



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES

**“ESTUDIO DE LAS CORRELACIONES TIEMPO-FRECUENCIA EN LA
TRANSFERENCIA DE ENERGÍA RESONANTE ENTRE DOS FOTONES
Y DOS ÁTOMOS”**

**TESIS PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

IQ. ARTURO PEDROZA ROJAS

TUTOR

DR. ROBERTO DE JESÚS LEÓN MONTIEL

INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES

CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX, DICIEMBRE 2024



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas

Tesis Digitales

Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis 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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: Dr. Luis Emilio Orgaz Baqué**
VOCAL: **Profesor: Dr. Renato Lemus Casillas**
VOCAL: **Profesor: Dr. Jorge Gustavo Hirsch Ganievich**
VOCAL: **Profesor: Dr. Jorge Peón Peralta**
SECRETARIO: **Profesor: Dr. Pablo Barberis Blostein**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Instituto de Ciencias Nucleares. Edificio C, Laboratorio de Micro y nano fotónica.
Dirección: Av. Universidad 3000 Ciudad Universitaria, Col. Universidad Nacional
Autónoma de México, Coyoacán, C.P. 4510, México, Ciudad de México. Teléfono:

DECLARATORIA:

El siguiente agradecimiento es para CONAHCyT por otorgarme la beca de maestría de la cual presento el CVU con número 1235221, así mismo reconozco al posgrado en ciencias químicas por su excelente labor, gracias a su apoyo fue posible culminar este proyecto de investigación.

También agradezco a mi asesor el Dr. Roberto León por su apoyo incondicional y sus enseñanzas, agradezco a los miembros del jurado por sus observaciones y aportaciones valiosas que me ayudaron a completar esta investigación.

Trabajo realizado con el apoyo del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM, a través del proyecto IN101623, con título: "Desarrollo de nuevas técnicas de criptografía cuántica usando modos espaciales de luz e inteligencia artificial."

ASESOR DEL TEMA:



Dr. Roberto de Jesús León Montiel

SUSTENTANTE:



IQ. Arturo Pedroza Rojas

Índice de contenido

1.	Introducción.....	6
1.1	Constantes fundamentales y sus valores.....	8
2.	Marco teórico	9
2.1	Antecedentes	9
2.2	El oscilador armónico.....	9
2.3	Interacción Luz-materia.....	12
2.3.1	Sistema de dos niveles	12
2.3.2	El sistema perturbado	13
2.3.3	Teoría de Perturbaciones dependiente del tiempo	15
2.3.3.1	Evolución temporal en la imagen de interacción	15
2.3.4	Ondas electromagnéticas (campo clásico).....	19
2.3.4.1	Átomo de dos niveles interactuando con un campo monocromático clásico	20
2.3.5	Cuantización del campo.....	24
2.3.5.1	Cuantización de un campo monomodo	24
2.3.5.2	Fluctuaciones cuánticas de un campo monomodo	29
2.3.5.3	Campos multimodo	30
2.3.5.4	Interacción de un átomo con un campo cuantizado	33
2.4	Óptica no lineal.....	34
2.4.1	Procesos no lineales de segundo orden	35
2.4.2	Conversión espontánea paramétrica descendente	36
2.5	Absorción de dos fotones entrelazados (eTPA).....	37
3.	Planteamiento del problema.....	38
3.1	Panorama sobre las bases desarrolladas en eTPA	39
4.	Hipótesis.....	40
5.	Objetivos.....	40
6.	Metodología	40
6.1	Modelo generalizado del aceptor.....	40
6.2	Transferencia de Energía Resonante (RET)	43
6.3	Modelo de la interacción Donador-Aceptor.....	44
6.4	Absorción de pareja de fotones de acuerdo con su configuración espectral	46

7. Resultados	49
Conclusiones	54
Anexos.....	55
Referencias	58

1. Introducción

En el ámbito espectroscópico es bien conocido que un sistema no puede ser excitado bajo luz clásica no resonante con la energía del sistema, sin embargo, bajo las propiedades de luz entrelazada puede ser posible transferir energía resonante de parejas de fotones a un aceptor bajo ciertas condiciones [1].

Estudios novedosos implican la descripción de procesos fotofísicos, los cuales aparecen en múltiples aplicaciones tecnológicas así como en sistemas químicos y biológicos, el tópico central en estos estudios es transferir energía por medio de transiciones electrónicas, sin embargo, la evolución continua de las tecnologías cuánticas y sus propiedades inherentes han abierto la oportunidad de abrir mejoras así como la optimización de muchos sistemas especialmente en el control a nanoescala, por tanto, es sumamente relevante estudiar diversas vías de aplicación de las tecnologías cuánticas que permitan optimizar y desarrollar técnicas espectroscópicas que faciliten la investigación de sistemas moleculares obteniendo información que podría pasar inadvertida por otras vías de investigación desde el punto de vista clásico.

Como lo describió Förster [2] la Transferencia de Energía Resonante (RET, por sus siglas en inglés) define un proceso en el cual la energía proveniente de un donador es ubicada en un aceptor, esta descripción ha sido estudiada con los enfoques clásicos, semiclásicos y cuánticos [3-17]. Recientes investigaciones se han enfocado en estudiar la absorción de parejas de fotones generados por fuentes de luz no clásica, bajo el modelo generalizado del donador-aceptor, lo cual permitiría entre otras cosas estudiar y predecir fenómenos los cuales incluyen las transiciones energéticas usualmente prohibidas, así como en proyecciones futuras el control de fenómenos químicos a través del control de procesos moleculares con luz cuántica [18-29].

Estas proyecciones motivan el desarrollo prometedor de dispositivos cuánticos altamente eficientes donde se involucren fenómenos ópticos no lineales que pueden ser realizados con flujos de fotones de menor intensidad, haciendo el proceso óptimo y eficiente [30].

En este trabajo se plantea el estudio de la absorción de energía resonante vía parejas de fotones generadas por una fuente de Conversión Descendente Paramétrica Espontánea (SPDC, por sus siglas en inglés) por medio de un modelo generalizado de aceptor-donador donde se consideran dos sistemas independientes de dos niveles sin interacción [31-33] con el objetivo de dilucidar la importancia del tipo de correlaciones entre los fotones que serían necesarias para optimizar la Transferencia de Energía Resonante (RET) y de esta manera conseguir la excitación conjunta, así mismo se desea descifrar el papel de la forma espectral de los fotones en la intensidad de la señal de absorción.

Partiendo de las discusiones obtenidas en las referencias [1, 34,35], se infiere que la fuerte anticorrelación entre los fotones es lo que favorece la Absorción de Dos Fotones entrelazados (eTPA, por sus siglas en inglés), lo que se determinó es que la forma espectral seno cardinal la cual no había sido considerada en referencias anteriores muestra una intensidad de señal 3.8 veces mayor en comparación con la forma espectral gaussiana, por otra parte, se muestra que la supresión de vías de excitación no tiene un efecto importante sobre la señal de excitación conjunta para las distribuciones con forma espectral gaussiana mientras que la forma espectral seno cardinal exhibe una señal bastante mayor. Los resultados indican las correlaciones de tiempo-frecuencia para hacer una RET eficiente con fotones SPDC y aportan consideraciones relevantes para la respectiva implementación experimental.

1.1 Constantes fundamentales y sus valores

$$\pi = 3.14159265$$

$$\epsilon_0 = 8.8541878 \times 10^{-12} \text{C}^2 \text{N}^{-1} \text{m}^{-2}$$

$$e^- = 1.6021892 \times 10^{-19} \text{C}$$

$$c = 3 \times 10^8 \text{ms}^{-1}$$

$$\hbar = 1.05457182 \times 10^{-34} \text{Kgm}^2 \text{s}^{-1}$$

2. Marco teórico

2.1 Antecedentes

El estudio de la naturaleza de la luz, desde su concepción como rayos hasta llegar a otras interpretaciones que se le han dado a su comportamiento ha tenido una variedad de eventos experimentales que revolucionaron el concepto y a la vez han permitido una gran cantidad de aplicaciones a lo largo de la historia.

En el siglo XVII se habían establecido dos conceptos aparentemente independientes que describían de manera “completa” los fenómenos de la naturaleza, ondas y partículas. Años más tarde James Clerk Maxwell estableció los fundamentos de la teoría clásica de campos, en su descripción caracteriza a la luz como ondas electromagnéticas y así la física parecía tener una forma matemática completa de entender el mundo, con mínimas preocupaciones por algunos fenómenos que aparentemente requerían de un análisis profundo para obtener su adecuada interpretación entre ellas la radiación del cuerpo negro y el efecto fotoeléctrico.

Posteriormente Max Planck propuso con mucha reserva que la radiación térmica era absorbida y emitida en cantidades discretas, mientras que Einstein generalizó la idea de que los *cuantos* representan a la luz, en lugar de los procesos de absorción y emisión. Posteriormente Bohr aplicaría la idea básica de la cuantificación a la dinámica atómica y así pudo predecir las posiciones de las líneas espectrales atómicas.

De Broglie, en un notable salto de imaginación, generalizó lo que sabíamos sobre los cuantos de luz, mostrando propiedades de onda y partícula a la materia misma. Heisenberg, Schrödinger y Dirac sentaron las bases de la mecánica cuántica en un período sorprendentemente corto, de 1925 a 1926. Nos dieron toda la maquinaria que todavía utilizamos: representaciones, evolución de estados cuánticos, transformaciones unitarias, teoría de perturbaciones y más. La naturaleza probabilística intrínseca de la mecánica cuántica fue descubierta por Max Born, quien propuso la idea de amplitudes de probabilidad que permitían un tratamiento totalmente cuántico de la interferencia. Fermi y Dirac, pioneros de la mecánica cuántica, también estuvieron entre los primeros en abordar la cuestión de cómo la luz cuantificada interactúa con las fuentes atómicas y se propaga [36].

2.2 El oscilador armónico

El modelo o paradigma planteado para un oscilador armónico es una m masa atada a un resorte de constante de fuerza k . El movimiento se describe por la ley de Hooke,

$$F = -kx = m \frac{d^2x}{dt^2} \quad (1)$$

ignorando fricción en el sistema, la solución está dada por;

$$x(t) = A \sin \omega t + B \cos \omega t \quad (2)$$

donde;

$$\omega \equiv \sqrt{\frac{k}{m}}$$

es la frecuencia angular de la oscilación, la energía potencial es;

$$V(x) = \frac{1}{2} k x^2 \quad (3)$$

la cual corresponde a la gráfica de una parábola. En la realidad no existe tal cosa como un oscilador armónico perfecto, si el resorte se estira demasiado la ley de Hooke falla, sin embargo, dado un potencial este puede ser aproximado de forma parabólica en la vecindad de un mínimo local. Formalmente, si se expande $V(x)$ en una serie de Taylor alrededor del mínimo se tiene:

$$V(x) = V(x_0) + V'(x_0)(x - x_0) + \frac{1}{2} V''(x_0)(x - x_0)^2 + \dots \quad (4)$$

considerando al termino constante igual a cero, ya que la función potencial es un constructo matemático la elección arbitraria de la constante no afecta el valor de la fuerza en una posición particular, reconociendo que $V'(x_0) = 0$, donde x_0 es un mínimo, así eliminando los términos de mayor orden, los cuales son despreciables mientras $(x - x_0)$ se mantenga pequeño, se tiene;

$$V(x) \approx \frac{1}{2} V''(x_0)(x - x_0)^2 \quad (5)$$

lo cual describe una oscilación armónica simple cerca de la posición x_0 , con una constante elástica efectiva $k = V''(x_0)$. Por eso el oscilador armónico simple es tan importante. Virtualmente cualquier movimiento oscilatorio es aproximadamente armónico simple, mientras la amplitud sea pequeña. Se asume que $V''(x_0) \geq 0$, considerando que x_0 es un mínimo, sólo en el raro caso $V''(x_0) = 0$ la oscilación ni siquiera es aproximadamente armónica simple.

El problema cuántico es resolver la ecuación de Schrödinger para el potencial,

$$V(x) = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \quad (6)$$

dada la forma del potencial es suficiente resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo;

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \varphi}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \varphi = E \varphi \quad (7)$$

reescribiendo la ecuación de la siguiente manera;

$$\frac{1}{2m} \left[\hat{p}^2 + \frac{1}{2} (m\omega\hat{x})^2 \right] \varphi = E\varphi \quad (8)$$

donde $\hat{p} \equiv -i\hbar \frac{d}{dx}$ es el operador de momento.

La idea básica es factorizar el Hamiltoniano,

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2m} \left[\hat{p}^2 + \frac{1}{2} (m\omega\hat{x})^2 \right] \quad (9)$$

se define;

$$\hat{a}_{\pm} \equiv \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}} (\mp i\hat{p} + m\omega\hat{x}) \quad (10)$$

de lo anterior se tiene;

$$\hat{a}_- \hat{a}_+ = \frac{1}{2\hbar m\omega} (i\hat{p} + m\omega\hat{x})(-i\hat{p} + m\omega\hat{x}) \quad (11)$$

$$\hat{a}_- \hat{a}_+ = \frac{1}{2\hbar m\omega} [\hat{p}^2 + (m\omega\hat{x})^2 - im\omega(\hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x})] \quad (12)$$

hay un término extra el cual involucra $(\hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x})$, el cual es el conmutador de $\hat{x}$ y $\hat{p}$, es una medida de que tanto fallan los operadores al conmutar. En general, el conmutador de los operadores $\hat{A}$ y $\hat{B}$, se escribe;

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad (13)$$

en esta notación;

$$\hat{a}_- \hat{a}_+ = \frac{1}{2\hbar m\omega} [\hat{p}^2 + (m\omega\hat{x})^2] - \frac{i}{2\hbar} [\hat{x}, \hat{p}]$$

donde;

$$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar \quad (14)$$

esta omnipresente fórmula se conoce como relación de conmutación canónica, así se obtiene;

$$\hat{a}_- \hat{a}_+ = \frac{1}{\hbar\omega} \hat{\mathcal{H}} + \frac{1}{2} \quad (15)$$

$$\hat{\mathcal{H}} = \hbar\omega \left(\hat{a}_- \hat{a}_+ - \frac{1}{2} \right) \quad (16)$$

de manera análoga;

$$\hat{a}_+ \hat{a}_- = \frac{1}{\hbar\omega} \hat{\mathcal{H}} - \frac{1}{2} \quad (17)$$

$$\hat{\mathcal{H}} = \hbar\omega \left(\hat{a}_+ \hat{a}_- + \frac{1}{2} \right). \quad (18)$$

En términos de los operadores $\hat{a}_{\pm}$, entonces, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para el oscilador armónico toma la forma;

$$\hbar\omega\left(\hat{a}_{\pm}\hat{a}_{\mp}\pm\frac{1}{2}\right)\varphi=E\varphi \quad (19)$$

2.3 Interacción Luz-materia

Partiendo de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo;

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=\hat{\mathcal{H}}\psi \quad (20)$$

puede ser resuelta por separación de variables:

$$\psi(\mathbf{r},t)=\varphi(\mathbf{r})e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \quad (21)$$

donde $\varphi(\mathbf{r})$ satisface la ecuación de Schrodinger independiente del tiempo:

$$\hat{\mathcal{H}}\varphi=E\varphi \quad (22)$$

todas las probabilidades y valores esperados para tales estados son independientes del tiempo. Tomando combinaciones lineales de los estados estacionarios se obtienen funciones de onda con una dependencia temporal más interesante;

$$\psi(\mathbf{r},t)=\sum_n\varphi_n(\mathbf{r})e^{-\frac{iE_nt}{\hbar}} \quad (23)$$

sin embargo, los valores posibles de energía (E_n), y sus respectivas probabilidades ($|c_n|^2$), son constantes.

Si se desea permitir transiciones entre un nivel de energía y otro, se debe introducir un potencial dependiente del tiempo. Hay muy pocas situaciones en **dinámica cuántica** con soluciones exactas. Dado lo anterior, se procede de la siguiente manera, *si la parte del hamiltoniano dependiente del tiempo es pequeña (en comparación con la parte independiente del tiempo), puede tratarse como una perturbación* [37].

Por tanto, se presenta el desarrollo de la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo con el objetivo de emplearla en la absorción de radiación por un átomo.

2.3.1 Sistema de dos niveles

Considerando un sistema de dos niveles en los que solamente existen dos posibles estados del sistema sin perturbar, φ_a y φ_b . Ellos son eigenestados de un Hamiltoniano sin perturbación $\hat{\mathcal{H}}^0$;

$$\hat{\mathcal{H}}^0 \varphi_a = E_a \varphi_a \quad \text{y} \quad \hat{\mathcal{H}}^0 \varphi_b = E_b \varphi_b \quad (24)$$

y ellos son ortonormales;

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (25)$$

cualquier estado se puede escribir como una combinación lineal de dichos eigenestados;

$$\psi(0) = c_a \varphi_a + c_b \varphi_b \quad (26)$$

los eigenestados φ_a y φ_b podrían ser funciones de onda en el espacio de posición o cualquier otra cosa, lo que nos concierne es la dependencia temporal. Es decir, el estado del sistema en el tiempo t en ausencia de perturbaciones, cada componente evoluciona con su factor de oscilación característico.

$$\psi(t) = c_a \varphi_a e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} + c_b \varphi_b e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}} \quad (27)$$

2.3.2 El sistema perturbado

Ahora supongamos que activamos una perturbación que depende del tiempo, $\hat{\mathcal{H}}(t)$. Donde φ_a y φ_b constituyen un conjunto completo, la función de onda $\psi(t)$ puede ser expresada como combinación lineal de ellos con la implicación de que c_a y c_b ahora dependen del tiempo.

$$\psi(t) = c_a(t) \varphi_a e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} + c_b(t) \varphi_b e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}} \quad (28)$$

Se resuelve para $c_a(t)$ y $c_b(t)$ pidiendo que $\psi(t)$ satisfaga la ecuación de Schrodinger dependiente del tiempo;

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}} \psi ; \text{ donde } \hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}^0 + \hat{\mathcal{H}}(t) \quad (29)$$

Sustituyendo la ecuación (28) y la forma del hamiltoniano en (29),

$$\begin{aligned} & c_a(t) (\hat{\mathcal{H}}^0 \varphi_a) e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} + c_b(t) (\hat{\mathcal{H}}^0 \varphi_b) e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}} + c_a(t) (\hat{\mathcal{H}}(t) \varphi_a) e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} + c_b(t) (\hat{\mathcal{H}}(t) \varphi_b) e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}} = \\ & i\hbar \left[\frac{dc_a(t)}{dt} \varphi_a e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} + \frac{dc_b(t)}{dt} \varphi_b e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}} + c_a(t) \varphi_a \left(-\frac{iE_a}{\hbar} \right) e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} + c_b(t) \varphi_b \left(-\frac{iE_b}{\hbar} \right) e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}} \right] \quad (30) \end{aligned}$$

cancelando términos semejantes se obtiene;

$$c_a(t)(\hat{\mathcal{H}}(t)\varphi_a)e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} + c_b(t)(\hat{\mathcal{H}}(t)\varphi_b)e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}} = i\hbar \left[\frac{dc_a(t)}{dt} \varphi_a e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} + \frac{dc_b(t)}{dt} \varphi_b e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}} \right]. \quad (31)$$

Para obtener $\frac{dc_a(t)}{dt}$ y $\frac{dc_b(t)}{dt}$ respectivamente, empleamos el producto interior;

$$c_a(t)\langle\varphi_a|\hat{\mathcal{H}}(t)|\varphi_a\rangle e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} + c_b(t)\langle\varphi_a|\hat{\mathcal{H}}(t)|\varphi_b\rangle e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}} = i\hbar \frac{dc_a(t)}{dt} e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} \quad (32)$$

para abreviar, definimos;

$$\mathcal{H}_{ij}(t) \equiv \langle\varphi_i|\hat{\mathcal{H}}(t)|\varphi_j\rangle \quad (33)$$

empleando la definición anterior y multiplicando por $-\left(\frac{i}{\hbar}\right)e^{\frac{iE_a t}{\hbar}}$ en la ecuación (32), obtenemos;

$$\frac{dc_a(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \left[c_a(t)\mathcal{H}_{aa}(t) + c_b(t)\mathcal{H}_{ab}(t)e^{-\frac{i(E_b-E_a)t}{\hbar}} \right] \quad (34)$$

de manera similar para $\frac{dc_b(t)}{dt}$,

$$c_a(t)\langle\varphi_b|\hat{\mathcal{H}}(t)|\varphi_a\rangle e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} + c_b(t)\langle\varphi_b|\hat{\mathcal{H}}(t)|\varphi_b\rangle e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}} = i\hbar \frac{dc_b(t)}{dt} e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}} \quad (35)$$

$$\frac{dc_b(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \left[c_b(t)\mathcal{H}_{bb}(t) + c_a(t)\mathcal{H}_{ba}(t)e^{\frac{i(E_b-E_a)t}{\hbar}} \right]. \quad (36)$$

Las ecuaciones (34) y (36) determinan $c_a(t)$ y $c_b(t)$, en conjunto, son completamente equivalentes a la ecuación de Schrödinger (dependiente del tiempo), para un sistema de dos niveles.

Típicamente los elementos de matriz diagonales de $\hat{\mathcal{H}}(t)$ son cero, así;

$$\mathcal{H}_{aa}(t) = \mathcal{H}_{bb}(t) = 0$$

por tanto, las ecuaciones se simplifican

$$\frac{dc_a(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} c_b(t)\mathcal{H}_{ab}(t)e^{-\frac{i\omega_0 t}{\hbar}} \text{ y } \frac{dc_b(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} c_a(t)\mathcal{H}_{ba}(t)e^{\frac{i\omega_0 t}{\hbar}} \quad (37)$$

donde;

$$\omega_0 \equiv E_b - E_a; \text{ asumiendo } E_b > E_a, \text{ entonces } \omega_0 > 0$$

2.3.3 Teoría de Perturbaciones dependiente del tiempo

Habitualmente los planteamientos dinámicos que implican dependencia temporal carecen de solución exacta, por tanto, se debe recurrir a alguna forma de teoría de perturbación. Una de estas formas es la sistematizada por Feynman que puede ser muy útil en óptica [38].

2.3.3.1 Evolución temporal en la imagen de interacción

La evolución temporal de un sistema cuántico se puede describir por medio de un operador de evolución temporal unitario el cual evoluciona el sistema de un estado inicial $|\psi(t_0)\rangle$ a un estado en algún tiempo t .

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle \quad (38)$$

donde $\hat{U}(t, t_0)$ satisface;

$$\hat{\mathcal{H}}\hat{U}(t, t_0) = i\hbar \frac{\partial \hat{U}(t, t_0)}{\partial t}; \quad \hat{U}(t_0, t_0) = \hat{I} \quad (39)$$

resolviendo la ecuación diferencial;

$$\begin{aligned} \hat{U}(t, t_0) &= \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t \hat{\mathcal{H}}\hat{U}(t_1, t_0) dt_1 + \hat{U}(t_0, t_0) \\ \hat{U}(t, t_0) &= \hat{I} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t \hat{\mathcal{H}}\hat{U}(t_1, t_0) dt_1 \end{aligned} \quad (40)$$

considerando, $\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}^0 + \hat{\mathcal{H}}(t)$;

donde la solución a:

$$\hat{\mathcal{H}}^0 \hat{U}_0(t, t_0) = i\hbar \frac{\partial \hat{U}_0(t, t_0)}{\partial t}, \text{ es conocida.} \quad (41)$$

definimos;

$$\hat{U}(t, t_0) \equiv \hat{U}_0(t, t_0)\hat{U}_I(t, t_0) \quad (42)$$

de esta manera;

$$i\hbar \frac{\partial \hat{U}(t, t_0)}{\partial t} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} [\hat{U}_0(t, t_0)\hat{U}_I(t, t_0)] \quad (43)$$

$$i\hbar \frac{\partial \hat{U}(t, t_0)}{\partial t} = i\hbar \left[\frac{\partial \hat{U}_0(t, t_0)}{\partial t} \hat{U}_I(t, t_0) + \hat{U}_0(t, t_0) \frac{\partial \hat{U}_I(t, t_0)}{\partial t} \right] \quad (44)$$

sustituyendo (44) en (43) se tiene;

$$i\hbar \frac{\partial \hat{U}(t, t_0)}{\partial t} = i\hbar \left[\frac{\hat{\mathcal{H}}^0}{i\hbar} \hat{U}_0(t, t_0) \hat{U}_I(t, t_0) + \hat{U}_0(t, t_0) \frac{\partial \hat{U}_I(t, t_0)}{\partial t} \right] \quad (45)$$

$$i\hbar \frac{\partial \hat{U}(t, t_0)}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}}^0 \hat{U}_0(t, t_0) \hat{U}_I(t, t_0) + i\hbar \hat{U}_0(t, t_0) \frac{\partial \hat{U}_I(t, t_0)}{\partial t} \quad (46)$$

igualando (46) con (39)

$$\left[\hat{\mathcal{H}}^0 + \hat{\mathcal{H}}(t) \right] \hat{U}_0(t, t_0) \hat{U}_I(t, t_0) = \hat{\mathcal{H}}^0 \hat{U}_0(t, t_0) \hat{U}_I(t, t_0) + i\hbar \hat{U}_0(t, t_0) \frac{\partial \hat{U}_I(t, t_0)}{\partial t} \quad (47)$$

y eliminando términos semejantes, se obtiene;

$$\hat{\mathcal{H}}(t) \hat{U}_0(t, t_0) \hat{U}_I(t, t_0) = i\hbar \hat{U}_0(t, t_0) \frac{\partial \hat{U}_I(t, t_0)}{\partial t} \quad (48)$$

aplicando $\hat{U}_0^\dagger(t, t_0)$ en ambos lados,

$$\hat{V}_I(t) \hat{U}_I(t, t_0) = i\hbar \frac{\partial \hat{U}_I(t, t_0)}{\partial t} \quad (49)$$

donde;

$$\hat{V}_I(t) = \hat{U}_0^\dagger(t, t_0) \hat{\mathcal{H}}(t) \hat{U}_0(t, t_0). \quad (50)$$

Por tanto, $\hat{U}_I(t, t_0)$ satisface una ecuación en la misma forma que la satisface el operador de evolución temporal total ec. (39) excepto que $\hat{\mathcal{H}}$ es reemplazado por $\hat{V}_I(t)$. Esta transformación unitaria que elimina la evolución temporal debida al hamiltoniano sin perturbar y se concentra en la evolución producida por la interacción hamiltoniana se llama imagen de interacción. Es bastante común en óptica cuántica [38].

Integrando la ecuación (49)

$$\hat{U}_I(t, t_0) = \hat{I} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \hat{V}_I(t_1) \hat{U}_I(t_1, t_0) \quad (51)$$

esta ecuación puede ser iterada, obteniéndose así;

$$\hat{U}_I(t, t_0) = \hat{I} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \hat{V}_I(t_1) \left[\hat{I} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \hat{V}_I(t_2) \hat{U}_I(t_2, t_0) \right] \quad (52)$$

$$\begin{aligned} \hat{U}_I(t, t_0) &= \hat{I} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \hat{V}_I(t_1) \hat{U}_I(t_1, t_0) + \left(\frac{1}{i\hbar} \right)^2 \int_{t_0}^t dt_1 \hat{V}_I(t_1) \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \hat{V}_I(t_2) \hat{U}_I(t_2, t_0) \\ &= \hat{I} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \hat{V}_I(t_1) \hat{U}_I(t_1, t_0) + \left(\frac{1}{i\hbar} \right)^2 \int_{t_0}^t \int_{t_0}^{t_1} dt_1 dt_2 \hat{V}_I(t_1) \hat{V}_I(t_2) \hat{U}_I(t_2, t_0) \end{aligned} \quad (53)$$

en general;

$$\hat{U}_I(t, t_0) = \hat{I} + \sum_{n=1}^{\infty} \hat{U}_I^{(n)}(t, t_0) \quad (54)$$

donde;

$$\hat{U}_I^{(n)}(t, t_0) \equiv \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t \int_{t_0}^{t_1} \int_{t_0}^{t_2} \dots \int_{t_0}^{t_n} dt_1 dt_2 \dots dt_n \hat{V}_I(t_1) \hat{V}_I(t_2) \dots \hat{V}_I(t_n) \quad (55)$$

aplicando $\hat{U}_0(t, t_0)$ a ambos lados de la ecuación (54), por definición, se tiene

$$\hat{U}(t, t_0) = \hat{U}_0(t, t_0) \hat{U}_I(t, t_0) = \hat{U}_0(t, t_0) [\hat{I} + \sum_{n=1}^{\infty} \hat{U}_I^{(n)}(t, t_0)] \quad (56)$$

$$\hat{U}(t, t_0) = \hat{U}_0(t, t_0) + \sum_{n=1}^{\infty} \hat{U}_0(t, t_0) \hat{U}_I^{(n)}(t, t_0) \quad (57)$$

de esta manera;

$$\hat{U}(t, t_0) = \hat{U}_0(t, t_0) + \hat{U}^n(t, t_0) \quad (58)$$

donde;

$$\hat{U}^n(t, t_0) = \sum_{n=1}^{\infty} \hat{U}_0(t, t_0) \hat{U}_I^{(n)}(t, t_0)$$

$$\hat{U}^n(t, t_0) = \hat{U}_0(t, t_0) \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t \int_{t_0}^{t_1} \int_{t_0}^{t_2} \dots \int_{t_0}^{t_n} dt_1 dt_2 \dots dt_n \hat{V}_I(t_1) \hat{V}_I(t_2) \dots \hat{V}_I(t_n) \quad (59)$$

sustituyendo la definición (50) en (59), se obtiene,

$$\begin{aligned} \hat{U}^n(t, t_0) = \hat{U}_0(t, t_0) \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t \int_{t_0}^{t_1} \int_{t_0}^{t_2} \dots \int_{t_0}^{t_n} dt_1 dt_2 \dots dt_n \hat{U}_0^\dagger(t_1, t_0) \hat{\mathcal{H}}(t_1) \hat{U}_0(t_1, t_0) \hat{U}_0^\dagger(t_2, t_0) \hat{\mathcal{H}}(t_2) \hat{U}_0(t_2, t_0) \dots \\ \dots \hat{U}_0^\dagger(t_n, t_0) \hat{\mathcal{H}}(t_n) \hat{U}_0(t_n, t_0) \end{aligned} \quad (60)$$

dado que,

$$\hat{U}_0^\dagger(t_n, t_0) = \hat{U}_0^{-1}(t_n, t_0) = \hat{U}_0(t_0, t_n) \quad (61)$$

entonces;

$$\begin{aligned} \hat{U}^n(t, t_0) = \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t \int_{t_0}^{t_1} \int_{t_0}^{t_2} \dots \int_{t_0}^{t_n} dt_1 dt_2 \dots dt_n \hat{U}_0(t, t_0) \hat{U}_0(t_0, t_1) \hat{\mathcal{H}}(t_1) \hat{U}_0(t_1, t_0) \hat{U}_0(t_0, t_2) \hat{\mathcal{H}}(t_2) \hat{U}_0(t_2, t_0) \dots \\ \dots \hat{U}_0(t_0, t_n) \hat{\mathcal{H}}(t_n) \hat{U}_0(t_n, t_0) \end{aligned} \quad (62)$$

considerando;

$$\hat{U}_0(t_1, t_0) \hat{U}_0(t_0, t_2) = \hat{U}_0(t_1, t_2) \quad (63)$$

se obtiene siguiente expresión;

$$\begin{aligned} \hat{U}^n(t, t_0) = \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t \int_{t_0}^{t_1} \int_{t_0}^{t_2} \dots \int_{t_0}^{t_n} dt_1 dt_2 \dots dt_n \hat{U}_0(t, t_1) \hat{\mathcal{H}}(t_1) \hat{U}_0(t_1, t_2) \hat{\mathcal{H}}(t_2) \hat{U}_0(t_2, t_3) \dots \\ \dots \hat{U}_0(t_{n-1}, t_n) \hat{\mathcal{H}}(t_n) \hat{U}_0(t_n, t_0). \end{aligned} \quad (64)$$

El caso típico es tener un hamiltoniano sin perturbar e independiente del tiempo así que;

$$\hat{U}_0(t, t_0) = e^{-\frac{i\hat{H}_0(t-t_0)}{\hbar}} \quad (65)$$

si los eigenestados y las eigenenergias de $\hat{H}_0$ son conocidas y satisfacen:

$$\hat{H}_0|n\rangle = E_n|n\rangle = \hbar\omega_n|n\rangle \quad (66)$$

entonces;

❖ Orden cero

$$\hat{U}(t, t_0) = \hat{U}_0(t, t_0) \quad (67)$$

❖ Orden uno

$$\begin{aligned} \hat{U}(t, t_0) &= \hat{U}_0(t, t_0) + \hat{U}^1(t, t_0) \\ \hat{U}(t, t_0) &= \hat{U}_0(t, t_0) + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \hat{U}_0(t, t_1) \hat{\mathcal{H}}(t_1) \hat{U}_0(t_1, t_0) \\ \hat{U}(t, t_0) &= \hat{U}_0(t, t_0) + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 e^{-\frac{i\hat{H}_0(t-t_1)}{\hbar}} \hat{\mathcal{H}}(t_1) e^{-\frac{i\hat{H}_0(t_1-t_0)}{\hbar}}. \end{aligned} \quad (68)$$

Aplicando la identidad en (68), se obtiene;

$$\begin{aligned} \hat{U}(t, t_0) &= \hat{U}_0(t, t_0) + \sum_{n,m} \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 e^{-\frac{i\hat{H}_0(t-t_1)}{\hbar}} |n\rangle\langle n| \hat{\mathcal{H}}(t_1) |m\rangle\langle m| e^{-\frac{i\hat{H}_0(t_1-t_0)}{\hbar}} \\ \hat{U}(t, t_0) &= \hat{U}_0(t, t_0) + \sum_{n,m} \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 e^{-i\omega_n(t-t_1)} |n\rangle H_{nm}(t_1) \langle m| e^{-i\omega_m(t_1-t_0)} \\ \hat{U}(t, t_0) &= \hat{U}_0(t, t_0) + \sum_{n,m} \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 e^{-i\omega_n(t-t_1)} H_{nm}(t_1) e^{-i\omega_m(t_1-t_0)} |n\rangle\langle m| \end{aligned} \quad (69)$$

❖ Orden dos

$$\hat{U}^2(t, t_0) = \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t \int_{t_0}^{t_1} dt_1 dt_2 e^{-\frac{i\hat{H}_0(t-t_1)}{\hbar}} \hat{\mathcal{H}}(t_1) e^{-\frac{i\hat{H}_0(t_1-t_2)}{\hbar}} \hat{\mathcal{H}}(t_2) e^{-\frac{i\hat{H}_0(t_2-t_0)}{\hbar}} \quad (70)$$

Aplicando la identidad en (70), se obtiene;

$$\hat{U}^2(t, t_0) = \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \sum_{l,m,n} \int_{t_0}^t \int_{t_0}^{t_1} dt_1 dt_2 e^{-\frac{i\hat{H}_0(t-t_1)}{\hbar}} |l\rangle\langle l| \hat{\mathcal{H}}(t_1) e^{-\frac{i\hat{H}_0(t_1-t_2)}{\hbar}} |m\rangle\langle m| \hat{\mathcal{H}}(t_2) |n\rangle\langle n| e^{-\frac{i\hat{H}_0(t_2-t_0)}{\hbar}} \quad (71)$$

$$\hat{U}^2(t, t_0) = \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \sum_{l,m,n} \int_{t_0}^t \int_{t_0}^{t_1} dt_1 dt_2 e^{-\frac{i\omega_l(t-t_1)}{\hbar}} H_{lm}(t_1) e^{-\frac{i\omega_m(t_1-t_2)}{\hbar}} H_{mn}(t_2) e^{-\frac{i\omega_n(t_2-t_0)}{\hbar}} |l\rangle\langle n| \quad (72)$$

de esta manera se pueden obtener los distintos operadores de evolución hasta el orden de aproximación deseado.

2.3.4 Ondas electromagnéticas (campo clásico)

Una onda electromagnética está compuesta de oscilaciones de campos eléctricos y magnéticos transversales mutuamente perpendiculares (Figura 1). Un átomo en presencia de una onda de luz responde principalmente a la componente eléctrica. Si el tamaño del átomo es pequeño comparado con la longitud de onda, se puede ignorar la variación espacial del campo.

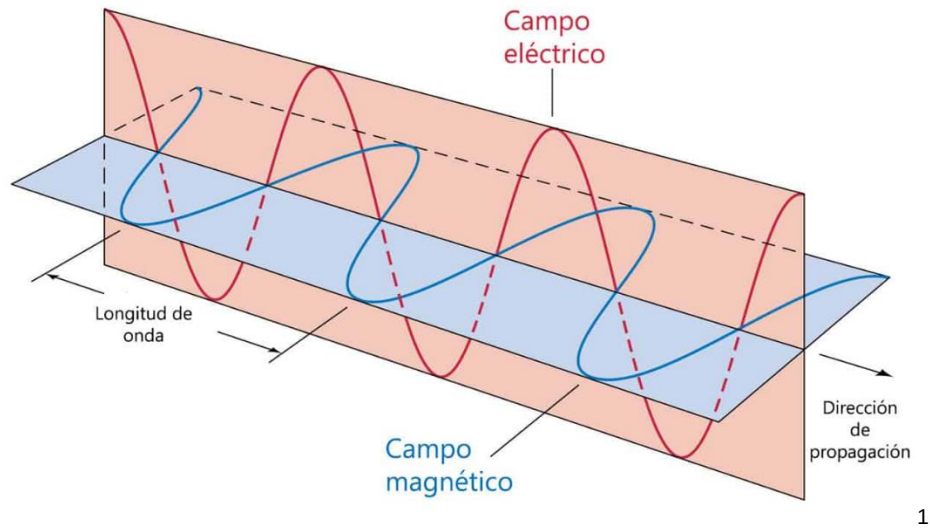


Figura1. Representación gráfica de una onda electromagnética¹.

Asumiendo que se trata de luz monocromática y está polarizada en la dirección z , el átomo percibe una oscilación de tipo sinusoidal del campo eléctrico expresada como:

$$\mathbf{E} = E_0 \cos(\omega t) \hat{k} \quad (73)$$

la perturbación Hamiltoniana es:

$$H'_{ba} = -q \langle \varphi_b | z | \varphi_a \rangle E_0 \cos(\omega t) = -\mu E_0 \cos(\omega t) \quad (74)$$

donde q es la carga del electrón.

Se asume implícitamente que el período de oscilación es largo en comparación con el tiempo que tarda la carga en moverse dentro del átomo. Por tanto, la energía de una carga q se calcula considerando un campo eléctrico estático, $H = -q \int \mathbf{E} \cdot d\mathbf{r}$.

Como es habitual, suponemos que el núcleo es pesado y estacionario; lo que nos concierne es la función de onda del electrón.

¹Imagen tomada de: https://curiosoando.com/que-es-una-onda-electromagnetica#google_vignette

2.3.4.1 Átomo de dos niveles interactuando con un campo monocromático clásico

Se presenta la resolución de un sistema simplificado que resulta estar bien justificado para el caso de un campo monocromático ajustado a ser resonante con una transición particular en un átomo. Se ignoran todos los niveles en un átomo excepto para dos estados. En base a las secciones anteriores, la forma del Hamiltoniano es;

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}^0 + \hat{\mathcal{H}}(t)$$

donde,

$$\hat{\mathcal{H}}(t) = -e\hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{E}(t) \quad (75)$$

el hamiltoniano del átomo satisface;

$$\hat{\mathcal{H}}^0|1\rangle = E_1|1\rangle = 0 \quad (76)$$

$$\hat{\mathcal{H}}^0|2\rangle = E_2|2\rangle = \hbar\omega|2\rangle \quad (77)$$

se ha considerado como cero la energía de referencia al estado base y se tiene para la interacción hamiltoniana la energía de interacción entre el momento dipolar atómico $e\hat{\mathbf{r}}$ y el campo eléctrico externo, así $\hat{\mathbf{r}}$ es el operador de coordenadas para el electrón atómico.

Para anotar las distintas amplitudes de perturbación debemos calcular los elementos de la matriz de la interacción hamiltoniana.

$$\langle 1| -e\hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{E}(t) |1\rangle = -e\langle 1|\hat{\mathbf{r}}|1\rangle \cdot \mathbf{E}(t) = 0 \quad (78)$$

de manera análoga;

$$\langle 2| -e\hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{E}(t) |2\rangle = -e\langle 2|\hat{\mathbf{r}}|2\rangle \cdot \mathbf{E}(t) = 0 \quad (79)$$

ya que los eigenestados atómicos tienen paridad definida los elementos de la diagonal se desvanecen. Pero los elementos fuera de la diagonal son distintos de cero.

$$\langle 2| -e\hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{E}(t) |1\rangle = -e\langle 2|\hat{\mathbf{r}}|1\rangle \cdot \mathbf{E}(t) = -\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}(t) \quad (80)$$

Donde $\mathbf{d}$ es el elemento de matriz momento dipolar. Estos pueden ser calculados para hidrógeno y están tabulados para otras transiciones atómicas comúnmente estudiadas. En el caso de transiciones atómicas estimuladas por campos linealmente polarizados, los elementos de matriz son reales, por lo tanto, $\langle 2|e\hat{\mathbf{r}}|1\rangle = \langle 1|e\hat{\mathbf{r}}|2\rangle = \mathbf{d}$.

Asumiendo que el campo es resonante, se escribe en la forma;

$$\mathbf{E}(t) = \vec{\varepsilon}_0(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad (81)$$

donde $\vec{\varepsilon}_0$ es un vector de amplitud constante.

Usando estos resultados podemos calcular las amplitudes de perturbación para todos los órdenes. Se busca obtener la amplitud total para el sistema preparado en el estado base al tiempo $t=0$ para estar en el estado excitado al tiempo t .

$$\langle 2|\hat{U}(t, t_0)|1\rangle = \langle 2|\hat{U}_0(t, t_0)|1\rangle + \sum_{n=1}^{\infty} \langle 2|\hat{U}^n(t, t_0)|1\rangle \quad (82)$$

Para orden cero;

$$\langle 2|\hat{U}(t, 0)|1\rangle = \langle 2|e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar}|1\rangle = \langle 2|e^{-i0/\hbar}|1\rangle = \langle 2|1|1\rangle = 0 \quad (83)$$

Para orden uno, solo sobrevive el segundo término en la ecuación (62),

$$\begin{aligned} \langle 2|\hat{U}^1(t, t_0)|1\rangle &= \langle 2|\sum_{n,m}^2 \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt_1 e^{-i\omega_n(t-t_1)} H_{nm}(t_1) e^{-i\omega_m(t_1)} |n\rangle\langle m|1\rangle \\ \langle 2|\hat{U}^1(t, t_0)|1\rangle &= \langle 2|\sum_{n=1}^2 \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt_1 e^{-i\omega_n(t-t_1)} H_{n1}(t_1) e^{-i\omega_1(t_1)} |n\rangle \\ \langle 2|\hat{U}^1(t, t_0)|1\rangle &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt_1 e^{-i\omega_2(t-t_1)} H_{21}(t_1) e^{-i\omega_1(t_1)} \\ \langle 2|\hat{U}^1(t, t_0)|1\rangle &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt_1 e^{-i\omega_2(t-t_1)} [-\mathbf{d} \cdot \vec{\epsilon}_0 (e^{i\omega_2 t_1} + e^{-i\omega_2 t_1})] e^{-i\omega_1(t_1)} \end{aligned} \quad (84)$$

Tomando $\omega = \omega_2$

$$\begin{aligned} \langle 2|\hat{U}^1(t, t_0)|1\rangle &= \frac{-\mathbf{d} \cdot \vec{\epsilon}_0}{i\hbar} \int_0^t dt_1 e^{-i\omega_2 t} e^{i\omega_2 t_1} [e^{i\omega_2 t_1} + e^{-i\omega_2 t_1}] \\ \langle 2|\hat{U}^1(t, t_0)|1\rangle &= \frac{-\mathbf{d} \cdot \vec{\epsilon}_0}{i\hbar} e^{-i\omega_2 t} \int_0^t dt_1 [e^{2i\omega_2 t_1} + 1] \\ \langle 2|\hat{U}^1(t, t_0)|1\rangle &= \frac{i\mathbf{d} \cdot \vec{\epsilon}_0}{\hbar} e^{-i\omega_2 t} \left[\frac{e^{2i\omega_2 t} - 1}{2i\omega_2} + t \right]. \end{aligned} \quad (85)$$

En el caso de un campo óptico ω_2 es del orden de 10^{15} Hz, así la amplitud del primer término es del orden de 10^{-15} segundos, por tanto, para cualquier tiempo mayor que aproximadamente un período óptico, el segundo término domina al primero. A menos que el campo sea enormemente intenso, no cambiará apreciablemente el estado del átomo durante el primer período óptico [38], así las cosas, se elimina el primer término en comparación con el segundo. Esta aproximación es muy común en resonancia física y es llamada la aproximación de onda rotante. La ecuación resultante es;

$$\langle 2|\hat{U}^1(t, t_0)|1\rangle = \frac{i\Omega_0}{2} e^{-i\omega_2 t} t \quad (86)$$

$$\Omega_0 = \frac{2\mathbf{d} \cdot \vec{\epsilon}_0}{\hbar} \quad (87)$$

La ecuación (87) se conoce como la frecuencia de Rabbi.

Para orden dos;

$$\begin{aligned}\langle 2|\hat{U}^2(t, t_0)|1\rangle &= \langle 2|\left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \sum_{l,m,n} \int_0^t \int_0^{t_1} dt_1 dt_2 e^{-i\omega_l(t-t_1)} H_{lm}(t_1) e^{-i\omega_m(t_1-t_2)} H_{mn}(t_2) e^{-i\omega_n(t_2)} \Big| l\rangle\langle n|1\rangle \\ \langle 2|\hat{U}^2(t, t_0)|1\rangle &= \langle 2|\left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \sum_{l,m} \int_0^t \int_0^{t_1} dt_1 dt_2 e^{-i\omega_l(t-t_1)} H_{lm}(t_1) e^{-i\omega_m(t_1-t_2)} H_{m1}(t_2) e^{-i\omega_1(t_2)} \Big| l\rangle \\ \langle 2|\hat{U}^2(t, t_0)|1\rangle &= \left|\left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \sum_m \int_0^t \int_0^{t_1} dt_1 dt_2 e^{-i\omega_2(t-t_1)} H_{2m}(t_1) e^{-i\omega_2(t_1-t_2)} H_{21}(t_2) e^{-i\omega_1(t_2)} \right| \\ \langle 2|\hat{U}^2(t, t_0)|1\rangle &= \left|\left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \sum_m \int_0^t \int_0^{t_1} dt_1 dt_2 e^{-i\omega_2(t-t_1)} H_{2m}(t_1) e^{-i\omega_2(t_1-t_2)} H_{21}(t_2) e^{-i\omega_1(t_2)} \right| \quad (88)\end{aligned}$$

así la suma desde el primer índice hasta el segundo implica términos con elementos diagonales de la matriz asociada al hamiltoniano de interacción ($H_{mm}(t) = 0$), por tanto, la perturbación a segundo orden se desvanece.

$$\langle 2|\hat{U}^2(t, t_0)|1\rangle = 0 \quad (89)$$

Para orden tres, la ecuación resultante es;

$$\langle 2|\hat{U}^3(t, t_0)|1\rangle = \left|\left(\frac{1}{i\hbar}\right)^3 \int_0^t \int_0^{t_1} \int_0^{t_2} dt_1 dt_2 dt_3 e^{-i\omega_2(t-t_1)} H_{21}(t_1) H_{12}(t_2) e^{-i\omega_2(t_2-t_3)} H_{21}(t_3) \right| \quad (90)$$

$$\begin{aligned}\langle 2|\hat{U}^3(t, t_0)|1\rangle &= \left| -\left(\frac{1}{i\hbar}\right)^3 \int_0^t \int_0^{t_1} \int_0^{t_2} dt_1 dt_2 dt_3 e^{-i\omega_2(t-t_1)} d^3 \varepsilon_0^3 (e^{i\omega t_1} + e^{-i\omega t_1})(e^{i\omega t_2} + \right. \\ &\quad \left. e^{-i\omega t_2}) e^{-i\omega_2(t_2-t_3)} (e^{i\omega t_3} + e^{-i\omega t_3}) \right| \quad (91)\end{aligned}$$

considerando $\omega = \omega_2$ se tiene que;

$$\langle 2|\hat{U}^3(t, t_0)|1\rangle = \left|\left(\frac{id\varepsilon_0}{\hbar}\right)^3 \int_0^t \int_0^{t_1} \int_0^{t_2} dt_1 dt_2 dt_3 e^{-i\omega_2 t} (e^{2i\omega_2 t_1} + 1)(1 + e^{-2i\omega_2 t_2})(1 + e^{2i\omega_2 t_3}) \right| \quad (92)$$

resolviendo la primera integral;

$$\langle 2|\hat{U}^3(t, t_0)|1\rangle = \left|\left(\frac{id\varepsilon_0}{\hbar}\right)^3 e^{-i\omega_2 t} \int_0^t \int_0^{t_1} dt_1 dt_2 (e^{2i\omega_2 t_1} + 1)(1 + e^{-2i\omega_2 t_2}) \left(t_3 + \frac{e^{2i\omega_2 t_3}}{2i\omega_2}\right) \Big|_0^{t_2} \right| \quad (93)$$

haciendo la aproximación de onda rotante;

$$\langle 2|\hat{U}^3(t, t_0)|1\rangle = \left|\left(\frac{id\varepsilon_0}{\hbar}\right)^3 e^{-i\omega_2 t} \int_0^t \int_0^{t_1} dt_1 dt_2 (e^{2i\omega_2 t_1} + 1)(1 + e^{-2i\omega_2 t_2}) t_2 \right|.$$

Considerando una rápida oscilación, los términos exponenciales restantes se pueden despreciar, así las cosas;

$$\langle 2|\hat{U}^3(t, t_0)|1\rangle = \left| \left(\frac{id\varepsilon_0}{\hbar} \right)^3 e^{-i\omega_2 t} \int_0^t \int_0^{t_1} dt_1 dt_2 t_2 \right| \quad (94)$$

Resolviendo la segunda integral, se tiene;

$$\langle 2|\hat{U}^3(t, t_0)|1\rangle = \left| \left(\frac{id\varepsilon_0}{\hbar} \right)^3 e^{-i\omega_2 t} \int_0^t dt_1 \frac{t_2^2}{2} \Big|_0^{t_1} \right| \quad (95)$$

$$\langle 2|\hat{U}^3(t, t_0)|1\rangle = \left| \left(\frac{id\varepsilon_0}{\hbar} \right)^3 e^{-i\omega_2 t} \int_0^t dt_1 \frac{t_1^2}{2} \right|$$

$$\langle 2|\hat{U}^3(t, t_0)|1\rangle = \left| \left(\frac{id\varepsilon_0}{\hbar} \right)^3 e^{-i\omega_2 t} \frac{t_1^3}{3 \cdot 2 \cdot 1} \Big|_0^t \right|$$

$$\langle 2|\hat{U}^3(t, t_0)|1\rangle = \left| \left(\frac{i\Omega_0}{2} \right)^3 e^{-i\omega_2 t} \frac{t^3}{3!} \right| \quad (96)$$

de manera análoga por inducción para ordenes impares;

$$\langle 2|\hat{U}^{2n+1}(t, t_0)|1\rangle = \left| \left(\frac{i\Omega_0}{2} \right)^{2n+1} e^{-i\omega_2 t} \frac{t^{2n+1}}{(2n+1)!} \right| \quad (97)$$

la amplitud total de la transición está dada por;

$$\langle 2|\hat{U}(t, t_0)|1\rangle = e^{-i\omega_2 t} \sum_{n=0}^{\infty} \left| \left(\frac{i\Omega_0 t}{2} \right)^{2n+1} \frac{1}{(2n+1)!} \right| \quad (98)$$

$$\langle 2|\hat{U}(t, t_0)|1\rangle = ie^{-i\omega_2 t} \sin\left(\frac{\Omega_0 t}{2}\right) \quad (99)$$

La probabilidad de transición al tiempo t es entonces;

$$|\langle 2|\hat{U}(t, t_0)|1\rangle|^2 = \sin^2\left(\frac{\Omega_0 t}{2}\right) \quad (100)$$

la población oscila de un lado a otro de forma sinusoidal entre el estado fundamental y el estado excitado a una velocidad de frecuencia de Rabi, que es proporcional a la intensidad del campo eléctrico. Esta es llamada la oscilación de Rabi, lleva el nombre de I. I. Rabi, quien fue el primero en predecir estas oscilaciones para otro sistema de dos niveles, un espín [38].

2.3.5 Cuantización del campo

2.3.5.1 Cuantización de un campo monomodo

Se plantea un caso bastante simple pero muy importante de un campo de radiación confinado a una cavidad unidimensional a lo largo del eje z con paredes perfectamente conductoras en $z = 0$ y $z = L$. El campo eléctrico debe desaparecer en los límites y tomará la forma de una onda estacionaria. Asumiendo que el campo está polarizado a lo largo de la dirección x , $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \hat{\mathbf{e}}_x E_x(z, t)$.

Las ecuaciones de Maxwell sin fuentes son, en unidades SI,

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (101)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (102)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0 \quad (103)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (104)$$

Un campo monomodo que satisface las ecuaciones de Maxwell y las condiciones de contorno viene dado por,

$$E_x(z, t) = \left(\frac{2\omega^2}{V\epsilon_0}\right)^{\frac{1}{2}} q(t) \sin(kz) \quad (105)$$

donde ω es la frecuencia del modo y k es el número de onda relacionado con la frecuencia según $k = \omega/c$.

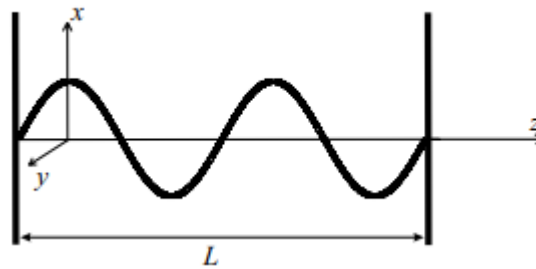


Figura 2. Representación de una onda confinada unidimensionalmente.²

La condición de frontera en $z = L$ implica que las frecuencias permitidas están dadas por $\omega_m = c \left(\frac{m\pi}{L}\right)$, con $m = 1, 2, \dots$. Se asume que ω es una de estas frecuencias y se ignora el resto por ahora. V en la ecuación (105) es el volumen efectivo de la cavidad y

² Imagen tomada de la referencia [36]

$q(t)$ es un factor dependiente del tiempo que tiene la dimensión de longitud. Como veremos, $q(t)$ actuará como una posición canónica. El campo magnético en la cavidad, de la ecuación. (105) y la ecuación (102) es, $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \hat{e}_y B_y(z, t)$

$$B_y(z, t) = \frac{\mu_0 \epsilon_0}{k} \left(\frac{2\omega^2}{V\epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} \dot{q}(t) \cos(kz) \quad (106)$$

Aquí, $\dot{q}(t)$ desempeñará el papel de un momento canónico para una “partícula” de ‘masa unitaria’, es decir, $p(t) = \dot{q}(t)$. La energía de campo clásica, o hamiltoniana H , del campo monomodo viene dada por;

$$H = \int dV [\epsilon_0 \mathbf{E}^2(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B}^2(\mathbf{r}, t)]$$

$$H = \int dV [\epsilon_0 E_x^2(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{\mu_0} B_y^2(\mathbf{r}, t)] \quad (107)$$

empleando las ecuaciones (105) y (106) en (107), se obtiene;

$$H = \frac{1}{2} (p^2 + \omega^2 q^2) \quad (108)$$

de lo cual se desprende que un campo monomodo es formalmente equivalente a un oscilador armónico de masa unitaria, donde los campos eléctrico y magnético, aparte de algunos factores de escala, desempeñan el papel de posición y momento canónicos.

Dado que se identifica a q y p como las variables canónicas para el sistema clásico se emplea la regla de correspondencia para reemplazarlas por sus operadores equivalentes $\hat{q}$ y $\hat{p}$.

Estos operadores deben satisfacer la relación de conmutación canónica;

$$[\hat{q}, \hat{p}] = i\hbar \hat{I} \quad (109)$$

entonces los campos eléctricos y magnéticos del único modo se convierten en los operadores:

$$\hat{E}_x(z, t) = \left(\frac{2\omega^2}{V\epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} \hat{q}(t) \sin(kz) \quad (110)$$

y

$$\hat{B}_y(z, t) = \frac{\mu_0 \epsilon_0}{k} \left(\frac{2\omega^2}{V\epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} \hat{p}(t) \cos(kz) \quad (111)$$

respectivamente, el Hamiltoniano se convierte en;

$$\hat{H} = \frac{1}{2}(\hat{p}^2 + \omega^2 \hat{q}^2). \quad (112)$$

Los operadores $\hat{q}$ y $\hat{p}$ son hermitianos y por tanto corresponden a cantidades observables. Sin embargo, es conveniente y tradicional introducir los operadores no hermitianos (y por tanto no observables) de escalera $\hat{a}^\dagger$ y $\hat{a}$ también conocidos como los operadores de creación y aniquilación respectivamente. De esta manera se define,

$$\hat{a} \equiv \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega}}(\omega\hat{q} + i\hat{p}) \quad (113)$$

$$\hat{a}^\dagger \equiv \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega}}(\omega\hat{q} - i\hat{p}) \quad (114)$$

los operadores del campo eléctrico y magnético se convierten respectivamente en,

$$\hat{E}_x(z, t) = \varepsilon_0(\hat{a} + \hat{a}^\dagger) \sin(kz) \quad (115)$$

$$\hat{B}_y(z, t) = \beta_0 \frac{1}{i}(\hat{a} - \hat{a}^\dagger) \cos(kz) \quad (116)$$

donde

$\varepsilon_0 = \left(\frac{\hbar\omega}{V\varepsilon_0}\right)^{1/2}$ y $\beta_0 = \frac{\mu_0}{k} \left(\frac{\varepsilon_0\hbar\omega^3}{V}\right)^{1/2}$ representan la parte eléctrica y magnética respectivamente asociadas “para cada fotón”. Las comillas indican que esto no es exactamente correcto ya que, el promedio de estos campos para un número particular de fotones es cero como se verá más adelante. Sin embargo, representan una medida útil de las fluctuaciones del campo cuantificado.

Los operadores $\hat{a}$ y $\hat{a}^\dagger$ satisfacen la relación de conmutación,

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{I} \quad (117)$$

y, como resultado, el operador hamiltoniano toma la forma;

$$\hat{\mathcal{H}} = \hbar\omega \left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right) \quad (118)$$

Hasta ahora no se ha analizado la dependencia temporal de los operadores $\hat{a}$ y $\hat{a}^\dagger$. Para un operador arbitrario $\hat{O}$ que no tiene dependencia explícita del tiempo, la ecuación de Heisenberg dice,

$$\frac{d\hat{O}}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{O}] \quad (119)$$

Para el operador de aniquilación se convierte en;

$$\begin{aligned} \frac{d\hat{a}}{dt} &= \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{a}] \\ \frac{d\hat{a}}{dt} &= \frac{i}{\hbar} \left[\hbar\omega \left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right), \hat{a} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{d\hat{a}}{dt} &= i\omega(\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a} - \hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{a}) \\ \frac{d\hat{a}}{dt} &= i\omega(\hat{a}^\dagger\hat{a} - \hat{a}\hat{a}^\dagger)\hat{a} \\ \frac{d\hat{a}}{dt} &= i\omega[\hat{a}^\dagger, \hat{a}]\hat{a} = -i\omega\hat{a}\end{aligned}\quad (120)$$

la cual tiene la solución;

$$\hat{a}(t) = \hat{a}(0)e^{-i\omega t} \quad (121)$$

análogamente para el operador de creación,

$$\hat{a}^\dagger(t) = \hat{a}^\dagger(0)e^{i\omega t}. \quad (122)$$

El operador $\hat{a}^\dagger\hat{a}$ recibe el nombre de operador de número denotado como $\hat{n}$, el símbolo $|n\rangle$ denota un eigenestado de energía del campo monomodo con valor propio de energía E_n tal que,

$$\hat{\mathcal{H}}|n\rangle = \hbar\omega\left(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2}\right)|n\rangle = E_n|n\rangle \quad (123)$$

multiplicando por $\hat{a}^\dagger$, se obtiene una nueva ecuación de valores propios,

$$\hbar\omega\left(\hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2}\hat{a}^\dagger\right)|n\rangle = E_n\hat{a}^\dagger|n\rangle \quad (124)$$

empleando la relación de conmutación (98), se obtiene,

$$\hbar\omega\left(\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger + \frac{1}{2}\hat{a}^\dagger\right)|n\rangle = E_n\hat{a}^\dagger|n\rangle \quad (125)$$

reacomodando términos se tiene,

$$\hbar\omega\left(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2}\right)\hat{a}^\dagger|n\rangle = (E_n + \hbar\omega)\hat{a}^\dagger|n\rangle \quad (126)$$

el cuál, es una ecuación de valores propios para el eigenestado $(\hat{a}^\dagger|n\rangle)$ con valor propio de energía $E_n + \hbar\omega$. Similarmente se puede obtener una ecuación en términos del operador de aniquilación con respecto al eigenestado $(\hat{a}|n\rangle)$;

$$\hat{\mathcal{H}}(\hat{a}|n\rangle) = (E_n - \hbar\omega)\hat{a}|n\rangle \quad (127)$$

si el proceso se repite sobre la ecuación (127) eventualmente resultará en el valor propio de energía más bajo, sin embargo, la energía del oscilador armónico debe ser positiva así debe haber un valor propio de energía mínimo tal que $E_0 > 0$, con el correspondiente eigenestado $|0\rangle$, esto implica que aplicando una vez más el operador de aniquilación se obtiene,

$$\hat{a}|0\rangle = 0 \quad (128)$$

de esta manera la ecuación de Schrödinger para el estado base es:

$$\hat{\mathcal{H}}|0\rangle = \hbar\omega \left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right) |0\rangle = \frac{1}{2} \hbar\omega |0\rangle \quad (129)$$

así el valor propio más bajo de energía es llamado energía de punto cero $\frac{\hbar\omega}{2}$, haciendo un análisis de los resultados obtenidos, se resume lo siguiente; los valores propios de energía están dados por:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (130)$$

Inspeccionando la ecuación (123), se observa que el resultado de aplicar el operador de número $\hat{a}^\dagger \hat{a} = \hat{n}$ es;

$$\hat{n}|n\rangle = n|n\rangle \quad (131)$$

los estados de número deben estar normalizados de acuerdo con $\langle n|n\rangle = 1$. Para el estado $\hat{a}|n\rangle$, se tiene;

$$\hat{a}|n\rangle = c_n|n-1\rangle \quad (132)$$

aplicando el producto interno se tiene,

$$\langle n|\hat{a}^\dagger \hat{a}|n\rangle = \langle n|\hat{n}|n\rangle = n\langle n|n\rangle = n \quad (133)$$

de manera similar aplicando los operadores de escalera y aniquilación con su respectivo ket y bra se tiene;

$$\langle n|\hat{a}^\dagger \hat{a}|n\rangle = \langle n-1|c_n^* c_n|n-1\rangle = |c_n|^2 \quad (134)$$

por tanto, $c_n = \sqrt{n}$

Así la ecuación (113) se convierte en;

$$\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle \quad (135)$$

de manera análoga se puede demostrar que,

$$\hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle \quad (136)$$

a partir de esto se puede obtener de manera inductiva que los estados de número se pueden obtener por medio de la expresión;

$$|n\rangle = \frac{(\hat{a}^\dagger)^n}{\sqrt{n!}} |0\rangle \quad (137)$$

ya que $\hat{\mathcal{H}}$ y $\hat{n}$ son operadores hermitianos, los estados de número son ortogonales entre sí, es decir, $\langle n'|n\rangle = \delta_{nn'}$, de esta manera los estados de número son una base completa, por tanto, se define por simplicidad de notación el siguiente operador de identidad;

$$\sum_{n=0}^{\infty} |n\rangle \langle n| = \hat{I} \quad (138)$$

2.3.5.2 Fluctuaciones cuánticas de un campo monomodo

Los estados de número tienen energía bien definida pero no son estados con un campo eléctrico bien definido, es decir, el campo promedio es cero,

$$\langle n | \hat{E}_x(z, t) | n \rangle = \hat{E}_x(z, t) = \varepsilon_0 \sin(kz) [\langle n | \hat{a} | n \rangle + \langle n | \hat{a}^\dagger | n \rangle] = 0 \quad (139)$$

sin embargo, el promedio del cuadrado del campo, lo cual contribuye a la energía es diferente de cero,

$$\begin{aligned} \langle n | \hat{E}_x^2(z, t) | n \rangle &= \varepsilon_0^2 \sin^2(kz) \langle n | \hat{a}^{\dagger 2} + \hat{a}^2 + \hat{a}^\dagger \hat{a} + \hat{a} \hat{a}^\dagger | n \rangle \\ \langle n | \hat{E}_x^2(z, t) | n \rangle &= \varepsilon_0^2 \sin^2(kz) \langle n | \hat{a}^{\dagger 2} + \hat{a}^2 + 2\hat{a}^\dagger \hat{a} + \hat{I} | n \rangle \\ \langle n | \hat{E}_x^2(z, t) | n \rangle &= 2\varepsilon_0^2 \sin^2(kz) \left(n + \frac{1}{2} \right) \end{aligned} \quad (140)$$

la varianza del operador de campo eléctrico es indicativa de las fluctuaciones del campo, es decir,

$$\langle (\Delta \hat{E}_x(z, t))^2 \rangle = \langle \hat{E}_x^2(z, t) \rangle - \langle \hat{E}_x(z, t) \rangle^2 \quad (141)$$

de esta forma, la desviación estándar del campo eléctrico para los estados de número está dada por:

$$\Delta \hat{E}_x = \sqrt{2} \varepsilon_0 \sin(kz) \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (142)$$

Es notorio que incluso cuando n es igual cero, el campo eléctrico tiene fluctuaciones, estas son llamadas las fluctuaciones del vacío.

Se considera que los estados de número $|n\rangle$ representan un estado del campo que contiene n fotones, sin embargo, el campo promedio es igual a cero. Todo esto está de acuerdo con el principio de incertidumbre, ya que el operador de número $\hat{n}$ no conmuta con el operador de campo eléctrico;

$$[\hat{n}, \hat{E}_x] = \varepsilon_0 \sin(kz) (\hat{a}^\dagger - \hat{a}) \quad (143)$$

de esta manera son cantidades complementarias y obedecen la desigualdad;

$$\Delta \hat{n} \Delta \hat{E}_x \geq \frac{1}{2} \varepsilon_0 |\sin(kz)| |\langle \hat{a}^\dagger - \hat{a} \rangle| \quad (144)$$

para un estado de número el lado derecho se desvanece, pero $\Delta \hat{n} = 0$, si el campo fuera conocido con precisión, entonces el número de fotones sería incierto.

2.3.5.3 Campos multimodo

Los resultados de la sección anterior se pueden extender a campos de radiación multimodo, asumiendo que dichos campos se encuentran en el vacío donde no hay fuentes de radiación y tampoco cargas eléctricas. Los campos de radiación eléctrico y magnético se pueden expresar por medio de un vector potencial $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$, el cual satisface la ecuación de onda,

$$\nabla^2 \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = 0 \quad (145)$$

y también cumple la condición de la norma de Coulomb,

$$\nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (146)$$

donde;

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = - \frac{\partial \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (147)$$

y

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \quad (148)$$

se asume una modelación del espacio libre como cavidad cubica de longitud L con paredes perfectamente reflejantes. Se considera que la longitud L es mucho más grande en relación con el tamaño de cualquier objeto dentro de la cavidad con el cual la campo podría interactuar, por ejemplo, algún átomo o entidad molecular, por ejemplo. También se asume que la longitud de onda del campo es mucho menor que L , por tanto, este modelo pretende que los resultados obtenidos sean independientes de la longitud de la cavidad, es decir, al realizar cálculos se considera que L tiende a infinito.

Dado el planteamiento se pueden imponer condiciones a la frontera donde se debe cumplir la periodicidad, es decir, el vector de onda es:

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L} (m_x, m_y, m_z) \quad (149)$$

donde m_x, m_y, m_z son números enteros entre $\pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ este conjunto de números determina un modo normal del campo, la cantidad de modos normales es infinita, pero de cardinalidad numerable.

A partir de las ecuaciones (145) y (146) se puede obtener la ecuación del oscilador armónico para la amplitud;

$$\frac{d^2 A_{\mathbf{k},s}}{dt^2} + \omega_{\mathbf{k}}^2 A_{\mathbf{k},s} = 0 \quad (150)$$

la solución a la ecuación anterior está dada por,

$$A_{\mathbf{k},s}(t) = A_{\mathbf{k},s} e^{-i\omega_{\mathbf{k}} t} \quad (151)$$

de esta manera el campo eléctrico y magnético en relación con las ecuaciones (147) y (148) están dadas por;

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = i \sum_{\mathbf{k}, s} \omega_k \mathbf{e}_{\mathbf{k}, s} [A_{\mathbf{k}, s} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_k t)} - A_{\mathbf{k}, s}^* e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_k t)}] \quad (152)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \frac{i}{c} \sum_{\mathbf{k}, s} \omega_k (\mathbf{k} \times \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}, s}) [A_{\mathbf{k}, s} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_k t)} - A_{\mathbf{k}, s}^* e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_k t)}]. \quad (153)$$

La energía del campo electromagnético es entonces,

$$H = \frac{1}{2} \int \left(\epsilon_0 \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} + \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} \cdot \mathbf{B} \right) dV$$

por tanto, la energía del campo es,

$$H = 2\epsilon_0 V \sum_{\mathbf{k}, s} \omega_k^2 A_{\mathbf{k}, s} A_{\mathbf{k}, s}^* \quad (154)$$

para cuantizar el campo se introducen las variables canónicas $p_{\mathbf{k}, s}$ y $q_{\mathbf{k}, s}$, se asumen las siguientes definiciones;

$$A_{\mathbf{k}, s} = \frac{1}{2\omega_k(\epsilon_0 V)^{1/2}} [\omega_k q_{\mathbf{k}, s} + i p_{\mathbf{k}, s}] \quad (155)$$

$$A_{\mathbf{k}, s}^* = \frac{1}{2\omega_k(\epsilon_0 V)^{1/2}} [\omega_k q_{\mathbf{k}, s} - i p_{\mathbf{k}, s}] \quad (156)$$

al substituir las ecuaciones anteriores en la ecuación (154), se convierte en;

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, s} (p_{\mathbf{k}, s}^2 + \omega_k^2 q_{\mathbf{k}, s}^2) \quad (157)$$

al considerar a las variables canónicas como operadores e imponiendo el cumplimiento de las relaciones de conmutación se obtiene la cuantización del campo:

$$[\hat{q}_{\mathbf{k}, s}, \hat{q}_{\mathbf{k}', s'}] = 0$$

$$[\hat{p}_{\mathbf{k}, s}, \hat{p}_{\mathbf{k}', s'}] = 0$$

$$[\hat{q}_{\mathbf{k}, s}, \hat{p}_{\mathbf{k}', s'}] = i\hbar \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{ss'} \quad (158)$$

los operadores de creación y aniquilación para un campo de un solo modo pueden ser descritos por las siguientes expresiones definidas previamente;

$$\hat{a}_{\mathbf{k}, s} \equiv \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_k}} (\omega_k \hat{q}_{\mathbf{k}, s} + i \hat{p}_{\mathbf{k}, s}) \quad (159)$$

$$\hat{a}_{\mathbf{k}, s}^\dagger \equiv \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_k}} (\omega_k \hat{q}_{\mathbf{k}, s} - i \hat{p}_{\mathbf{k}, s}) \quad (160)$$

dichos operadores también satisfacen las relaciones de conmutación,

$$[\hat{a}_{\mathbf{k}, s}, \hat{a}_{\mathbf{k}', s'}] = 0 = [\hat{a}_{\mathbf{k}, s}^\dagger, \hat{a}_{\mathbf{k}', s'}^\dagger]$$

$$[\hat{a}_{\mathbf{k}, s}, \hat{a}_{\mathbf{k}', s'}^\dagger] = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{ss'}. \quad (161)$$

Así el operador Hamiltoniano esta dado por;

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k},s} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \left(\hat{a}_{\mathbf{k},s}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k},s} + \frac{1}{2} \right) = \sum_{\mathbf{k},s} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \left(\hat{n}_{\mathbf{k},s} + \frac{1}{2} \right) \quad (162)$$

donde; $\hat{n}_{\mathbf{k},s} = \hat{a}_{\mathbf{k},s}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k},s}$ es el operador de número para el modo $\mathbf{k}s$, todos los modos son independientes entre sí, para simplificar la notación se reescribe para el j -ésimo modo; $\hat{n}_{\mathbf{k}_j,s_j} = \hat{a}_{\mathbf{k}_j,s_j}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}_j,s_j} = \hat{n}_j$, dada esa notación el hamiltoniano se reescribe como;

$$\hat{H} = \sum_j \hbar \omega_j \left(\hat{n}_j + \frac{1}{2} \right) \quad (163)$$

de esta manera el estado de número de un fotón multimodo se escribe como el producto de los estados de número de todos los modos;

$$|n_1\rangle |n_2\rangle |n_3\rangle \dots \equiv |n_1, n_2, n_3, \dots\rangle = |\{n_j\}\rangle \quad (164)$$

el cual es un eigenestado del hamiltoniano tal que,

$$\hat{H} |\{n_j\}\rangle = E |\{n_j\}\rangle \quad (165)$$

el eigenvalor de energía respectivo es,

$$E = \sum_j \hbar \omega_j \left(n_j + \frac{1}{2} \right) \quad (166)$$

Los eigenestados de número son ortogonales,

$$\langle n_1, n_2, n_3, \dots | n'_1, n'_2, n'_3, \dots \rangle = \delta_{n_1 n'_1} \delta_{n_2 n'_2} \dots \quad (167)$$

al efectuar los operadores de aniquilación y creación respectivamente sobre los eigenestados de número se obtiene,

$$\hat{a}_j |n_1, n_2, \dots, n_j, \dots\rangle = \sqrt{n_j} |n_1, n_2, \dots, n_j - 1, \dots\rangle \quad (168)$$

$$\hat{a}_j^\dagger |n_1, n_2, \dots, n_j, \dots\rangle = \sqrt{n_j + 1} |n_1, n_2, \dots, n_j + 1, \dots\rangle \quad (169)$$

el estado del vacío multimodo se denota como:

$$|\{0\}\rangle = |0_1, 0_2, \dots, 0_j, \dots\rangle \quad (170)$$

el cual cumple con lo siguiente para cualquier j ;

$$\hat{a}_j |\{0\}\rangle = 0 \quad (171)$$

todos los estados de número pueden ser generados a partir del vacío de acuerdo con;

$$|\{n_j\}\rangle = \prod_j \frac{(\hat{a}_j^\dagger)^{n_j}}{\sqrt{n_j!}} |\{0\}\rangle. \quad (172)$$

Al cuantizar el campo las amplitudes definidas previamente se convierten en operadores, por tanto, los operadores de campo eléctrico y magnético están dados por;

$$\hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) = i \sum_{\mathbf{k}, s} \left(\frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{2 \varepsilon_0 V} \right)^{\frac{1}{2}} \mathbf{e}_{\mathbf{k}, s} [\hat{a}_{\mathbf{k}, s} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t)} - \hat{a}_{\mathbf{k}, s}^{\dagger} e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t)}] \quad (173)$$

$$\hat{\mathbf{B}}(\mathbf{r}, t) = \frac{i}{c} \sum_{\mathbf{k}, s} \left(\frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{2 \varepsilon_0 V} \right)^{\frac{1}{2}} (\mathbf{k} \times \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}, s}) [\hat{a}_{\mathbf{k}, s} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t)} - \hat{a}_{\mathbf{k}, s}^{\dagger} e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t)}] \quad (174)$$

los operadores de creación y aniquilación aparecen como operadores en la imagen de Heisenberg evaluados en $t=0$. De manera general los operadores de creación y aniquilación dependen del tiempo, de esta manera se tiene;

$$\hat{a}_{\mathbf{k}, s}(t) = \hat{a}_{\mathbf{k}, s}(0) e^{-i \omega_{\mathbf{k}} t}$$

así, el campo eléctrico queda escrito como:

$$\hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) = i \sum_{\mathbf{k}, s} \left(\frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{2 \varepsilon_0 V} \right)^{\frac{1}{2}} \mathbf{e}_{\mathbf{k}, s} [\hat{a}_{\mathbf{k}, s}(t) e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} - \hat{a}_{\mathbf{k}, s}^{\dagger}(t) e^{-i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}] \quad (175)$$

haciendo uso de una notación muy útil se define,

$$\hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) \equiv \hat{\mathbf{E}}^{(+)}(\mathbf{r}, t) + \hat{\mathbf{E}}^{(-)}(\mathbf{r}, t) \quad (176)$$

donde $\hat{\mathbf{E}}^{(+)}(\mathbf{r}, t) = i \sum_{\mathbf{k}, s} \left(\frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{2 \varepsilon_0 V} \right)^{\frac{1}{2}} \mathbf{e}_{\mathbf{k}, s} \hat{a}_{\mathbf{k}, s}(t) e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ y $\hat{\mathbf{E}}^{(-)}(\mathbf{r}, t) = [\hat{\mathbf{E}}^{(+)}(\mathbf{r}, t)]^{\dagger}$

$\hat{\mathbf{E}}^{(+)}$ es llamado parte de frecuencia positiva del campo, ya que contiene todos los términos que oscilan como $e^{-i \omega_{\mathbf{k}} t}$ para $\omega_{\mathbf{k}} > 0$, mientras $\hat{\mathbf{E}}^{(-)}$ es llamada parte de frecuencia negativa. La parte positiva es un operador de aniquilación colectiva mientras la negativa es un operador de creación colectiva.

Una consideración común en óptica cuántica es considerar la variación espacial despreciable dadas las dimensiones de un sistema atómica, en radiación óptica la longitud de onda es mucho más grande que el tamaño del átomo, bajo estas circunstancias, se puede considerar,

$$\hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) \approx \hat{\mathbf{E}}(t) = i \left(\frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{2 \varepsilon_0 V} \right)^{\frac{1}{2}} \mathbf{e}_x [\hat{a} e^{-i \omega t} - \hat{a}^{\dagger} e^{i \omega t}] \quad (177)$$

esta aproximación es llamada aproximación dipolar.

2.3.5.4 Interacción de un átomo con un campo cuantizado

Dadas las consideraciones previas, se puede describir el sistema completamente cuantizado de la manera siguiente, considerando el hamiltoniano del sistema como;

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}^0 + \hat{H}^c \quad (178)$$

donde $\hat{\mathcal{H}}^0$ es el hamiltoniano del átomo y $\hat{\mathcal{H}}^c = \hbar\omega\hat{a}^\dagger\hat{a}$ es el hamiltoniano del campo, donde se ha prescindido del término de energía de punto cero ya que no contribuye en la dinámica del análisis. De esta manera el hamiltoniano de interacción esta dado por;

$$\hat{\mathcal{H}}^{(I)} = -\hat{\mathbf{d}} \cdot \hat{\mathbf{E}} = -i \left(\frac{\hbar\omega_k}{2\varepsilon_0 V} \right)^{\frac{1}{2}} \hat{\mathbf{d}} \cdot \hat{\mathbf{e}} (\hat{a} - \hat{a}^\dagger) \quad (179)$$

ya que el sistema del átomo está cuantizado de la misma forma que el campo, entonces, los estados del sistema combinado estarán dados por productos de los estados de cada sistema. Considerando que el estado inicial del sistema átomo-campo es $|i\rangle = |a\rangle|n\rangle$, donde $|a\rangle$ es el estado inicial del átomo y $|n\rangle$ es el estado inicial del campo que contiene n fotones.

La interacción del campo cuantizado puede provocar una transición tal que el estado resultante estaría dado por $|f_1\rangle = |b\rangle|n-1\rangle$ o en el caso de una emisión por parte del átomo el estado sería $|f_2\rangle = |b\rangle|n+1\rangle$, la energía de cada estado respectivamente estaría dada por:

$$\begin{aligned} |i\rangle &= |a\rangle|n\rangle, & E_i &= E_a + n\hbar\omega \\ |f_1\rangle &= |b\rangle|n-1\rangle, & E_{f_1} &= E_b + (n-1)\hbar\omega \\ |f_2\rangle &= |b\rangle|n+1\rangle, & E_{f_2} &= E_b + (n+1)\hbar\omega. \end{aligned}$$

Planteando la siguiente perturbación independiente del tiempo, los elementos de matriz de la interacción son los siguientes:

$$\langle f_1 | \hat{\mathcal{H}}^{(I)} | i \rangle = \langle b, n-1 | \hat{\mathcal{H}}^{(I)} | a, n \rangle = -\langle b | \hat{\mathbf{d}} | a \rangle i \left(\frac{\hbar\omega_k}{2\varepsilon_0 V} \right)^{\frac{1}{2}} e\sqrt{n} \quad (180)$$

la ecuación (180) describe una absorción, mientras la siguiente está referida a una emisión;

$$\langle f_2 | \hat{\mathcal{H}}^{(I)} | i \rangle = \langle b, n+1 | \hat{\mathcal{H}}^{(I)} | a, n \rangle = \langle b | \hat{\mathbf{d}} | a \rangle i \left(\frac{\hbar\omega_k}{2\varepsilon_0 V} \right)^{\frac{1}{2}} e\sqrt{n+1} \quad (181)$$

2.4 Óptica no lineal

De manera general los sistemas físicos tienden a mostrar un comportamiento no lineal, bajo ciertas condiciones pueden darse fenómenos de características lineales, en óptica es de interés conocer el comportamiento de átomos y moléculas cuando se aplica un campo electromagnético para sistemas lineales, la polarización inducida en un medio es directamente proporcional al campo eléctrico aplicado;

$$\mathbf{P}(t) = \varepsilon_0 \tilde{\chi}^1 \mathbf{P}(t) \quad (182)$$

donde $\vec{\chi}^1$ es conocida como la susceptibilidad lineal. En óptica no lineal la ecuación (164) se puede generalizar expandiendo la expresión en serie de potencias para el campo eléctrico, es decir,

$$\mathbf{P}(t) = \varepsilon_0 [\vec{\chi}^{(1)} \mathbf{E}(t) + \vec{\chi}^{(2)} \mathbf{E}^2(t) + \vec{\chi}^{(3)} \mathbf{E}^3(t) + \dots] \quad (183)$$

los términos $\vec{\chi}^{(2)}$ y $\vec{\chi}^{(3)}$ son conocidos como los tensores de susceptibilidad de orden superior, en estas ecuaciones, se asumen que la polarización solo depende del valor del campo en el instante t , lo que implica que el medio no tiene pérdidas ni dispersión. Las susceptibilidades no lineales dependen de la frecuencia de los campos aplicados, pero bajo la aproximación de respuesta instantánea, estas pueden tomarse como constantes. La ecuación de onda que describe a un medio óptico no lineal homogéneo puede ser escrita como [39];

$$\nabla^2 \bar{\mathbf{E}} - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 \bar{\mathbf{E}}}{\partial t^2} = \frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \bar{\mathbf{P}}}{\partial t^2} \quad (184)$$

donde n es el índice de refracción lineal. El término $\frac{\partial^2 \bar{\mathbf{P}}}{\partial t^2}$ está asociado a la radiación electromagnética generada.

2.4.1 Procesos no lineales de segundo orden

Considerando un caso en el que un campo electromagnético incidente sobre un material no lineal de segundo orden contiene dos frecuencias ω_1 y ω_2 ;

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_1 e^{-i\omega_1 t} + \mathbf{E}_2 e^{-i\omega_2 t} + c. c. \quad (185)$$

la abreviación c.c. indica el complejo conjugado. De esta manera la contribución a la polarización de segundo orden es:

$$\mathbf{P}^{(2)}(t) = \varepsilon_0 \vec{\chi}^{(2)} \mathbf{E}^2(t) \quad (186)$$

desarrollando términos se obtiene:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^{(2)}(t) = \varepsilon_0 \vec{\chi}^{(2)} [& \mathbf{E}_1^2 e^{-2i\omega_1 t} + \mathbf{E}_2^2 e^{-2i\omega_2 t} + 2\mathbf{E}_1 \mathbf{E}_2 e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} + 2\mathbf{E}_1 \mathbf{E}_2^* e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} + c. c.] + \\ & 2\varepsilon_0 \vec{\chi}^{(2)} [\mathbf{E}_1 \mathbf{E}_1^* + \mathbf{E}_2 \mathbf{E}_2^*] \end{aligned} \quad (187)$$

el primer y segundo término de la ecuación (187) se pueden identificar como los correspondientes al fenómeno denominado generación de segundo armónico. Mientras que el proceso asociado al tercer término es llamado generación de suma de frecuencias. El cuarto término corresponde a la generación de diferencia de frecuencias y el último al proceso de rectificación óptica (OR), el cual es un proceso no radiativo que genera un campo eléctrico estático en el material no lineal [39].

En el proceso de generación de diferencia de frecuencias, los dos fotones con frecuencias ω_1 y ω_2 dan lugar a un fotón que emerge con una frecuencia de $\omega_1 - \omega_2$.

Observando a la Figura 2, se puede deducir que el átomo absorbe un fotón de frecuencia ω_1 y es excitado a un estado virtual, para posteriormente decaer emitiendo dos fotones. La generación de esta pareja de fotones es un caso mucho menos eficiente, debido a que son creados a partir de un proceso de emisión espontánea que decaen de un nivel virtual. Este proceso es conocido como conversión espontánea paramétrica descendente (SPDC), este proceso es de gran importancia en óptica cuántica, por lo que se describe a continuación [39].

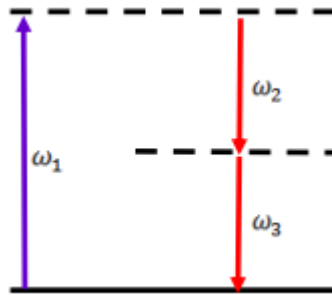


Figura 2. Diagrama de energía del proceso de generación de diferencia de frecuencias³

2.4.2 Conversión espontánea paramétrica descendente

Dado que el proceso de generación de diferencia de frecuencias depende del cuadrado del campo eléctrico, la conversión espontánea paramétrica descendente (SPDC) es un proceso de óptica no lineal de segundo orden.

La generación de SPDC sucede de la siguiente manera: los fotones que inciden sobre el cristal no lineal, llamados fotones de bombeo son aniquilados y se crea una pareja de fotones altamente correlacionados en tiempo de emisión, frecuencia y momento. Este proceso no lineal, ilustrado en la Figura 3, tiene una eficiencia muy baja. Usualmente un fotón de bombeo puede dar origen a una pareja de fotones con una probabilidad del orden 10^{-12} [39].

³ Imagen tomada de la referencia [39].

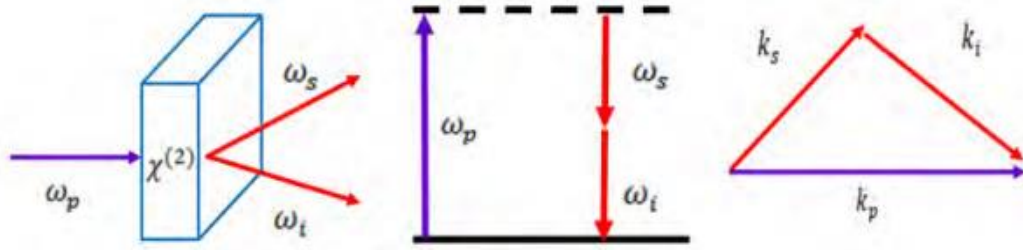


Figura 2. Diagrama de energía del proceso de generación de diferencia de frecuencias⁴

La pareja de fotones generada recibe la denominación de señal y idler respectivamente los cuales siguen las leyes de conservación de la energía y el momento:

$$\omega_p = \omega_s + \omega_i \quad (188)$$

$$\vec{k}_p = \vec{k}_s + \vec{k}_i \quad (189)$$

La última ecuación es conocida como la condición de empatamiento de fase. Existen distintas configuraciones que cumplen la condición de empatamiento de fase y que están caracterizadas por la dirección de emisión y polarización de los fotones SPDC. Existen dos tipos de SPDC, los cuales dependen de la polarización que adquieren los fotones señal y acompañante al emerger del cristal, denominados SPDC de Tipo I y Tipo II. La emisión Tipo I ocurre cuando los fotones SPDC tiene la misma polarización, pero esta es diferente a la del bombeo. En SPDC Tipo II los fotones señal y acompañante tienen polarización ortogonal. Las parejas de fotones producidas en SPDC Tipo II presentan enredamiento en polarización, el enredamiento es un fenómeno cuántico en donde el estado de un sistema de dos o más partículas no puede ser determinado por los estados definidos de las partículas individuales. En el caso de SPDC, los fotones emitidos en este proceso podrían ser separados de tal forma que el estado de polarización de ambos fuera indeterminado, pero altamente correlacionado (siempre con polarización opuesta) para cada par. Estas correlaciones sobreviven aun cuando los fotones se encuentran espacialmente separados al tiempo de la medición, indicando que las correlaciones son no locales [39].

2.5 Absorción de dos fotones entrelazados (eTPA)

La espectroscopia de absorción de dos fotones (TPA, por sus siglas en inglés) es una técnica por la cual se induce una transición en un medio con dos niveles de energía por

⁴ Imagen tomada de la referencia [39].

medio de dos fotones con el objetivo de investigar la estructura de un átomo o molécula, dicha técnica no lineal brinda información sobre un sistema que podría ser inaccesible de otra manera.

Una importante aplicación se da cuando se implementan fuentes de parejas de fotones entrelazados, que a diferencia de otras técnicas comúnmente empleadas en procesos de TPA, es que se emplea realizando mediciones de absorción de onda continua sin modificaciones en la longitud de onda de la fuente, esta implementación recibe el nombre de espectroscopia de absorción de dos fotones entrelazados (eTPA). Sin embargo, existen varias limitaciones asociadas a la baja eficiencia en la generación de parejas de fotones por medio de SPDC.

No obstante, con el advenimiento de fuentes de flujo ultra alto de fotones entrelazados, esta técnica puede abrir nuevas direcciones de investigación hacia detección ultrasensible en sistemas químicos y biológicos [34].

3. Planteamiento del problema

En física clásica, para que exista la posibilidad de tener una excitación conjunta de un sistema de dos átomos de dos niveles mediante la interacción con dos campos electromagnéticos (fotones), es necesario que éstos sean de frecuencias o energías resonantes con los átomos de lo contrario no se detectará una señal de absorción. Sin embargo, se ha encontrado que el estado de dos fotones producido ya sea por un decaimiento en cascada o generado por SPDC es capaz de producir una probabilidad finita (distinta de cero) de excitación conjunta dada la condición de que la suma de las energías de los dos fotones coincida con la suma de las transiciones atómicas, lo que induce una excitación simultánea de los átomos [1, 34,35].

La espectroscopia de absorción de dos fotones entrelazados (eTPA) es un campo dirigido a la construcción de tecnología para indagar átomos y moléculas entre múltiples aplicaciones que atribuyen sus resultados a la presencia del entrelazamiento, sin embargo, la distinción entre los resultados atribuidos al entrelazamiento o las correlaciones entre los fotones puede ser muy difusa, es decir, existen ciertos efectos observables sin la presencia del entrelazamiento, es por ello que se vuelve de vital importancia determinar las condiciones experimentales y las correlaciones en los fotones que favorecen la absorción efectiva para la transición así como determinar si los resultados observables se deben al entrelazamiento o puede deberse a otra característica.

3.1 Panorama sobre las bases desarrolladas en eTPA

❖ [\[36\] Phys. Rev. Lett. 93, 093002 \(2004\)](#)

Dada una fuente en cascada de dos fotones (los fotones son emitidos con un orden temporal, es decir, primero se emite el fotón signal y después el idler). Esto establece un orden temporal de interacción con la materia. Es equivalente a asegurar, que únicamente existe una vía de interacción, es decir, primero interactúa el fotón signal con la muestra y posteriormente el idler.

Los autores aseguran que la señal es más grande para fotones con anti-correlación en frecuencias.

Cabe resaltar que la fuente de cascada genera naturalmente fotones anti-correlados cuando los tiempos de vida cumplen la siguiente condición $\gamma_\beta \gg \gamma_\alpha$.

❖ [\[34\] Phys. Rev. A 88, 033822 \(2013\)](#)

Como fuentes de fotones se emplean generación en cascada y fotones de SPDC, pero usando un espectro Gaussiano.

Los autores muestran que el ingrediente clave para incrementar la probabilidad de excitación simultánea es la presencia de una fuerte anti-correlación de frecuencia entre los fotones.

La correlación temporal (pathways) no son relevantes para obtener una señal de TPA diferente de cero.

❖ [\[35\] J. Phys. Chem. Lett. 10, 3181 \(2019\)](#)

Se emplea como fuente, fotones generados en cascada. Se repite el argumento de que la supresión de los pathways, es decir, una sola vía de excitación es lo que habilita la absorción conjunta de los fotones.

Los resultados muestran que la señal de TPA es tres órdenes de magnitud mayor para fotones anti-correlacionados, comparados a fotones no correlacionados.

Esta referencia brinda la principal motivación al presente estudio, dado que emplear una fuente de fotones generados por SPDC es una técnica muy común para producir fotones entrelazados en estudios experimentales, también es necesario examinar la eficiencia asociada a TPA con las fuentes de SPDC y analizar comparativamente con la fuente en cascada del artículo en cuestión. Los resultados teóricos de este trabajo abren el camino hacia una nueva plataforma para explorar el transporte de excitones y biexcitones en nanoestructuras plasmónicas-semiconductoras acopladas, con posibles

aplicaciones en espectroscopía, dispositivos nanofotónicos, biodetección e información cuántica [35].

4. Hipótesis

La anticorrelación de los fotones, así como las vías de absorción (pathways) tienen un efecto determinante sobre la eficiencia de TPA, por tanto, la variabilidad de estos parámetros permitirá obtener información valiosa para implementación experimental.

5. Objetivos

Objetivo general

Describir el efecto de las correlaciones de los fotones generados mediante la técnica de SPDC sobre la señal de absorción, así como el efecto de las vías de absorción sobre dicha señal.

Objetivos particulares

- ❖ Revisar documentación bibliográfica acerca del fenómeno de absorción de parejas de fotones entrelazados que sustente el presente trabajo.
- ❖ Identificar las distribuciones espectrales de los fotones, así como sus respectivas correlaciones para ser implementadas adecuadamente en el modelo.
- ❖ Aplicar el modelo obtenido en la construcción de gráficas de probabilidad que ilustren el efecto de las variables analizadas.
- ❖ Evaluar las implicaciones de las variables operatorias sobre la eficiencia y optimización del eTPA para su implementación experimental.

6. Metodología

6.1 Modelo generalizado del aceptor

Se plantea un sistema con dos átomos de dos niveles no interactuantes con frecuencias de resonancia ω_a y ω_b , si bien se está interesado en la condición donde no hay acoplamiento, se considera la construcción del modelo matemático sin pérdida de

generalidad con un hamiltoniano que incluye la constante de acoplamiento la que posteriormente se tomara con un valor de $J = 0$ para analizar el sistema sin interacción. Esta construcción permite aplicar teoría de perturbaciones de segundo orden para calcular la probabilidad de que una pareja de fotones sea absorbida por un aceptor de dos partículas.

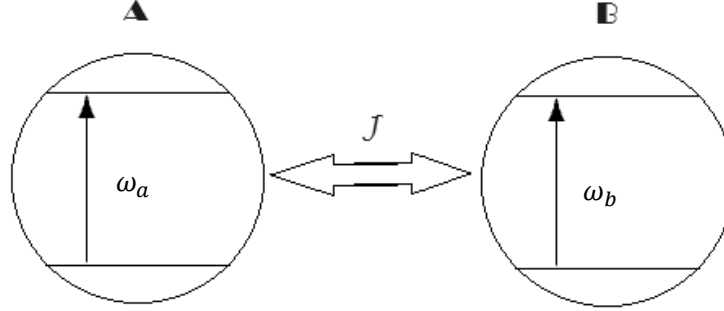


Figura 3. Representación esquemática del modelo generalizado del aceptor

Se proponen los siguientes eigenestados independientes;

$$\{|g\rangle, |a\rangle, |b\rangle, |f\rangle\}$$

tal que el Hamiltoniano del sistema está descrito por;

$$H = \begin{bmatrix} \omega_g & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \omega_a & J & 0 \\ 0 & J & \omega_b & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \omega_f \end{bmatrix}$$

después de la diagonalización se obtienen los siguientes eigenestados:

$$\{|g\rangle, |\alpha\rangle, |\beta\rangle, |f\rangle\}$$

con el Hamiltoniano asociado;

$$H = \begin{bmatrix} \omega_g & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \omega_\alpha & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \omega_\beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \omega_f \end{bmatrix}.$$

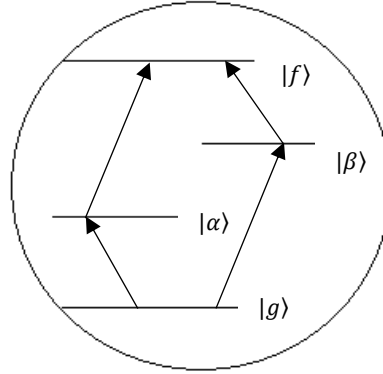


Figura 4. Representación esquemática de un solo sistema de cuatro niveles del modelo generalizado del aceptor después de la diagonalización

Los niveles intermedios están dados por:

$$|\alpha\rangle = -\sin\theta |a\rangle + \cos\theta |b\rangle$$

$$|\beta\rangle = +\cos\theta |a\rangle + \sin\theta |b\rangle$$

mientras las frecuencias asociadas a los respectivos eigenestados son;

$$\omega_\alpha = \bar{\omega} - \delta \sec 2\theta$$

$$\omega_\beta = \bar{\omega} + \delta \sec 2\theta$$

donde,

$$\bar{\omega} = \frac{\omega_a + \omega_b}{2}; \quad \tan 2\theta = \frac{J}{\delta}; \quad \delta = \frac{\omega_a - \omega_b}{2}$$

y se cumple la siguiente condición;

$$\omega_f = \omega_a + \omega_b = \omega_\alpha + \omega_\beta$$

mientras que los dipolos de transición están dados en términos de los dipolos de transición de los átomos individuales:

$$\begin{bmatrix} \mu_{\alpha g} \\ \mu_{\beta g} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\sin\theta & \cos\theta \\ \cos\theta & \sin\theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mu_{ag} \\ \mu_{bg} \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} \mu_{f\alpha} \\ \mu_{f\beta} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mu_{ag} \\ \mu_{bg} \end{bmatrix}$$

6.2 Transferencia de Energía Resonante (RET)

Ahora se procede a analizar la transferencia de energía resonante (RET) modelando la absorción de la pareja de fotones entrelazados por un solo donador, si bien algunos autores han presentado ciertas conclusiones, las cuales han sido mencionadas en la sección 3.1, ellos hacen énfasis en una fuente de fotones generados en cascada, en este trabajo se considera una fuente de generación de fotones por medio de conversión descendente paramétrica espontánea (SPDC) con intención de descifrar el efecto de considerar las vías de interacción (pathways) y la forma espectral de los fotones sobre la eficiencia de la absorción de dos fotones entrelazados (eTPA).

El estado que describe a la pareja de fotones generada por SPDC está dado por:

$$|\varphi\rangle = \int dv_s dv_i \Phi(v_s, v_i) |\omega_s^0 + v_s\rangle |\omega_i^0 + v_i\rangle \quad (190)$$

los subíndices s e i denotan a los fotones signal y idler respectivamente, mientras v_j son las frecuencias de desviación de la frecuencia central definidas como $v_j = \omega_j - \omega_j^0$ y $\Phi(v_s, v_i)$ es la amplitud espectral conjunta o función de modo la cual está relacionada con la forma espectral y la correlación entre los fotones.

Se considera una fuente de fotones por medio de un proceso SPDC de tipo II, en dicho proceso se generan fotones con polarización ortogonal en un cristal no lineal de segundo orden con forma rectangular de longitud L al ser bombeado por un pulso gaussiano de duración temporal T_p .

Dadas estas condiciones, la función de modo queda descrita por la siguiente expresión [40]:

$$\Phi(v_s, v_i) = \sqrt{\frac{2T_- T_p}{\pi\sqrt{2\pi}}} e^{-T_p^2(v_s+v_i)^2} \text{sinc} \frac{T_-}{2}(v_i - v_s) e^{\frac{iLN_p}{2}(v_s+v_i)} e^{-\frac{iLN_s}{2}v_i} e^{-\frac{iLN_i}{2}v_s} \quad (191)$$

el tiempo de correlación T_- (entrelazamiento) entre fotones viene dado por,

$$T_- = \frac{N_s - N_i}{2} L \quad (192)$$

donde N_j ($j = i, s, p$) las velocidades de grupo inversas de los campos idler, signal y bombeo, respectivamente. Cabe señalar el significado de los dos últimos términos en la ecuación (191) indican que los fotones salen del cristal en diferentes tiempos, esta separación entre los fotones genera un orden temporal, es decir, se genera una sola vía posible de interacción (pathway) donde el fotón signal interactúa primero con el aceptor y posteriormente el idler. Dada esta configuración y su respectiva función de modo asociada, se denotará como pareja de fotones con distribución seno cardinal distinguible (SD).

La vía “pérdida”, es decir la condición en donde el foton idler interactúa primero con el aceptor y posteriormente el fotón signal puede ser “recuperada” intercambiando la

polarización de los fotones (una vez que salen del cristal) y haciéndolos atravesar un cristal similar de longitud $L/2$, para esta condición, la configuración se denomina pareja de fotones con distribución seno cardinal indistinguible (SI), por tanto, la función de modo asociada adquiere la forma;

$$\Phi(v_s, v_i) = \sqrt{\frac{2T_s T_p}{\pi\sqrt{2\pi}}} e^{-T_p^2(v_s+v_i)^2} \text{sinc} \frac{T_s}{2}(v_i - v_s) e^{\frac{iLN_p}{2}(v_s+v_i)} \quad (193)$$

se puede asumir que la forma espectral seno cardinal es la forma “natural” de la pareja de fotones generada por este método, sin embargo, es de interés conocer el efecto de otras distribuciones espectrales tales como la gaussiana, la cual se puede obtener implementando en la técnica un filtro espectral gaussiano, dada esta condición las funciones de modo asociadas toman la siguiente forma;

$$\Phi(v_s, v_i) = \sqrt{\frac{2T_s T_p}{\pi}} e^{-T_p^2(v_s+v_i)^2} e^{-\frac{T_s^2}{4}(v_s-v_i)^2} e^{\frac{iLN_p}{2}(v_s+v_i)} e^{-\frac{iLN_s}{2}v_i} e^{-\frac{iLN_i}{2}v_s} \quad (194)$$

$$\Phi(v_s, v_i) = \sqrt{\frac{2T_s T_p}{\pi}} e^{-T_p^2(v_s+v_i)^2} e^{-\frac{T_s^2}{4}(v_s-v_i)^2} e^{\frac{iLN_p}{2}(v_s+v_i)} \quad (195)$$

de acuerdo con la misma discusión realizada dos párrafos atrás, las ecuaciones (194) y (195) se denominan pareja de fotones con distribución gaussiana distinguible (GD) y pareja de fotones con distribución gaussiana indistinguible (GI), respectivamente.

6.3 Modelo de la interacción Donador-Aceptor

Se asume que la interacción dipolar entre el donador y el aceptor es el efecto predominante, por tanto, el hamiltoniano de interacción dependiente del tiempo está definido por:

$$\hat{H}^{(I)}(t) = \hat{\mathbf{d}}(t) \cdot \hat{\mathbf{E}}^{(+)}(t) \quad (196)$$

donde $\hat{\mathbf{d}}(t)$ es el operador de momento dipolar y $\hat{\mathbf{E}}^{(+)}(t)$ es la parte de frecuencia positiva del operador del campo eléctrico que en el caso de la interacción de dos fotones es descrito por;

$$\hat{\mathbf{E}}^{(+)}(t) = \hat{\mathbf{E}}_2^{(+)}(t_1)\hat{\mathbf{E}}_1^{(+)}(t_2) + \hat{\mathbf{E}}_1^{(+)}(t_1)\hat{\mathbf{E}}_2^{(+)}(t_2) \quad (197)$$

$$\hat{\mathbf{E}}_j^{(+)}(t) = \int d\omega_j \sqrt{\frac{\hbar\omega_j}{4\pi\epsilon_0 cA}} \hat{a}(\omega_j) e^{-i\omega_j t} \quad (198)$$

con las definiciones anteriores, y aplicando la teoría de perturbaciones a segundo orden. la ecuación que permite calcular la probabilidad de absorción de dos fotones por un aceptor de dos partículas con dos niveles es:

$$P = \left| \left(\frac{1}{i\hbar} \right)^2 \sum_m \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^{t_1} dt_1 dt_2 \mu_{fm} \mu_{mg} e^{-i(\omega_m - \omega_f)t_1} e^{-i(\omega_g - \omega_m)t_2} \langle 0 | \hat{\mathbf{E}}_2^{(+)}(t_1) \hat{\mathbf{E}}_1^{(+)}(t_2) + \hat{\mathbf{E}}_1^{(+)}(t_1) \hat{\mathbf{E}}_2^{(+)}(t_2) | \varphi \rangle \right|^2 \quad (199)$$

donde μ_{fm} son los elementos de matriz de transición del operador momento dipolar. Tomando la expresión $\langle 0 | \hat{E}_2^{(+)}(t_1) \hat{E}_1^{(+)}(t_2) + \hat{E}_1^{(+)}(t_1) \hat{E}_2^{(+)}(t_2) | \varphi \rangle$, desarrollando la suma y sustituyendo términos se obtienen las siguientes expresiones;

$$\langle 0 | \hat{E}_2^{(+)}(t_1) \hat{E}_1^{(+)}(t_2) | \varphi \rangle = \langle 0 | \int d\omega_2 \sqrt{\frac{\hbar\omega_2}{4\pi\epsilon_0 cA}} \hat{a}(\omega_2) e^{-i\omega_2 t_1} \int d\omega_1 \sqrt{\frac{\hbar\omega_1}{4\pi\epsilon_0 cA}} \hat{a}(\omega_1) e^{-i\omega_1 t_2} | \varphi \rangle \quad (200)$$

$$\langle 0 | \hat{E}_1^{(+)}(t_1) \hat{E}_2^{(+)}(t_2) | \varphi \rangle = \langle 0 | \int d\omega_1 \sqrt{\frac{\hbar\omega_1}{4\pi\epsilon_0 cA}} \hat{a}(\omega_1) e^{-i\omega_1 t_1} \int d\omega_2 \sqrt{\frac{\hbar\omega_2}{4\pi\epsilon_0 cA}} \hat{a}(\omega_2) e^{-i\omega_2 t_2} | \varphi \rangle \quad (201)$$

se considera la siguiente aproximación, $\omega_j \approx \omega_j^0$ para el término y empleando una forma equivalente de la expresión (190) dada por, $|\varphi\rangle = \int dv_s dv_i \Phi(v_s, v_i) \hat{a}^\dagger(\omega_s) \hat{a}^\dagger(\omega_i) |0\rangle$, en la ecuación (190), se obtiene:

$$\begin{aligned} \langle 0 | \hat{E}_1^{(+)}(t_1) \hat{E}_2^{(+)}(t_2) | \varphi \rangle &= \left\langle 0 \left| \frac{\hbar\sqrt{\omega_1^0\omega_2^0}}{4\pi\epsilon_0 cA} \int d\omega_2 e^{-i\omega_2 t_1} \int d\omega_1 e^{-i\omega_1 t_2} \int dv_s dv_i \Phi(v_s, v_i) \hat{a}(\omega_2) \hat{a}(\omega_1) \hat{a}^\dagger(\omega_s) \hat{a}^\dagger(\omega_i) \right| 0 \right\rangle \\ &= \left\langle 0 \left| \frac{\hbar\sqrt{\omega_1^0\omega_2^0}}{4\pi\epsilon_0 cA} \int d\omega_2 e^{-i\omega_2 t_1} \int d\omega_1 e^{-i\omega_1 t_2} \int dv_s dv_i \Phi(v_s, v_i) [\delta(\omega_2 - \omega_s) \delta(\omega_1 - \omega_i) + (\omega_2 - \omega_i) \delta(\omega_1 - \omega_s)] \right| 0 \right\rangle \\ &= \frac{\hbar\sqrt{\omega_1^0\omega_2^0}}{4\pi\epsilon_0 cA} \int d\omega_2 e^{-i\omega_2 t_1} \int d\omega_1 e^{-i\omega_1 t_2} \int dv_s dv_i \Phi(v_s, v_i) [\delta(\omega_2 - \omega_s) \delta(\omega_1 - \omega_i) + \delta(\omega_2 - \omega_i) \delta(\omega_1 - \omega_s)] \\ &= \frac{\hbar\sqrt{\omega_1^0\omega_2^0}}{4\pi\epsilon_0 cA} \int dv_s dv_i \Phi(v_s, v_i) \left[\int d\omega_2 \delta(\omega_2 - \omega_s) e^{-i\omega_2 t_1} \int d\omega_1 \delta(\omega_1 - \omega_i) e^{-i\omega_1 t_2} \right. \\ &\quad \left. + \int d\omega_2 \delta(\omega_2 - \omega_i) e^{-i\omega_2 t_1} \int d\omega_1 \delta(\omega_1 - \omega_s) e^{-i\omega_1 t_2} \right] \\ \langle 0 | \hat{E}_1^{(+)}(t_1) \hat{E}_2^{(+)}(t_2) | \varphi \rangle &= \frac{\hbar\sqrt{\omega_s^0\omega_i^0}}{4\pi\epsilon_0 cA} \int dv_s dv_i \Phi(v_s, v_i) [e^{-i\omega_s t_1} e^{-i\omega_i t_2} + e^{-i\omega_i t_1} e^{-i\omega_s t_2}] \end{aligned} \quad (202)$$

análogamente para la ecuación (201) se obtiene,

$$\langle 0 | \hat{E}_1^{(+)}(t_1) \hat{E}_2^{(+)}(t_2) | \varphi \rangle = \frac{\hbar\sqrt{\omega_s^0\omega_i^0}}{4\pi\epsilon_0 cA} \int dv_s dv_i \Phi(v_s, v_i) [e^{-i\omega_s t_1} e^{-i\omega_i t_2} + e^{-i\omega_i t_1} e^{-i\omega_s t_2}] \quad (204)$$

sumando las ecuaciones (185) y (186) se tiene;

$$\begin{aligned} \langle 0 | \hat{E}_1^{(+)}(t_1) \hat{E}_2^{(+)}(t_2) | \varphi \rangle + \langle 0 | \hat{E}_1^{(+)}(t_1) \hat{E}_2^{(+)}(t_2) | \varphi \rangle &= \\ \frac{\hbar\sqrt{\omega_s^0\omega_i^0}}{2\pi\epsilon_0 cA} \int dv_s dv_i \Phi(v_s, v_i) [e^{-i\omega_s t_1} e^{-i\omega_i t_2} + e^{-i\omega_i t_1} e^{-i\omega_s t_2}] & \end{aligned} \quad (205)$$

sustituyendo las frecuencias por las frecuencias de desviación $\omega_j = v_j + \omega_j^0$, la ecuación (205) se convierte en;

$$\frac{\hbar \sqrt{\omega_s^0 \omega_i^0}}{2\pi \epsilon_0 c A} \int dv_s dv_i \Phi(v_s, v_i) \left[e^{-iv_s t_1} e^{-i\omega_s^0 t_1} e^{-iv_i t_2} e^{-i\omega_i^0 t_2} + e^{-iv_i t_1} e^{-i\omega_i^0 t_1} e^{-iv_s t_2} e^{-i\omega_s^0 t_2} \right] \quad (206)$$

dada la expresión anterior se puede descomponer en dos integrales:

$$Int1 = \frac{\hbar \sqrt{\omega_s^0 \omega_i^0}}{2\pi \epsilon_0 c A} \int dv_s dv_i \Phi(v_s, v_i) e^{-iv_s t_1} e^{-i\omega_s^0 t_1} e^{-iv_i t_2} e^{-i\omega_i^0 t_2} \quad (207)$$

$$Int2 = \frac{\hbar \sqrt{\omega_s^0 \omega_i^0}}{2\pi \epsilon_0 c A} \int dv_s dv_i \Phi(v_s, v_i) e^{-iv_i t_1} e^{-i\omega_i^0 t_1} e^{-iv_s t_2} e^{-i\omega_s^0 t_2} \quad (208)$$

para resolver las integrales anteriores es necesario sustituir la función de modo correspondiente a la configuración asociada, por tanto, se resolverá de manera independiente para cada caso en particular.

6.4 Absorción de pareja de fotones de acuerdo con su configuración espectral

En las integrales 1 y 2 se emplea la función de modo dada en la ecuación (191) por tanto, la *Int1* se convierten en:

$$Int1 = \frac{\hbar \sqrt{\omega_s^0 \omega_i^0}}{2\pi \epsilon_0 c A} \int dv_s dv_i \sqrt{\frac{2T_p - T_p}{\pi \sqrt{2\pi}}} e^{-T_p^2 (v_s + v_i)^2} \text{sinc} \frac{T_p}{2} (v_i - v_s) e^{\frac{iLN_p}{2} (v_s + v_i)} e^{\frac{iLN_s}{2} v_i} e^{\frac{iLN_i}{2} v_s} e^{-iv_s t_1} e^{-i\omega_s^0 t_1} e^{-iv_i t_2} e^{-i\omega_i^0 t_2}$$

planteando un cambio de variable,

$$v_s = v_+ + v_-$$

$$v_i = v_+ - v_-$$

de esta manera la *Int1* se convierte en:

$$Int1 = \frac{\hbar \sqrt{\omega_s^0 \omega_i^0}}{2\pi \epsilon_0 c A} \sqrt{\frac{2T_p - T_p}{\pi \sqrt{2\pi}}} e^{-i\omega_s^0 t_1} e^{-i\omega_i^0 t_2} \int dv_+ dv_- e^{-T_p^2 (2v_+)^2} \text{sinc} T_p v_- e^{iLN_p v_+} e^{-\frac{iLN_s}{2} (v_+ - v_-)} e^{-\frac{iLN_i}{2} (v_+ + v_-)} e^{-iv_+ (t_1 + t_2)} e^{-iv_- (t_1 - t_2)}$$

$$= \frac{\hbar \sqrt{\omega_s^0 \omega_i^0}}{2\pi \epsilon_0 c A} \sqrt{\frac{2T_p - T_p}{\pi \sqrt{2\pi}}} e^{-i\omega_s^0 t_1} e^{-i\omega_i^0 t_2} \int dv_+ dv_- e^{-T_p^2 (2v_+)^2} \text{sinc} T_p v_- e^{-\frac{iL}{2} v_- (N_i - N_s)} e^{-iv_+ (t_1 + t_2)} e^{-iv_- (t_1 - t_2)}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{\hbar \sqrt{\omega_s^0 \omega_i^0}}{2\pi \varepsilon_0 c A} \sqrt{\frac{2T_- T_p}{\pi \sqrt{2\pi}}} e^{-i\omega_s^0 t_1} e^{-i\omega_i^0 t_2} \int dv_+ e^{-4T_p^2 (v_+)^2} e^{-iv_+(t_1+t_2)} \int dv_- \text{sinc } T_- v_- e^{-iv_-(t_1-t_2-T_-)} \\
 &= \frac{\hbar \sqrt{\omega_s^0 \omega_i^0}}{2\pi \varepsilon_0 c A} \sqrt{\frac{2T_- T_p}{\pi \sqrt{2\pi}}} \frac{\pi \sqrt{\pi}}{2T_p T_-} e^{-i\omega_s^0 t_1} e^{-i\omega_i^0 t_2} e^{-\frac{(t_1+t_2)^2}{16T_p^2}} \text{rect} \left[\frac{t_1 - t_2 - T_-}{2T_-} \right] \\
 \text{Int1} &= \frac{\hbar \sqrt{\omega_s^0 \omega_i^0}}{2\varepsilon_0 c A (\sqrt{2\pi})^{1/2} \sqrt{2T_p T_-}} e^{-i\omega_s^0 t_1} e^{-i\omega_i^0 t_2} e^{-\frac{(t_1+t_2)^2}{16T_p^2}} \text{rect} \left[\frac{t_1 - t_2 - T_-}{2T_-} \right]
 \end{aligned}$$

análogamente para Int2 ,

$$\text{Int2} = \frac{\hbar \sqrt{\omega_s^0 \omega_i^0}}{2\varepsilon_0 c A (\sqrt{2\pi})^{1/2} \sqrt{2T_p T_-}} e^{-i\omega_i^0 t_1} e^{-i\omega_s^0 t_2} e^{-\frac{(t_1+t_2)^2}{16T_p^2}} \text{rect} \left[\frac{t_1 - t_2 - T_-}{2T_-} \right]$$

sumando las dos integrales, la ecuación (187) toma la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
 &\langle 0 | \hat{\mathbf{E}}_1^{(+)}(t_1) \hat{\mathbf{E}}_2^{(+)}(t_2) | \varphi \rangle + \langle 0 | \hat{\mathbf{E}}_1^{(+)}(t_1) \hat{\mathbf{E}}_2^{(+)}(t_2) | \varphi \rangle = \\
 &\frac{\hbar \sqrt{\omega_s^0 \omega_i^0}}{2\varepsilon_0 c A (\sqrt{2\pi})^{1/2} \sqrt{2T_p T_-}} e^{-\frac{(t_1+t_2)^2}{16T_p^2}} \text{rect} \left[\frac{t_1 - t_2 - T_-}{2T_-} \right] [e^{-i\omega_s^0 t_1} e^{-i\omega_i^0 t_2} + e^{-i\omega_i^0 t_1} e^{-i\omega_s^0 t_2}] \quad (209)
 \end{aligned}$$

sustituyendo la expresión (209) en la ecuación (199), se obtiene;

$$P(SD) = \left| \frac{\hbar \sqrt{\omega_s^0 \omega_i^0}}{2\varepsilon_0 c A (\sqrt{2\pi})^{1/2} \sqrt{2T_p T_-}} \left(\frac{1}{i\hbar} \right)^2 \sum_m \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^{t_1} dt_1 dt_2 \mu_{fm} \mu_{mg} e^{-i(\omega_m - \omega_f)t_1} e^{-i(\omega_g - \omega_m)t_2} e^{-\frac{(t_1+t_2)^2}{16T_p^2}} \right. \\
 \left. \times \text{rect} \left[\frac{t_1 - t_2 - T_-}{2T_-} \right] [e^{-i\omega_s^0 t_1} e^{-i\omega_i^0 t_2} + e^{-i\omega_i^0 t_1} e^{-i\omega_s^0 t_2}] \right|^2 \quad (210)$$

simplificando los términos constantes, la ecuación (210) se convierte en,

$$P(SD) = \frac{\omega_s^0 \omega_i^0}{8\hbar^2 \varepsilon_0^2 c^2 A^2 \sqrt{2\pi} T_p T_-} \left| \sum_m \mu_{fm} \mu_{mg} \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^{t_1} dt_1 dt_2 e^{-i(\omega_m - \omega_f)t_1} e^{-i(\omega_g - \omega_m)t_2} e^{-\frac{(t_1+t_2)^2}{16T_p^2}} \right. \\
 \left. \times \text{rect} \left[\frac{t_1 - t_2 - T_-}{2T_-} \right] [e^{-i\omega_s^0 t_1} e^{-i\omega_i^0 t_2} + e^{-i\omega_i^0 t_1} e^{-i\omega_s^0 t_2}] \right|^2 \quad (211)$$

la ecuación (211) puede ser separada en dos integrales para su resolución:

$$\text{Int1}' = \sum_m \mu_{fm} \mu_{mg} \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^{t_1} dt_1 dt_2 e^{-i(\omega_m - \omega_f)t_1} e^{-i(\omega_g - \omega_m)t_2} e^{-\frac{(t_1+t_2)^2}{16T_p^2}} \text{rect} \left[\frac{t_1 - t_2 - T_-}{2T_-} \right] e^{-i\omega_s^0 t_1} e^{-i\omega_i^0 t_2}$$

$$Int2' = \sum_m \mu_{fm} \mu_{mg} \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^{t_1} dt_1 dt_2 e^{-i(\omega_m - \omega_f)t_1} e^{-i(\omega_g - \omega_m)t_2} e^{-\frac{(t_1+t_2)^2}{16T_p^2}} \text{rect}\left[\frac{t_1 - t_2 + T_-}{2T_-}\right] e^{-i\omega_i^0 t_1} e^{-i\omega_s^0 t_2}$$

empleando el siguiente cambio de variable, y haciendo uso de la función de Heaviside $\theta(x)$,

$$t_+ = t_1 + t_2$$

$$t_- = t_1 - t_2$$

se obtiene,

$$Int1' = \sum_m \mu_{fm} \mu_{mg} \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^{\infty} dt_+ dt_- e^{-\frac{it_+\Delta_+}{2}} e^{-\frac{it_-\Delta_m^{(1)}}{2}} e^{-\frac{(t_+)^2}{16T_p^2}} \text{rect}\left[\frac{t_- - T_-}{2T_-}\right] \theta(t_-)$$

$$Int2' = \sum_m \mu_{fm} \mu_{mg} \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^{\infty} dt_+ dt_- e^{-\frac{it_+\Delta_+}{2}} e^{-\frac{it_-\Delta_m^{(2)}}{2}} e^{-\frac{(t_+)^2}{16T_p^2}} \text{rect}\left[\frac{t_- + T_-}{2T_-}\right] \theta(t_-)$$

donde;

$$\Delta_+ = \frac{\omega_s^0 + \omega_i^0 + \omega_g - \omega_f}{2}$$

$$\Delta_m^{(1)} = \frac{\omega_s^0 - \omega_i^0 + 2\omega_m - \omega_g - \omega_f}{2}$$

$$\Delta_m^{(2)} = \frac{\omega_i^0 - \omega_s^0 + 2\omega_m - \omega_g - \omega_f}{2}$$

la $Int1'$ se convierte en,

$$Int1' = \sum_m \mu_{fm} \mu_{mg} \int_{-\infty}^t dt_+ e^{-\frac{it_+\Delta_+}{2}} e^{-\frac{(t_+)^2}{16T_p^2}} \int_0^{2T_-} dt_- e^{-\frac{it_-\Delta_m^{(1)}}{2}} \theta(t_-)$$

$$Int1' = \sum_m \mu_{fm} \mu_{mg} 4T_p \sqrt{\pi} e^{-4T_p^2 \Delta_+^2} \int_0^{2T_-} dt_- e^{-\frac{it_-\Delta_m^{(1)}}{2}} \theta(t_-)$$

$$Int1' = \sum_m \mu_{fm} \mu_{mg} 4T_p \sqrt{\pi} e^{-4T_p^2 \Delta_+^2} \int_0^{2T_-} dt_- e^{-\frac{it_-\Delta_m^{(1)}}{2}}$$

$$Int1' = \frac{\sum_m \mu_{fm} \mu_{mg} 4T_p \sqrt{\pi} e^{-4T_p^2 \Delta_+^2} (e^{-i2T_- \Delta_m^{(1)}} - 1)}{\Delta_m^{(1)}}$$

análogamente para la segunda integral;

$$Int2' = \sum_m \mu_{fm} \mu_{mg} 4T_p \sqrt{\pi} e^{-4T_p^2 \Delta_+^2} \int_{-2T_-}^0 dt_- e^{-\frac{it_-\Delta_m^{(2)}}{2}} \theta(t_-) = 0$$

por tanto, la segunda integral es igual a cero. Sustituyendo las integrales anteriores en la ecuación (211), se obtiene

$$P(SD) = \frac{\sqrt{2\pi}\omega_s^0\omega_i^0T_p}{\hbar^2\varepsilon_0^2c^2A^2T_-} e^{-8T_p^2\Delta_+^2} \left| \sum_m \mu_{fm}\mu_{mg} \frac{(1-e^{-izT_-\Delta_m^{(1)}})}{\Delta_m^{(1)}} \right|^2 \quad (212)$$

siguiendo un desarrollo de cálculo similar para las configuraciones restantes, se obtienen las siguientes expresiones para la probabilidad de eTPA:

$$P(SI) = \frac{\sqrt{2\pi}\omega_s^0\omega_i^0T_p}{\hbar^2\varepsilon_0^2c^2A^2T_-} e^{-8T_p^2\Delta_+^2} \left| \sum_m \mu_{fm}\mu_{mg} \left(\frac{1-e^{-iT_-\Delta_m^{(1)}}}{\Delta_m^{(1)}} + \frac{1-e^{-iT_-\Delta_m^{(2)}}}{\Delta_m^{(2)}} \right) \right|^2 \quad (213)$$

se estima la siguiente relación para el caso de la aproximación gaussiana de acuerdo con la referencia [41],

$$\text{sinc}(\tau x) \approx e^{-\alpha^2 \tau^2 x^2}$$

con $\alpha = 0.455$, por tanto, se propone el cambio de variable, $T_- = 2\alpha T_e$, así se tiene,

$$P(GD) = \frac{\pi\omega_s^0\omega_i^0T_p\alpha T_e}{\hbar^2\varepsilon_0^2c^2A^2} e^{-8T_p^2\Delta_+^2} \times \left| \sum_m \mu_{fm}\mu_{mg} \left[e^{-i2\alpha T_e\Delta_m^{(1)}} \left[F(2\alpha T_e\Delta_m^{(1)}) + 2ie^{-(2\alpha T_e\Delta_m^{(1)})^2} \left(\text{Erfi}(2\alpha T_e\Delta_m^{(1)}) - \text{Erfi}\left(2\alpha T_e\Delta_m^{(1)} + \frac{i}{2}\right) \right) \right] + e^{i2\alpha T_e\Delta_m^{(2)}} \left[F(2\alpha T_e\Delta_m^{(2)}) + 2ie^{-(2\alpha T_e\Delta_m^{(2)})^2} \left(\text{Erfi}(2\alpha T_e\Delta_m^{(2)}) - \text{Erfi}\left(2\alpha T_e\Delta_m^{(2)} - \frac{i}{2}\right) \right) \right] \right] \right|^2 \quad (214)$$

$$P(GI) = \frac{\pi\omega_s^0\omega_i^0T_p\alpha T_e}{\hbar^2\varepsilon_0^2c^2A^2} e^{-8T_p^2\Delta_+^2} \left| \sum_m \mu_{fm}\mu_{mg} [F(2\alpha T_e\Delta_m^{(1)}) + F(2\alpha T_e\Delta_m^{(2)})] \right|^2 \quad (215)$$

7. Resultados

En los siguientes gráficos se muestran los resultados de acuerdo con las respectivas expresiones desarrolladas, para cada ecuación se consideraron los siguientes parámetros; para las longitudes de onda asociadas a las respectivas transiciones energéticas se emplea $\lambda_a = 770nm$ y $\lambda_b = 854nm$, se considera que la fuente emite fotones degenerados, por lo cual, $\lambda_s^0 = \lambda_s^0 = 810nm$, el área efectiva del campo de fotones igual a $A = 1\mu m^2$, el tiempo de bombeo $T_p = 350fs$ en base a estudios experimentales reportados por la referencia [6] y sin pérdida de generalidad se toma como momento dipolar de las transiciones de los sistema individuales de dos niveles como $\mu_{ag} = \mu_{bg} = 1 \text{ Debye}$.

Comenzando con la comparativa entre las gráficas de la distribución espectral seno cardinal, ecuaciones (212) y (213) la Figura 5 muestra los resultados para la condición de distinguibilidad e indistinguibilidad entre las vías de interacción respectivamente,

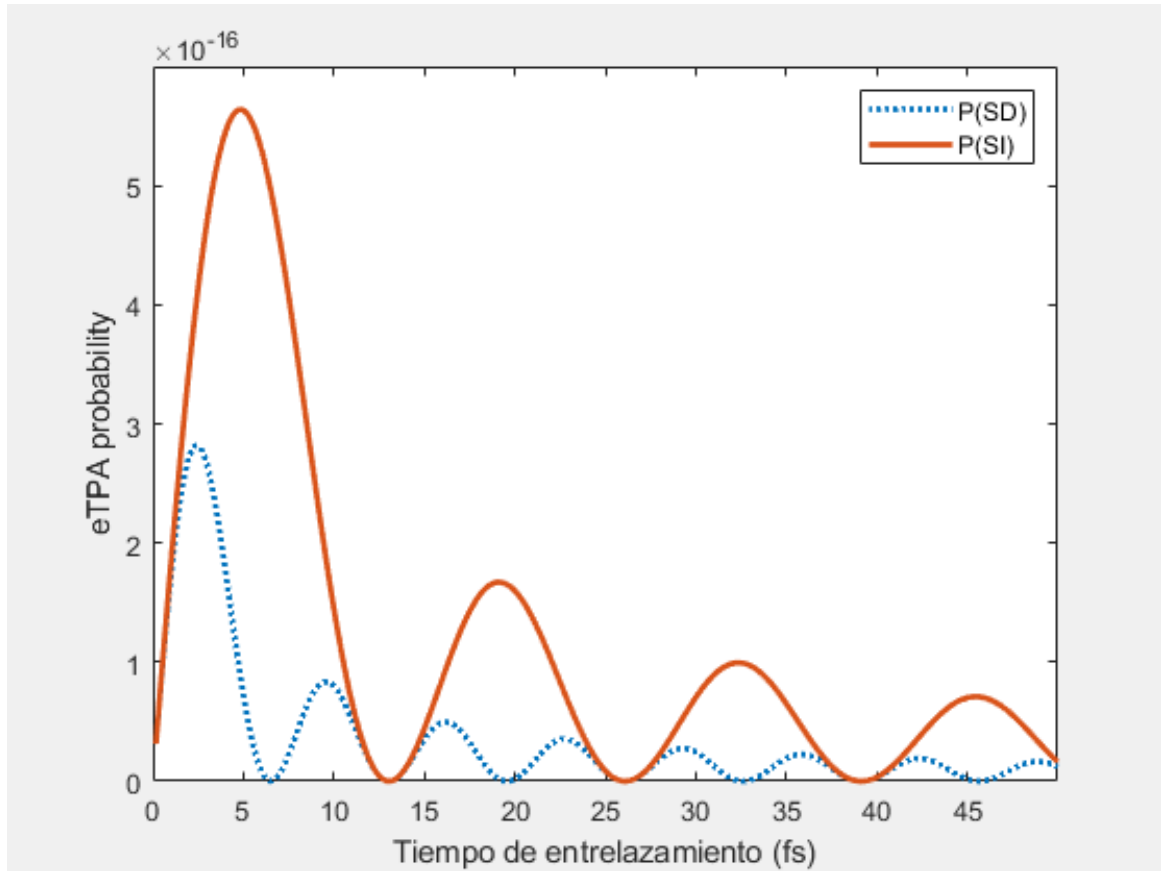


Figura 5. Gráfico de la señal de eTPA para parejas de fotones con distribución seno cardinal.

En la Figura 5 es notable que la señal para fotones indistinguibles muestra una amplitud de probabilidad de casi dos veces comparada con fotones distinguibles, por otro lado, se corrobora que son fotones anticorrelados, los cuales ofrecen las mejores condiciones para observar el eTPA, dicha aseveración se obtiene de observar la escala en el eje del tiempo de entrelazamiento, el cual indica que para mayores tiempos disminuye la eficiencia por la pérdida de la anticorrelación, lo anterior es observable en los siguientes gráficos:

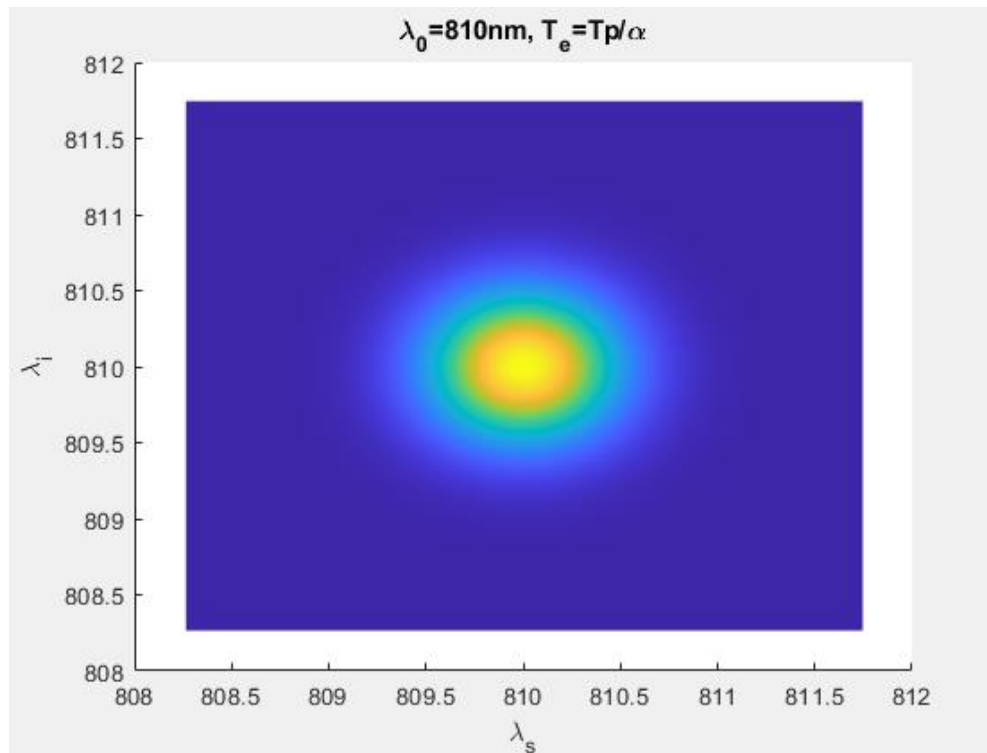


Figura 6. Gráfico de distribución de frecuencias para fotones no correlados con forma espectral gaussiana.

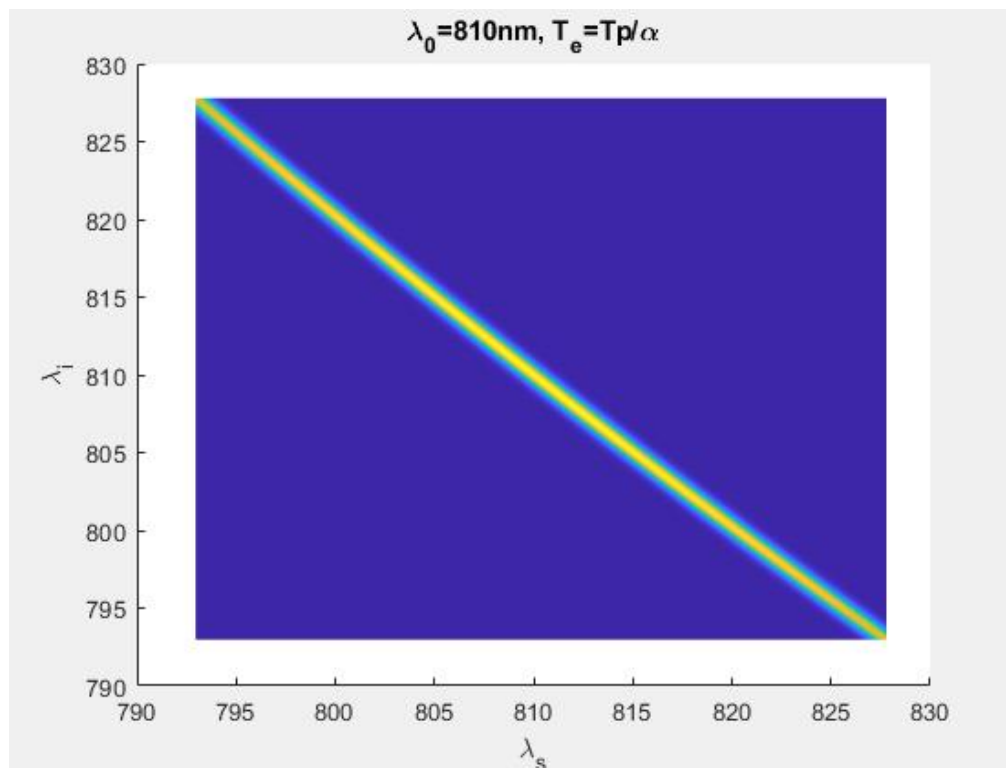


Figura 7. Gráfico de distribución de frecuencias para fotones anti-correlados con forma espectral gaussiana.

De esta manera se confirma que los tiempos de correlación vinculables a la máxima señal de eTPA corresponde a fotones anticorrelados. Cabe destacar que, si bien la consideración de ambas vías de interacción favorece la absorción con fotones anticorrelados, existen ciertos valores en el tiempo de correlación para la distribución seno cardinal donde la señal desaparece.

Ahora se procede a analizar el caso donde se considera la forma espectral gaussiana con sus respectivas configuraciones distinguibles e indistinguibles.

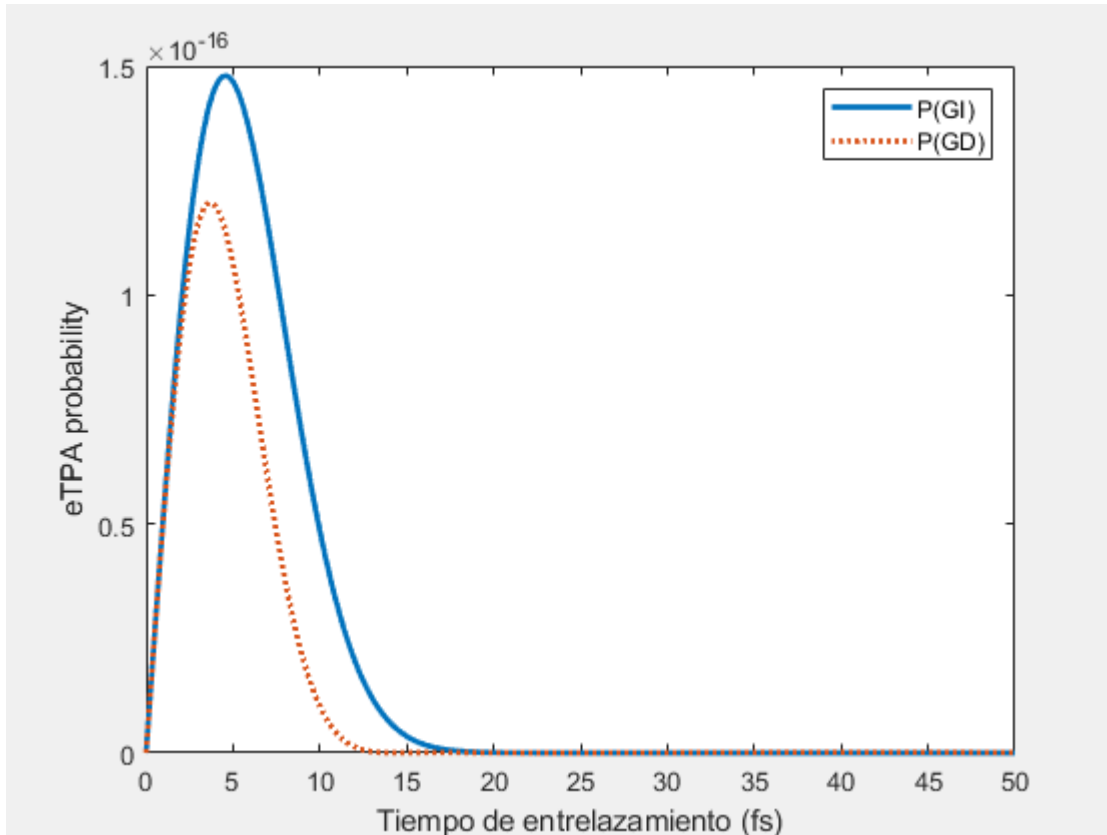


Figura 8. Gráfico de la señal de eTPA para parejas de fotones con distribución gaussiana.

Dado el comportamiento de los gráficos en la Figura 8, se puede observar que la supresión de las vías (pathways) de interacción no tienen un efecto importante sobre la señal medible de eTPA incluso muestra una ligera mejora para una configuración indistinguible, es decir, cuando no se suprimen las vías de interacción.

La relación de probabilidad entre los máximos de las señales gaussianas indistinguible y distinguible es de alrededor de 1.23 veces mayor, mientras que para las distribuciones seno cardinal se observa una relación del doble de magnitud para el caso donde se consideran ambas vías de interacción comparado con el caso donde se suprime uno de los pathways, de esta manera concluimos que es más favorable mantener activas las dos posibles vías de interacción de los fotones, por otro lado todos los máximos de las señales se encuentran a un tiempo de entrelazamiento de menor a cinco femtosegundos, por lo cual, podemos caracterizar que la amplitud de la

distribución de probabilidad conjunta se caracteriza por tener una anticorrelación entre los fotones.

Con intención de tener un panorama completo acerca del desarrollo llevado a cabo, la Figura 9, muestra todas las señales analizadas;

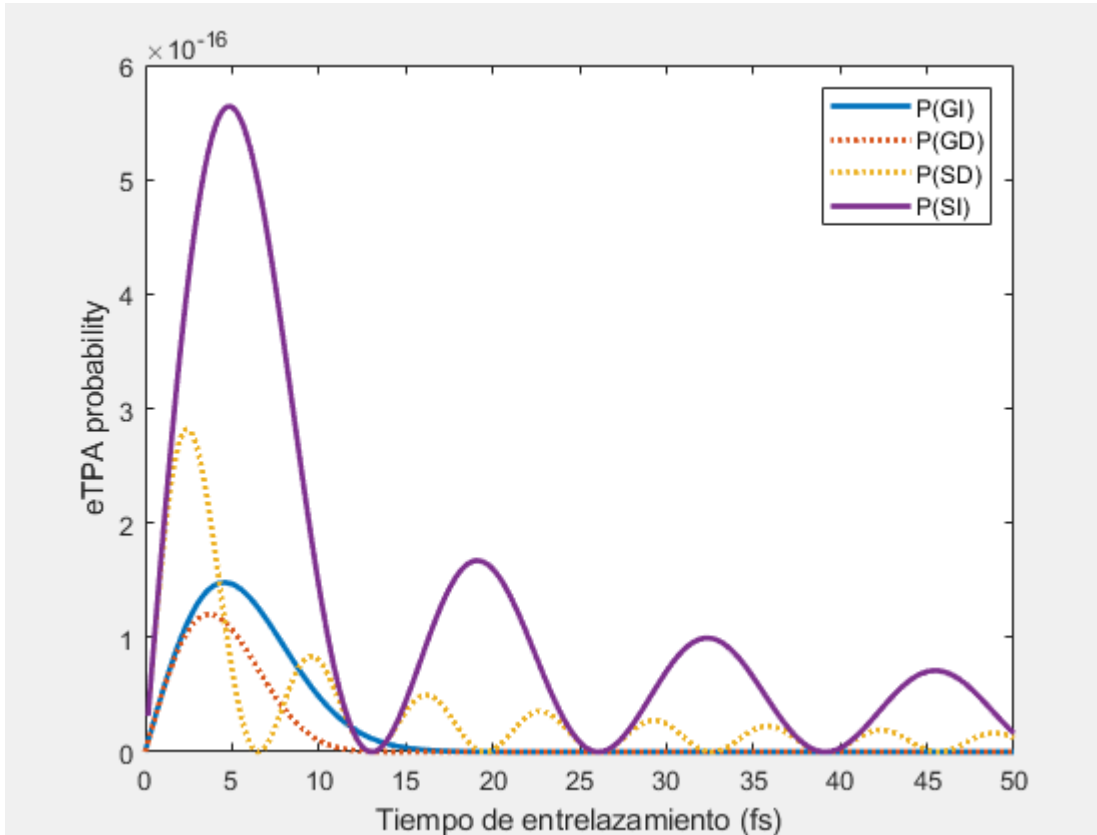


Figura 9. Gráfico de señales de eTPA para las distintas configuraciones de fotones y formas espectrales consideradas en el análisis.

Así mismo la Figura 9 muestra una comparativa completa de las señales, determinando que la relación entre los máximos de las configuraciones indistinguibles seno cardinal y gaussiana es de 3.81 veces, por tanto, se asume que la mayor eficiencia de eTPA es para la forma espectral seno cardinal a un tiempo de entrelazamiento de 4.51 femtosegundos. Cabe señalar que la forma espectral seno cardinal es la forma natural en que se generan los fotones por SPDC al salir del cristal rectangular.

Conclusiones

Se realizó el análisis de la absorción de parejas de fotones generados por una fuente de SPDC por un aceptor caracterizado por un sistema de dos partículas de dos niveles sin interacción entre ellas, considerando que las frecuencias centrales de los fotones no son resonantes con las transiciones de los sistemas de dos niveles.

Se determinó en concordancia con autores previos que la existencia de una fuerte anticorrelación entre los fotones favorece la absorción y por tanto la transferencia de energía en comparación con fotones no correlados,

Se encontró que la forma espectral de la pareja de fotones juega un papel importante en la eficiencia del eTPA, siendo la distribución seno cardinal la más eficiente, pudiendo ser hasta 3.80 veces mayor comparada con la distribución gaussiana.

Se encontró que la supresión de los pathways no muestra un efecto muy relevante en la distribución gaussiana cuando se consideran todas las vías de interacción posible, mientras que en la forma espectral seno cardinal exhibe una señal el doble de alto cuando no se suprimen los pathways.

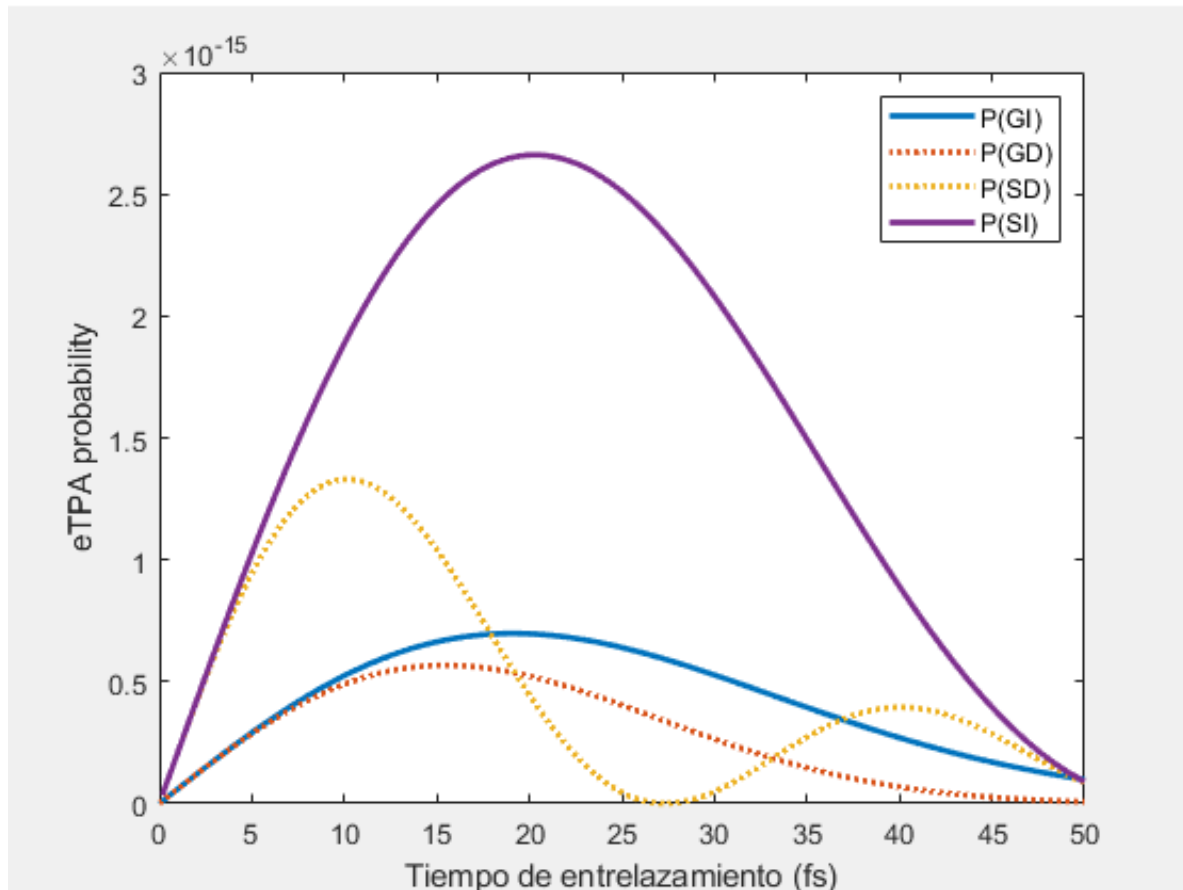
El presente trabajo muestra que la fuente de fotones SPDC muestra ser un método eficiente de generación de fotones anticorrelados que permite sintonizar de manera práctica la transferencia de energía resonante a escala nanométrica.

Adicionalmente se menciona que los resultados obtenidos en este trabajo han sido publicados en Physical Review A [44].

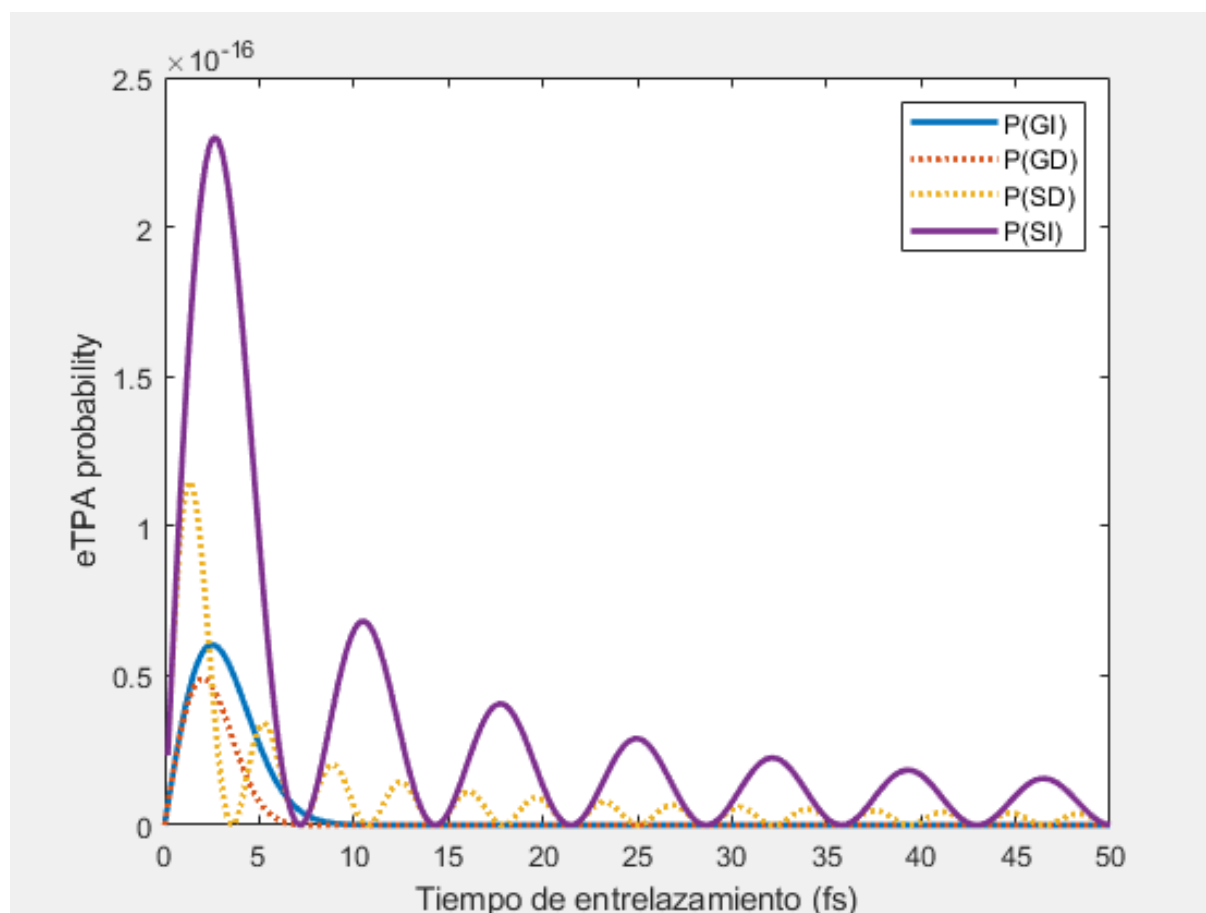
Anexos

Por completes se anexan los siguientes gráficos donde se ha hecho variar la elección de las entidades químicas de estudio, por ejemplo, modificando la longitud de onda de los aceptores, con la intención de observar el comportamiento para longitudes de onda cercanas, así como lejanas a las frecuencias de resonancia con los fotones de SPDC, es importante notar que para todas las longitudes de onda seleccionadas se cumple la condición: $\omega_a + \omega_b = \omega_s^0 + \omega_i^0$.

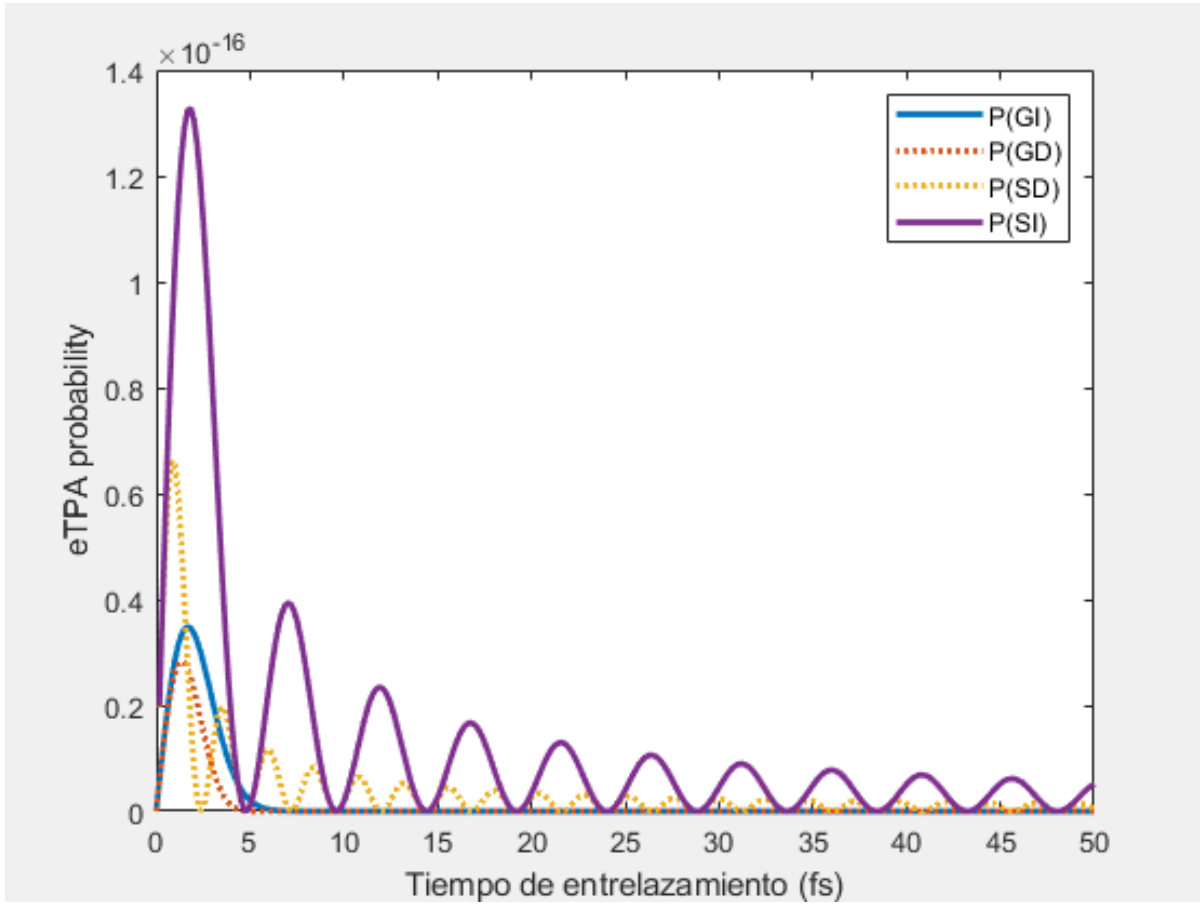
λ_a	λ_b
800nm	820nm



λ_a	λ_b
740nm	894nm



λ_a	λ_b
710nm	942nm



En los gráficos anteriores se combinan los resultados analizados previamente, donde se puede observar que la estructura general del gráfico se conserva, lo que se puede notar es que aun cuando las frecuencias resonantes de los aceptores son lejanas a los fotones de SPDC aún se detecta señal de eTPA.

Referencias

- [1] A. Muthukrishnan, G. S. Agarwal, and M. O. Scully, Inducing disallowed two-atom transitions with temporally entangled photons, *Phys. Rev. Lett.* 93, 093002 (2004).
- [2] T. Förster, Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz, *Ann. Phys.* 437, 5 (1948).
- [3] J. Yuen-Zhou, J. J. Krich, I. Kassal, A. S. Johnson, and A. Aspuru-Guzik, *Ultrafast Spectroscopy*, 2053-2563 (IOP Publishing, 2014).
- [4] R. de J. León-Montiel, J. Svozilík, J. P. Torres, and A. B. U'Ren, Temperature-controlled entangled-photon absorption spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.* 123, 023601 (2019).
- [5] T. Nakanishi, H. Kobayashi, K. Sugiyama, and M. Kitano, Full quantum analysis of two-photon absorption using two-photon wave function: Comparison of two-photon absorption with one photon absorption, *J. Phys. Soc. Japan* 78, 104401 (2009).
- [6] O. Varnavski, S. K. Giri, T.-M. Chiang, C. J. Zeman, G. C. Schatz, and T. Goodson, Colors of entangled two-photon absorption, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 120, e2307719120 (2023).
- [7] T. Renger, Theory of excitation energy transfer: from structure to function, *Photosynthesis Research* 102, 471 (2009).
- [8] E. N. Zimanyi and R. J. Silbey, Unified treatment of coherent and incoherent electronic energy transfer dynamics using classical electrodynamics, *J. Chem. Phys.* 133, 144107 (2010).
- [9] M. Sener, J. Strümpfer, J. Hsin, D. Chandler, S. Scheuring, C. N. Hunter, and K. Schulten, Förster energy transfer theory as reflected in the structures of photosynthetic light-harvesting systems, *ChemPhysChem* 12, 518 (2011).
- [10] S. Jang, M. D. Newton, and R. J. Silbey, Multichromophoric Förster resonance energy transfer, *Phys. Rev. Lett.* 92, 218301 (2004).
- [11] G. D. Scholes, X. J. Jordanides, and G. R. Fleming, Adapting the Förster theory of energy transfer for modeling dynamics in aggregated molecular assemblies, *J. Phys. Chem. B* 105, 1640 (2001).
- [12] P. Allcock and D. L. Andrews, Two-photon fluorescence: Resonance energy transfer, *J. Chem. Phys.* 108, 3089 (1998).
- [13] Ibarra, Z. (2017). Fuentes de luz cuántica para aplicaciones de imagenología cuántica. Centro de Investigaciones en Óptica, A.C. León, Guanajuato. México.

- [14] Yepiz, P. (2020). Control de correlación espectro-espacial de parejas de fotones aplicado a la tomografía de coherencia óptica cuántica. Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM, CDMX, México.
- [15] R. de J. León-Montiel and J. P. Torres. Highly efficient noise assisted energy transport in classical oscillator systems, *Phys. Rev. Lett.* 110, 218101 (2013).
- [16] R. de J. León-Montiel, I. Kassal, and J. P. Torres, Importance of excitation and trapping conditions in photosynthetic environment-assisted energy transport, *J. Phys. Chem. B* 118, 10588 (2014).
- [17] R. D. Jenkins and D. L. Andrews, Multichromophore excitons and resonance energy transfer: Molecular quantum electrodynamics, *J. Chem. Phys.* 118, 3470 (2003).
- [18] V. May and O. Kuhn, Charge and energy transfer dynamics in molecular systems (Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2011).
- [19] K. E. Dorfman, F. Schlawin, and S. Mukamel, Nonlinear optical signals and spectroscopy with quantum light, *Rev. Mod. Phys.* 88, 045008 (2016).
- [20] F. Schlawin, Entangled photon spectroscopy, *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* 50, 203001 (2017).
- [21] H. Oka, Enhanced vibrational-mode-selective two-step excitation using ultrabroadband frequency-entangled photons, *Phys. Rev. A* 97, 063859 (2018).
- [22] H. Oka, Two-photon absorption by spectrally shaped entangled photons, *Phys. Rev. A* 97, 033814 (2018).
- [23] J. Svozilík, J. Perina, and R. de J. León-Montiel, Virtual-state spectroscopy with frequency-tailored intense entangled beams, *J. Opt. Soc. Am. B* 35, 460 (2018).
- [24] J. Svozilík, J. Perina, and R. de J. León-Montiel, Two-photon absorption spectroscopy using intense phase-chirped entangled beams, *Chem. Phys.* 510, 54 (2018).
- [25] R. K. Burdick, O. Varnavski, A. Molina, L. Upton, P. Zimmerman, and T. Goodson, Predicting and controlling entangled two-photon absorption in diatomic molecules, *J. Phys. Chem. A* 122, 8198 (2018).
- [26] H. Shi, Z. Zhang, S. Pirandola, and Q. Zhuang, Entanglement assisted absorption spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.* 125, 180502 (2020).
- [27] J. P. Villabona-Monsalve, R. K. Burdick, and T. Goodson, Measurements of entangled two-photon absorption in organic molecules with cw-pumped type-i spontaneous parametric down-conversion, *J. Phys. Chem. C* 124, 24526 (2020).

- [28] L. Mertenskötter, K. Busch, and R. de J. León-Montiel, Entangled two-photon absorption spectroscopy with varying pump wavelengths, *J. Opt. Soc. Am. B* 38, C63 (2021).
- [29] M. G. Raymer, T. Landes, and A. H. Marcus, Entangled twophoton absorption by atoms and molecules: A quantum optics tutorial, *J. Chem. Phys.* 155, 081501 (2021).
- [30] F. Schlawin, K. E. Dorfman, and S. Mukamel, Entangled twophoton absorption spectroscopy, *Acc. Chem. Res.* 51, 2207 (2018).
- [31] J. Rios Leite and C. B. De Araujo, Lineshape of cooperative two-photon absorption by atom pairs in solids, *Chem. Phys. Lett.* 73, 71 (1980).
- [32] E. Pedrozo-Peñafiel, R. R. Paiva, F. J. Vivanco, V. S. Bagnato, and K. M. Farias, Two-photon cooperative absorption in colliding cold na atoms, *Phys. Rev. Lett.* 108, 253004 (2012).
- [33] L. Upton, M. Harpham, O. Suzer, M. Richter, S. Mukamel, and T. Goodson, Optically excited entangled states in organic molecules illuminate the dark, *J. Phys. Chem. Lett.* 4, 2046–2052 (2013).
- [34] Z. Zheng, P. L. Saldanha, J. R. Rios Leite, and C. Fabre, Two photon–two-atom excitation by correlated light states, *Phys. Rev. A* 88, 033822 (2013).
- [35] K. N. Avanaki and G. C. Schatz, Entangled photon resonance energy transfer in arbitrary media, *J. Phys. Chem. Lett.* 10, 3181 (2019).
- [36] Christopher G., Peter Knight. *Introductory quantum optics*. Cambridge. University Press (2004)
- [37] D. J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics* (Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1995)
- [38] Notas del curso, Óptica cuántica. Posgrado de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. Universitaria, CDMX (2023)
- [39] Ibarra, Z. (2017). *Fuentes de luz cuántica para aplicaciones de imagenología cuántica*. Centro de Investigaciones en Óptica, A.C. León, Guanajuato. México.
- [40] R. de J. León-Montiel, J. Svozilik, L. J. Salazar-Serrano, and J. P. Torres, Role of the spectral shape of quantum correlations in two-photon virtual-state spectroscopy, *New J. Phys.* 15, 053023 (2013).
- [41] C. I. Osorio, A. Valencia, and J. P. Torres, Spatiotemporal correlations in entangled photons generated by spontaneous parametric down conversion, *New J. Phys.* 10, 113012 (2008).
- [42] T. E. Keller and M. H. Rubin, Theory of two-photon entanglement for spontaneous parametric down-conversion driven by a narrow pump pulse, *Phys. Rev. A* 56, 1534 (1997).

- [43] J. P. Torres, K. Banaszek, and I. A. Walmsley, Engineering nonlinear optic sources of photonic entanglement, *Progress in Optics* 56, 227 (2011).
- [44] R. de J. León Montiel, A. Pedroza, and J. A. Peralta, Role of time-frequency correlations in two-photon-two-atom resonance energy transfer, *Physical Review A* 110, (2024).