A and $B(t_d)$. We observe that not only the amplitude of the signal is modified but the phase is also affected.

The coefficients A and $B(t_d)$, shown in the Appendix, are integrals that depend both on the quantum properties of the

radiation (zero-point-field type) and on properties of the molecule, such as the electronic dipole moment and details of the electronic energy surfaces. A typical term that contributes to those coefficients is

$$\begin{aligned} B_2 = & \sum_{\vec{k}} \left(\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}}{2L^3} \right) (\hat{\mu} \cdot \hat{e}_{\vec{k}})^2 \int_0^\infty dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 e^{-i(i\hbar)(\epsilon - \hbar\omega_{\vec{k}})(t_1 - t_2)} \\ & \times \exp \left[\frac{m\omega}{2\hbar} x_0^2 (e^{i\omega t_d} (1 + e^{i\omega t_2} - e^{i\omega t_1}) + \cos \omega(t_2 - t_1) \right. \\ & \left. - \cos \omega t_2 - \cos \omega t_1) \right]. \end{aligned} \quad (41)$$

By transforming the sum over modes \vec{k} into an integral over frequency modes ω_m ,

$$\sum_{\vec{k}} \rightarrow \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 4\pi \int \omega_m^2 d\omega_m, \quad (42)$$

we find that we cannot extend the integral from $\omega_m = 0 \rightarrow \infty$ because there appears an "ultraviolet" divergence when $\omega \rightarrow \infty$. This type of divergences is usual in nonrelativistic treatments of the effect of the radiation on atomic and molecular properties, such as in the Lamb shift.²⁶ Moreover, since we have not taken into account the possibility of the fluorescence process itself, there also appear divergences in the form of poles, due to resonances, in the real axis of the frequency complex plane. The solution to the latter is simply to shift the poles out of the real axis by an amount equal to the inverse of the emission lifetime of the excited state. The solution to the ultraviolet divergence is that a cutoff should be introduced at high frequencies to get rid of the very small wavelengths of the order of the size of the molecule (an approximation that was already performed by considering modes of the pulse at long wavelengths only).

Although the true value of this type of corrections can only be found rigorously with a relativistic quantum field theory calculation, and here we want to point out how these corrections appear, we nevertheless present an estimate of the order of magnitude of these terms. Let us evaluate the expression given in Eq. (41). First, we note that the integrand oscillates in time with the vibrational frequency ω around an "average" value $\exp[(m\omega/2\hbar)x_0^2 \exp(i\omega t_d)]$. Since this term does not introduce any extra divergence, we neglect the oscillations in time and obtain

$$\begin{aligned} B_2 \approx & \sum_{\vec{k}} \left(\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}}{2L^3} \right) (\hat{\mu} \cdot \hat{e}_{\vec{k}})^2 \exp \left[\frac{m\omega}{2\hbar} x_0^2 e^{i\omega t_d} \right] \\ & \times \int_0^\infty dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 e^{-i(i\hbar)(\epsilon - \hbar\omega_{\vec{k}})(t_1 - t_2)}. \end{aligned} \quad (43)$$

The integrals in time diverge because we did not include

relaxation effects. Thus, we can introduce a linewidth γ to the electronic transition represented by the integral. This is a physical term and not the usual trick to make this type of integrals convergent. After performing the time integrals and changing the sum over modes to an integral, we find

$$B_2 \approx \frac{\hbar \mu^2}{(2\pi)^2 c^3} \exp\left[\frac{m\omega}{2\hbar} x_o^2 e^{i\omega t_d}\right] \int_0^{\omega_c} \frac{\omega_m^3 d\omega_m^3}{\gamma[\gamma - i(\omega_m - \epsilon/\hbar)]}, \quad (44)$$

where the cutoff frequency may be taken as $\omega_c = 2\pi c/\lambda_c$ with $\lambda_c \gg a_M$. The relative size of the frequencies involved is $\omega_c > \epsilon/\hbar > \gamma$, therefore, we can integrate the last term and expand on ratios of the frequencies and keep the most divergent contributions. The frequency integral thus approximates to $(\omega_c^2 + i\omega_c^2/3\gamma)$, clearly diverging with ω_c .

Following the procedure described above, we find that the signal Eq. (40) can be approximated as

$$S(t_d) = 2\left(\frac{1}{\hbar}\right)^2 F^2 \left(1 - 4\left(\frac{1}{\hbar}\right)^2 F^2\right) \left(1 + e^{-(m\omega/2\hbar)x_o^2} 1 - \cos \omega(t_d)\right) \cos\left[\frac{1}{\hbar}(\epsilon - \hbar\Omega)t_d + \frac{m\omega}{2\hbar} x_o^2 \sin \omega t_d\right] - 2\left(\frac{1}{\hbar}\right)^2 F^2 e^{-(m\omega/\hbar)x_o^2} \\ \times \left\{ \text{Re } A + \frac{4}{3(2\pi)^3} \frac{\omega_c^3 \mu^2}{\hbar \gamma c^3} \exp\left[\frac{m\omega}{2\hbar} x_o^2 \cos(\omega t_d)\right] \cos\left(\frac{m\omega}{2\hbar} x_o^2 \sin(\omega t_d)\right) \cos\left[\frac{1}{\hbar}(\epsilon - \hbar\Omega)(t_d) + \tan^{-1}\left(\frac{\omega_c}{3\gamma}\right)\right] \right\}. \quad (45)$$

Thus, an upper bound to the ratio of the quantum correction to the semiclassical result at F^2 is approximately equal to

$$\frac{4}{3(2\pi)^3} \exp\left[-\frac{m\omega}{2\hbar} x_o^2\right] \frac{\mu^2 \omega_c^3}{\hbar \gamma c^3}. \quad (46)$$

Using typical values of iodine^{1,28} for the electronic dipole moment $\mu \approx 0.5 D$, the linewidth of the absorption lines $X \rightarrow B$, $\gamma \approx (2\pi)(30-50)$ Mhz, and the ratio $m\omega x_o^2/2\hbar \approx 5-10$, we find that the previous expression, Eq. (46), may yield non-negligible values depending on the value of ω_c . For instance, for a cutoff frequency corresponding to a wavelength $\lambda_c = 15 \text{ \AA}$, we find the ratio to be approximately 0.1, namely, a correction of 10%. This may be an optimistic calculation but, nevertheless, it indicates that these corrections may be relevant to consider. Another important aspect to observe is the fact that the quantum correction appears at the lowest-order contribution in the fields F^2 . That is, for very weak pulses, this effect may be larger than the next order F^4 in the semiclassical expansion. Thus, a high resolution experiment with weak pulses may better show this effect. We further discuss these contributions in the following section.

B. Radiation reduced density matrix

The reduced density matrix of the radiation field is obtained by tracing over the molecular states, both electronic and vibrational. This is

$$\hat{\rho}_{rad} = \text{Tr}_{mol}(\hat{\rho}) = \sum_{n_g} \langle n_g, g | \hat{\rho} | n_g, n_g \rangle + \sum_{n_e} \langle n_e, e | \hat{\rho} | n_e, n_e \rangle, \quad (47)$$

where $|n_g\rangle$ and $|n_e\rangle$ are vibrational eigenstates of the ground and excited electronic states, respectively.

In general, this reduced density matrix is very complicated and it would be very difficult to describe in which combination of radiation states the field is found, after the pulses interacted with the molecule. Here, in order to show the entanglement of the electromagnetic field with the mol-

ecule, we have chosen to calculate a particular matrix element that shows the quantum nature of the interaction. That is, if the radiation field were an *external* classical field, then the molecule would be affected by the field but the field would not be altered at all. Since we consider that the field before the interaction with the molecule is in a coherent state, if it did not interact with the molecule it would remain as a coherent state. This suggests that we calculate the expectation value of the radiation reduced density matrix, for a time t after the interaction with the molecule, in the coherent state that the field would remain in had not interacted. The rationale is that any deviation from the value of unity of this expectation value is due to the interaction with the molecule.

Let us call $|\alpha e^{-i\omega(t-t_0)}\rangle$ the two-pulse coherent state freely propagated from the initial time t_0 to the observation time t . The expectation value in question is

$$\langle \alpha e^{-i\omega(t-t_0)} | \hat{\rho}_{rad} | \alpha e^{-i\omega(t-t_0)} \rangle \\ = 1 - \frac{2}{\hbar^2} e^{-(m\omega/4\hbar)x_o^2} F^2 - \left(\frac{4}{\hbar^2} e^{-(m\omega/4\hbar)x_o^2} F^4 + \frac{2}{(\hbar L)^3} \right) \\ \times e^{-(3m\omega/4\hbar)x_o^2} F^2 \text{Re } C \left(1 + \cos\frac{1}{\hbar}(\epsilon - \hbar\Omega)t_d \right), \quad (48)$$

where the coefficient C can be found in the Appendix, and is of the same nature as those that appeared in the molecular density matrix, as discussed in the preceding section. All the terms in excess of the value 1 are due to the interaction with the molecule, as can be explicitly seen from the factors proportional to $F = \sqrt{\pi/2} \vec{\mu} \cdot \vec{E}_0 \tau_L$. This correction should be measurable by making the pulses that interacted with the molecule interfere with another pair that traveled freely during the same time.

V. FINAL REMARKS

We have presented in this paper the simplest calculation of the fluorescence interferogram of a diatomic molecule after the passage of two phase-locked ultrashort laser pulses, both in the semiclassical approximation for the electromagnetic field and taking into account its full quantum nature. In the latter case, the entanglement of the photon field with the molecular state gives rise to effects that can be measured in the fluorescence signal as well as in the laser pulses themselves.

Fluorescence interferograms have been measured by several groups already¹⁻⁵ and their analysis could be reanalyzed in the light of the present results in order to verify these effects. It appears that the easiest detection of the quantum field corrections could be achieved by reducing the intensity of the lasers. This is because those contributions are expected to be small since they originate as zero-point-field corrections (similar to the Lamb shift^{26,27}).

A more different type of measurement is suggested on the laser fields themselves. We first note that the features of the fluorescence signal are due to the interference of the different molecular wave packets which are correlated because

of the interaction of the molecule with the laser pulses. Therefore, the laser pulses also end up in a superposition of radiation states entangled with those of the molecule. In other words, the fluorescence interferogram features must be imprinted in the laser fields as well. This was found in our calculation, as expected, and the effect should be measurable by interfering pulses that pass through the molecules with others that travel freely.

We have here calculated the reduced density matrices for the molecule and the field separately and, therefore, the consequences of the entanglement are suggested to be measured in indirect ways. However, from the analysis one finds the full entangled molecular-field state and more direct measurements and effects can be envisaged; this should be the goal of further research along these lines.

APPENDIX: CALCULATION OF THE COEFFICIENTS A, B, AND C

In the expression for the fluorescence signal, Eq. (40), there appear the coefficients *A* and *B*, and in the expression for the expectation value of the radiation reduced density matrix appears the coefficient *C*. These are given by

$$\begin{aligned}
 A = \sum_k \left(\frac{\hbar \omega_k}{2L^3} \right) (\vec{\mu} \cdot \hat{e}_k)^2 & \left[\int_0^\infty dt_1 \int_{-\infty}^0 dt_2 e^{-i(\hbar)(e(t_1+t_2)-\hbar\omega_k(t_1-t_2))} \exp \left[-\frac{m\omega}{2\hbar} x_o^2 (1 - e^{-i\omega t_2} - e^{-i\omega t_1} + \cos \omega(t_2 - t_1) - \cos \omega t_2 \right. \right. \\
 & \left. \left. - \cos \omega t_1) \right] + \int_{-\infty}^0 dt_1 \int_{t_1}^0 dt_2 e^{i(\hbar)(e-\hbar\omega_k)(t_1-t_2)} \exp \left[-\frac{m\omega}{2\hbar} x_o^2 (-1 + e^{i\omega t_2} - e^{i\omega t_1} - \cos \omega(t_2 - t_1) - \cos \omega t_2 + \cos \omega t_1) \right] \right. \\
 & \left. + \int_{-\infty}^0 dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 e^{i(\hbar)(e+\hbar\omega_k)(t_1-t_2)} \exp \left[-\frac{m\omega}{2\hbar} x_o^2 (-1 + e^{-i\omega t_1} - e^{-i\omega t_2} - \cos \omega(t_2 - t_1) - \cos \omega t_1 + \cos \omega t_2) \right] \right. \\
 & \left. + \int_{-\infty}^\infty dt_1 \int_{-\infty}^\infty dt_2 e^{i(\hbar)(e+\hbar\omega_k)(t_1-t_2)} \exp \left[-\frac{m\omega}{2\hbar} x_o^2 (-1 + e^{-i\omega(t_2-t_1)}) \right] \right] \quad (A1)
 \end{aligned}$$

and the coefficient $B=B(t_{p2}-t_{p1})$, a function only of the interval between the two pulses,

$$\begin{aligned}
 B(t_{p2}-t_{p1}) = \sum_k \left(\frac{\hbar \omega_k}{2L^3} \right) (\vec{\mu} \cdot \hat{e}_k)^2 & \int_0^\infty dt_1 \int_{-\infty}^0 dt_2 e^{-i(\hbar)(e(t_1+t_2)-\hbar\omega_k(t_1-t_2))} \exp \left[\frac{m\omega}{2\hbar} x_o^2 (e^{i\omega(t_{p2}-t_{p1})} (-1 + e^{-i\omega t_1} + e^{-i\omega t_2} \right. \\
 & \left. - \cos \omega(t_2 - t_1) + \cos \omega t_2 + \cos \omega t_1) \right] + \int_{-\infty}^0 dt_1 \int_{t_1}^0 dt_2 e^{i(\hbar)(e-\hbar\omega_k)(t_1-t_2)} \exp \left[\frac{m\omega}{2\hbar} x_o^2 (e^{i\omega(t_{p2}-t_{p1})} \right. \\
 & \left. \times (1 - e^{i\omega t_2} + e^{i\omega t_1}) + \cos \omega(t_2 - t_1) + \cos \omega t_2 - \cos \omega t_1) \right] + \int_{-\infty}^0 dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 e^{i(\hbar)(e+\hbar\omega_k)(t_1-t_2)} \\
 & \left. \times \exp \left[\frac{m\omega}{2\hbar} x_o^2 (e^{i\omega(t_{p2}-t_{p1})} (1 + e^{-i\omega t_2} - e^{-i\omega t_1}) + \cos \omega(t_2 - t_1) + \cos \omega t_2 - \cos \omega t_1) \right] \right. \\
 & \left. + \int_{-\infty}^\infty dt_1 \int_{-\infty}^0 dt_2 e^{i(\hbar)(e+\hbar\omega_k)(t_1-t_2)} \exp \left[\frac{m\omega}{2\hbar} x_o^2 (e^{i\omega t_1} (-1 + e^{-i\omega(t_{p2}-t_{p1})} + e^{-i\omega t_2}) + \cos \omega(t_{p2}-t_{p1})) \right] \right. \\
 & \left. + \int_0^\infty dt_1 \int_{-\infty}^0 dt_2 e^{-i(\hbar)(e(t_1+t_2)-\hbar\omega_k(t_1-t_2))} \exp \left[\frac{m\omega}{2\hbar} x_o^2 (e^{-i\omega(t_{p2}-t_{p1})} (-1 + e^{-i\omega t_2} + e^{-i\omega t_1}) - \cos \omega(t_2 - t_1) \right. \right. \\
 & \left. \left. + \cos \omega t_2 + \cos \omega t_1) \right] + \int_{-\infty}^0 dt_1 \int_{t_1}^0 dt_2 e^{i(\hbar)(e-\hbar\omega_k)(t_1-t_2)} \exp \left[\frac{m\omega}{2\hbar} x_o^2 (e^{-i\omega(t_{p2}-t_{p1})} (1 - e^{i\omega t_2} + e^{i\omega t_1}) \right. \right.
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \cos \omega(t_2 - t_1) + \cos \omega t_2 - \cos \omega t_1 \Big] + \int_{-\infty}^0 dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 e^{(i\hbar)(\epsilon + \hbar\omega_k)(t_1 - t_2)} \exp \left[\frac{m\omega}{2\hbar} x_0^2 (e^{-i\omega(t_2 - t_1)}) (1 - e^{-i\omega t_1} \right. \\
& + e^{-i\omega t_2}) + \cos \omega(t_2 - t_1) - \cos \omega t_2 + \cos \omega t_1 \Big] + \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \int_{t_1 - t_{p2}}^0 dt_2 e^{(i\hbar)(\epsilon(t_1 + t_2) + \hbar\omega_k(t_1 - t_2))} \\
& \times \exp \left[\frac{m\omega}{2\hbar} x_0^2 (e^{i\omega t_1} (1 + e^{i\omega(t_2 - t_1)}) - e^{-i\omega t_2}) - \cos \omega(t_2 - t_1) + \cos \omega(t_2 + t_2 - t_1) + \cos \omega t_2 \right] \\
& + \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \int_0^{\infty} dt_2 e^{(i\hbar)(\epsilon + \hbar\omega_k)(t_1 - t_2)} \exp \left[\frac{m\omega}{2\hbar} x_0^2 (e^{i\omega t_1} (-1 + e^{-i\omega(t_2 - t_1)}) + e^{-i\omega t_2}) + \cos \omega(t_2 - t_1) \right. \\
& \left. - \cos \omega(t_2 - t_1 + t_2) + \cos \omega t_2 \right], \tag{A2}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
C &= \sum_k (\hat{\mu} \cdot \hat{\epsilon}_k)^2 \omega_k \int_0^{\infty} dt_1 \int_{-\infty}^0 dt_2 e^{(i\hbar)(\epsilon - \hbar\omega_k)t_1} e^{-(i\hbar)(\epsilon + \hbar\omega_k)t_2} e^{-(m\omega/2\hbar)x_0^2 (\cos \omega(t_3 - t_1) - \cos \omega t_3 - \cos \omega t_1)} \\
& + \sum_k (\hat{\mu} \cdot \hat{\epsilon}_k)^2 \omega_k \int_{-\infty}^0 dt_1 \int_0^0 dt_2 e^{(i\hbar)(\epsilon - \hbar\omega_k)t_1} e^{-(i\hbar)(\epsilon - \hbar\omega_k)t_2} e^{-(m\omega/2\hbar)x_0^2 (\cos \omega t_1 - \cos \omega t_2 - \cos \omega(t_2 - t_1))} \\
& + \sum_k (\hat{\mu} \cdot \hat{\epsilon}_k)^2 \omega_k \int_{-\infty}^0 dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_3 e^{-(i\hbar)(\epsilon + \hbar\omega_k)t_3} e^{(i\hbar)(\epsilon + \hbar\omega_k)t_2} e^{-(m\omega/2\hbar)x_0^2 (\cos \omega t_3 - \cos \omega(t_3 - t_2) - \cos \omega t_2)}. \tag{A3}
\end{aligned}$$

In what follows we show an explicit calculation of one of the terms above. Consider the first term of the exact expression or the noncommutative part of the molecular reduced density matrix, Eq. (36)

$$\begin{aligned}
\sum_{n_e} \langle n_e, e | \hat{\rho}_{firs} | n_e, e \rangle &= - \left(\frac{i}{\hbar} \right)^4 \sum_{k'} \left(\frac{\hbar\omega_{k'}}{2L^3} \right) (\hat{\mu} \cdot \hat{\epsilon}_k)^2 \int_{t_0}^t dt_1' \int_{t_0}^{t_1'} dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_3 e^{-(i\hbar)(\epsilon - \hbar\omega_k)t_1} e^{-(i\hbar)(\epsilon + \hbar\omega_k)t_3} (\mu E(t_1')) \\
& \times (\mu E(t_2)) e^{(i\hbar)\epsilon t_2} e^{(i\hbar)\epsilon t_2} e^{-(m\omega/2\hbar)x_0^2 (\cos \omega(t_3 - t_1) - \cos \omega(t_3 - t_2) - \cos \omega(t_2 - t_1))} \\
& \times e^{(m\omega/2\hbar)x_0^2 (e^{-i\omega(t_3 - t_1')} - e^{-i\omega(t_2 - t_1')} + e^{-i\omega(t_1 - t_1')})}. \tag{A4}
\end{aligned}$$

Substituting the Gaussian pulses we obtain

$$\begin{aligned}
\sum_{n_e} \langle n_e, e | \hat{\rho}_{firs} | n_e, e \rangle &= - \left(\frac{i}{\hbar} \right)^4 (\mu E_0)^2 \sum_{k'} \left(\frac{\hbar\omega_{k'}}{2L^3} \right) (\hat{\mu} \cdot \hat{\epsilon}_k)^2 \int_{t_0}^t dt_1' \int_{t_0}^{t_1'} dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_3 e^{-(i\hbar)(\epsilon - \hbar\omega_k)t_1} e^{-(i\hbar)(\epsilon + \hbar\omega_k)t_3} (e^{-[(t_1' - t_{p1})^2/2\tau_L^2]} \\
& + e^{-[(t_1' - t_{p2})^2/2\tau_L^2]}) \cos(\Omega t_1') (e^{-[(t_2 - t_{p1})^2/2\tau_L^2]} + e^{-[(t_2 - t_{p2})^2/2\tau_L^2]}) \cos(\Omega t_2) e^{(i\hbar)\epsilon t_2} e^{(i\hbar)\epsilon t_2} \\
& \times e^{-(m\omega/2\hbar)x_0^2 (\cos \omega(t_3 - t_1) - \cos \omega(t_3 - t_2) - \cos \omega(t_2 - t_1))} e^{(m\omega/2\hbar)x_0^2 (e^{-i\omega(t_3 - t_1')} - e^{-i\omega(t_2 - t_1')} + e^{-i\omega(t_1 - t_1')})}. \tag{A5}
\end{aligned}$$

By making the following definitions:

$$\begin{aligned}
f(t_3 - t_1, t_3 - t_2, t_2 - t_1) &= e^{-(m\omega/2\hbar)x_0^2 (\cos \omega(t_3 - t_1) - \cos \omega(t_3 - t_2) - \cos \omega(t_2 - t_1))}, \\
g(t_3 - t_1', t_2 - t_1', t_1 - t_1') &= e^{(m\omega/2\hbar)x_0^2 (e^{-i\omega(t_3 - t_1')} - e^{-i\omega(t_2 - t_1')} + e^{-i\omega(t_1 - t_1')})}, \tag{A6}
\end{aligned}$$

we can carry out the integral over t_1' ,

$$\begin{aligned}
& \int_{t_0}^t dt_1' (e^{-[(t_1' - t_{p1})^2/2\tau_L^2]} + e^{-[(t_1' - t_{p2})^2/2\tau_L^2]}) \cos(\Omega t_1') e^{(i\hbar)\epsilon t_1'} g(t_3 - t_1', t_2 - t_1', t_1 - t_1') \\
& = \frac{1}{2} e^{-(1/2\tau_L^2)t_{p1}^2} \left(e^{(1/2\tau_L^2)(t_{p1} + (i\hbar)\tau_L^2(\epsilon + \hbar\Omega))^2} \int_{t_0}^t dt_1' e^{-(1/2\tau_L^2)(t_1' - t_{p1} - (i\hbar)\tau_L^2(\epsilon + \hbar\Omega))^2} g(t_3 - t_1', t_2 - t_1', t_1 - t_1') \right. \\
& + e^{(1/2\tau_L^2)t_{p1}^2} + (i\hbar)\tau_L^2(\epsilon - \hbar\Omega) \int_{t_0}^t dt_1' e^{-(1/2\tau_L^2)(t_1' - t_{p1} - (i\hbar)\tau_L^2(\epsilon - \hbar\Omega))^2} g(t_3 - t_1', t_2 - t_1', t_1 - t_1') \\
& \left. + \frac{1}{2} e^{-(1/2\tau_L^2)t_{p2}^2} \left(e^{(1/2\tau_L^2)(t_{p2} + (i\hbar)\tau_L^2(\epsilon + \hbar\Omega))^2} \int_{t_0}^t dt_1' e^{-(1/2\tau_L^2)(t_1' - t_{p2} - (i\hbar)\tau_L^2(\epsilon + \hbar\Omega))^2} g(t_3 - t_1', t_2 - t_1', t_1 - t_1') \right. \right.
\end{aligned}$$

$$+ e^{(1/2\tau_L^2)(t_{p2} + (i\hbar)\tau_L^2(\epsilon - \hbar\Omega))^2} \int_{t_0}^t dt'_1 e^{-(1/2\tau_L^2)(t'_1 - t_{p2} - (i\hbar)\tau_L^2(\epsilon - \hbar\Omega))^2} g(t_3 - t'_1, t_2 - t'_1, t_1 - t'_1). \quad (\text{A7})$$

When the pulses are in resonance, we can approximate

$$e^{-(\tau_L^2/2\hbar^2)(\epsilon + \hbar\Omega)^2} \approx 0,$$

$$e^{-(\tau_L^2/2\hbar^2)(\epsilon - \hbar\Omega)^2} \approx 1, \quad (\text{A8})$$

which is the equivalent of the RWA, and the Gaussian integral in Eq. (A7) can be done by extending the limits $t \rightarrow \infty$ and $t_0 \rightarrow -\infty$. One finds

$$\begin{aligned} & \int_{t_0}^t dt'_1 (e^{-(t'_1 - t_{p1})^2/2\tau_L^2} + e^{-(t'_1 - t_{p2})^2/2\tau_L^2}) \cos(\Omega t'_1) e^{(i\hbar)\epsilon t'_1} g(t_3 - t'_1, t_2 - t'_1, t_1 - t'_1) \\ & \approx \frac{1}{2} \sqrt{2\pi}\tau_L (e^{(i\hbar)(\epsilon - \hbar\Omega)t_{p1}} g(t_3 - t_{p1}, t_2 - t_{p1}, t_1 - t_{p1}) + e^{(i\hbar)(\epsilon - \hbar\Omega)t_{p2}} g(t_3 - t_{p2}, t_2 - t_{p2}, t_1 - t_{p2})). \end{aligned} \quad (\text{A9})$$

Substituting into Eq. (A5), this reduces to

$$\begin{aligned} \sum_{n_e} \langle n_e, e | \hat{\rho}_{\text{first}} | n_e, e \rangle &= - \left(\frac{i}{\hbar} \right)^4 (\mu E_0)^2 \sum_{k'} \left(\frac{\hbar \omega_{k'}}{2L^3} \right) (\vec{\mu} \cdot \hat{e}_k)^2 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_3 e^{-(i\hbar)(\epsilon - \hbar\omega_k)t_1} e^{-(i\hbar)(\epsilon + \hbar\omega_k)t_3} \\ & \times \frac{1}{2} \sqrt{2\pi}\tau_L (e^{(i\hbar)(\epsilon - \hbar\Omega)t_{p1}} g(t_3 - t_{p1}, t_2 - t_{p1}, t_1 - t_{p1}) + e^{(i\hbar)(\epsilon - \hbar\Omega)t_{p2}} g(t_3 - t_{p2}, t_2 - t_{p2}, t_1 - t_{p2})) \\ & \times (e^{-(t_2 - t_{p1})^2/2\tau_L^2} + e^{-(t_2 - t_{p2})^2/2\tau_L^2}) e^{(i\hbar)\epsilon t_2} \cos(\Omega t_2) e^{-(m\omega\hbar)\chi_0^2} f(t_3 - t_1, t_3 - t_2, t_2 - t_1). \end{aligned} \quad (\text{A10})$$

Now, to perform the remaining triple integral, the integration order is exchanged as

$$\int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_3 = \int_{t_0}^t dt_2 \int_{t_2}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_2} dt_3 \quad (\text{A11})$$

and we make the following change of variables transformation,

$$(t_1 + t_2, t_2, t_3 + t_2) \rightarrow (t_1, t_2, t_3). \quad (\text{A12})$$

Equation (A10) now becomes

$$\begin{aligned} \sum_{n_e} \langle n_e, e | \hat{\rho}_{\text{first}} | n_e, e \rangle &= - \left(\frac{i}{\hbar} \right)^4 (\mu E_0)^2 \sum_{k'} \left(\frac{\hbar \omega_{k'}}{2L^3} \right) (\vec{\mu} \cdot \hat{e}_k)^2 \int_{t_0}^t dt_2 \int_0^{t-t_2} dt_1 \int_{t_0-t_2}^0 dt_3 e^{-(i\hbar)(\epsilon - \hbar\omega_k)t_1} e^{-(i\hbar)(\epsilon + \hbar\omega_k)t_3} \frac{1}{2} \sqrt{2\pi}\tau_L \\ & \times (e^{(i\hbar)(\epsilon - \hbar\Omega)t_{p1}} g(t_3 + t_2 - t_{p1}, t_2 - t_{p1}, t_1 + t_2 - t_{p1}) + e^{(i\hbar)(\epsilon - \hbar\Omega)t_{p2}} g(t_3 + t_2 - t_{p2}, t_2 - t_{p2}, t_1 + t_2 - t_{p2})) \\ & \times (e^{-(t_2 - t_{p1})^2/2\tau_L^2} + e^{-(t_2 - t_{p2})^2/2\tau_L^2}) e^{-(i\hbar)\epsilon t_2} \cos(\Omega t_2) \end{aligned} \quad (\text{A13})$$

$$\times e^{-(m\omega\hbar)\chi_0^2} f(t_3 - t_1, t_3, -t_1). \quad (\text{A14})$$

The procedure for the integral over t_2 is similar to the case for t'_1 and one gets

$$\begin{aligned} \sum_{n_e} \langle n_e, e | \hat{\rho}_{\text{first}} | n_e, e \rangle &= - \left(\frac{i}{\hbar} \right)^4 F^2 e^{-(m\omega\hbar)\chi_0^2} \sum_{k'} \left(\frac{\hbar \omega_{k'}}{2L^3} \right) (\vec{\mu} \cdot \hat{e}_k)^2 \left(2 \int_0^\infty dt_1 \int_{-\infty}^0 dt_3 e^{-(i\hbar)(\epsilon - \hbar\omega_k)t_1} e^{-(i\hbar)(\epsilon + \hbar\omega_k)t_3} \right. \\ & \times e^{-(m\omega/2\hbar)\chi_0^2} (\cos \omega(t_3 - t_1) - \cos \omega t_3 - \cos \omega t_1) e^{(m\omega/2\hbar)\chi_0^2} (e^{-i\omega t_3} + e^{-i\omega t_1 - 1}) \\ & + e^{-(i\hbar)(\epsilon - \hbar\Omega)(t_{p2} - t_{p1})} \int_0^\infty dt_1 \int_{-\infty}^0 dt_3 e^{-(i\hbar)(\epsilon - \hbar\omega_k)t_1} e^{-(i\hbar)(\epsilon + \hbar\omega_k)t_3} \\ & \times e^{-(m\omega/2\hbar)\chi_0^2} (\cos \omega(t_3 - t_1) - \cos \omega t_3 - \cos \omega t_1) e^{(m\omega/2\hbar)\chi_0^2} e^{-i\omega(t_{p2} - t_{p1})} (e^{-i\omega t_3} + e^{-i\omega t_1 - 1}) \\ & + e^{(i\hbar)(\epsilon - \hbar\Omega)(t_{p2} - t_{p1})} \int_0^\infty dt_1 \int_{-\infty}^0 dt_3 e^{-(i\hbar)(\epsilon - \hbar\omega_k)t_1} e^{-(i\hbar)(\epsilon + \hbar\omega_k)t_3} \\ & \left. \times e^{-(m\omega/2\hbar)\chi_0^2} (\cos \omega(t_3 - t_1) - \cos \omega t_3 - \cos \omega t_1) e^{(m\omega/2\hbar)\chi_0^2} e^{i\omega(t_{p2} - t_{p1})} (e^{-i\omega t_3} + e^{-i\omega t_1 - 1}) \right), \end{aligned} \quad (\text{A15})$$

where we have considered again $t \rightarrow \infty$ and $t_0 \rightarrow -\infty$ and we have also used $F = \frac{1}{2} \sqrt{2} \pi \tau_L \mu E_0$. The first term in Eq. (A15) is the first term in A, Eq. (A1), and the second and third ones in Eq. (A15) corresponds to the first and fifth terms in B, Eq. (A2).

¹N. F. Scherer, R. Carlson, A. Matro *et al.*, *J. Chem. Phys.* **95**, 1487 (1991)

²V. Blanchet, M. A. Bouchene, and B. Girard, *J. Chem. Phys.* **108**, 4862 (1998).

³Ch. Warmuth, A. Tortschanoff, F. Milota *et al.*, *J. Chem. Phys.* **112**, 5060 (2000).

⁴J. B. Ballard, H. U. Stauffer, E. Mirowski, and S. R. Leone, *Phys. Rev. A* **66**, 043402 (2002).

⁵K. Ohmori, Y. Sato, E. E. Nikitin, and S. A. Rice, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 243003 (2003).

⁶V. R. Rochin and J. A. Cina, *Phys. Rev. A* **50**, 763 (1994).

⁷J. A. Cina and R. A. Harris, *J. Chem. Phys.* **100**, 2531 (1994).

⁸J. A. Cina and R. A. Harris, *Science* **267**, 832 (1995).

⁹C. Leichtle, W. P. Schleich, I. Sh. Averbukh, and M. Shapiro, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1418 (1998).

¹⁰C. Leichtle, W. P. Schleich, I. Sh. Averbukh, and M. Shapiro, *J. Chem. Phys.* **108**, 6057 (1998).

¹¹J. A. Cina, *J. Chem. Phys.* **113**, 9488 (2000).

¹²R. P. Duarte-Zamorano and V. Romero-Rochin, *J. Chem. Phys.* **114**, 9276 (2001).

¹³T. S. Humble and J. A. Cina, *Bull. Korean Chem. Soc.* **24**, 1111 (2003).

¹⁴J. A. Cina, D. S. Kilin, and T. S. Humble, *J. Chem. Phys.* **118**, 46 (2003).

¹⁵S. Ramos-Sánchez and V. Romero-Rochin, *J. Chem. Phys.* **121**, 2117 (2004).

¹⁶T. S. Humble and J. A. Cina, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 060402 (2004).

¹⁷L. D. Noordam, D. I. Duncan, and T. F. Gallagher, *Phys. Rev. A* **45**, 4734 (1992).

¹⁸L. Marmet, H. Held, G. Raithel, J. A. Yeazell, and H. Walther, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3779 (1994).

¹⁹R. R. Jones, D. W. Schumacher, T. F. Gallagher, and P. H. Bucksbaum, *J. Phys. B* **28**, L405 (1995).

²⁰J. F. Christian and B. Broers, *Phys. Rev. A* **52**, 3655 (1995).

²¹V. Blanchet, C. Nicole, M. A. Bouchene, and B. Girard, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2716 (1997).

²²T. S. Weinacht, J. Ahn, and P. H. Bucksbaum, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5508 (1998).

²³A. Einstein, B. Podolski, and N. Rosen, *Phys. Rev.* **47**, 777 (1935).

²⁴J. M. Raimond, M. Brune, and S. Haroche, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 565 (2001), and references therein.

²⁵R. J. Glauber, *Phys. Rev.* **131**, 2766 (1963).

²⁶W. H. Louisell, *Quantum Statistical Properties of Radiation* (Wiley, New York, 1990).

²⁷M. O. Scully and M. S. Subairy, *Quantum Optics* (Cambridge University Press, Cambridge, 1997).

²⁸P. Luc, Y. d'Aignaux, and R. Vetter, *Metrologia* **34**, 319 (1997).