

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE CIENCIAS

PROBABILIDADES DE TRANSICIÓN DE UN SISTEMA MOLECULAR INTERACTUANDO CON UN CAMPO ELECTROMAGNÉTICO: TRATAMIENTO ALGEBRAICO DE LA EVOLUCIÓN TEMPORAL

TRABAJO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE FÍSICO

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

MAURO JAVIER MENDIZÁBAL PICO
murogrande@yahoo.com

Director: DR. JOSÉ LUIS PAZ ROJAS
jlpaz@usb.ve

Codirector: DR. CÉSAR AUGUSTO COSTA VERA
cesar.costa@epn.edu.ec

QUITO, DICIEMBRE 2016

DECLARACIÓN

Yo MAURO JAVIER MENDIZÁBAL PICO , declaro bajo juramento que el trabajo aquí escrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

A través de la presente declaración cedo mis derechos de propiedad intelectual, correspondientes a este trabajo, a la Escuela Politécnica Nacional, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su reglamento y por la normatividad institucional vigente.

Mauro Javier Mendizábal Pico

CERTIFICACIÓN

Certificamos que el presente trabajo fue desarrollado por MAURO JAVIER MENDIZÁBAL PICO , bajo nuestra supervisión.

Dr. José Luis Paz Rojas
Director del Proyecto

Dr. César Augusto Costa Vera
Codirector del Proyecto

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por darme la fuerza.

A mis padres que han estado conmigo desde el inicio de mis días. Mamá y sus desayunos en las madrugadas para ir a clases. Papá que supo encaminarme.

A Stephany, por acompañarme todo este tiempo.

A mis amigos, a los que veo y los que no igual.

A mis profesores. En especial, Prof. Paz, Dr. Cesar y a David por ayudarme en este trabajo.

A Sir Arthur Conan Doyle por escribir los libros de *Sherlock Holmes* y por la frase

“L’homme c’est rien, l’œuvre c’est tout”

A Manjit Kumar por el libro *Quantum: Einstein, Bohr and the great debate about the nature of reality* que me hizo admirar a Neils Bohr y a la Mecánica Cuántica también.

A Descartes,

“cogito ergo sum”.

DEDICATORIA

A mis padres, Isabel y Javier, pues fueron y serán mi razón de despertarme y seguir adelante todos los días.

Índice general

Lista de figuras	XI
Lista de tablas	XII
Resumen	XIII
Abstract	XIV
1. Introducción	1
2. Antecedentes físicos y matemáticos	4
2.1. Oscilador armónico y estados de número	4
2.1.1. Oscilador armónico en una dimensión	4
2.1.2. Resolución del problema de valores propios: método algebraico	5
2.1.3. Estados de energía y de número	6
2.1.4. Operadores de creación y aniquilación	6
2.2. Álgebras de Lie	7
2.3. Resolución temporal con álgebras de Lie	8
2.3.1. Formulación de Wei-Norman	8
2.3.2. Como escoger la base que genera el álgebra	9
2.3.3. Clausura bajo la conmutación	10
2.3.4. Ordenamiento Normal de operadores de creación y aniquilación	10
2.3.5. Unitariedad del operador evolución	11
3. Metodología	12

3.1. Preámbulo a la metodología	12
3.2. Algebrización del Hamiltoniano	14
3.3. Representación de interacción	19
3.4. Operador de evolución	20
3.5. Probabilidades de transición	22
4. Resultados y discusión	30
4.1. Amplitud de desexcitación	30
4.2. Amplitud de excitación	31
4.3. Resultados numéricos	32
4.3.1. Permanencia	33
4.3.2. Excitación	37
4.3.3. Desexcitación	41
4.3.4. Características de las moléculas mediante la interacción radiación- materia	45
4.4. Colisión átomo - molécula	46
4.4.1. Metodología de colisión átomo molécula	47
4.4.2. Colisión colineal átomo molécula diatómica	53
4.4.3. Resultados numéricos	55
4.4.4. Características de las moléculas diatómicas heteronucleares (<i>HX</i>) luego de la colisión con el proyectil (átomo)	60
5. Conclusiones	62
Bibliografía	64
Apéndice	67
A. Cálculo de la probabilidad: desarrollo hasta 3° orden	67
B. Fórmula Baker-Campbell-Hausdorff (BCH)	73
C. Estados Coherentes	76

C.1. Formas de definir a los estados coherentes	76
C.1.1. Mínima incertidumbre	77
C.1.2. Operador de desplazamiento	77
C.1.3. Operador de aniquilación	78
C.2. Estados coherentes y estados de número	78
C.3. Propiedades	80
D. Algunas probabilidades para tiempos largos	82

Índice de figuras

3.1. Potencial de Rydberg, con $D_e = 1[J]$	14
4.1. Probabilidad de permanencia en el estado base cuando se varían frecuencia (izquierda) y amplitud (derecha) del campo de incidencia en las cuatro moléculas de estudio.	34
4.2. Probabilidad de permanencia en el primer estado excitado cuando se varían frecuencia (izquierda) y amplitud (derecha) del campo de incidencia en las cuatro moléculas de estudio.	35
4.3. Probabilidad de permanencia en el segundo estado excitado cuando se varían frecuencia (izquierda) y amplitud (derecha) del campo de incidencia en las cuatro moléculas de estudio.	36
4.4. Probabilidad de transición desde el estado base hacia el primer estado excitado cuando se varían frecuencia (izquierda) y amplitud (derecha) del campo de incidencia en las cuatro moléculas de estudio.	38
4.5. Probabilidad de transición desde el primer estado excitado hasta el segundo estado excitado cuando se varían frecuencia (izquierda) y amplitud (derecha) del campo de incidencia en las cuatro moléculas de estudio.	39
4.6. Probabilidad de transición desde el estado base hasta el segundo estado excitado cuando se varían frecuencia (izquierda) y amplitud (derecha) del campo de incidencia en las cuatro moléculas de estudio.	40
4.7. Probabilidad de transición desde el primer estado excitado hasta el estado base cuando se varían frecuencia (izquierda) y amplitud (derecha) del campo de incidencia en las cuatro moléculas de estudio.	42

4.8. Probabilidad de transición desde el segundo estado excitado hasta el primer estado excitado cuando se varían frecuencia (izquierda) y amplitud (derecha) del campo de incidencia en las cuatro moléculas de estudio.	43
4.9. Probabilidad de transición desde el segundo estado excitado hasta el estado base cuando se varían frecuencia (izquierda) y amplitud (derecha) del campo de incidencia en las cuatro moléculas de estudio.	44
4.10. Esquema de una molécula en un campo eléctrico dependiente del tiempo	45
4.11. Esquema de colisión lineal átomo - molécula diatómica.	54
4.12. Probabilidad de permanencia en el estado base para $v = 2.5 \times 10^4$ y 3.0×10^4 m/s. Para la colisión $H - X$ y He	55
4.13. Probabilidad de permanencia en el primer estado excitado para $v = 2.5 \times 10^4$ y 3.0×10^4 m/s. Para la colisión $H - X$ y He	56
4.14. Probabilidad de permanencia en el segundo estado base para 2.5×10^4 y 3.0×10^4 m/s. Para la colisión $H - X$ y He	56
4.15. Probabilidad de transición desde el estado base hasta el primer excitado para 2.5×10^4 y 3.0×10^4 m/s. Para la colisión $H - X$ y He	57
4.16. Probabilidad de transición desde el primer estado excitado hasta el segundo excitado para 2.5×10^4 y 3.0×10^4 m/s. Para la colisión $H - X$ y He	57
4.17. Probabilidad de transición desde el estado base hasta el segundo excitado para 2.5×10^4 y 3.0×10^4 m/s. Para la colisión $H - X$ y He	58
4.18. Probabilidad de transición desde el primer estado excitado hasta el estado base para 2.5×10^4 y 3.0×10^4 m/s. Para la colisión $H - X$ y He	59
4.19. Probabilidad de transición desde el segundo estado excitado hasta el primer estado excitado para 2.5×10^4 y 3.0×10^4 m/s. Para la colisión $H - X$ y He	59
4.20. Probabilidad de transición desde el segundo estado excitado hasta el estado base para 2.5×10^4 y 3.0×10^4 m/s. Para la colisión $H - X$ y He	60
A.1. Distintas probabilidades utilizando la aproximación cúbica para las diferentes moléculas diatómicas.	72

D.1. Algunas probabilidades a tiempo máximo de 50×10^{-15} s para $w = 1 \times 10^{14}$ y $\eta_0 = 15\bar{\gamma}$ 83

Índice de tablas

4.1. Constantes moleculares	32
4.2. Relaciones entre la electronegatividad y momentos dipolares de las moléculas <i>HF</i> , <i>HCl</i> , <i>HBr</i> y <i>HI</i>	46
4.3. Energía cinética incidente y energía de disociación para las moléculas en estudio. 2.5×10^4 <i>m/s</i> y 3.0×10^4 <i>m/s</i> son las velocidades de incidencia del proyectil <i>He</i>	61

Resumen

En el presente trabajo de titulación se estudia las probabilidades de transición de un sistema molecular interactuando con radiación electromagnética. Los cálculos son de tipo analítico y basado en técnicas asociadas al álgebra de Lie y estados típicos de óptica cuántica. El sistema molecular es modelado por el potencial de Rydberg y desarrollado en serie de Taylor hasta la forma de un oscilador anarmónico. La interacción radiación materia es considerada de acuerdo a la aproximación dipolar eléctrica. La probabilidad de transición es evaluada para molécula del tipo $H - X$, siendo H el átomo de hidrógeno y X una secuencia de distintos halógenos de forma de incorporar variaciones en su frecuencia e intensidad. Por otra parte, hemos estudiado la interacción del sistema molecular con átomos (He) a fin de evaluar comparativamente las mismas probabilidades de transición.

Abstract

In this paper, analytic transition probabilities of a molecular system interacting with radiation are determined by Lie algebras techniques and quantum optics states. The molecular system is modeled by the Rydberg potential and the interaction between matter and radiation is approximated by an electric dipole. The probabilities are calculated and analyzed in molecules $H - X$, where H is the hydrogen atom and X is a series of halogen atoms. In order to complete our research, we also study the collision between Helium atom and our molecules. At the end, our results were in good agreement with excitation and emission processes.

Capítulo 1

Introducción

El presente trabajo de titulación trata sobre mecánica cuántica y espectroscopia teórica. Particularmente, queremos presentar una metodología para calcular las probabilidades de transición vibracional de un sistema molecular interactuando con un campo electromagnético (radiación-materia) mediante álgebras de Lie. Además, aplicaremos la formulación de Wei-Norman para plantear el operador de evolución temporal, operador indispensable en estas probabilidades, mediante el álgebra de Lie extraída del Hamiltoniano del sistema radiación - materia. Al final estas probabilidades son analizadas cualitativamente para las moléculas HF , HCl , HBr y HI .

Métodos algebraicos han sido utilizados por diversos autores en los últimos años [1–6], para el estudio de sistemas moleculares sujetos tanto a interacciones radiativas con campos electromagnéticos clásicos o de tipo colisional con otras moléculas o iones. Por ejemplo, modelos algebraicos para describir colisiones inelásticas átomo-molécula en aproximación semiclásica con el fin de estudiar las intensidades de transición y su comparación con resultados semiclásicos exactos, han sido tratados por Álvarez-Bajo y colaboradores [7]. En el trabajo de Álvarez-bajo y colaboradores, se llevó a cabo una aproximación lineal para el desarrollo del potencial de enlace y se introdujo el álgebra $SU(2)$ en la coordenada interna o de desplazamiento para algebrizar dicho potencial. Para el estudio de las transiciones radiativas se utilizó el enfoque de Wei-Norman con el álgebra $SU(2)$. En esa referencia [7] se comparan las probabilidades de transición entre el modelo semiclásico y el algebraico, encontrándose que los resultados son muy similares. Las diferencias entre ambos tratamientos, se atribuyen con términos en el potencial de interacción que no han sido tomados en cuenta [7].

Otros métodos algebraicos han sido propuestos por Récamier y colaboradores

[8]. Estos han sido desarrollados para el estudio de los mecanismos de transferencia de energía en un sistema diatómico de tipo anarmónico. En este trabajo se modificó el álgebra de operadores de creación y aniquilación del oscilador armónico, de tal manera que el Hamiltoniano del oscilador armónico cuando sea expresado en operadores deformados, tenga el espectro del potencial de Morse. El propósito del trabajo de Récamier se corresponde con el estudio y comprensión de los procesos dinámicos asociados a la colisión de átomos con moléculas diatómicas [8]. Los resultados presentados describen de forma clara las dificultades de este tipo de metodología.

En el presente trabajo, se pretende el uso de una metodología algebraica similar para abordar el estudio de las probabilidades de transición de origen vibracional de un sistema molecular acoplado a un campo electromagnético clásico. El sistema de estudio está sujeto a un potencial de interacción expresado a través de una función de Rydberg. Este potencial es poco usado en la literatura tanto de dinámica molecular como de química cuántica, en vista de que no se tienen soluciones analíticas de forma cerrada de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para este potencial [9]. Sin embargo, es importante indicar que comparando con otros potenciales para moléculas dipolares como el de Morse o el de Hulbert-Hirschfelder, el potencial de Rydberg planteado en nuestro problema, ha permitido hacer predicciones más precisas en las probabilidades de transición en sistemas moleculares iónicos del tipo H_2^+ [10]. La evaluación comparativa de las ventajas analíticas de diferentes potenciales para moléculas diatómicas, como el de Rydberg, Rydberg extendido, es todavía un campo de investigación fértil y con aplicaciones muy prácticas [11–13].

Nuestro estudio en este trabajo de titulación, se centra tanto en el cálculo como en la interpretación física de las probabilidades de excitación y des-excitación vibracional de las moléculas $H - X$, siendo X el grupo de los halógenos de la tabla periódica en su interacción clásica con campos eléctricos dependientes del tiempo. Es importante señalar, que el estudio de tales transiciones vibracionales tiene un rol significativo en la comprensión del control cuántico en reacciones químicas [14]. En ciertas reacciones catalíticas la formulación teórica computacional de examinar estados cuánticos selectivos, permite el mejoramiento y conocimiento de la cinética química y el estudio de las velocidades de reacción, distinto a lo que típicamente suele emplearse cuando se supone como punto de origen de la reacción química, los estados fundamentales.

Asimismo, en el campo de la computación cuántica es importante reconocer y cuantificar el efecto de mecanismos de interacción entre fotones y moléculas, que

condicionen el estado y tiempos de coherencia de sistemas moleculares atrapados [15]. De manera general el estudio de espectros vibro-rotacionales en moléculas diatómicas es un área de mucho interés en la espectroscopia tanto lineal como de alta intensidad. El elucidar los espectros vibracionales para moléculas diatómicas, ha servido comúnmente para interpretar y modelar moléculas poliatómicas de estructuras más complejas [16,17]. Además, definir estados cuánticos estables y coherentes a partir de excitaciones vibracionales e inducir efectos catalíticos simulados computacionalmente, ha sido objeto de estudios a lo largo de muchas décadas. En estos estudios, es de interés no solamente establecer los productos catalíticamente activos en una reacción, sino obtener además información sobre productos colaterales generados en el proceso, haciendo uso de las funciones de opacidad [18].

Finalmente, el presente trabajo de titulación presenta los siguientes contenidos. El capítulo 1 contiene la introducción. El capítulo 2 trata sobre los conceptos, definiciones básicas y algunas aplicaciones de mecánica cuántica con álgebras de Lie empleando técnicas de Wei-Norman. El capítulo 3, se refiere al procedimiento y cálculo de la probabilidad de transición en el tiempo entre diferentes estados utilizando el formalismo de Wei-Norman. El capítulo 4 presenta los resultados numéricos de la probabilidad de transición entre algunos estados y la probabilidad de permanencia en cierto estado. Además en este capítulo, se adiciona a la metodología anterior la metodología de interacción materia - materia es decir choque entre un átomo y una molécula. Ésta última metodología se la agrega para complementar el estudio de las transiciones vibraciones y luego comparar los resultados con los de interacción radiación materia. Después ésta el capítulo de conclusiones y por último se presentan las referencias y los anexos.

Capítulo 2

Antecedentes físicos y matemáticos

Este capítulo trata sobre los conceptos, definiciones básicas y algunas aplicaciones de mecánica cuántica con álgebras de Lie y técnicas de Wei-Norman. Las cuales serán llevadas a lo largo de este trabajo de titulación. Partiendo como base el estudio del oscilador armónico cuántico mediante operadores de creación y aniquilación utilizaremos la formulación de Wei-Norman para obtener el operador de evolución del Hamiltoniano de un oscilador armónico forzado.

2.1. Oscilador armónico y estados de número

El oscilador armónico (OA) es uno de los pocos problemas que es importante para todas las ramas de la física. El OA provee de un modelo muy útil para una variedad de fenómenos oscilatorios que se encuentran en mecánica clásica, electrodinámica, mecánica estadística, estado sólido, atómica, nuclear, y física de partículas. En mecánica cuántica, sirve como una invaluable herramienta para ilustrar tanto conceptos básicos como el formalismo.

2.1.1. Oscilador armónico en una dimensión

Un ejemplo concreto de un oscilador armónico simple en 1 dimensión es una masa m acoplada a un resorte con constante de elasticidad k . Para oscilaciones pequeñas, el resorte sigue la ley de Hook, $F = -kx$ y se describe por un potencial $V = 1/2 kx^2$. El Hamiltoniano de este sistema es

$$H = T + V = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}mw^2x^2, \quad (2.1)$$

donde $w = (k/m)^{1/2}$ es la frecuencia clásica de oscilación. Cualquier Hamiltoniano de la forma (2.1), cuadrático en posición y en momento se lo llamará Hamiltoniano oscilador armónico.

2.1.2. Resolución del problema de valores propios: método algebraico

Necesitamos reescribir la ecuación (2.1) en términos de dos operadores hermíticos y adimensionales $P = p/\sqrt{m\hbar w}$ y $Q = x\sqrt{m\omega/\hbar}$, que luego al reemplazarlos tenemos

$$H = \frac{\hbar w}{2}(P^2 + Q^2), \quad (2.2)$$

luego se introduce dos operadores adimensionales no hermíticos llamados aniquilación y creación, respectivamente

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}}(P + iQ), \quad a^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(Q - iP). \quad (2.3)$$

Podemos observar que el producto de estos operadores resulta ser

$$a^+ a = \frac{1}{2}(Q^2 + P^2) + \frac{i}{2}[Q, P], \quad (2.4)$$

usando $[Q, P] = iI$ (relación canónica)

$$a^+ a = \frac{1}{2}(Q^2 + P^2) - \frac{1}{2}I \quad (2.5)$$

y despejando de tal manera que el resultado sea semejante al Hamiltoniano del oscilador armónico

$$\frac{1}{2}(Q^2 + P^2) = a^+ a + \frac{1}{2}I. \quad (2.6)$$

Reemplazando esta última expresión en (2.2) obtenemos que el Hamiltoniano del oscilador armónico en función los operadores creación y aniquilación es

$$H = \hbar w(a^+ a + 1/2I) = \hbar w(N + 1/2I) \quad \text{con } N = a^+ a, \quad (2.7)$$

donde N es llamado el operador de número o número de ocupación (N es hermítico). Además se puede demostrar que

$$[a, a^+] = I \quad (2.8)$$

2.1.3. Estados de energía y de número

Se puede observar de la ecuación (2.7) que H y N conmutan. Es decir H y N tienen un conjunto de estados propios que los diagonalizan al mismo tiempo, y serán denotados por $|n\rangle$:

$$N |n\rangle = n |n\rangle \quad (2.9)$$

y

$$H |n\rangle = E_n |n\rangle, \quad (2.10)$$

los estados $|n\rangle$ serán llamados estados de energía. También se los puede denotar como estados de número debido a la relación (2.9). De las ideas anteriores, se obtiene que los valores propios de energía son:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, \quad \text{con } n \text{ un número natural e incluso cero.} \quad (2.11)$$

2.1.4. Operadores de creación y aniquilación

Los operadores adimensionales (2.3), se los llama operadores de aniquilación y creación, respectivamente. Puesto que, si a y a^+ actúan sobre un estado de energía o de número $|n\rangle$, a le resta una unidad de energía $|n-1\rangle$ mientras que el otro a^+ aumenta en una unidad de energía $|n+1\rangle$. Esto se debe a que cumplen a y a^+ con la siguiente propiedad

$$[a, H] = \hbar\omega a, \quad [a^+, H] = \hbar\omega a^+ \quad (2.12)$$

Lo mencionado anteriormente se lo resume en las siguientes relaciones

$$a |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle \quad (2.13)$$

$$a^+ |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle \quad (2.14)$$

2.2. Álgebras de Lie

La ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = H(x, p, t) \Psi(x, t), \quad (2.15)$$

puede ser resuelta mediante álgebras de Lie. Las álgebras de Lie son un tipo de estructura algebraica. En las siguientes secciones demostraremos que una ecuación parcial de segundo orden como la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo puede ser convertida en un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas.

Una álgebra de Lie es un espacio vectorial g sobre un campo F con una operación binaria dada por un conmutador. Un conmutador es escrito en corchetes cuadrados con dos elementos separados por una coma $[\cdot, \cdot]$ y se lo define como la diferencia de los productos de dos elementos pero el segundo producto es conmutado,

$$[A, B] = A \cdot B - B \cdot A. \quad (2.16)$$

Se dice que dos elementos conmutan si el conmutador es igual a cero.

El conmutador $[\cdot, \cdot]$ debe satisfacer los siguientes axiomas [19], [20]:

- Biliniaridad

Para todo escalar a, b en F y para todos los elementos x, y, z en g : $[ax + by, z] = a[x, z] + b[y, z]$

- Identidad

Para todo x en g : $[x, x] = 0$

- Identidad de Jacobi

Para todo x, y, z en g : $[x, [y, z]] + [z, [x, y]] + [y, [z, x]] = 0$

- Anticonmutatividad

Para todo elemento en x, y en g : $[x, y] = -[y, x]$

Las álgebras y grupos de Lie aparecen muy frecuentemente en la física [21], [19], [20]. Un ejemplo de álgebra de Lie es el espacio Euclideo \mathbb{R}^3 con el conmutador definido como el producto cruz de vectores, otro ejemplo es el conjunto de matrices anti-Hermitianas $n \times n$. En mecánica cuántica, los operadores del momento angular y sus conmutadores forman un álgebra de Lie.

2.3. Resolución temporal con álgebras de Lie

La ecuación que determina la evolución temporal de un sistema cuántico es la ecuación de Schrödinger ¹

$$i\hbar \frac{\partial U(t)}{\partial t} = HU(t), \quad (2.17)$$

donde $U(t)$ es el operador de evolución temporal y H es el Hamiltoniano asociado al sistema. Para un operador de evolución con inversa, la ecuación anterior se puede escribir como

$$i\hbar \frac{\partial U(t)}{\partial t} U^{-1}(t) = H, \quad (2.18)$$

y la ecuación puede ser resuelta para un Hamiltoniano específico manipulando la estructura del operador de evolución $U(t)$.

2.3.1. Formulación de Wei-Norman

J. Wei y E. Norman propusieron la forma del operador de evolución [22] de la siguiente manera

$$U(t) = \prod_{i=1}^N e^{\alpha_i(t)H_i}, \quad (2.19)$$

donde $\alpha_i(t)$ son un conjunto de parámetros escalares (complejos y dependientes del tiempo) y H_i es la base de los elementos del álgebra de Lie \mathcal{A} , y se la escoge de tal manera que incluyan todos los términos del Hamiltoniano H (ver (2.21)),

$$\mathcal{A} = \{H_1, \dots, H_N\}. \quad (2.20)$$

Los elementos H_i en (2.19) no necesariamente conmutan, por este motivo se debe tener cuidado al momento de aplicar la derivada parcial respecto al tiempo y cuando se realice la inversa del operador U . Los elementos de la base son escogidos basados en el Hamiltoniano de la siguiente forma

$$H = \sum_{i=1}^N b_i(t)H_i, \quad (2.21)$$

¹Tomado de [21]

con coeficientes $b_i(t)$. Algunos $b_i(t)$ puede ser cero, esto depende de la forma de H . El operador de evolución $U(t)$ es una representación del grupo de Lie correspondiente a esa álgebra (2.20).

El siguiente paso es factorar $\frac{\partial U(t)}{\partial t}U^{-1}(t)$ de (2.18). Esto se lo hace derivando el operador $U(t)$ respecto al tiempo, una exponencial a la vez, y luego utilizando la identidad Baker- Campbell-Hausdorff o identidad BCH (Apéndice B) para simplificar. Al final tenemos una ecuación de la forma

$$i\hbar \sum_i^N g_i(\dot{\alpha}_1(t), \dots, \dot{\alpha}_N(t), \alpha_1(t), \dots, \alpha_N(t)) H_i = \sum_i^N b_i(t) H_i, \quad (2.22)$$

donde $g_i(\dot{\alpha}_1(t), \dots, \dot{\alpha}_N(t), \alpha_1(t), \dots, \alpha_N(t))$ son funciones de los parámetros α_i y sus derivadas. El siguiente paso es igualar los coeficientes con cada elemento del álgebra, con esto tenemos un conjunto de ecuaciones diferenciales de primer orden $g_i(\dot{\alpha}_1(t), \dots, \dot{\alpha}_N(t), \alpha_1(t), \dots, \alpha_N(t)) = b_i(t)$, una para cada H_i . Estas ecuaciones se resuelven para determinar los valores de $\alpha_i(t)$.

2.3.2. Como escoger la base que genera el álgebra

Para minimizar el trabajo, la base del álgebra de Lie debe de ser la más pequeña e incluir todos los términos H_i del Hamiltoniano. Un Hamiltoniano puede ser escrito de diferentes formas. Por ejemplo, el oscilar armónico puede ser escrito en términos de la coordenada y de sus derivadas, es decir $x, \frac{\partial}{\partial x}$ y $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$ o en términos de los operadores de creación y aniquilación a^+ y a y el operador de número $N = a^+a$.

Para el caso del oscilador armónico simple, el Hamiltoniano en función del operador de número se puede escribir

$$H = \hbar\omega(N + \frac{1}{2}). \quad (2.23)$$

La correspondiente base para este Hamiltoniano es $\mathcal{A} = \{N, 1\}$.

Pero si consideramos un oscilador forzado, es decir, un oscilador armónico más un término dependiente del tiempo multiplicado por la posición (coordenada x)

$$H = \hbar\omega(N + \frac{1}{2}) - f(t) \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (a + a^+). \quad (2.24)$$

El nuevo conjunto cerrado que contiene todos los términos de este Hamiltoniano

es

$$\mathcal{A} = \{a^+, a, N, 1\}. \quad (2.25)$$

2.3.3. Clausura bajo la conmutación

Como se mencionó en el capítulo anterior, una operación entre dos elementos debe de resultar en otro elemento del conjunto para que se puede tener un álgebra, es decir, que se cumpla la clausura. Para las álgebras de Lie, cualquier conmutador de dos elementos del álgebra debe de ser otro elemento del álgebra. Para determinar si un determinado conjunto mantiene la clausura, se efectúa el conmutador con todos los pares posibles de elementos en el conjunto.

Como ejemplo, consideremos el álgebra (2.25),

$$[1, a] = 0, [1, a^+] = 0, [1, N] = 0, \quad (2.26)$$

$$[a, a^+] = 1, [a, N] = a, [a^+, N] = -a^+. \quad (2.27)$$

El resultado de todo conmutador es un elemento de \mathcal{A} , lo cual significa que el conjunto es cerrado. Puede ser necesario incluir términos a la base que no sean encontrados en el Hamiltoniano para asegurar la clausura.

2.3.4. Ordenamiento Normal de operadores de creación y aniquilación

La formulación de Wie y Norman deja una flexibilidad para escoger el orden de los exponenciales, pero algunos casos se puede facilitar el trabajo. Cuando se esta trabajando con productos de operadores de creación y aniquilación, el orden mas conveniente es el cual tiene los operadores de creación a^+ a la izquierda de los de aniquilación a . A este arreglo se lo conoce como *orden normal*, y se lo escoge debido a que los operadores de aniquilación actuando sobre el ket del estado base $|0\rangle$ y los de creación sobre el bra del estado base $\langle 0|$ son iguales a cero:

$$a |0\rangle = 0, \quad (2.28)$$

aplicando la operación transpuesta conjugada o adjunto a esta ecuación

$$\langle 0| a^+ = 0. \quad (2.29)$$

2.3.5. Unitariedad del operador evolución

El operador de evolución (2.19) se asume que es unitario para sistemas cuánticos *cerrados* (aquí cerrado en el sentido físico no en el algebraico). Un sistema cuántico deja de ser cerrado, cuando está en contacto con un baño térmico externo o incluye factores de pérdida interna, el operador de evolución deja de ser unitario.

Si el Hamiltoniano en consideración es cerrado y con auto-valores reales, el operador de evolución es unitario. La unitariedad del operador de evolución se la define como

$$U^+ = U^{-1}. \quad (2.30)$$

Con este resultado se puede extraer algunas relaciones entre los parámetros $\alpha_i(t)$.

Como ejemplo, para el álgebra definida en (2.25) se tiene

$$U(t) = e^{\alpha_1 a^+} e^{\alpha_2 a} e^{\alpha_3 N} e^{\alpha_4 1}, \quad (2.31)$$

dado por (2.19).

Obligando al operador de evolución sea unitario $U(t)^{-1} = U(t)^+$, se obtiene las siguientes identidades para las partes real e imaginaria de los α_i

$$\Re\{\alpha_1(t)\} = -\Re\{\alpha_2(t)\} \quad (2.32a)$$

$$\Im\{\alpha_1(t)\} = \Im\{\alpha_2(t)\} \quad (2.32b)$$

$$\Re\{\alpha_3(t)\} = 0 \quad (2.32c)$$

$$\Re\{\alpha_4(t)\} = -\frac{1}{2}|\alpha_1|^2 = -\frac{1}{2}|\alpha_2|^2. \quad (2.32d)$$

Capítulo 3

Metodología

En este capítulo se presenta la metodología para calcular las probabilidades de transición entre estados vibracionales de una molécula diatómica interactuando con radiación dipolar eléctrica. La metodología consiste en algebrizar el Hamiltoniano total “molécula + radiación” utilizando el álgebra de operadores de creación y aniquilación del oscilador armónico. Luego, siguiendo los resultados de [23,24] se procede con el ansatz de Wei - Norman [22] para calcular el operador de evolución temporal. Éste operador para ser definido totalmente se deben encontrar las variables α_i dependientes del tiempo resolviendo el sistema de ecuaciones diferenciales acopladas que surgen de resolver la ecuación de Schrödinger asociada al operador evolución. La resolución de dichas ecuaciones se la tomó de [24]. Finalmente, determinado completamente el operador de evolución se procederá a calcular las probabilidades de transición tanto de excitación como de desexcitación.

3.1. Preámbulo a la metodología

Se introduce esta sección para dar una visión muy general de la metodología que se va a utilizar para calcular las diferentes probabilidades de transición. Todo esto para ayudar a comprender de mejor manera el tratamiento algebraico e introducir al lector a las ecuaciones y cálculos de una manera más manejable. También la notación y términos que se introducen serán definidos y entendidos de mejor manera en lo que sigue. De manera general, la metodología a utilizar para calcular las probabilidades de transición de un sistema molecular interactuando con radiación tiene el siguiente esquema:

Métodología para el cálculo de las probabilidades de transición de un sistema materia interactuando con radiación

Desarrollo en serie de Taylor del potencial de interacción átomo - átomo en la variable de desplazamiento. El desarrollo es hasta cuarto orden.

Cambio de coordenadas al Hamiltoniano del sistema total (radiación más materia) por las del oscilador armónico (OA), operadores de creación a^+ y aniquilación a .

Se identifican los términos H_0 (oscilador armónico), V_0 (términos hasta 2° orden e.d. a^{+2} y a^2) y V_1 (términos de orden superior hasta a^{+4} y a^4) del Hamiltoniano resultante.

La combinación de operadores a^+ y a de los términos H_0 y V_0 formaran un álgebra de Lie cerrada $\{a^{+2}, a^+, a^+a, a, a^2, I\}$ sin los de V_1 . Con lo cual, se descartará a V_1 del cálculo posterior.

Se reescribe a V_0 en términos de f_{kj} para facilitar el manejo de ecuaciones, donde los f_{kj} toman en cuenta la anarmonicidad del potencial.

Se cambia la representación Schrödinger a la de interacción o de Dirac, ya que éste es ideal cuando se trata potenciales dependientes del tiempo y se quiere analizar solo la interacción.

Se forma el Operador de evolución
$$U_I(t) = e^{-\alpha_1 a^{+2}} e^{-\alpha_2 a^+} e^{-\alpha_3 a^+ a} e^{-\alpha_4 a} e^{-\alpha_5 a^2} e^{-\alpha_6 I}$$
 con los elementos del álgebra cerrada mediante la formulación de Wei- Norman

Los coeficientes α_i son variables dependientes del tiempo y deben cumplir con la ecuación: $i\hbar \dot{U}_I = H_I U_I$. Resolviendo esta ecuación para cada α_i se determina completamente el operador de evolución

Al final las probabilidades de transición estarán dadas por:
$$P_{mn} = |\langle m | U_I | n \rangle|^2$$
 donde $|n\rangle$ y $\langle m|$ son estado inicial y final de la molécula (estados de número del oscilador armónico).

3.2. Algebrización del Hamiltoniano

Comencemos por identificar claramente los términos del Hamiltoniano. La molécula está descrita por un potencial diatómico, a través de la función de Rydberg [10,25], la cual tiene la forma:

$$U_d = -D_e(1 + ax)e^{-ax}, \quad (3.1)$$

donde x es la coordenada de posición, $a = \sqrt{\frac{k_e}{D_e}}$, k_e constante de fuerza y D_e es la energía de disociación (Figura 3.1). Las constantes D_e , k_e son extraídas de tablas [26] y son dependientes de cada molécula diatómica. Es importante señalar que la constante a es una magnitud con unidades de inverso de longitud. Ésta constante ayuda a mantener las unidades adecuadas cuando se realice el desarrollo en Taylor del potencial de Rydberg.

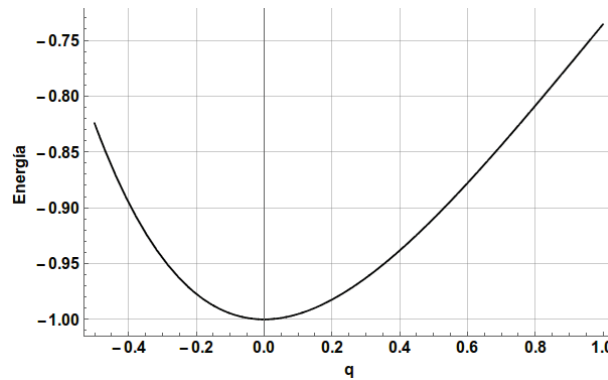


Figura 3.1: Potencial de Rydberg, con $D_e = 1[J]$

La energía de interacción radiación - materia es una función sinusoidal correspondiente a una onda plana y con aproximación dipolar - eléctrica, la cual tiene la forma:

$$E_d = -e x \times E(t) = -e x E_0 \cos(\omega t), \quad (3.2)$$

donde e es la carga eléctrica, x es la coordenada de desplazamiento, E_0 es la amplitud, ω es la frecuencia de oscilación de la onda incidente y el producto $e x$ corresponde al dipolo eléctrico. Puesto que la metodología que se seguirá para obtener las transiciones entre estados tiene la característica de ser algebraica, es al Hamiltoniano que se lo debe algebrizar. Para lograr esto, cada término del Hamiltoniano debe ser algebrizado.

El Hamiltoniano total que representa al sistema “molécula + radiación” es:

$$H = \frac{P^2}{2\mu} - D_e(1 + ax)e^{-ax} - e x E_0 \cos(\omega t), \quad (3.3)$$

donde el primer término es la energía cinética de la molécula siendo μ la masa reducida, el segundo y el tercer término son el potencial de interacción átomo-átomo descrito por la función de Rydberg y la interacción radiación - materia descrita por la interacción dipolar eléctrica, respectivamente. La algebrización de este Hamiltoniano empieza por el desarrollo en serie de Taylor de la función de Rydberg en la variable x . El desarrollo en serie se lo hace hasta cuarto orden (debido a resultados anteriores [23,24,27], también se lo puede hacer hasta tercer orden, Apéndice A). El desarrollo en serie tiene como resultado

$$U_d = -A(1 + ax)e^{-ax} \approx -A + \frac{Aa^2}{2}x^2 - \frac{Aa^3}{3}x^3 + \frac{Aa^4}{8}x^4 + O(x^5), \quad (3.4)$$

donde se ha reemplazado, por facilidad de escritura, D_e por A .

El primer término A es eliminado ya que es un constante y no aporta a las ecuaciones de movimiento, con lo cual el Hamiltoniano total es

$$H = \frac{P^2}{2\mu} + \frac{Aa^2}{2}x^2 - \frac{Aa^3}{3}x^3 + \frac{Aa^4}{8}x^4 - e x E_0 \cos(\omega t), \quad (3.5)$$

reemplazando, por facilidad de escritura, $\gamma = -\frac{Aa^3}{3}$ y $\beta = \frac{Aa^4}{8}$,

$$H = \frac{P^2}{2\mu} + \frac{Aa^2}{2}x^2 + \gamma x^3 + \beta x^4 - e x E_0 \cos(\omega t). \quad (3.6)$$

Utilizando el cambio de coordenadas del oscilador armónico cuántico (2.3)

$$x = \left(\frac{\hbar}{2m\Omega} \right)^{1/2} (a^+ + a) \quad (3.7)$$

$$P = i \left(\frac{\hbar m \Omega}{2} \right)^{1/2} (a^+ - a) \quad (3.8)$$

Es necesario tener en mente que el término que contiene a x^2 se lo puede relacio-

nar con

$$H_0 = \frac{P^2}{2m} + \frac{m\Omega}{2}x^2, \quad (3.9)$$

que es el Hamiltoniano del oscilador armónico cuántico y relacionando $Aa^2 = m\Omega^2$, donde $m = \mu$ es la masa reducida de la molécula se puede encontrar la frecuencia natural de la molécula Ω que es necesaria para los cálculos numéricos que se realizaran en el siguiente capítulo.

Realizando el cambio de coordenadas en x^3 , utilizando el hecho que $x^3 = x^2x$ se tiene

$$\begin{aligned} x^3 &= \left(\frac{\hbar}{2\mu\Omega}\right)^{3/2} (a^+ + a)^2(a^+ + a) \\ &= \left(\frac{\hbar}{2\mu\Omega}\right)^{3/2} (a^{+2} + a^2 + a^+a + aa^+)(a^+ + a) \\ &= \left(\frac{\hbar}{2\mu\Omega}\right)^{3/2} (a^3 + a^{+2}a + aa^+a + a^+a^2 + a^2a^+ + a^{+3} + aa^{+2} + a^+aa^+), \end{aligned} \quad (3.10)$$

También reescribimos los operadores de creación y aniquilación en orden normal como se mencionó en la sección 2.3.4, para esto nos ayudamos de $[a, a^+] = 1 \rightarrow aa^+ = 1 + a^+a$. Por lo tanto, los términos en orden normal quedan de la siguiente forma

$$\begin{aligned} aa^+a &= (1 + a^+a)a = a + a^+a^2, \\ a^2a^+ &= aaa^+ = a(1 + a^+a) = a + aa^+a = a + (1 + a^+a)a = a + a + a^+a^2 = 2a + a^+a^2, \\ aa^{+2} &= aa^+a^+ = (1 + a^+a)a^+ = a^+ + a^+aa^+ = a^+ + a^+(1 + a^+a) = 2a^+ + a^{+2}a, \\ a^+aa^+ &= a^+(1 + a^+a) = a^+ + a^{+2}a. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Reemplazando estos resultados en x^3 ,

$$\begin{aligned} x^3 &= \left(\frac{\hbar}{2\mu\Omega}\right)^{3/2} (a^3 + a^{+2}a + a^+a^2 + 2a + a^+a^2 + a^{+3} + 2a^+ + a^{+2}a + a^+ + a^{+2}a) \\ &= \left(\frac{\hbar}{2\mu\Omega}\right)^{3/2} (a^3 + a^{+3} + 3a^{+2}a + 3a^+a^2 + 3a + 3a^+). \end{aligned} \quad (3.12)$$

Para x^4 , se utiliza el resultado para x^3 con lo cual se obtiene

$$\begin{aligned}
x^4 &= x^3 x \\
&= \left(\frac{\hbar}{2\mu\Omega} \right)^2 (a^3 + a^{+3} + 3a^{+2}a + 3a^+a^2 + 3a + 3a^+)(a + a^+) \\
&= \left(\frac{\hbar}{2\mu\Omega} \right)^2 (a^4 + a^{+3}a + 3a^{+2}a^2 + 3a^+a^3 + 3a^2 + 3a^+a + a^3a^+ + a^{+4} + 3a^{+2}aa^+ + \\
&\quad + 3a^+a^2a^+ + 3aa^+ + 3a^{+2}),
\end{aligned} \tag{3.13}$$

reescribiendo en orden normal los términos que necesitan ser modificados tenemos

$$\begin{aligned}
a^3a^+ &= a^2aa^+ = a^2(1 + a^+)a = a^2 + a^2a^+a = a^2 + a(1 + a^+)a = a^2 + a^2 + aa^+a^2 = \\
&= a^2 + a^2 + (1 + a^+)a^2 = a^2 + a + a^2 + a^+a^3 = 2a^2 + a^2 + a^+a^3 \\
&= 3a^2 + a^+a^3,
\end{aligned}$$

$$a^{+2}aa^+ = a^{+2}(1 + a^+)a = a^{+2} + a^{+3}a,$$

$$a^+a^2a^+ = a^+a(1 + a^+)a = a^+a + a^+aa^+a = a^+a + a^+(1 + a^+)a = a^+a + a^+a + a^{+2}a^2, \tag{3.14}$$

Reemplazando en x^4 , estos resultados se obtiene

$$\begin{aligned}
x^4 &= \left(\frac{\hbar}{2\mu\Omega} \right)^2 (a^4 + a^{+3}a + 3a^{+2}a^2 + 3a^+a^3 + 3a^2 + 3a^+a + 3a^2 + a^+a^3 + a^{+4} + \\
&\quad + 3(a^{+2} + a^{+3}a) + 3(a^+a + a^+a + a^{+2}a^2) + 3aa^+ + 3a^{+2}) \\
&= \left(\frac{\hbar}{2\mu\Omega} \right)^2 (a^4 + a^{+4} + 4a^{+3}a + 6a^{+2}a^2 + 4a^+a^3 + 6a^2 + 9a^+a + 6a^{+2} + 3aa^+) \\
&= \left(\frac{\hbar}{2\mu\Omega} \right)^2 (a^4 + a^{+4} + 4a^{+3}a + 6a^{+2}a^2 + 4a^+a^3 + 6a^2 + 6a^{+2} + 9a^+a + 3 + 3a^+a) \\
&= \left(\frac{\hbar}{2\mu\Omega} \right)^2 (a^4 + a^{+4} + 4a^{+3}a + 4a^+a^3 + 6a^{+2}a^2 + 6a^2 + 6a^{+2} + 12a^+a + 3).
\end{aligned} \tag{3.15}$$

El Hamiltoniano total algebraizado puede ser visto de una manera más compacta de acuerdo a la ecuación,

$$H = H_0 + V_0 + V_1, \tag{3.16}$$

donde $H_0 = \hbar\Omega(a^\dagger a + 1/2)$ representa la componente armónica del potencial con Ω la frecuencia fundamental, V_0 es el potencial de interacción que sólo tomará en cuenta aquellos operadores de cuantización de origen cuadrático y bilineal, mientras que V_1 contendrá todos aquellos operadores de orden superior de tipo cúbico y cuártico. Además, H_0 representa a la molécula sin interacción con el campo, mientras que V_0 y V_1 definirán la interacción radiativa. Con lo cual,

$$V_0 = \gamma \left(\frac{\hbar}{2\mu\Omega} \right)^{3/2} (3a + 3a^\dagger) - e \left(\frac{\hbar}{2\mu\Omega} \right)^{1/2} (a + a^\dagger) E_0 \cos(\omega t) + \beta \left(\frac{\hbar}{2\mu\Omega} \right)^2 (6a^2 + 6a^{\dagger 2} + 12a^\dagger a + 3), \quad (3.17)$$

$$V_1 = \gamma \left(\frac{\hbar}{2\mu\Omega} \right)^{3/2} (a^3 + a^{\dagger 3} + 3a^{\dagger 2} a + 3a^\dagger a^2) + \beta \left(\frac{\hbar}{2\mu\Omega} \right)^2 (a^4 + a^\dagger + 4a^{\dagger 3} a + 4a^\dagger a^3 + 6a^{\dagger 2} a^2). \quad (3.18)$$

Por simplicidad V_1 no será tomado en cuenta en este trabajo, dado que nos limitaremos a la construcción de un álgebra cerrada, con el fin de proponer un operador de evolución compacto. El trabajo de [23] han incluido estos términos que no cierran el álgebra, haciendo uso de tratamientos perturbativos - iterativos y empleado transformaciones generalizadas de Bogoliubov.

V_0 se lo escribe de una manera más compacta

$$V_0 = \sum_{0 \leq k+j \leq 2} f_{kj} a^{\dagger k} a^j, \quad (3.19)$$

donde los coeficientes f_{jk} en general dependen del tiempo. Además, definen la anarmonicidad del potencial y la presencia del campo perturbador. Estos coeficientes toman los siguientes valores

$$f_{00} = 3\beta \left(\frac{\hbar}{2\mu\Omega} \right)^2, \quad (3.20)$$

$$f_{01} = f_{10} = 3\gamma \left(\frac{\hbar}{2\mu\Omega} \right)^{3/2} - eE_0 \left(\frac{\hbar}{2\mu\Omega} \right)^{1/2} \cos(\omega t), \quad (3.21)$$

$$f_{11} = 12\beta \left(\frac{\hbar}{2\mu\Omega} \right)^2, \quad (3.22)$$

$$f_{02} = f_{20} = 6\beta \left(\frac{\hbar}{2\mu\Omega} \right)^2, \quad (3.23)$$

si, simplificamos más la notación mediante

$$\bar{\beta} = \beta \left(\frac{\hbar}{2\mu\Omega} \right)^2, \quad (3.24)$$

$$\bar{\gamma} = \gamma \left(\frac{\hbar}{2\mu\Omega} \right)^{3/2}, \quad (3.25)$$

$$\eta_0 = eE_0 \left(\frac{\hbar}{2\mu\Omega} \right)^{1/2}, \quad (3.26)$$

luego reescribiendo los f_{kj} de la sumatoria tenemos

$$f_{00} = 3\bar{\beta} \quad (3.27)$$

$$f_{11} = 12\bar{\beta} \quad (3.28)$$

$$f_{20} = f_{02} = 6\bar{\beta} \quad (3.29)$$

$$f_{10} = f_{01} = 3\bar{\gamma} - \eta_0 \cos(\omega t) \quad (3.30)$$

Determinado H_0 y V_0 el Hamiltoniano total queda algebrizado. Es importante notar que V_1 no se analiza con más detalle ya que se busca un álgebra cerrada de Lie y quedará fuera de los cálculos posteriores. Además, las transiciones son temporales por lo tanto se debe cambiar de un Hamiltoniano con representación de Schrödinger a un Hamiltoniano con representación de interacción.

3.3. Representación de interacción

La representación de interacción o de Dirac es útil para describir fenómenos cuánticos con Hamiltonianos que dependen explícitamente del tiempo. En nuestro sistema, el Hamiltoniano que involucra al sistema sin interacción o aislado desaparece y el Hamiltoniano nuevo o de interacción involucra solo la energía de interacción. En el Hamiltoniano algebrizado,

$$H = H_0 + V_0 + V_1, \quad (3.31)$$

se identifica a H_0 como el Hamiltoniano sin interacción, V_0 como la energía de interacción dependiente del tiempo y V_1 es eliminado en este paso.

La dinámica del sistema completo “materia + radiación” para esta representación esta dada por la ecuación de Schrödinger del operador de evolución

$$i\hbar\dot{U}_I = H_I U_I, \quad (3.32)$$

donde $H_I = U_0^+ V_0 U_0$ es el Hamiltoniano de interacción y $U_0 = e^{-i\Omega(a^+ a + 1/2)t}$ es el operador de evolución sin interacción.

Los operadores de creación y aniquilación en la representación de interacción están dados por,

$$a_I(t) = U_0^+ a U_0 = a e^{-i\Omega t} \quad (3.33)$$

$$a_I^+(t) = U_0^+ a^+ U_0 = a^+ e^{i\Omega t}. \quad (3.34)$$

El Hamiltoniano de interacción H_I toma la forma similar a (3.19)

$$H_I = \sum_{0 \leq k+j \leq 2} g_{kj} a^{+k} a^j, \quad (3.35)$$

donde los g_{kj} se relacionan con los f_{kj} de la siguiente manera:

$$g_{kj} = f_{kj} e^{i\Omega t(k-j)}. \quad (3.36)$$

3.4. Operador de evolución

Como la combinación de operadores

$$L = \{a^{+2}, a^+, a^+ a, a, a^2, I\}, \quad (3.37)$$

extraídos de H_I generan un álgebra finita de Lie, el operador de evolución puede ser escrito como producto de exponenciales [22]

$$U_I(t) = e^{-\alpha_1 a^{+2}} e^{-\alpha_2 a^+} e^{-\alpha_3 a^+ a} e^{-\alpha_4 a} e^{-\alpha_5 a^2} e^{-\alpha_6 I}, \quad (3.38)$$

donde los α_i son variables complejas dependientes del tiempo, los cuales deben de ser encontrados. Sustituyendo este último resultado en ecuación de evolución (3.32),

se obtienen un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias,

$$\begin{aligned}
\partial_t \alpha_1 &= \frac{i}{\hbar} (g_{20} - 2g_{11}\alpha_1 + 4g_{02}\alpha_1^2), \\
\partial_t \alpha_2 &= \frac{i}{\hbar} (g_{10} - 2g_{11}\alpha_2 + 4g_{02}\alpha_1\alpha_2 - 2g_{01}\alpha_1), \\
\partial_t \alpha_3 &= \frac{i}{\hbar} (g_{11} - 4g_{02}\alpha_1), \\
\partial_t \alpha_4 &= \frac{i}{\hbar} (g_{01} - 2g_{02}\alpha_2)e^{-\alpha_3}, \\
\partial_t \alpha_5 &= \frac{i}{\hbar} g_{20}e^{-2\alpha_3}, \\
\partial_t \alpha_6 &= \frac{i}{\hbar} (g_{00} - 2g_{01}\alpha_2 + g_{02}(\alpha_2^2 - 2\alpha_1)),
\end{aligned} \tag{3.39}$$

donde $g_{kj} = f_{kj}e^{i\Omega(k-j)}$ de (3.36) y deben de satisfacer $\alpha_i(0) = 0$.

La resolución de estas ecuaciones acopladas serán referenciadas de [24]. El método consiste en realizar transformaciones de Bugoliubov y estados coherentes de dos fotones propuesto por Yuen [28]. Al final, se reemplazan las 6 ecuaciones por 4 en nuevas variables $\mu, \nu, \epsilon, \theta$

$$\begin{aligned}
\partial_t \mu &= \frac{i}{\hbar} (g_{11}\mu - 2g_{02}\nu), \\
\partial_t \nu &= \frac{i}{\hbar} (-g_{11}\nu + 2g_{20}\mu), \\
\partial_t \epsilon &= \frac{i}{\hbar} (-g_{10}\mu + g_{01}\nu), \\
\partial_t \theta &= \frac{g_{11}}{2\hbar} - \frac{i}{2} (\epsilon \partial_t \epsilon^* - \epsilon^* \partial_t \epsilon),
\end{aligned} \tag{3.40}$$

Resolviendo este sistema de ecuaciones diferenciales sabiendo que,

$$\begin{aligned}
\mu(t) &= e^{if_1} \left(1 - \frac{\beta_-}{\beta_+}\right)^{-1} \{e^{-i\beta_- t} - \frac{\beta_-}{\beta_+} e^{-i\beta_+ t}\}, \\
\nu(t) &= e^{if_1} \frac{f_1}{\beta_+} \left(1 - \frac{\beta_-}{\beta_+}\right)^{-1} \{e^{-i\beta_+ t} - e^{-i\beta_- t}\},
\end{aligned} \tag{3.41}$$

donde $\beta_{\pm} = f_1 \Omega_{\pm}$ con $f_1 = g_{11}/\hbar$ y $\Omega_{\pm} = \tilde{\Omega}_0 \pm \sqrt{\tilde{\Omega}_0^2 - 1}$, con $\tilde{\Omega}_0 = \frac{\Omega}{f_1} + 1$, se

relacionan $\mu, \nu, \epsilon, \theta$ con los α_i , mediante

$$\begin{aligned}
\alpha_1 &= \frac{\nu}{2\mu'}, \\
\alpha_2 &= -\frac{\epsilon}{\mu'}, \\
\alpha_3 &= -\log \frac{1}{\mu'}, \\
\alpha_4 &= -\frac{\nu^* \mu}{\epsilon} + \epsilon^*, \\
\alpha_5 &= -\frac{\nu^*}{2\mu'}, \\
\alpha_6 &= \frac{1}{2}|\epsilon|^2 - \frac{\nu^*}{2\mu} \epsilon^2 + \frac{1}{2} \log \mu - i\theta.
\end{aligned} \tag{3.42}$$

Con estas operaciones el operador de evolución $U_I(t)$ queda totalmente determinado y luego las probabilidades de transición estarán dadas por

$$P_{mn} = |\langle m | U_I(t) | n \rangle|^2 \tag{3.43}$$

3.5. Probabilidades de transición

Determinado completamente el operador de evolución U_I las probabilidades de transición están dadas por la siguiente ecuación,

$$P_{mn} = |\langle m | e^{-\alpha_1(t)a^{+2}} e^{-\alpha_2(t)a^+} e^{-\alpha_3(t)a^+a} e^{-\alpha_4(t)a} e^{-\alpha_5(t)a^2} e^{-\alpha_6(t)I} | n \rangle|^2, \tag{3.44}$$

con la cual se puede ver que las transiciones no son directamente calculables puesto que los estados de número $|n\rangle$ no son autovectores propios de los operadores de creación y aniquilación, a^+ y a . Esto nos lleva a utilizar el siguiente resultado.

En general queremos resolver,

$$e^{\alpha_i H_i} |n\rangle, \tag{3.45}$$

donde α_i es una variable compleja y dependiente del tiempo, H_i es elemento del conjunto $\{a^{+2}, a^+, a^+a, a, a^2, I\}$ y $|n\rangle$ es el estado de número.

Sabemos que el desarrollo en serie de Taylor para el exponencial de x está dado por,

$$e^x = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{k!} \quad (3.46)$$

si reemplazamos esta última en (3.45), tenemos

$$e^{\alpha_i H_i} |n\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\alpha_i(t)^k (H_i)^k}{k!} |n\rangle, \quad (3.47)$$

después, el término a evaluar es

$$(H_i)^k |n\rangle.$$

La evaluación se lo hace para $H_i = a$, es decir para el operador de aniquilación y la razón es el cambio en el índice superior de la sumatoria como se observará en lo siguiente.

Para varios valores de k se tiene,

$$\begin{aligned} a |n\rangle &= \sqrt{n} |n-1\rangle \\ a^2 |n\rangle &= a\sqrt{n} |n-1\rangle = \sqrt{n} \sqrt{n-1} |n-2\rangle \\ a^3 |n\rangle &= a\sqrt{n} \sqrt{n-1} |n-2\rangle = \sqrt{n} \sqrt{n-1} \sqrt{n-2} |n-3\rangle \\ &\vdots = \vdots \\ a^k |n\rangle &= \sqrt{\frac{n!}{(n-k)!}} |n-k\rangle. \end{aligned} \quad (3.48)$$

Tenemos que notar que el índice k solo llega hasta el valor n puesto que, si $k = n$ resulta ser el ket $|0\rangle$ y las siguientes potencias mayores a k tienen resultado cero ($a^{k+1} |0\rangle = 0$). Esto cambia el índice superior de la sumatoria en (3.47) de ∞ a n ,

$$e^{\alpha_i a} |n\rangle = \sum_{k=0}^n \frac{\alpha_i(t)^k}{k!} \sqrt{\frac{n!}{(n-k)!}} |n-k\rangle. \quad (3.49)$$

Este resultado es vital para la resolución teórica de las transiciones entre estados, primero por que se lo puede aplicar a cualquier elemento del grupo y segundo, la

sumatoria pasa a ser finita y dependiente del estado.

Para utilizar lo descrito anteriormente en el operador de creación a^+ se necesita utilizar la operación transpuesta \dagger como se puede ver a continuación al calcular,

$$\langle m | e^{\alpha_i(t)a^+}, \quad (3.50)$$

esto se lo puede ver como

$$\langle m | e^{\alpha_i(t)a^+} = \left(e^{\alpha_i(t)^* a} | m \rangle \right)^\dagger, \quad (3.51)$$

donde $*$ es el conjugado y \dagger es la operación transpuesta. Del anterior resultado,

$$\begin{aligned} \langle m | e^{\alpha_i(t)a^+} &= \left(e^{\alpha_i(t)^* a} | m \rangle \right)^\dagger \\ &= \left(\sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\alpha_i(t)^*)^k a^k}{k!} | m \rangle \right)^\dagger \\ &= \left(\sum_{k=0}^m \frac{(\alpha_i(t)^*)^k}{k!} \sqrt{\frac{n!}{(m-k)!}} | m-k \rangle \right)^\dagger \end{aligned} \quad (3.52)$$

Aplicando la transpuesta,

$$\langle m | e^{\alpha_i(t)a^+} = \sum_{k=0}^m \frac{(\alpha_i(t))^k}{k!} \sqrt{\frac{m!}{(m-k)!}} \langle m-k |.$$

De la misma forma se puede calcular,

$$e^{\alpha_i(t)a^2} | n \rangle, \quad (3.53)$$

pero ahora tenemos que aplicar el operador de aniquilación $2k$ veces y el resultado es similar al anterior,

$$\begin{aligned} e^{\alpha_i(t)a^2} | n \rangle &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\alpha_i(t)^k (a^2)^k}{k!} | n \rangle \\ &= \sum_{k=0}^n \frac{\alpha_i(t)^k}{k!} \sqrt{\frac{n!}{(n-2k)!}} | n-2k \rangle. \end{aligned} \quad (3.54)$$

El último término a resolver es,

$$\langle m | e^{\alpha_i(t)a^{+2}}, \quad (3.55)$$

de los resultados anteriores,

$$\begin{aligned} \langle m | e^{\alpha_i(t)a^{+2}} &= \langle m | \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\alpha_i(t)^k (a^{+2})^k}{k!} \\ &= \sum_{k=0}^m \frac{\alpha_i(t)^k}{k!} \sqrt{\frac{m!}{(m-2k)!}} \langle m-2k |. \end{aligned} \quad (3.56)$$

Resumiendo,

$$\begin{aligned} e^{\alpha_i a} |n\rangle &= \sum_{k=0}^n \frac{\alpha_i(t)^k}{k!} \sqrt{\frac{n!}{(n-k)!}} |n-k\rangle \\ \langle m | e^{\alpha_i(t)a^+} &= \sum_{k=0}^m \frac{\alpha_i(t)^k}{k!} \sqrt{\frac{m!}{(m-k)!}} \langle m-k | \\ e^{\alpha_i(t)a^2} |n\rangle &= \sum_{k=0}^n \frac{\alpha_i(t)^k}{k!} \sqrt{\frac{n!}{(n-2k)!}} |n-2k\rangle \\ \langle m | e^{\alpha_i(t)a^{+2}} &= \sum_{k=0}^m \frac{\alpha_i(t)^k}{k!} \sqrt{\frac{m!}{(m-2k)!}} \langle m-2k | \end{aligned} \quad (3.57)$$

Con los resultados anteriores resumidos en (3.57) estamos listo para resolver la probabilidad de transición pero un paso previo es la amplitud de transición,

$$A_{mn} = \langle m | U_I(t) | n \rangle, \quad (3.58)$$

con

$$U(t) = e^{-\alpha_1(t)a^{+2}} e^{-\alpha_2(t)a^+} e^{-\alpha_3(t)a^+ a} e^{-\alpha_4(t)a} e^{-\alpha_5(t)a^2} e^{-\alpha_6(t)I}. \quad (3.59)$$

A_{mn} la resolveremos desde adentro hacia afuera como se verá a continuación:

Primero será resuelto

$$\langle m' | U'(t) | n' \rangle = \langle m' | e^{-\alpha_2(t)a^+} e^{-\alpha_3(t)a^+ a} e^{-\alpha_4(t)a} | n' \rangle, \quad (3.60)$$

para estados arbitrarios $\langle m' |$ y $| n' \rangle$, utilizando (3.57),

$$\begin{aligned}
\langle m' | U'(t) | n' \rangle &= \langle m' | e^{-\alpha_2(t)a^+} e^{-\alpha_3(t)a^+ a} e^{-\alpha_4(t)a} | n' \rangle \\
&= \sum_k^{m'} \frac{(-\alpha_2)^k}{k!} \sqrt{\frac{m'!}{(m'-k)!}} \langle m' - k | e^{-\alpha_3(t)a^+ a} \sum_j^{n'} \frac{(-\alpha_4)^j}{j!} \sqrt{\frac{n'!}{(n'-j)!}} | n' - j \rangle \\
&= \sum_k^{m'} \sum_j^{n'} \frac{(-\alpha_2)^k}{k!} \sqrt{\frac{m'!}{(m'-k)!}} \frac{(-\alpha_4)^j}{j!} \sqrt{\frac{n'!}{(n'-j)!}} e^{-\alpha_3(t)(n'-j)} \langle m' - k | n' - j \rangle,
\end{aligned} \tag{3.61}$$

el factor $\langle m' - k | n' - j \rangle$ es igual al delta de Kronecker

$$\langle m' - k | n' - j \rangle = \delta_{m'-k, n'-j} \tag{3.62}$$

este delta es distinto de cero si

$$\boxed{m' - k = n' - j}, \tag{3.63}$$

se elimina una sumatoria y dependiendo si el despeje es en el índice k o j nos resulta en la amplitud de probabilidad de excitación o desexcitación, respectivamente.

Probabilidad de desexcitación

De la última ecuación despejamos j para obtener la probabilidad de desexcitación,

$$j = n' - m' + k, \tag{3.64}$$

con lo cual reemplazando en la última ecuación de (3.61) después de eliminar la sumatoria en j ,

$$\langle m' | U_I' | n' \rangle = \sum_{k=0}^{m'} \frac{(-\alpha_2)^k}{k!} \sqrt{\frac{m'!}{(m'-k)!}} \frac{(-\alpha_4)^{n'-m'+k}}{(n'-m'+k)!} \sqrt{\frac{n'!}{(n'-n'+m'-k)!}} e^{-\alpha_3(n'-(n'-m'-k))}, \tag{3.65}$$

simplificando y ordenando

$$\begin{aligned}
\langle m' | U_I' | n' \rangle &= \langle m' | e^{-\alpha_2(t)a^+} e^{-\alpha_3(t)a^+ a} e^{-\alpha_4(t)a} | n' \rangle \\
&= \sum_{k=0}^{m'} \frac{(-\alpha_2)^k}{k!} \frac{\sqrt{m'! n'!} (-\alpha_4)^{n'-m'+k}}{(n'-m'+k)!} \frac{e^{-\alpha_3(m'-k)}}{(m'-k)!}.
\end{aligned} \tag{3.66}$$

Con esta última deducción y del cuadro resumen dado por (3.57) para $\langle m | e^{-\alpha_i a^+} e^{-\alpha_i a^2} | n \rangle$, la evaluación para la amplitud total es:

$$\begin{aligned} \langle m | U_I(t) | n \rangle &= \langle m | e^{-\alpha_1(t)a^+} e^{-\alpha_2(t)a^+} e^{-\alpha_3(t)a^+} e^{-\alpha_4(t)a} e^{-\alpha_5(t)a^2} e^{-\alpha_6(t)I} | n \rangle \\ &= \sum_w^m \frac{(-\alpha_1)^w}{w!} \sqrt{\frac{m!}{(m-2w)!}} \sum_\epsilon^n \frac{e^{-\alpha_6} (-\alpha_5)^\epsilon}{\epsilon!} \sqrt{\frac{n!}{(n-2\epsilon)!}} \\ &\quad \langle m-2w | e^{-\alpha_2 a^+} e^{-\alpha_3 a^+} e^{-\alpha_4 a} | n-2\epsilon \rangle, \end{aligned} \quad (3.67)$$

el último factor se reemplaza por (3.66),

$$\begin{aligned} \langle m | U_I(t) | n \rangle &= \sum_w^m \sum_\epsilon^n \frac{(-\alpha_1)^w}{w!} \sqrt{\frac{m!}{(m-2w)!}} \frac{(-\alpha_5)^\epsilon}{\epsilon!} \sqrt{\frac{n!}{(n-2\epsilon)!}} \sum_{k=0}^{m-2w} \frac{(-\alpha_2)^k}{k!} \\ &\quad \frac{(-\alpha_4)^{n-2\epsilon-(m-2w)+k}}{(n-2\epsilon-(m-2w)+k)!} \sqrt{(m-2w)!(n-2\epsilon)!} \frac{e^{-\alpha_6} e^{-\alpha_3(m-2w-k)}}{(m-2w-k)!}, \end{aligned} \quad (3.68)$$

simplificando,

$$\boxed{\langle m | U_I(t) | n \rangle = \sum_w^m \sum_\epsilon^n \sum_k^{m-2w} \frac{(-\alpha_1)^w}{w!} \frac{(-\alpha_5)^\epsilon}{\epsilon!} \frac{(-\alpha_2)^k}{k!} \frac{(-\alpha_4)^{n-2\epsilon-(m-2w)+k}}{(n-2\epsilon-(m-2w)+k)!} \sqrt{m!n!} \frac{e^{-\alpha_6} e^{-\alpha_3(m-2w-k)}}{(m-2w-k)!}.} \quad (3.69)$$

El cuarto término después de las sumatorias debe de satisfacer

$$n - 2\epsilon - (m - 2w) + k \geq 0, \quad (3.70)$$

para que exista. Además, si $\epsilon = w = k = 0$, tiene que cumplirse que

$$n \geq m, \quad (3.71)$$

con esta condición para m y n , la amplitud de transición es de desexcitación. La interpretación para $\langle m | U_I(t) | n \rangle$ con m y n cumpliendo la condición (3.71) es la siguiente: cuál es la amplitud de probabilidad de ir del estado n de mayor energía hacia el estado m de menor energía.

Con la amplitud de transición para este caso de desexcitación dada por (4.1), la probabilidad de desexcitación es fácilmente calculable y esta dada por,

$$P_{mn} = |A_{mn}|^2 = |\langle n | U_I(t) | m \rangle|^2, \quad (3.72)$$

en el siguiente capítulo veremos algunas probabilidades de desexcitación con sus respectivas gráficas en el tiempo.

Probabilidad de excitación

Para la probabilidad de excitación tenemos que despejar k de (3.63), con lo cual:

$$\boxed{m' - k = n' - j \implies k = m' - n' - j}, \quad (3.73)$$

y reemplazando en la última ecuación de (3.61) después de eliminar la sumatoria en k ,

$$\begin{aligned} \langle m' | U_I(t) | n' \rangle &= \langle m' | e^{-\alpha_2(t)a^+} e^{-\alpha_3(t)a^+ a} e^{-\alpha_4(t)a} | n' \rangle \\ &= \sum_j^{n'} \frac{(-\alpha_2)^{m'-n'+j}}{(m'-n'+j)!} \sqrt{\frac{m'!}{(m'-m'+n'-j)!}} \frac{(-\alpha_4)^j}{j!} \sqrt{\frac{n'!}{(n'-j)!}} e^{-\alpha_3(n'-j)} \end{aligned} \quad (3.74)$$

simplificando,

$$= \sum_j^{n'} \frac{(-\alpha_4)^j}{j!} \frac{(-\alpha_2)^{m'-n'+j}}{(m'-n'+j)!} \frac{e^{-\alpha_3(n'-j)}}{(n'-j)!} \sqrt{m'!n'!}.$$

Con la ayuda del resumen (3.57) para los operadores a^{+2} y a^2 ,

$$\begin{aligned} \langle m | U_I(t) | n \rangle &= \langle m | e^{-\alpha_1(t)a^{+2}} e^{-\alpha_2(t)a^+} e^{-\alpha_3(t)a^+ a} e^{-\alpha_4(t)a} e^{-\alpha_5(t)a^2} e^{-\alpha_6(t)a} | n \rangle \\ &= \sum_w^m \frac{(-\alpha_1)^w}{w!} \sqrt{\frac{m!}{(m-2w)!}} \sum_\epsilon^n \frac{(-\alpha_5)^\epsilon}{\epsilon!} \sqrt{\frac{n!}{(n-2\epsilon)!}} \\ &\quad \langle m-2w | e^{-\alpha_2 a^+} e^{-\alpha_3 a a^+} e^{-\alpha_4} | n-2\epsilon \rangle e^{-\alpha_6}, \end{aligned} \quad (3.75)$$

utilizando el último resultado de (3.74)

$$\begin{aligned} \langle m | U_I(t) | n \rangle &= \sum_w^m \sum_\epsilon^n \frac{(-\alpha_1)^w}{w!} \sqrt{\frac{m!}{(m-2w)!}} \frac{(-\alpha_5)^\epsilon}{\epsilon!} \sqrt{\frac{n!}{(n-2\epsilon)!}} \sum_j^{n-2\epsilon} \frac{(-\alpha_4)^j}{j!} \\ &\quad \frac{(-\alpha_2)^{m-2w-n+2\epsilon+j}}{(m-2w-n+2\epsilon+j)!} \frac{e^{-\alpha_3(n-w\epsilon-j)}}{(n-w\epsilon-j)!} e^{-\alpha_6} \sqrt{(m-2w)!(n-2\epsilon)!}, \end{aligned} \quad (3.76)$$

simplificando y ordenando,

$$\langle m | U_I(t) | n \rangle = \sum_w^m \sum_\epsilon^n \sum_j^{n-2\epsilon} \frac{(-\alpha_1)^w}{w!} \sqrt{m!n!} \frac{(-\alpha_5)^\epsilon}{\epsilon!} \frac{(-\alpha_4)^j}{j!} \frac{(-\alpha_2)^{m-2w-n+2\epsilon+j}}{(m-2w-n+2\epsilon+j)!} \frac{e^{-\alpha_3(n-2\epsilon-j)}}{(n-2\epsilon-j)!} \quad (3.77)$$

esta última ecuación es la amplitud de excitación A_{mn} . Se puede observar que es de excitación si analizamos el denominador del quinto factor después de las sumatorias $(m-2w-n+2\epsilon+j)!$, cuando $w = \epsilon = j = 0$ forzosamente debe cumplirse :

$$m \geq n, \quad (3.78)$$

para que el factorial esté bien definido. Además, la interpretación que damos a A_{mn} cuando se cumple la ecuación anterior es la siguiente: es la amplitud de probabilidad de ir de un estado de menor energía $|n\rangle$ hacia uno de mayor energía $\langle m|$. Y de la misma manera que para la amplitud de desexcitación los resultados para la probabilidad de excitación serán visto en el siguiente capítulo.

Capítulo 4

Resultados y discusión

En este capítulo se pone a prueba a las ecuaciones de transición tanto de desexcitación como de excitación, (3.69), (3.77) para diferentes valores de m y n . Los valores para m y n son enteros desde 0 hasta 2. Para los resultados numéricos en el tiempo y sus gráficas se utilizará el programa "Mathematica". Al final se analizarán los resultados de las gráficas.

4.1. Amplitud de desexcitación

Utilizando,

$$\langle m | U_I(t) | n \rangle = \sum_{w=0}^m \sum_{\epsilon=0}^n \sum_{k=0}^{m-2w} \frac{(-\alpha_1)^w}{w!} \frac{(-\alpha_5)^\epsilon}{\epsilon!} \frac{(-\alpha_2)^k}{k!} \frac{(-\alpha_4)^{n-2\epsilon-(m-2w)+k}}{(n-2\epsilon-(m-2w)+k)!} \sqrt{m!n!} \frac{e^{-\alpha_6} e^{-\alpha_3(m-2w-k)}}{(m-2w-k)!}. \quad (4.1)$$

con el programa "Mathememtica" se tiene:

$$\begin{aligned}
 A_{0,0} &= e^{-\alpha_6} \\
 A_{0,1} &= -e^{-\alpha_6} \alpha_4 \\
 A_{1,1} &= e^{-\alpha_3 - \alpha_6} (1 + e^{-\alpha_3} \alpha_2 \alpha_4) \\
 A_{1,2} &= \frac{e^{-\alpha_3 - \alpha_6} (-2\alpha_4 - e^{-\alpha_3} \alpha_2 (\alpha_4^2 - 2\alpha_5))}{\sqrt{2}} \\
 A_{0,2} &= \frac{e^{-\alpha_6} (\alpha_4^2 - 2\alpha_5)}{\sqrt{2}} \\
 A_{2,2} &= \frac{1}{2} e^{-2\alpha_3 - \alpha_6} (2 + 4e^{-\alpha_3} \alpha_2 \alpha_4 + e^{2\alpha_3} (-2\alpha_1 + \alpha_2^2) (\alpha_4^2 - 2\alpha_5))
 \end{aligned} \tag{4.2}$$

con $A_{m,n} = \langle m | U_I(t) | n \rangle$ y m, n toman valores desde 0 hasta 2 con la condición que $m \leq n$.

4.2. Amplitud de excitación

Utilizando,

$$\langle m | U_I(t) | n \rangle = \sum_{w=0}^m \sum_{\epsilon=0}^n \sum_{j=0}^{n-2\epsilon} \frac{(-\alpha_1)^w}{w!} \sqrt{m!n!} \frac{(-\alpha_5)^\epsilon}{\epsilon!} \frac{(-\alpha_4)^j}{j!} \frac{(-\alpha_2)^{m-2w-n+2\epsilon+j}}{(m-2w-n+2\epsilon+j)!} \frac{e^{-\alpha_3(n-2\epsilon-j)}}{(n-2\epsilon-j)!} \tag{4.3}$$

con el programa "Mathememtica" se tiene:

$$\begin{aligned}
 A_{0,0} &= e^{-\alpha_6} \\
 A_{1,0} &= -e^{-\alpha_6} \alpha_2 \\
 A_{1,1} &= e^{-\alpha_3 - \alpha_6} (1 + e^{\alpha_3} \alpha_2 \alpha_4) \\
 A_{2,1} &= \frac{e^{-\alpha_3 - \alpha_6} (-2\alpha_2 + e^{\alpha_3} (2\alpha_1 - \alpha_2^2) \alpha_4)}{\sqrt{2}} \\
 A_{2,0} &= \frac{e^{-\alpha_6} (-2\alpha_1 + \alpha_2^2)}{\sqrt{2}} \\
 A_{2,2} &= \frac{1}{2} e^{-2\alpha_3 - \alpha_6} (2 + 4e^{-\alpha_3} \alpha_2 \alpha_4 + e^{2\alpha_3} (-2\alpha_1 + \alpha_2^2) (\alpha_4^2 - 2\alpha_5))
 \end{aligned} \tag{4.4}$$

reconociendo a $A_{m,n} = \langle m | U_I(t) | n \rangle$ con m, n enteros enteros desde 0 hasta 2 y cumpliendo $m \geq n$.

4.3. Resultados numéricos

Los resultados numéricos se probaron en cuatro moléculas diatómicas: HF , HCl , HBr , HI con las siguientes constantes [26],

Molécula	μ ($\times 10^{-27} Kg$)	k_e (N/m)	D_e ($\times 10^{-19} J$)
HF	1.589	800	9.812
HCl	1.623	480	7.100
HBr	1.653	300	5.725
HI	1.661	290	4.898

Tabla 4.1: Constantes moleculares

El valor para

$$\eta_0 = eE_0 \left(\frac{\hbar}{2m\Omega} \right)^{1/2}, \quad (4.5)$$

donde involucra a E_0 la amplitud de la radiación incidente, se será proporcional a $\bar{\gamma}$ y tomará los siguientes valores,

$$\begin{aligned} \eta_0 &= 5\bar{\gamma}, \\ \eta_0 &= 10\bar{\gamma}, \\ \eta_0 &= 15\bar{\gamma}. \end{aligned} \quad (4.6)$$

Las frecuencias de la radiación incidente serán,

$$\begin{aligned} w &= 1.0 \times 10^{14} Hz, \\ w &= 2.0 \times 10^{14} Hz, \\ w &= 3.0 \times 10^{14} Hz. \end{aligned} \quad (4.7)$$

Los resultados son clasificados por probabilidad de: permanencia, excitación y desexcitación, y para cada una de estas, hemos variado tanto la frecuencia como la amplitud. Hemos considerado en todos los gráficos, las mismas moléculas diatómicas. La escala temporal (eje x) la hemos seleccionado en el intervalo de 0 hasta 5.0×10^{-15} s. Las distintas probabilidades (eje y) toman valores entre 0 y 1.

Consideramos para la interacción radiativa el tiempo inicial desde $t = 0$, dado que es el comienzo de nuestra perturbación y para el cual se tiene que el estado dependiente del tiempo $\psi(x, t)$ que da razón de las probabilidades de transición o de permanencia, tome valores de $\psi(x, 0) = \psi_n^{(0)}$ coincidente con la molécula aislada. Si por ejemplo, la molécula está inicialmente en el estado base 0 y queremos saber cuál es la probabilidad (en el tiempo) que la molécula se encuentre en el primer estado excitado 1, esta probabilidad debe iniciar en $t = 0$ y luego ir tomando valores entre 0 y 1 a medida que el tiempo avance. Por otra parte, en el caso de la probabilidad de permanencia, si por ejemplo deseamos conocer cuál es la probabilidad en el tiempo que la molécula estando en el segundo estado excitado 2 permanezca en el mismo estado, esta debe de iniciar en $t = 0$ con probabilidad 1 y luego ir tomando valores entre 1 y 0 a medida que el tiempo avance. El tiempo máximo escogido es de 5.0×10^{-15} s dado que la naturaleza de la resonancia entre la frecuencia del campo perturbador y la frecuencia de Bohr entre los estados, define un tiempo t_1 máximo sin que haya participación de estados excitados superiores a los considerados. Para valores mayores a este tiempo, el espectro de probabilidad se vuelve complicado de analizar, en vista de la posible participación de estados superiores en una zona de no resonancia y posibilidad de estar fuera de la aproximación de la onda rotante.

4.3.1. Permanencia

En el estado base: 0 – 0

Los gráficos de la izquierda presentan cómo cambia la probabilidad de permanencia para el estados base cuando varía la frecuencia. La columna de la derecha presenta cómo cambia la probabilidad del mismo estado cuando varía la amplitud.

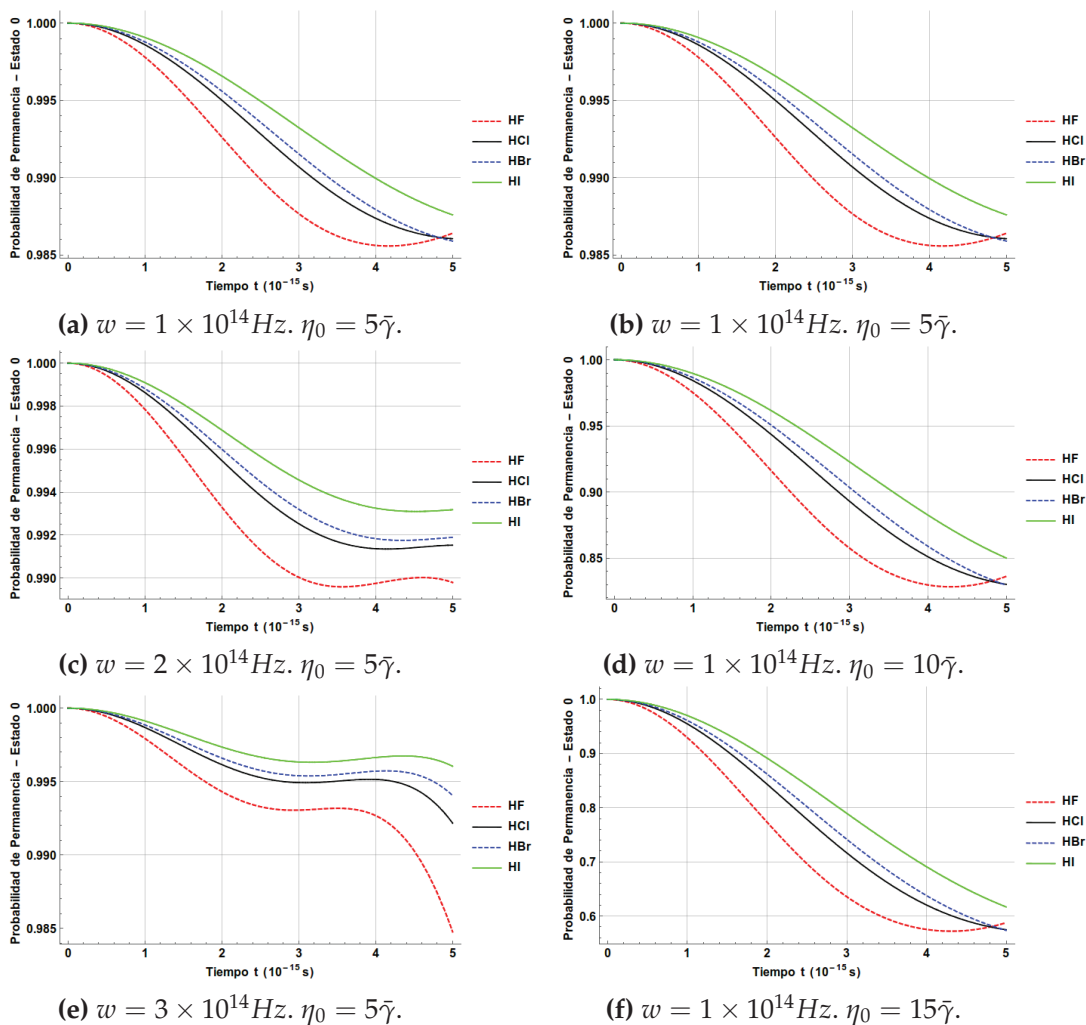


Figura 4.1: Probabilidad de permanencia en el estado base cuando se varían frecuencia (izquierda) y amplitud (derecha) del campo de incidencia en las cuatro moléculas de estudio.

En el primer estado excitado: 1 – 1

Los gráficos de la izquierda presentan cómo cambia la probabilidad de permanencia para el primer estado excitado cuando varía la frecuencia. La columna de la derecha presenta cómo cambia la probabilidad del mismo estado cuando varía la amplitud.

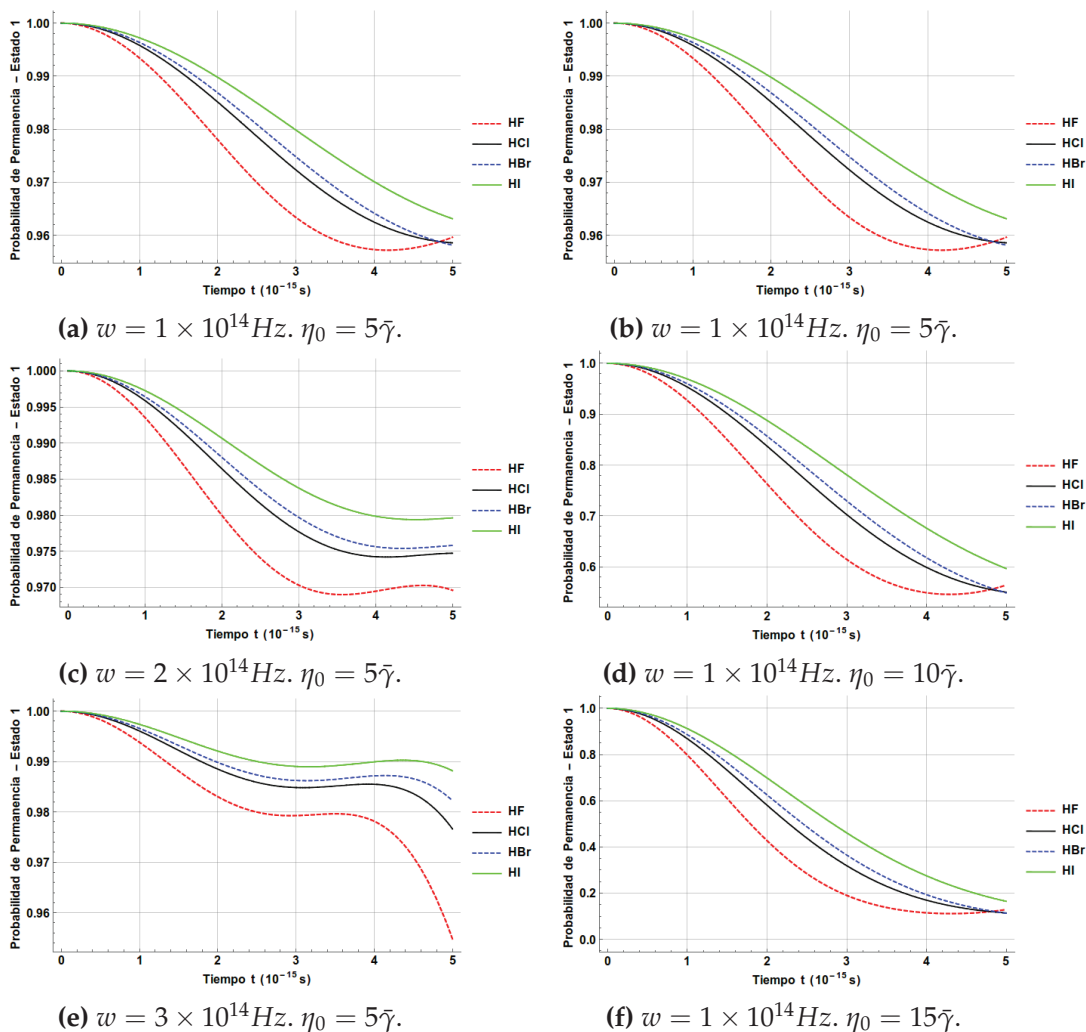


Figura 4.2: Probabilidad de permanencia en el primer estado excitado cuando se varían frecuencia (izquierda) y amplitud (derecha) del campo de incidencia en las cuatro moléculas de estudio.

En el segundo estado excitado: 2 – 2

Los gráficos de la izquierda presentan cómo cambia la probabilidad de permanencia para el segundo estado excitado cuando varía la frecuencia. La columna de la derecha presenta cómo cambia la probabilidad del mismo estado cuando varía la amplitud.

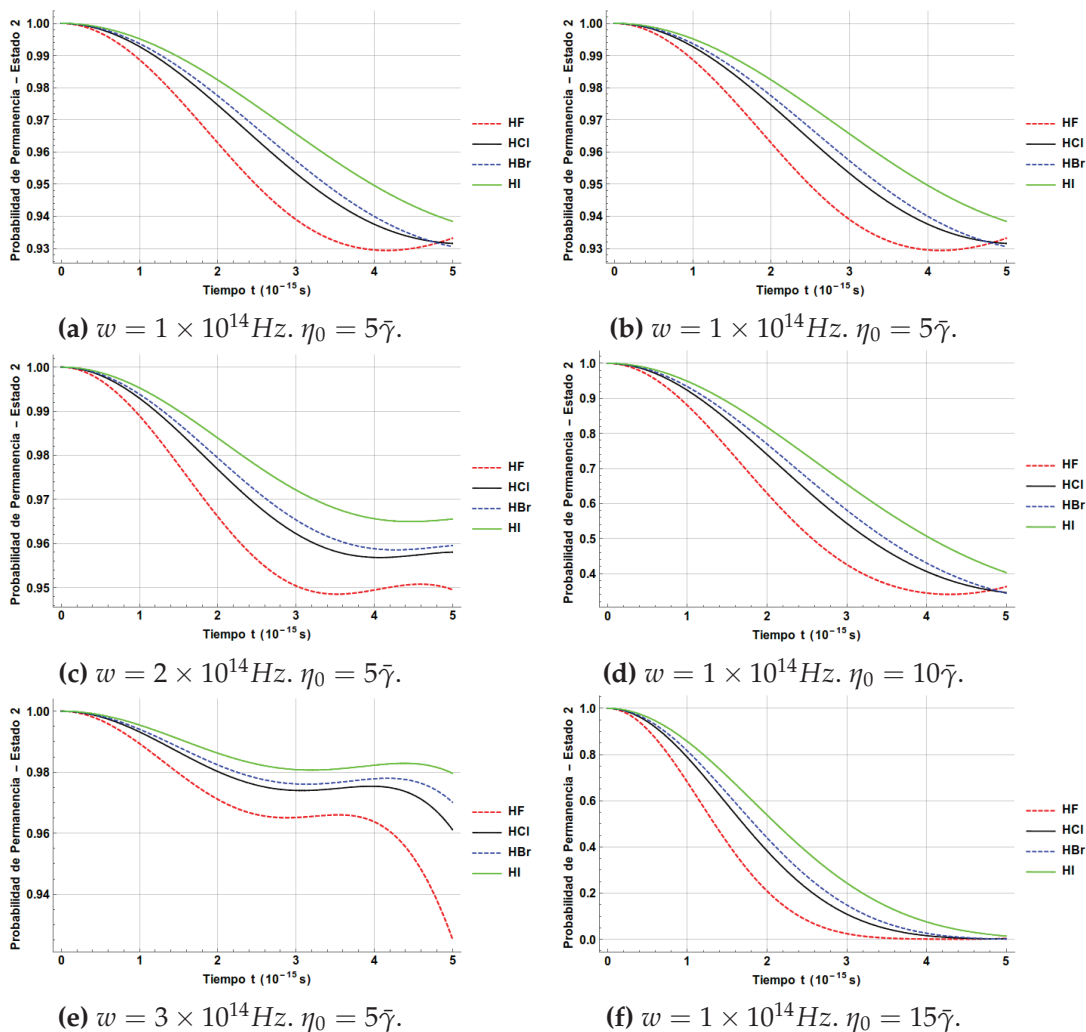


Figura 4.3: Probabilidad de permanencia en el segundo estado excitado cuando se varían frecuencia (izquierda) y amplitud (derecha) del campo de incidencia en las cuatro moléculas de estudio.

Comentario para las diferentes permanencias: 0 – 0, 1 – 1, 2 – 2

Las probabilidades en frecuencia (columna izquierda) tienen un comportamiento similar para cada estado. Las gráficas para las moléculas *HBr* y *HCl* inicialmente están juntas y siempre *HBr* por encima de *HCl*. Además, a medida que la frecuencia aumenta las probabilidades decrecen pero no en gran medida. Se puede observar cuando la frecuencia aumenta las probabilidades se desplazan a la izquierda.

Por otra parte, las probabilidades cuando cambia la amplitud (columna derecha) tienen, de la misma manera que el anterior caso, similar comportamiento para cada estado de permanencia. Y las gráficas para *HBr* y *HCl* siempre están juntas

y además HBr es mayor que HCl . En general, se observa que a mayor amplitud del campo incidente la probabilidad de permanencia decrece. Un ejemplo es la permanencia en el segundo estado excitado que decrece hasta llegar a cero cuando la amplitud del campo incidente aumenta.

4.3.2. Excitación

Del estado base al primer estado excitado: $0 \rightarrow 1$

Los gráficos de la izquierda presentan la probabilidad de excitar al sistema desde el estado base hasta el primer estado excitado cuando varía la frecuencia. La columna de la derecha presenta cómo cambia esta probabilidad cuando varía la amplitud.

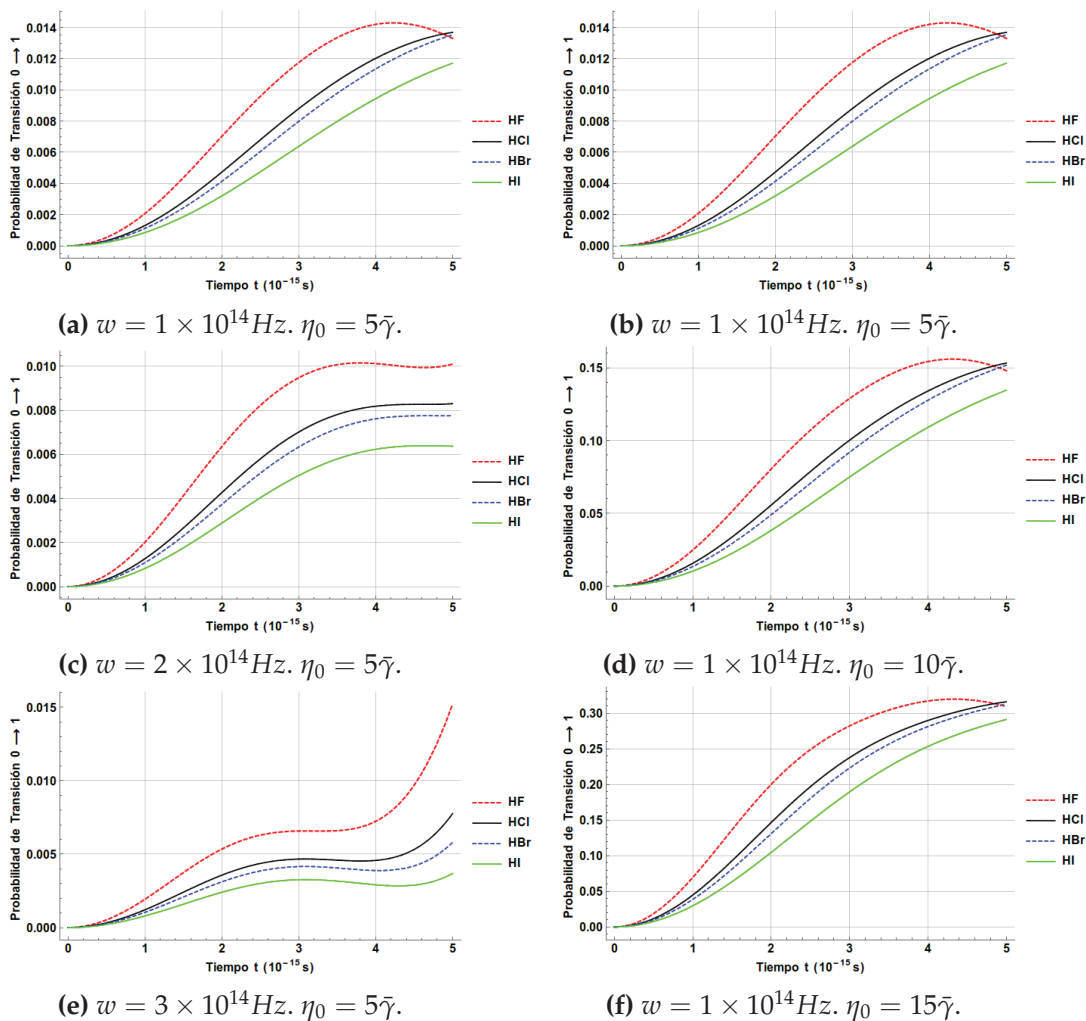


Figura 4.4: Probabilidad de transición desde el estado base hacia el primer estado excitado cuando se varían frecuencia (izquierda) y amplitud (derecha) del campo de incidencia en las cuatro moléculas de estudio.

Del primer estado excitado al segundo estado excitado: $1 \rightarrow 2$

Los gráficos de la izquierda presentan la probabilidad de excitar al sistema desde el primer estado excitado hasta el segundo estado excitado cuando varía la frecuencia. La columna de la derecha presenta cómo cambia esta probabilidad cuando varía la amplitud.

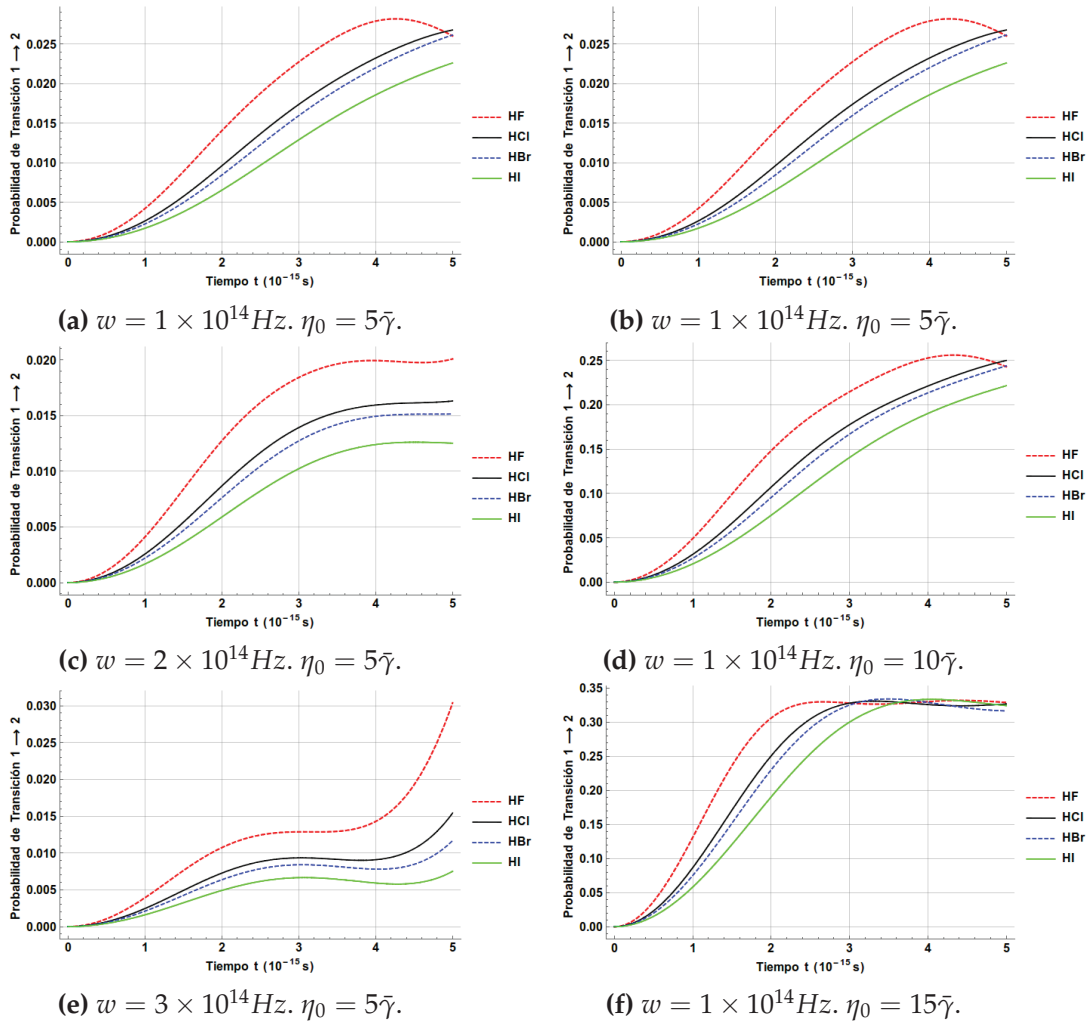


Figura 4.5: Probabilidad de transición desde el primer estado excitado hasta el segundo estado excitado cuando se varían frecuencia (izquierda) y amplitud (derecha) del campo de incidencia en las cuatro moléculas de estudio.

Del estado base al segundo estado excitado: $0 \rightarrow 2$

Los gráficos de la izquierda presentan la probabilidad de excitar al sistema desde el estado base hasta el segundo estado excitado cuando varía la frecuencia. La columna de la derecha presenta cómo cambia esta probabilidad cuando varía la amplitud.

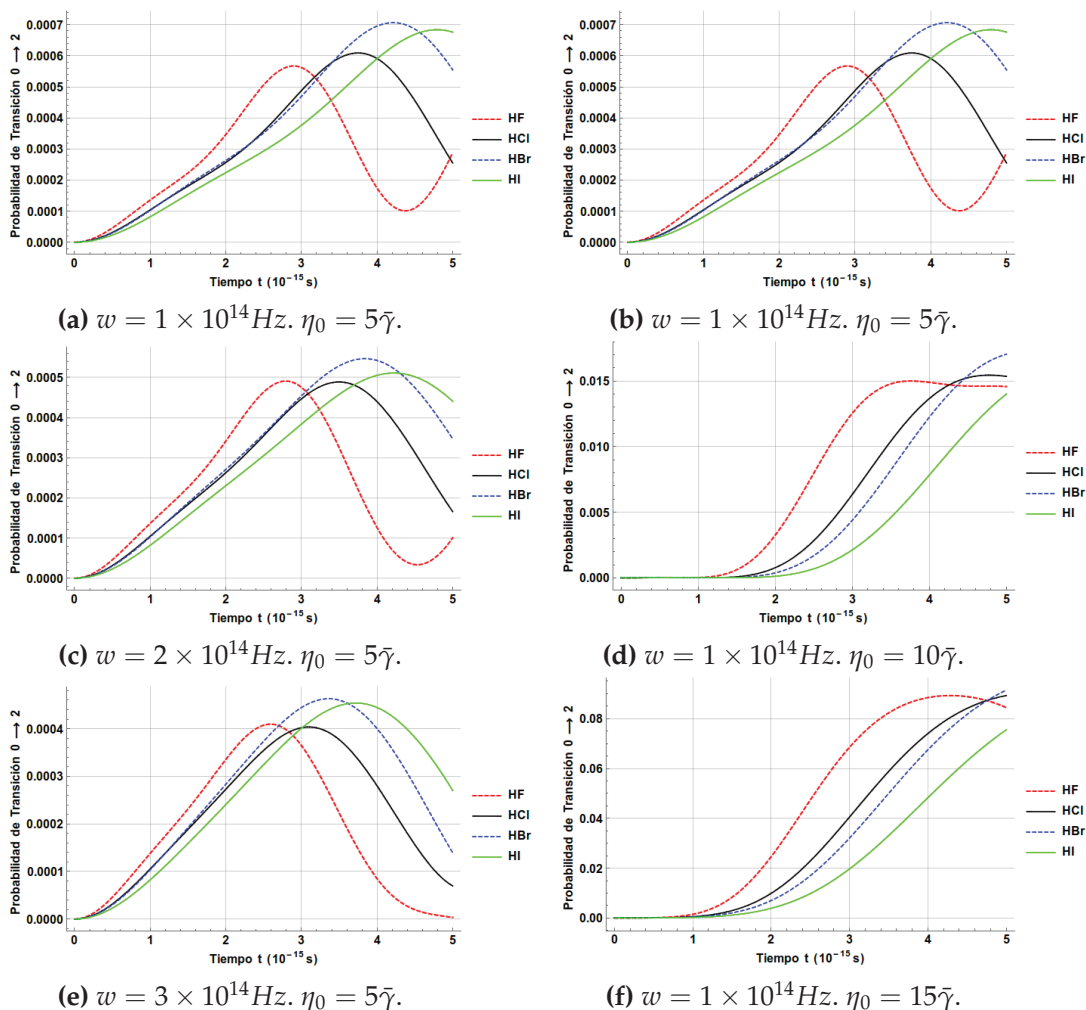


Figura 4.6: Probabilidad de transición desde el estado base hasta el segundo estado excitado cuando se varían frecuencia (izquierda) y amplitud (derecha) del campo de incidencia en las cuatro moléculas de estudio.

Comentario para las diferentes excitaciones: $0 \rightarrow 1, 1 \rightarrow 2, 0 \rightarrow 2$

Las probabilidad en frecuencia (columna izquierda) tienen un comportamiento similar para cada estado. Las gráficas para las moléculas *HBr* y *HCl* inicialmente están juntas y siempre *HCl* por encima de *HBr*. Además, a medida que la frecuencia aumenta las gráficas se trasladan hacia la izquierda. Se puede observar también si la frecuencia aumenta las probabilidad decrecen. Podemos decir también que la probabilidad de excitación desde el estado base hacia el segundo estado excitado es poco probable para estas frecuencias ya que su valor es bajo $\approx 10^{-4}$.

Por otra parte, las probabilidades cuando cambia la amplitud (columna derecha) tienen, de la misma manera que el anterior caso, todas las probabilidades tienen un

comportamiento muy similar. Las probabilidades para HBr y HCl siempre están juntas y además HCl es mayor que HBr . La característica más importante es: cuando la amplitud aumenta la probabilidad también lo hace. La probabilidad de excitación $0 \rightarrow 2$ es baja $\approx 10^{-2}$, se puede decir que es poco probable para estas amplitud del campo de incidencia.

4.3.3. Desexcitación

Del primer estado excitado al estado base: $1 \rightarrow 0$

Los gráficos de la izquierda presentan la probabilidad de desexcitar al sistema desde el primer estado excitado hasta el estado base cuando varía la frecuencia. La columna de la derecha presenta cómo cambia esta probabilidad cuando varía la amplitud.

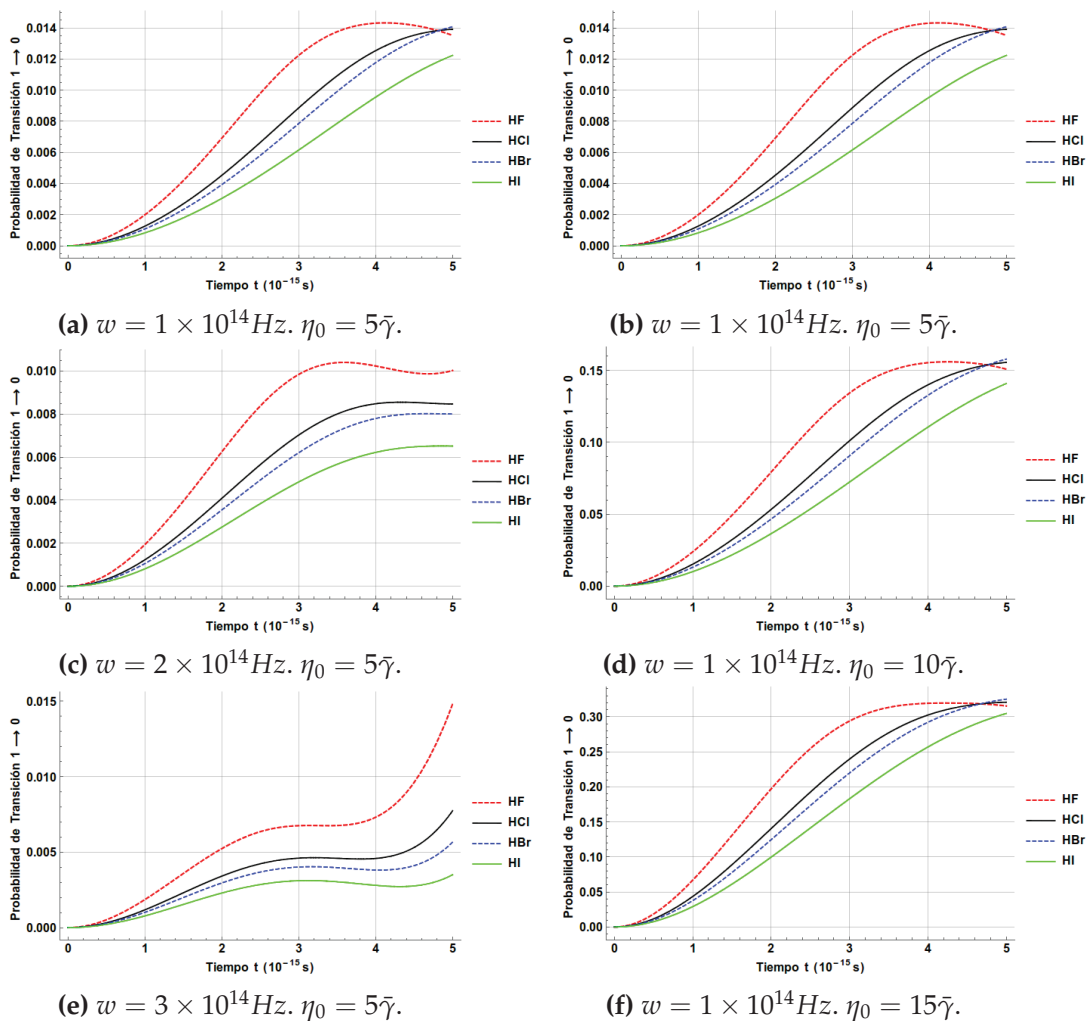


Figura 4.7: Probabilidad de transición desde el primer estado excitado hasta el estado base cuando se varían frecuencia (izquierda) y amplitud (derecha) del campo de incidencia en las cuatro moléculas de estudio.

Del segundo estado excitado al primer estado excitado: $2 \rightarrow 1$

Los gráficos de la izquierda presentan la probabilidad de desexcitar al sistema desde el segundo estado excitado hasta el primer estado excitado cuando varía la frecuencia. La columna de la derecha presenta cómo cambia esta probabilidad cuando varía la amplitud.

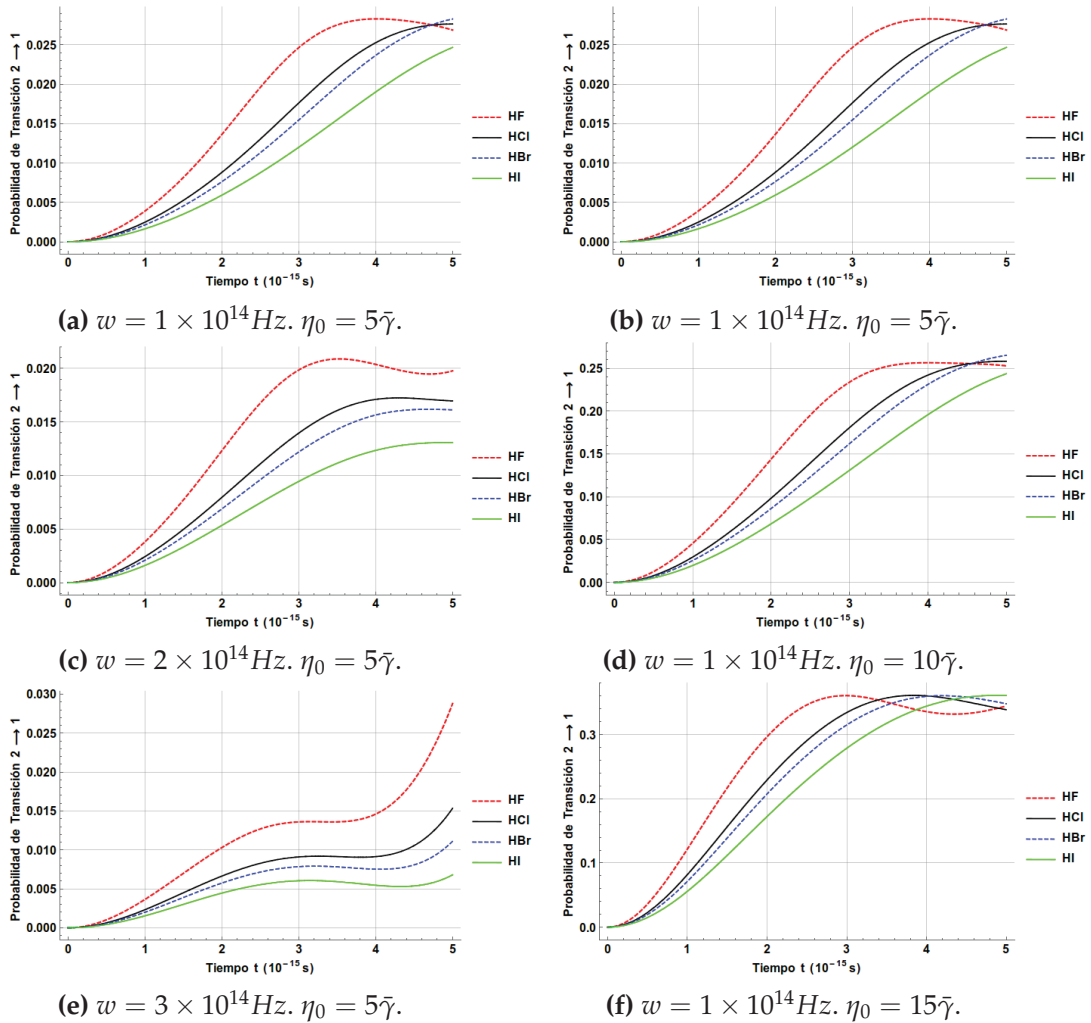


Figura 4.8: Probabilidad de transición desde el segundo estado excitado hasta el primer estado excitado cuando se varían frecuencia (izquierda) y amplitud (derecha) del campo de incidencia en las cuatro moléculas de estudio.

Del segundo estado excitado al estado base: $2 \rightarrow 0$

Los gráficos de la izquierda presentan la probabilidad de desexcitar al sistema desde el segundo estado excitado hasta el estado base cuando varía la frecuencia. La columna de la derecha presenta cómo cambia esta probabilidad cuando varía la amplitud.

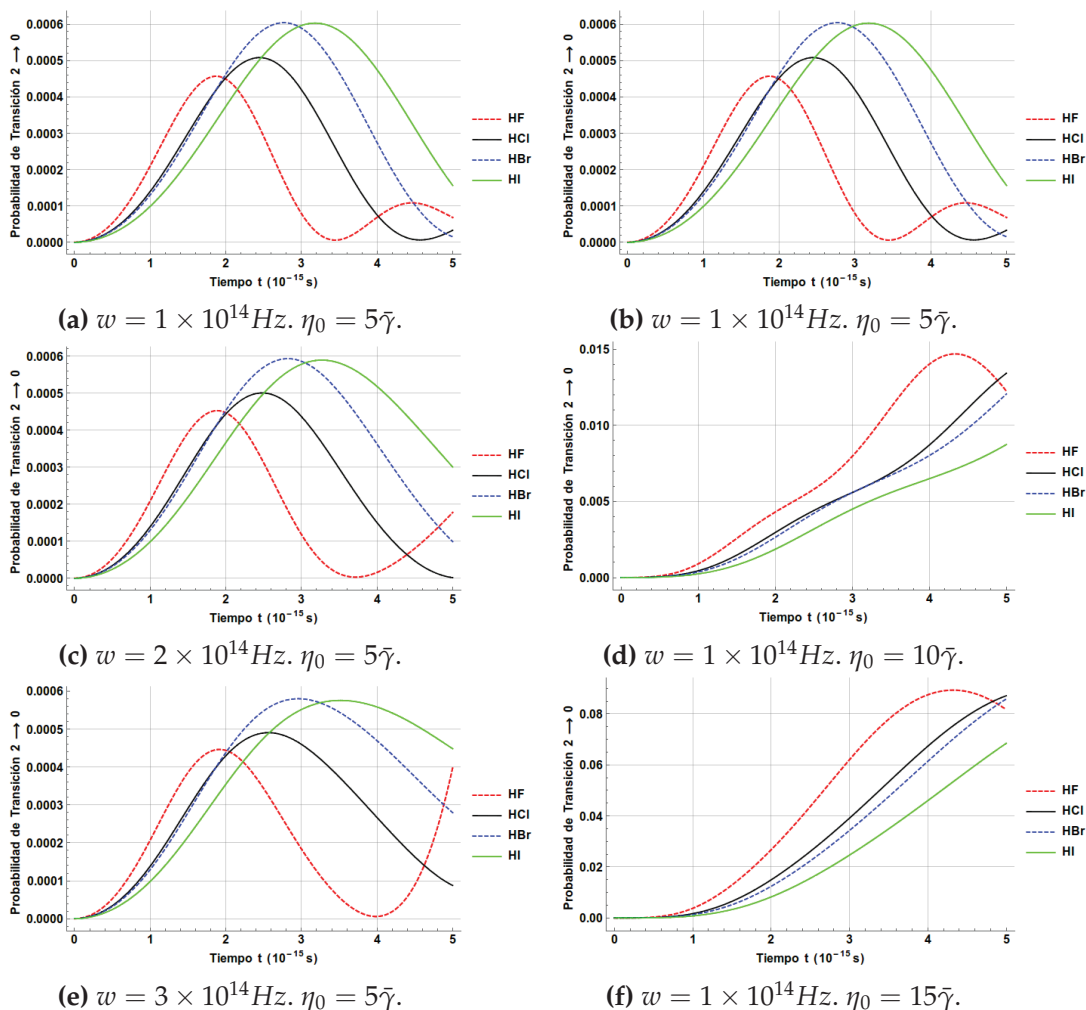


Figura 4.9: Probabilidad de transición desde el segundo estado excitado hasta el estado base cuando se varían frecuencia (izquierda) y amplitud (derecha) del campo de incidencia en las cuatro moléculas de estudio.

Comentario para las diferentes desexcitaciones: $1 \rightarrow 0, 2 \rightarrow 1, 2 \rightarrow 0$

Las probabilidades en frecuencia (columna izquierda) tienen un comportamiento similar para todos los casos. Se observa también que si la frecuencia aumenta la probabilidad disminuye. Además, cuando el tiempo aumenta las gráficas se desplazan a la derecha. Una característica muy importante es notar que si la frecuencia aumenta existe una separación mayor entre curvas y también *HCl* encima de *HBr*.

Por otra parte, existe un comportamiento diferente en las probabilidades cuando cambian en amplitud (columna derecha). Esto se lo puede evidenciar en las gráficas de $2 \rightarrow 0$ que se trasladan hacia la derecha cuando la amplitud aumenta. Además, si la amplitud aumenta la probabilidad también lo hace. Se puede agregar que las

probabilidades para HCl y HBr tienen un comportamiento similar y siempre HCl encima de HBr .

4.3.4. Características de las moléculas mediante la interacción radiación-materia

De los resultados obtenidos es posible observar que la magnitud de las probabilidades de permanencia están asociadas a la secuencia molecular HI , HBr , HCl y HF , a diferencia de la secuencia contraria que sigue las moléculas HF , HCl , HBr y HI para los casos de las probabilidades de excitación y desexcitación. Por tratarse de moléculas diatómicas heteronucleares, la diferencia de electronegatividad entre sus átomos genera la formación de dipolos permanentes, dada la distribución asimétrica de sus cargas eléctricas. El campo eléctrico dependiente del tiempo que interactúa con estas moléculas (figura 4.10), modifica aún más la distribución de carga, y por ende la probabilidad de transición entre los estados vibracionales.

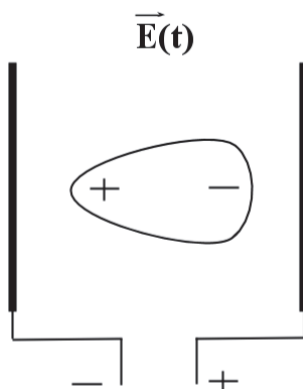


Figura 4.10: Esquema de una molécula en un campo eléctrico dependiente del tiempo

Es posible definir el Hamiltoniano de interacción dipolar de la forma:

$$E_d = -qx \times E(t) \quad (4.8)$$

donde qx es el dipolo de la molécula y $E(t)$ es el campo eléctrico variable. Si la magnitud del dipolo de la molécula es elevado, su interacción con el campo será mayor. Esto producirá que la molécula vibre conforme la intensidad del campo, permitiendo a esta, acceder a otros estados (excitados o desexcitados). Por el contrario, si la magnitud del dipolo es pequeña, la interacción con el campo será menor favoreciendo la permanencia a quedarse en un estado predeterminado.

Desde este punto de vista, la secuencia de las gráficas de permanencia, excitación y desexcitación puede explicarse mediante la intensidad de los dipolos de cada una de las moléculas, de acuerdo a la secuencia $HF > HCl > HBr > HI$. Además, de las mismas gráficas es posible observar, que los momentos dipolares para las moléculas diatómicas HCl y HBr , son aproximadamente iguales.

De datos experimentales podemos obtener la siguiente tabla [29]

Molécula	Diferencia de electronegatividad	Momento dipolar (debye)
<i>HF</i>	1.9	1.82
<i>HCl</i>	0.9	1.08
<i>HBr</i>	0.7	0.82
<i>HI</i>	0.4	0.44

Tabla 4.2: Relaciones entre la electronegatividad y momentos dipolares de las moléculas *HF*, *HCl*, *HBr* y *HI*

Estos datos experimentales corroboran las observaciones anteriores y podemos responder afirmativamente la pregunta inicialmente propuesta en esta sección.

4.4. Colisión átomo - molécula

Hasta el momento hemos considerado en nuestro estudio la interacción constituida por una molécula diatómica y radiación electromagnética. De los estudios realizados hemos observado el comportamiento de la probabilidad de transición para distintos estados vibracionales, tanto en su permanencia como en la absorción y emisión.

En esta sección, hemos querido considerar extender nuestro trabajo con la exclusiva finalidad de complementar el estudio de las probabilidades de transición mediante la colisión *átomo - molécula* y revisar las posibles modificaciones tanto en sus aspectos cuantitativos como cualitativos al compararlo con el caso radiativo presentado como objeto de la tesis.

4.4.1. Metodología de colisión átomo molécula

La metodología es similar al caso con radiación pero después de hacer un cambio en los operadores de creación y aniquilación para diagonalizar al Hamiltoniano de la molécula [30]. El Hamiltoniano de la molécula esta dado por el potencial de Rydberg

$$H_0 = \frac{P^2}{2\mu} - D_e(1 + ax)e^{-ax}, \quad (4.9)$$

definido anteriormente. Se desarrolla H_0 en Taylor hasta términos de cuarto orden alrededor de la posición de equilibrio es decir $x = 0$ con lo cual

$$H_0 \approx \frac{P^2}{2\mu} - D_e + \frac{1}{2}D_e a^2 x^2 - \frac{1}{3}a^3 D_e x^3 + \frac{1}{8}a^4 D_e x^4 + O(x)^5 \quad (4.10)$$

Se simplifica eliminando el término constante y reemplazando $\gamma = \frac{1}{3}a^3 D_e$, $\beta = \frac{1}{8}$ y $\frac{\mu\Omega^2}{2} = \frac{1}{2}D_e a^2$,

$$H_0 = \frac{P^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\Omega^2 x^2 - \gamma x^3 + \beta x^4 \quad (4.11)$$

Luego de la misma manera que la metodología para la radiación cambiamos las coordenadas de posición x y momento P del Hamiltoniano por los operadores de creación y aniquilación del oscilador armónico, se obtiene:

$$H_0 = \hbar\Omega \left(a^+ a + \frac{1}{2} \right) - \gamma \left(\frac{\hbar}{2\mu\Omega} \right)^{3/2} (a^+ a)^3 + \beta \left(\frac{\hbar}{2\mu\Omega} \right)^2 (a^+ a)^4, \quad (4.12)$$

además nos ayudamos de la metodología anterior, puesto que conocemos las siguientes relaciones

$$\begin{aligned} (a^+ a)^3 &= (a^3 + a^{+3} + 3a^{+2}a + 3a^+a + 3a^+a^2 + 3a + 3a^+) \\ (a^+ + a)^4 &= (a^4 + a^{+4} + 4a^{+3}a + 4a^+a^3 + 6a^{+2}a^2 + 6a^2 + 6a^{+2} + \\ &\quad + 12a^+a + 3) \end{aligned} \quad (4.13)$$

Simplificando la notación del Hamiltoniano mediante sumatorias, éste se lo pue-

de escribir en dos partes

$$H_0 = \sum_{0 \leq i+j \leq 2} f_{ij} a^{+i} a^j + \sum_{3 \leq i+j \leq 4} f_{ij} a^{+i} a^j, \quad (4.14)$$

donde la primera sumatoria contiene operadores de creación y aniquilación hasta segundo y la segunda contiene los de orden superior (hasta cuarto orden). Por otro lado, los f_{ij} guardan la anarmonicidad del potencial y están dados por las siguientes relaciones:

$$f_{00} = \frac{\hbar\Omega}{2} + 3\bar{\beta} \quad (4.15)$$

$$f_{01} = f_{10} = -3\bar{\beta} \quad (4.16)$$

$$f_{02} = f_{20} = 6\bar{\beta} \quad (4.17)$$

$$f_{11} = 12\bar{\beta} + \hbar\Omega \quad (4.18)$$

$$f_{03} = f_{30} = -\bar{\gamma} \quad (4.19)$$

$$f_{12} = f_{21} = -3\bar{\gamma} \quad (4.20)$$

$$f_{22} = 6\bar{\beta} \quad (4.21)$$

$$f_{13} = f_{31} = 4\bar{\beta} \quad (4.22)$$

$$f_{40} = f_{04} = \bar{\beta} \quad (4.23)$$

con, $\bar{\beta} = \beta(\frac{\hbar}{2\mu\Omega})^2$ y $\bar{\gamma} = \gamma(\frac{\hbar}{2\mu\Omega})^{3/2}$.

Debido a que los operadores de creación y aniquilación contenidos en la segunda sumatoria de (4.14) (los de orden superior) no cierran el álgebra de Lie es difícil seguir con el tratamiento algebraico. Por lo cual, tenemos que realizar una transformación de Bogoliubov generalizada la cual se introduce con unos nuevos operadores b^+ y b descritos por la siguiente relación:

$$a = t_1 b + t_2 b^+ + t_3 \quad (4.24)$$

$$a^+ = t_1^* b^+ + t_2^* b + t_3^*, \quad (4.25)$$

donde $*$ es el conjugado y t_1 , t_2 y t_3 son en general números complejos.

Los nuevos operadores de creación y aniquilación b^+ y b respectivamente, de-

ben satisfacer la siguiente relación de conmutación para que la transformación sea unitaria

$$[b; b^+] = [a; a^+] = 1, \quad (4.26)$$

y se impone las siguientes condiciones sobre los coeficientes de transformación

$$\begin{aligned} t_1 &= \cosh \theta, \\ t_2 &= \sinh \theta, \end{aligned} \quad (4.27)$$

Al momento de cambiar todos los operadores a y a^+ del Hamiltoniano a los nuevos operadores b y b^+ necesitamos los siguientes resultados reescribiendolos en orden normal (se necesita las relaciones (4.25))

$$\begin{aligned} a^2 &= t_1^2 b^2 + t_2^2 b^{+2} + t_3^2 + t_1 t_2 + 2t_1 t_3 b + 2t_2 t_3 b^+ \\ a^{+2} &= t_1^{*2} b^{+2} + t_2^{*2} b^2 + t_3^{*2} + t_1^* t_2^* + 2t_1^* t_3^* b^+ + 2t_2^* t_3^* b \\ a^+ a &= b^{+2} t_1^* t_2 + b^2 t_2^* t_1 + |t_3|^2 + b^+ b + b^+ (t_1^* t_3 + t_3^* t_2) + |t_2|^2 + \\ &\quad + b(t_2^* t_3 + t_1 t_3^*). \end{aligned} \quad (4.28)$$

Los siguientes términos (en orden normal) después de realizar los respectivos cálculos son sólo hasta segundo orden ya que los de orden superior no cierran el álgebra:

Los términos a^3 , a^{+3} , a^4 , a^{+4} en función de b y b^+ resultan

$$\begin{aligned}
a^3 &= b^{+2}3t_3t_2^2 + b^23t_3t_1^2 + b^+(3t_2t_3^2 + t_1t_2^2) + b(3t_1t_3^2 + t_1^2t_2) + \\
&\quad + 3t_1t_2t_3 + t_3^3 \\
a^{+3} &= b^23t_3^*t_2^{*2} + b^{+2}3t_3^*t_1^{*2} + b(3t_2^*t_3^{*2} + t_1^*t_2^{*2}) + b^+(3t_1^*t_3^{*2} + t_1^{*2}t_2^*) + \\
&\quad + 3t_1^*t_2^*t_3^* + t_3^{*3} \\
a^4 &= b^{+2}(6t_3^2t_2^2 + t_1t_2^3) + b^2(6t_1^2t_3^2 + t_1^3t_2) + b^+(4t_2t_3^2 + 4t_1t_2^2t_3) + \\
&\quad + b(4t_1t_3^2 + 4t_1^2t_2t_3) + 6t_1t_2t_3^2 + t_1^2t_2^2 + t_3^4 \\
a^{+4} &= b^2(6t_3^{*2}t_2^{*2} + t_1^*t_2^{*3}) + b^{+2}(6t_1^{*2}t_3^{*2} + t_1^{*2}t_2^*) + b(4t_2^*t_3^{*2} + 4t_1^*t_2^{*2}t_3^*) \\
&\quad + b^+(4t_1^*t_3^{*2} + 4t_1^{*2}t_2^*t_3^*) + 6t_1^*t_2^*t_3^{*2} + t_1^{*2}t_2^{*2} + t_3^{*4}
\end{aligned} \tag{4.29}$$

Los términos bilineales de tercer orden en función de b y b^+ resultan

$$\begin{aligned}
a^+a^2 &= b^{+2}(2t_1^*t_2t_3 + t_3^*t_2^2) + b^2(2t_1t_2^*t_3 + t_1^2t_3^*) + b^+(2t_2|t_3|^2 + t_2|t_1|^2 + t_1^*t_3^2) + \\
&\quad + b(2t_1|t_3|^2 + t_1|t_2|^2 + t_2^*t_3^2) + b^+b2t_3 + t_3|t_3|^2 + 2t_3|t_2|^2 + t_1t_2t_3^* \\
a^{+2}a &= b^{+2}(2t_1^*t_2t_3^* + t_1^{*2}t_3) + b^2(2t_1t_2^*t_3^* + t_2^{*2}t_3) + b^+(2t_1^*|t_3|^2 + t_1^*|t_2|^2 + t_2t_3^{*2}) + \\
&\quad + b(2t_2^*|t_3|^2 + t_2^*|t_1|^2 + t_1t_3^{*2}) + b^+b2t_3^* + t_3^*|t_2|^2 + 2t_3^*|t_3|^2 + t_1^*t_2^*t_3
\end{aligned} \tag{4.30}$$

El término $a^{+2}a^2$ en función de b y b^+ resulta

$$\begin{aligned}
a^{+2}a^2 &= b^{+2}(4t_1^*t_2|t_3|^2 + t_1^{*2}t_3^2 + t_1^*t_2|t_2|^2 + t_2^2t_3^{*2}) + \\
&\quad + b^2(4t_1t_2|t_3|^2 + t_3^2t_2^{*2} + t_1t_2^*|t_1|^2 + t_1^2t_3^{*2}) + \\
&\quad + b^+(2t_3t_1^*|t_3|^2 + 2t_1^*t_3|t_2|^2 + 2t_2t_3t_3^{*2} + 2t_2t_3^*|t_1|^2) + \\
&\quad + b(2t_1t_3t_3^{*2} + 2t_3t_2^*|t_1|^2 + 2t_1t_3^*|t_2|^2 + 2t_2^*t_3|t_3|^2) + \\
&\quad + b^+b4|t_3|^2 + 4|t_2|^2|t_3|^2 + |t_3|^4 + |t_2|^2|t_1|^2 + t_1t_2t_3^{*2} + t_1^*t_2^*t_3^2
\end{aligned} \tag{4.31}$$

Por último los términos bilineales de cuarto orden en función de $b+$ y b

$$\begin{aligned}
a^+ a^3 &= b^{+2}(3t_2^2|t_3|^2 + 3t_1^* t_2 t_3^2 + t_2^2|t_1|^2) + b^2(3t_1^2|t_3|^2 + 3t_1 t_2^* t_3^2 + t_1^2|t_2|^2) + \\
&+ b^+(3t_2 t_3|t_3|^2 + 3t_2 t_3|t_1|^2 + t_1^* t_3^3 + t_1 t_2^2 t_3^*) + \\
&+ b(3t_1 t_3|t_3|^2 + 3t_1 t_3|t_2|^2 + t_2^* t_3^3 + t_1^2 t_2 t_3^*) + b^+ b(t_1 t_2 + 3t_3^2) + t_3^2|t_3|^2 + \\
&+ 3t_3^2|t_2|^2 + 3t_1 t_2|t_3|^2 + t_1 t_2|t_2|^2 \\
a^{+3} a &= b^{+2}(3t_1^{*2}|t_3|^2 + 3t_1^* t_2 t_3^{*2} + t_1^{*2}|t_2|^2) + b^2(3t_2^{*2}|t_3|^2 + 3t_1 t_2^* t_3^{*2} + t_2^{*2}|t_1|^2) + \\
&+ b^+(3t_1^* t_3^*|t_3|^2 + 3t_1^* t_3^*|t_2|^2 + t_2 t_3^{*3} + t_1^{*2} t_2^* t_3 + \\
&+ b(3t_2^* t_3^*|t_3|^2 + 3t_2^* t_3^*|t_1|^2 + t_1 t_3^{*3} + t_1^* t_2^{*2} t_3) + b^+ b(t_1^* t_2^* + 3t_3^{*2}) + \\
&+ t_3^{*2}|t_3|^2 + 3t_3^{*2}|t_2|^2 + 3t_1^* t_2^*|t_3|^2 + t_1^* t_2^*|t_2|^2
\end{aligned} \tag{4.32}$$

Como primera aproximación rechazamos la contribución de los términos de orden superior y escribimos el Hamiltoniano aproximado en términos de los nuevos operadores como

$$\tilde{H}_0 = \tilde{H}_0(b, b^+) = \sum_{0 \leq i+j \leq 2} \phi_{ij}(b^+)^i b^j, \tag{4.33}$$

el cual contiene solo los operadores que cierran el álgebra. Imponemos también que no deben estar presentes términos cuadráticos y no lineales en (4.33) con lo cual $\phi_{20} = \phi_{02} = \phi_{01} = \phi_{10} = 0$, y como resultado tenemos las condiciones que faltaban sobre los coeficientes de la transformación de Bogoliubov

$$\begin{aligned}
t_3 &= \frac{-f_{10}}{2f_{20} + f_{11}}, \\
\theta &= \frac{\tanh\left(\frac{-2f_{02}}{f_{11}}\right)}{2}.
\end{aligned} \tag{4.34}$$

Con lo cual, el Hamiltoniano sin perturbar toma la forma

$$\tilde{H}_0 = \phi_{00} + \phi_{11} b^+ b. \tag{4.35}$$

Consideremos ahora un término de interacción de forma general

$$V(x, t) = F(t)x + G(t)x^2, \tag{4.36}$$

cuando se cambia x (después de reemplazar x por a y a^+) en términos de los operadores b y b^+ mediante (4.25) se tiene

$$V(t) = F(t)\sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\Omega}}(\chi_1 b + \chi_2 b^+ + \chi_3) + G(t)\frac{\hbar}{2\mu\Omega}(\chi_2^2 b^{+2} + 2\chi_2\chi_3 b^+ + 2\chi_1\chi_2 b^+ b + 2\chi_1\chi_3 b + \chi_1^2 b^2 + \chi_3^2 + \chi_1\chi_2), \quad (4.37)$$

donde

$$\chi_1 = t_1 + t_1^* \quad (4.38)$$

$$\chi_2 = t_2 + t_2^* \quad (4.39)$$

$$\chi_3 = t_3 + t_3^* \quad (4.40)$$

Con lo cual el Hamiltoniano del sistema molécula más término de interacción en términos de los operadores b y b^+ esta dado por

$$H = H_0 + V = \phi_{00} + \phi_{11} b^+ b + \sum_{0 \leq i+j \leq 2} \Psi_{ij} b^{+i} b^j. \quad (4.41)$$

Para evaluar la probabilidad de transición es conveniente cambiar la representación de Schrödinger a la de interacción o de Dirac donde la evolución debido al Hamiltoniano sin perturbar permanece fija y se define de la siguiente manera

$$H_I = U_0^+ V(t) U_0 = \sum_{0 \leq i+j \leq 2} \Psi_{ij} b^{+i} b^j e^{i\phi_{11} t(i-j)/\hbar}, \quad (4.42)$$

donde $U_0 = e^{-iH_0 t/\hbar} = e^{-\phi_{00} t/\hbar} e^{-i\phi_{11} t b^+ b/\hbar}$, ϕ_{11} es la suma de todos los términos que contiene $b^+ b$ de los resultados anteriores

$$\phi_{11} = f_{11} + f_{12} 2t_3 + f_{21} 2t_3^* + f_{22} 4|t_3|^2 + f_{13}(t_1 t_2 + 3t_3^2) + f_{31}(t_1^* t_2^* + 3t_3^*) \quad (4.43)$$

y el operador de evolución temporal en esta representación satisface la ecuación diferencial

$$i\hbar \frac{dU_I(t)}{dt} = H_I(t) U_I(t), \quad (4.44)$$

con la condición inicial $U_I(0) = 0$. Además, los Ψ_{ij} de (4.42) están dados por

$$\begin{aligned}
\Psi_{00} &= F(t) \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\Omega}} \chi_3 + G(t) \frac{\hbar}{2\mu\Omega} (\chi_3^2 + \chi_1\chi_2) \\
\Psi_{01} &= F(t) \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\Omega}} \chi_1 + 2\chi_1\chi_3 G(t) \frac{\hbar}{2\mu\Omega} \\
\Psi_{10} &= F(t) \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\Omega}} \chi_2 + 2\chi_2\chi_3 G(t) \frac{\hbar}{2\mu\Omega} \\
\Psi_{11} &= G(t) \frac{\hbar}{2\mu\Omega} 2\chi_1\chi_2 \\
\Psi_{02} &= G(t) \frac{\hbar}{2\mu\Omega} \chi_1^2 \\
\Psi_{20} &= G(t) \frac{\hbar}{2\mu\Omega} \chi_2^2
\end{aligned} \tag{4.45}$$

Como el conjunto de operadores b^+ y b en la ecuación (4.42) forman un álgebra de Lie cerrada se utiliza la formulación de Wei-Norman para formar el operador de evolución [22]

$$U_I(t) = e^{-\alpha_1(t)b^{+2}} e^{-\alpha_2(t)b^+} e^{-\alpha_3(t)b^+b} e^{-\alpha_4(t)b} e^{-\alpha_5(t)b^2} e^{-\alpha_6(t)}, \tag{4.46}$$

con funciones complejas dependientes del tiempo α_i que deben ser determinadas mediante la ecuación (4.44). El sistema de ecuaciones y la resolución de las mismas es similar al obtenido cuando la molécula interacciona con radiación y no se amerita realizar los otra vez. Por otro lado, es necesario reemplazar el potencial arbitrario por el de colisión.

4.4.2. Colisión colineal átomo molécula diatómica

Para el estudio de las transiciones vibracionales el impacto está confinado a una línea recta, como la siguiente figura

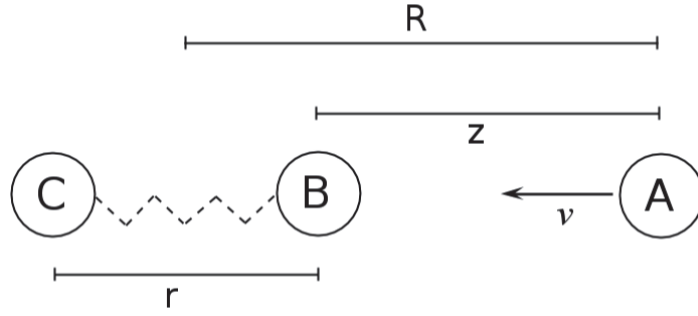


Figura 4.11: Esquema de colisión lineal átomo - molécula diatómica.

esto permite descartar transiciones vibracionales además de simplificar considerablemente el problema. El potencial de interacción entre los átomos B y A puede simplificarse y quedando una exponencial repulsiva del tipo

$$V(z) = De^{-z/L}, \quad (4.47)$$

donde D y L son constantes del potencial, z es la distancia entre los átomos B y A y r representa la distancia entre los átomos de la molécula diatómica. Además, R es la distancia entre el A y el centro de masa de la molécula y cumple $R = z - \Gamma(d - x)$, donde x es el desplazamiento de la coordenada vibracional medido desde la posición de equilibrio de la molécula d , Γ se relaciona con las masas de los átomos que forman la molécula y cumple $\Gamma = \frac{m_c}{m_B + m_c}$. Con lo cual el potencial se reescribe como

$$V(x, t) = E \operatorname{sech}^2\left(\sqrt{\frac{E}{2m_{\text{sist}}}} \frac{t}{L}\right) e^{\Gamma x/L}, \quad (4.48)$$

donde $m_{\text{sist}} = \frac{m_A M}{m_A + M}$, $M = m_B + m_c$ es la masa de la molécula, $E = De^{\frac{\Gamma d}{L}}$ y D es la energía cinética inicial del proyectil o átomo. Si desarrollamos en Taylor la exponencial hasta segundo orden en la coordenada de desplazamiento y lo comparamos con (4.36) tenemos que

$$F(t) = E \left(\frac{\Gamma}{L}\right) \operatorname{sech}\left(\sqrt{\frac{E}{2m_{\text{sist}}}} \frac{t}{L}\right)^2 \quad (4.49)$$

$$G(t) = E \left(\frac{\Gamma^2}{2L^2}\right) \operatorname{sech}\left(\sqrt{\frac{E}{2m_{\text{sist}}}} \frac{t}{L}\right)^2 \quad (4.50)$$

además, $D = 1/2m_{sist}v^2$, con v la velocidad inicial del proyectil.

4.4.3. Resultados numéricos

La aplicación de esta metodología es aplicada a las cuatro moléculas que se estudiaron en la interacción radiación - materia, es decir, $H - X$ siendo X un elemento de la familia de los halógenos (tabla 4.1) y con el átomo de colisión Helio. Puede verse que el He con una masa de 4 (*u.m.a*) y velocidades del átomo incidente (v) de $2.5 \times 10^4 m/s$ y $3.0 \times 10^4 m/s$ para realizar los respectivos análisis. De la misma manera que el caso de radiación - materia el estudio de las transiciones son estudiados en permanencia, excitación y desexcitación. Los tiempos son escogidos de esta manera para ver la evolución completa de las moléculas. En el *eje y* se encuentra la probabilidad entre 0 y 1.

Permanencia

Los siguientes gráficos presentan cómo cambia la probabilidad de permanencia en cada estado cuando la velocidad del proyectil o átomo de He aumenta de 2.5 a $3.0 \times 10^4 m/s$.

En el estado base: 0 - 0

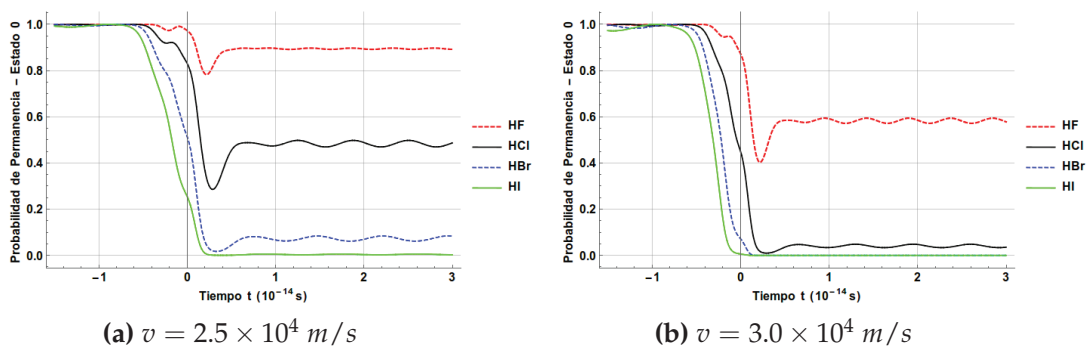


Figura 4.12: Probabilidad de permanencia en el estado base para $v = 2.5 \times 10^4$ y $3.0 \times 10^4 m/s$. Para la colisión $H - X$ y He .

En el primer estado excitado: 1 - 1

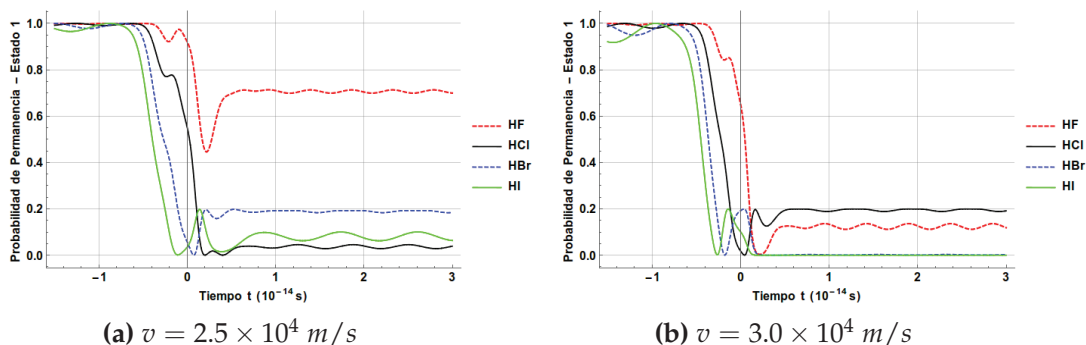


Figura 4.13: Probabilidad de permanencia en el primer estado excitado para $v = 2.5 \times 10^4$ y $3.0 \times 10^4 \text{ m/s}$. Para la colisión $H - X$ y He .

En el segundo estado excitado: 2 - 2

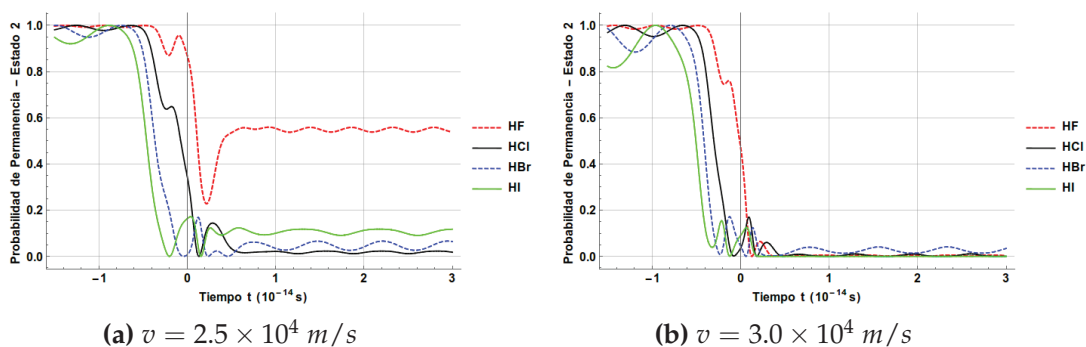


Figura 4.14: Probabilidad de permanencia en el segundo estado base para 2.5×10^4 y $3.0 \times 10^4 \text{ m/s}$. Para la colisión $H - X$ y He .

Comentario para las diferentes permanencias

En general se observa que para una velocidad mayor del átomo de He las probabilidades decrecen. Esta característica es vital ya que se debe a la energía cinética del proyectil que se transforma en energía vibracional de la molécula, luego ésta oscila y pasa a un estado excitado, lo cual es evidente por la disminución de la probabilidad. Un caso muy particular es el de la molécula de HF , la cual para velocidades bajas del átomo incidente esta molécula puede regresar al estado de permanencia (4.12a). Esto se relaciona con la rigidez k_e y D_e del potencial de Rydberg (tabla 4.1) que para esta molécula son valores muy altos en comparación con las otras moléculas. Otro caso muy particular son las moléculas HI y HBr que para altas velocidades del proyectil las permanencias son nulas, consecuencia de bajos valores para K_e y D_e .

Excitación

Los siguientes gráficos presentan cómo cambia la probabilidad de excitación cuando la velocidad del proyectil o átomo de He aumenta de 2.5 a 3.0×10^4 m/s .

Desde el estado base hasta el primer estado excitado: $0 \rightarrow 1$

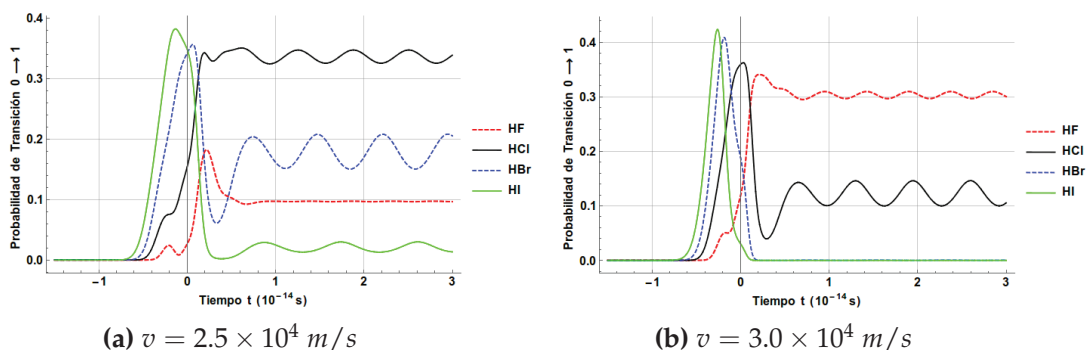


Figura 4.15: Probabilidad de transición desde el estado base hasta el primer excitado para 2.5×10^4 y 3.0×10^4 m/s . Para la colisión $H - X$ y He .

Desde el primer estado excitado hasta el segundo estado excitado: $1 \rightarrow 2$

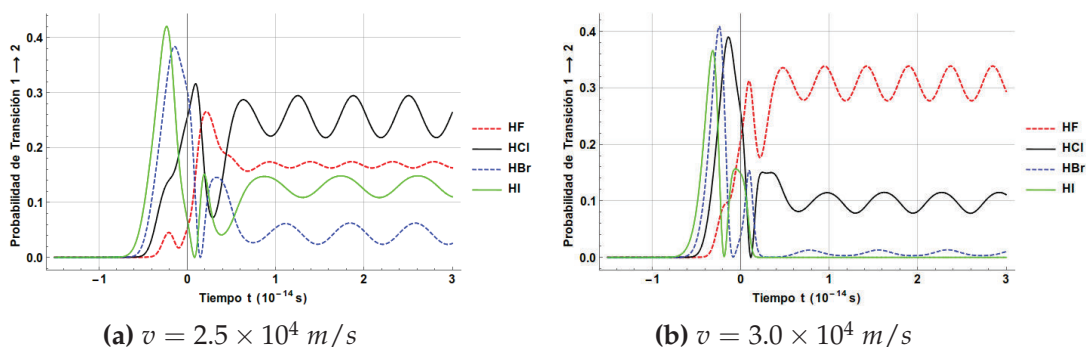


Figura 4.16: Probabilidad de transición desde el primer estado excitado hasta el segundo excitado para 2.5×10^4 y 3.0×10^4 m/s . Para la colisión $H - X$ y He .

Desde el estado base hasta el segundo estado excitado: $0 \rightarrow 2$

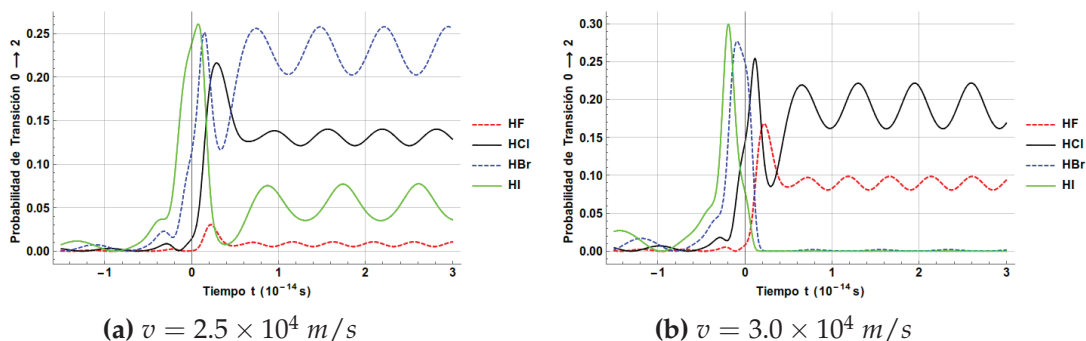


Figura 4.17: Probabilidad de transición desde el estado base hasta el segundo excitado para 2.5×10^4 y 3.0×10^4 m/s. Para la colisión $H - X$ y He .

Comentario para las diferentes excitaciones

En general se espera que cuando la velocidad del proyectil incidente aumente, las probabilidades de excitación también aumenten. La excepción son las moléculas *HBr* y *HI*, las cuales al aumentar la velocidad sus probabilidades de excitación después de la interacción llegan a ser cero. Esto se debe a una energía cinética del átomo incidente alta que destruye la molécula. Otro caso contradictorio es la molécula de *HCl*, la cual para transiciones entre estados contiguos su probabilidad decrece cuando la velocidad del proyectil es aumentada. Por otro lado, para bajas velocidades del proyectil la molécula de *HBr* previamente excitada (estado 1) accede al siguiente estado excitado con una probabilidad muy baja casi cero (figura 4.17a). De la misma manera para velocidades bajas del proyectil, la molécula de *HBr* en la transición $0 \rightarrow 2$ tiene la mayor probabilidad de transición. Contrastando con lo anterior a velocidades altas del proyectil, *HF* tiene la mayor probabilidad de acceder a estados excitados contiguos caso que no ocurre para la transición $0 \rightarrow 2$. Sólo para la molécula de *HF* se cumple la primera oración.

Desexcitación

Los siguientes gráficos presentan cómo cambia la probabilidad de desexcitación cuando la velocidad del proyectil o átomo de *He* aumenta de 2.5 a 3.0×10^4 m/s.

Desde el primer estado excitado hasta el estado base: $1 \rightarrow 0$

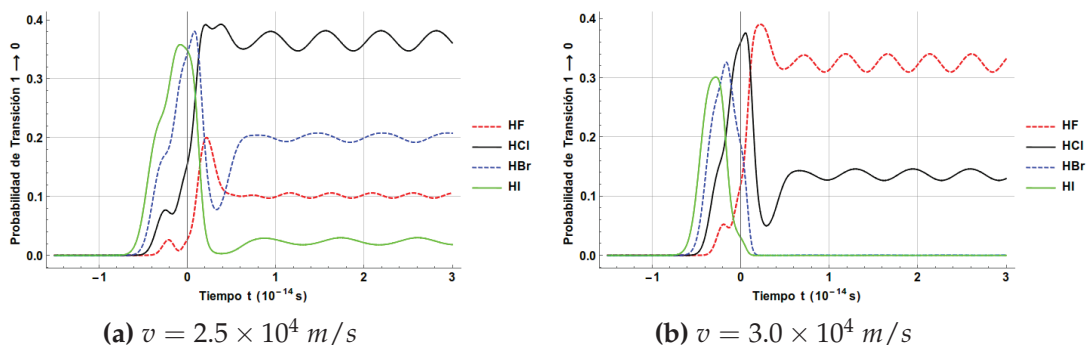


Figura 4.18: Probabilidad de transición desde el primer estado excitado hasta el estado base para 2.5×10^4 y 3.0×10^4 m/s. Para la colisión $H - X$ y He .

Desde el segundo estado excitado hasta el primer estado excitado: $2 \rightarrow 1$

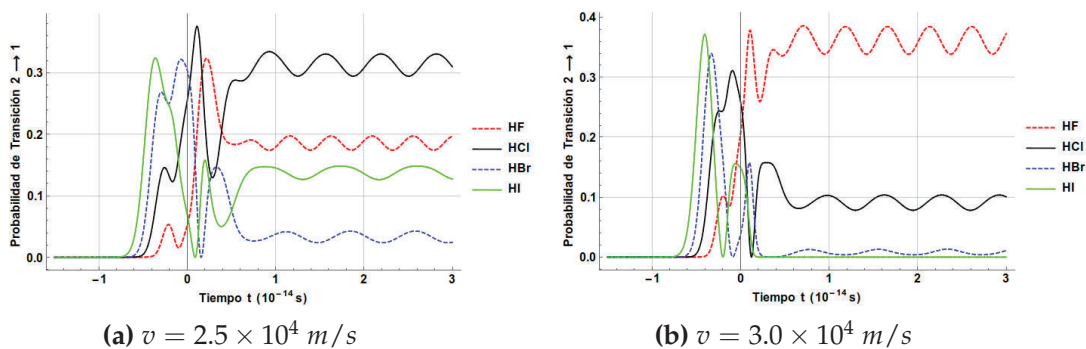


Figura 4.19: Probabilidad de transición desde el segundo estado excitado hasta el primer estado excitado para 2.5×10^4 y 3.0×10^4 m/s. Para la colisión $H - X$ y He .

Desde el segundo estado excitado hasta el estado base: $2 \rightarrow 0$

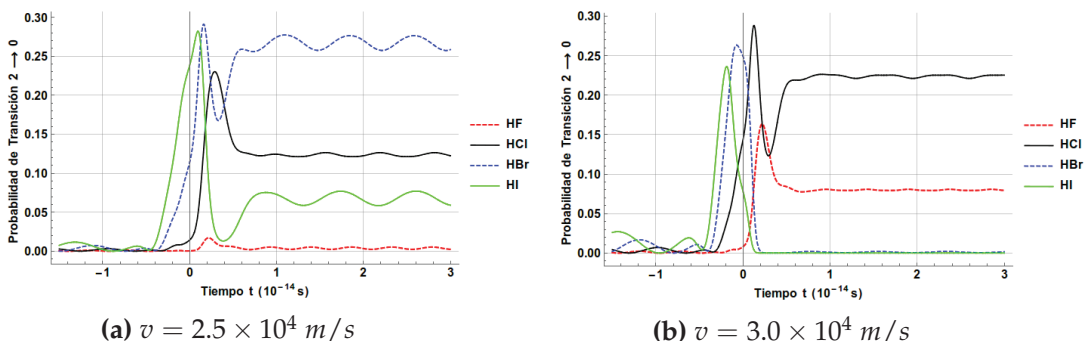


Figura 4.20: Probabilidad de transición desde el segundo estado excitado hasta el estado base para 2.5×10^4 y 3.0×10^4 m/s . Para la colisión $H - X$ y He .

Comentario para las diferentes desexcitaciones

Las gráficas de desexcitaciones son similares a las de excitación puesto que empiezan desde cero, luego existe un pico de interacción y al final se estabilizan. Los resultados también son parecidos comparados con los de excitación. Por ejemplo, a una velocidad mayor de la partícula incidente HBr y HI tienen probabilidades nulas después de la interacción. Para la transición $0 \rightarrow 2$ a una velocidad baja del proyectil, HBr y HI pueden desexcitarse con mayor facilidad que HF , lo mismo ocurre con estas dos moléculas en la excitación. También de la misma manera que la excitación HF tiene probabilidades mayores cuando aumenta la velocidad del proyectil.

4.4.4. Características de las moléculas diatómicas heteronucleares (HX) luego de la colisión con el proyectil (átomo)

El choque entre la molécula y el átomo puede ser visto en nuestro caso como una fuerza que comprime un resorte, ello en vista que las moléculas estudiadas, tienen potenciales que pueden representarse como un resorte. Por otro lado, la probabilidad de vibración está influenciada tanto por la energía cinética de la partícula incidente, como por la constante elástica k_e asociada al enlace o al resorte.

A medida que la constante k_e aumente para una velocidad fija del proyectil, será más difícil para la molécula promoverse hacia estados vibraciones excitados dada la rigidez del resorte o del enlace, expresada a través de la constante k_e . En el caso contrario, es decir, cuando k_e disminuya, la molécula puede vibrar más y por lo cual le es más favorable promoverse hacia estados excitados. Esto puede evidenciarse

en la probabilidad de permanencia considerando como ejemplo, la molécula *HF* la cual tiene una $k_e = 800 \text{ N/m}$ (tabla 4.1), alta en comparación con las restantes moléculas. Para una velocidad de $2.5 \times 10^4 \text{ m/s}$ del proyectil incidente (*He*), la molécula *HF* tiene probabilidades altas a quedarse en los estados propuestos, con valores de aproximadamente 90 % para el estado 0, 70 % para el estado 1 y 55 % para el estado 2. Un ejemplo contrario lo muestra la molécula *HBr*, que con $k_e = 300 \text{ N/m}$ y a la misma velocidad del proyectil incidente, tiene probabilidades bajas, del orden 10 % para el estado 0, 20 % para el estado 1 y 5 % para el estado 2. Podemos también decir que a la velocidad de $2.5 \times 10^4 \text{ m/s}$ o mayores, podemos disociar la molécula *HI*, ya que su probabilidad de permanencia en el estado base, es cero.

En la tabla 4.3, podemos observar que a velocidades de $3.0 \times 10^4 \text{ m/s}$ de parte del proyectil, tanto la molécula *HBr* como la molécula *HI*, estarán totalmente disociadas. Por el contrario, podemos observar que para velocidades del proyectil de $2.5 \times 10^4 \text{ m/s}$, sólo la molécula *HI* puede disociarse. Con estos ejemplos, se destaca la importancia de la constante k_e en la probabilidad de transición para las diferentes moléculas. Podemos observar que las gráficas de probabilidad concuerdan con el análisis esperado.

Molécula	Energía cinética incidente ($\times 10^{-19} \text{ J}$)		Energía de disociación ($\times 10^{-19} \text{ J}$)
	$2.5 \times 10^4 \text{ m/s}$	$3.0 \times 10^4 \text{ m/s}$	
<i>HF</i>	5.16	7.43	9.812
<i>HCl</i>	5.189	7.47	7.100
<i>HBr</i>	5.20	7.50	5.725
<i>HI</i>	5.21	7.51	4.898

Tabla 4.3: Energía cinética incidente y energía de disociación para las moléculas en estudio. $2.5 \times 10^4 \text{ m/s}$ y $3.0 \times 10^4 \text{ m/s}$ son las velocidades de incidencia del proyectil *He*.

Esto se esperaba ya que las constantes k_e para las moléculas *HBr* y *HI*, son 380 N/m y 290 N/m , respectivamente, valores bajos en comparación con las de las moléculas *HF* y *HCl* que son 800 N/m y 480 N/m (tabla 4.1), respectivamente.

Capítulo 5

Conclusiones

Observando las gráficas de interacción radiación materia se puede concluir que la frecuencia del campo no juega un rol significativo en las probabilidades de transición. Esto nos demuestran los pequeños cambios en la magnitud de las probabilidades cuando la frecuencia del campo incidente aumenta. Tenemos que agregar que en nuestro estudio la frecuencia tomó los valores $1, 2$ y $3 \times 10^{14} Hz$ con lo cual no existe un cambio en el orden de la potencia de 10, éste puede ser el motivo por lo cual las probabilidades no se vieron afectadas considerablemente. Pero desde el punto de vista de la espectroscopia, la frecuencia de la radiación incidente solo afecta en la energía de los fotones mas no en el número de fotones incidentes. Por tal motivo, las probabilidades de transición de un sistema molecular como es nuestro caso no se verían afectadas en gran proporción como se observan en nuestros resultados.

Por otro lado, el incremento en la intensidad de la radiación incidente juega un rol preponderante en las probabilidades de transición. Los cambios en la magnitud de las probabilidades son muy considerables cuando aumenta la intensidad del campo. Un ejemplo, es la transiciones $0 \rightarrow 1$ (figura 4.4 columna derecha) donde la magnitud máxima de probabilidad parte desde 0.014 (a $\bar{\eta} = 5\bar{\gamma}$) hasta llegar a 0.30 (para $\bar{\eta} = 15\bar{\gamma}$), es decir, de tener una probabilidad cercana a cero en un principio y pasa a tener un valor importante de 30% cuando se triplica la intensidad. Este resultado concuerda con la teoría cuántica, debido a que al aumentar la intensidad del campo estamos incrementando el número de fotones que pueden interactuar con las moléculas y por ende existen más moléculas excitadas lo cual influye en la magnitud de la probabilidad.

Una característica muy importante para la metodología radiación materia es la de presentar transiciones prohibidas. Este tipo de transiciones se encuentran por valores bajos de probabilidad. En los análisis realizados, sea variando frecuencia o intensidad del campo las transiciones $0 \rightarrow 2$ y $2 \rightarrow 0$, saltos entre dos niveles energéticos, tienen siempre los menores valores de probabilidad. Desde el punto de vista de la aproximación dipolar, las transiciones que existen son entre estados consecutivos con lo cual nuestro método presentado concuerda.

La otra metodología, materia interactuando con materia presenta características reales de una colisión. Puesto que, en las gráficas de las probabilidades se observa como una vez que ocurre la interacción, la energía cinética del proyectil se convierte en energía vibracional de la molécula. Lo cual se hace evidente por la disminución o el aumento de la probabilidad. Además, observamos que para cierta energía la molécula de *HF* puede regresar a su estado, es decir, no es promovida a un estado excitado para energía bajas del proyectil.

Como comentario final, los dos procedimientos pese a la dificultad de los cálculos entregan situaciones reales de un sistema interactuando tanto con radiación como con materia que pueden ser consideradas importantes en estudios que se deseen conocer las probabilidades de transición. Es importante señalar que existen limitaciones en los cálculos realizados como los distintos de desarrollos en Taylor y los elementos del álgebra no considerados que pueden contener información del tipo de interacción. Además, el presente trabajo de titulación puede ser extendido mediante varias formas que pueden ser: trabajar con moléculas triatómicas, incluir en el álgebra de Lie los elementos de orden superior o simplemente cambiar el potencial de Rydberg por otro.

Bibliografía

- [1] A. Frank, R. Lemus, M. Carvajal, C. Jung, and E. Ziemmiak. SU(2) approximation to the coupling of Morse oscillators. *Chem. Phys. Lett.*, 308:91, 1999.
- [2] O. Álvarez-Bajo, M. Sánchez-Castellanos, and R. Lemus. Some considerations on the description of vibrational excitations in terms of $U(v+1)$ unitary groups. *J. Mol. Spectrosc.*, 236:134, 2006.
- [3] S. Fonseca dos Santos, N. Balakrishnan, S. Leppa, G. Quéméner, R. C. Forrey, R. J. Hinde, and P. C. Stancil. Quantum dynamics of rovibrational transitions in H₂-H₂ collisions: Internal energy and rotational angular momentum conservation effects. *J. Chem. Phys.*, 134:214303, 2011.
- [4] C. J. Eyles, M. Brouard, C. H. Yang, J. Klos, F. J. Aoiz, A. Gijbbersen, A. E. Wiskerke, and S. Stolte. Interference structures in the differential cross-sections for inelastic scattering of NO by Ar. *Nat. Chem.*, 3:597, 2011.
- [5] M. Sánchez-Castellanos, O. Álvarez-Bajo, C.A. Amezcua-Eccius, and R. Lemus. Vibrational excitations of arsine in the framework of a local unitary group approach. *J. Mol. Spectrosc.*, 240:81, 2006.
- [6] C. A. Amezcua-Eccius, O. Álvarez-Bajo, M. Sánchez-Castellanos, and R. Lemus. A local description of vibrational excitations of stibine in the framework of a unitary group approach. *J. Mol. Spectrosc.*, 240:164, 2006.
- [7] O. Álvarez-Bajo, R. D. Santiago, R. Lemus, J. M. Arias, J. Gómez-Camacho, and M. Rodríguez-Gallardo. An algebraic model to describe atom-diatom inelastic collisions in the semiclassical approximation. *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.*, 40:4513, 2007.
- [8] J. Récamier and W. Mochán. Energy transfer to an anharmonic diatomic system. *Mol. Phys.*, 107:1467, 2009.

- [9] J. K. Murrell and K. S. Sorbie. New analytic form for the potential energy curves of stable diatomic states. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 70:1552, 1974.
- [10] Y. P. Varshni. Comparative study of potential energy functions for diatomic molecules. *Rev. Mod. Phys.*, 29:664, 1957.
- [11] R. J. Le Roy. RKR1: A computer program implementing the first-order rkr method for determining diatomic molecule potential energy functions. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, pages 0022–4073, 2016.
- [12] L. Biolsi and M. Biolsi. The ideal and real gas heat capacity of potassium atoms at high temperatures. *Int. J. Thermophys.*, 37:1, 2016.
- [13] J. Yang, Y. Guan, W. Zhao, Z. Zhou, X. Han, J. Ma, V. V. Sovkov, V. S. Ivanov, E. H. Ahmed, A. M. Lyyra, and X. Da. Observations and analysis with the spline-based Rydberg-Klein-Rees approach for the state of Rb₂. *J. Chem. Phys.*, 144:024308, 2016.
- [14] H. Feng, Y. Liu, Y. Zheng, S. Ding, and W. Ren. Analytical control of small molecules by intense laser pulse in an algebraic model. *Phy. Rev. A: At. Mol. Opt. Phys.*, 75:063417, 2007.
- [15] D. DeMille. Quantum computation with trapped polar molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 88(6):067901, 2002.
- [16] P. F. Bernath. *Spectra of atoms and molecules.*, volume 2. Oxford University Press, 1995.
- [17] F. Iachello and R. D. Levine. *Algebraic theory of molecules.* Oxford University Press, 2005.
- [18] R. D. Levine. *Molecular Reaction Dynamics.* Cambridge University Press, 2005.
- [19] S. Sternberg. *Group Theory and Physics.* Cambridge University Press, 1994.
- [20] P. Woit. Quantum theory, groups and representations: An introduction, January 2016.
- [21] R. Sayer. Quantum dynamics using lie algebras, with explorations in the chaotic behavior of oscillators. Master of science, Brigham Young University, December 2012.

- [22] J. Wei. and E. Norman. Lie algebraic solution of linear differential equations. *Math. Phys.*, 4(4):575, April 1963.
- [23] I. Urdaneta and J. L. Paz. Transition probabilities of anharmonic systems coupled to time dependent electric fields. *Phys. Lett. A*, 296:181, March 2002.
- [24] D. Mundarain, J. L. Paz, A. J. Récamier, M. C. Salazar, and A. J. Hernández. Transition probabilities of molecular systems in the presence of time dependent electric fields. *Phys. Lett. A*, 273:42, August 2000.
- [25] W. Sheehan. Rydberg potencial energy function for diatomic molecules as extended to polyatomic species and activated complex. *J. Chem. Phys.*, 69:923, 1965.
- [26] J. Lee. Statistical mechanics - lecture notes. http://solar.njit.edu/~leej/lecture/ph641/ch06_summary.pdf, Accessed: 2016-05-11.
- [27] I. Urdaneta and J. L. Paz. Algebraic derivation of the iterative-perturbative method as a global squeezing and displacement transformation. *Int. J. Quant. Chem.*, 94:179, 2003.
- [28] J. Yuen. Two-photon coherent states of the radiation field. *Phys. Rev. A: At. Mol. Opt. Phys.*, 13(6):2226, June 1976.
- [29] E. G. Dwight. *American Institute of Physics Handbook*. McGraw-Hill, 1972.
- [30] A. Mendoza-García, A. Romero-Depablos, J. Récamier, and W. L. Mochánand J. L. Paz. Algebraic methods applied to the study of energy transfer in anharmonic system. *Mol. Phys.*, 108:3417, 2010.
- [31] E. Schrödinger. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Phys. Rev.*, 28:1049, Dec 1926.
- [32] J. T. Yardley. *Introduction to molecular Energy Transfer*. Academic Press, 1980.
- [33] N. Martin. *Coherent states and squeezed states, supercoherent states and supersqueezed states*. Word Scientific, 1992.
- [34] T. Mehen. Notes on Baker-Campbell-Hausdorff (BCH) formulae, 2014.

Anexos A

Cálculo de la probabilidad: desarrollo hasta 3^o orden

Partiendo del potencial diatómico dado por la función de Rydberg (3.1)

$$U_d = -D_e(1 + q)e^{-q}, \quad A = D_e \quad (\text{A.1})$$

desarrollado en la variable q hasta tercer orden:

$$U_d \approx -A + \frac{Aq^2}{2} - \frac{Aq^3}{3} + O(q^4) \quad (\text{A.2})$$

El Hamiltoniano del sistema es

$$H = \frac{P^2}{2m} + \frac{A}{2}q^2 - \frac{A}{3}q^3 - eqE_x(t), \quad (\text{A.3})$$

donde $\frac{P^2}{2m}$ es la energía cinética del sistema y $-eqE_x(t)$ es la energía de interacción radiación-materia. Escribiendo al Hamiltoniano en una manera más compacta

$$H = H_0 + V_0 + V_1, \quad (\text{A.4})$$

donde: $H_0 = \frac{P^2}{2m} + \frac{m\Omega^2}{2}q^2$, siendo $A = m\Omega^2$, V_0 y V_1 son identificados después de hacer el cambio de variable $q = (\frac{\hbar}{2m\Omega})^{1/2}(a + a^\dagger)$ (a y a^\dagger son los operadores de creación y aniquilación), Ω es la frecuencia natural de la molécula. Además, la interacción radiación materia se la toma como dipolar eléctrica con $E_x(t) = E_0 \cos(\omega t)$ (ω es la frecuencia de la radiación incidente).

Haciendo el cambio de variable de q con los operadores de creación y aniquila-

ción (2.3)

$$\begin{aligned}
H_0 &= \hbar\Omega(a^+a + 1/2), \\
V_0 &= \gamma\left(\frac{\hbar}{2m\Omega}\right)^{3/2}(3a + 3a^+) - e\left(\frac{\hbar}{2m\Omega}\right)^{1/2}(a + a^+)E_0\cos(\omega t), \\
V_1 &= \gamma\left(\frac{\hbar}{2m\Omega}\right)^{3/2}(a^3 + a^{\dagger 3} + 3a^{\dagger 2}a + 3a^+a^2),
\end{aligned} \tag{A.5}$$

además, V_1 será descartado en este paso.

Cambio de forma a V_0

$$V_0 = \sum_{0 \leq k+j \leq 2} f_{kj} a^{\dagger k} a^j, \tag{A.6}$$

identificando los coeficientes f_{kj} , se puede observar que muchos son cero, con excepción de:

$$f_{10} = f_{01} = 3\gamma\left(\frac{\hbar}{2m\Omega}\right)^{3/2} - e\left(\frac{\hbar}{2m\Omega}\right)^{1/2}E_0\cos(\omega t) \tag{A.7}$$

De una manera más compacta:

$$f_{10} = f_{01} = 3\bar{\gamma} - \eta_0\cos(\omega t), \tag{A.8}$$

con $\bar{\gamma} = \gamma\left(\frac{\hbar}{2m\Omega}\right)^{3/2}$ y $\eta_0 = e\left(\frac{\hbar}{2m\Omega}\right)^{1/2}E_0$.

Como la combinación de operador $\{a^+, a, I\}$ generan una álgebra de Lie finita, el operador de evolución puede ser escrito como un producto de exponenciales [22]

$$U_I = e^{-\alpha_1(a^+)^2} e^{-\alpha_2 a^+} e^{-\alpha_3 a^+ a} e^{-\alpha_4 a} e^{-\alpha_5 a^2} e^{-\alpha_6 I}, \tag{A.9}$$

donde α_i con $i = 1, \dots, 6$ son constantes complejas a determinar y dependen del tiempo.

Se las determina de

$$i\hbar\dot{U}_I = H_I U_I, \tag{A.10}$$

con lo cual se tiene:

$$\begin{aligned}
\partial_t \alpha_1 &= \frac{i}{\hbar} (g_{20} - 2g_{11}\alpha_1 + 4g_{02}\alpha_1^2), \\
\partial_t \alpha_2 &= \frac{i}{\hbar} (g_{10} - 2g_{11}\alpha_2 + 4g_{02}\alpha_1\alpha_2 - 2g_{01}\alpha_1), \\
\partial_t \alpha_3 &= \frac{i}{\hbar} (g_{11} - 4g_{02}\alpha_1) \\
\partial_t \alpha_4 &= \frac{i}{\hbar} (g_{01} - 2g_{02}\alpha_2) e^{-\alpha_3}, \\
\partial_t \alpha_5 &= \frac{i}{\hbar} g_{20} e^{-2\alpha_3}, \\
\partial_t \alpha_6 &= \frac{i}{\hbar} (g_{00} - 2g_{01}\alpha_2 + g_{02}(\alpha_2^2 - 2\alpha_1)),
\end{aligned} \tag{A.11}$$

donde $g_{kj} = f_{kj} e^{i\Omega(k-j)}$.

Solo las g_{kj} que son distintas de cero son las que dependen de f_{10} y f_{01} lo cual:

$$g_{10} = f_{10} e^{i\Omega t} \quad \text{y} \quad g_{01} = f_{01} e^{-i\Omega t}.$$

Con lo cual, $\alpha_1 = \alpha_3 = \alpha_5 = 0$, y resumiendo:

$$\begin{aligned}
\partial_t \alpha_2 &= \frac{i}{\hbar} g_{10}, \\
\partial_t \alpha_4 &= \frac{i}{\hbar} g_{01}, \\
\partial_t \alpha_6 &= -\frac{i}{\hbar} 2g_{01}\alpha_2.
\end{aligned} \tag{A.12}$$

Integrando:

$$\begin{aligned}
\alpha_2 &= \frac{e^{it\Omega} [3\tilde{\gamma}(w^2 - \Omega^2) + \eta_0 \Omega^2 \cos(wt) - iw\eta_0 \Omega \sin(wt)]}{\hbar \Omega (w^2 - \Omega^2)} + C_2 \\
\alpha_4 &= \frac{e^{-it\Omega} [-3\tilde{\gamma}(w^2 - \Omega^2) - \eta_0 \Omega^2 \cos(wt) - iw\eta_0 \Omega \sin(wt)]}{\hbar \Omega (w^2 - \Omega^2)} + C_4 \\
\alpha_6 &= \frac{i}{2\hbar^2 \Omega (w^2 - \Omega^2)} [2t(18w^2\tilde{\gamma}^2 - \Omega^2(18\tilde{\gamma}^2 + \eta_0^2)) - 12i\tilde{\gamma}\eta_0 \cos(wt) + i\eta_0^2 \Omega \cos(2wt) \\
&\quad - \frac{12\tilde{\gamma}\eta_0(w^2 - \Omega^2)\sin(wt)}{w} - \frac{\eta_0^2 \Omega^2 \sin(2wt)}{w}] + C_6,
\end{aligned} \tag{A.13}$$

donde C_1 , C_4 y C_6 son determinadas de $\dot{\alpha}_i = 0$.

Reemplazando, el operador de evolución queda totalmente determinado

$$U_I = e^{-\alpha_2 a^\dagger} e^{-\alpha_4 a} e^{-\alpha_6 I}. \quad (\text{A.14})$$

Con lo cual la amplitud de transición está dada por:

$$\langle n | U_I | m \rangle = \langle n | e^{-\alpha_2 a^\dagger} e^{-\alpha_4 a} e^{-\alpha_6 I} | m \rangle \quad (\text{A.15})$$

Para resolver esta última ecuación se introducen los estados coherentes (revisar Apéndice C). Un estado coherente es un estado propio del operador de aniquilación

$$a |\alpha\rangle = \alpha |\alpha\rangle, \quad (\text{A.16})$$

para el operador de creación se tiene algo similar

$$\langle \alpha | = a^\dagger \langle \alpha | = \alpha^* \langle \alpha | \quad (\text{A.17})$$

conjungando la ecuación anterior.

Estos estados se relacionan con los estados de número de la siguiente manera (C.20)

$$|\alpha\rangle = e^{-1/2|\alpha|^2} \sum_m \frac{\alpha^m}{\sqrt{m!}} |m\rangle \quad (\text{A.18})$$

o su vez,

$$|n\rangle = \frac{1}{\pi} \int |\alpha\rangle e^{-1/2|\alpha|^2} \frac{(\alpha^*)^n}{\sqrt{n!}} d^2\alpha. \quad (\text{A.19})$$

Los estados coherentes están normalizados, pero no son ortogonales (C.26)

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = 1 \quad \text{y} \quad \langle \alpha | \beta \rangle = e^{-1/2(|\alpha|^2 + |\beta|^2)} e^{\alpha^* \beta}. \quad (\text{A.20})$$

Reemplazando, (A.19) y (A.15),

$$U_{mn} = \frac{1}{\pi^2} \int \int \frac{e^{-1/2(|\alpha|^2 + |\beta|^2)}}{\sqrt{m!n!}} \beta^n (\alpha^*)^m \langle \beta | U_I | \alpha \rangle d^2\alpha d^2\beta, \quad (\text{A.21})$$

pero

$$\langle \beta | U_I | \alpha \rangle = e^{-\alpha_2 \beta^*} e^{-\alpha_4 \alpha} e^{-\alpha_6} \langle \beta | \alpha \rangle, \quad (\text{A.22})$$

utilizando (A.16) y (A.17).

Reemplazando (A.20) en (A.22)

$$U_{mn} = \frac{e^{-\alpha_6}}{\pi^2 \sqrt{m!n!}} \int \int e^{-(|\alpha|^2 + |\beta|^2)} \beta^n (\alpha^*)^m e^{-\alpha_2 \beta - \alpha_4 \alpha + \beta^* \alpha} d^2 \alpha d^2 \beta. \quad (\text{A.23})$$

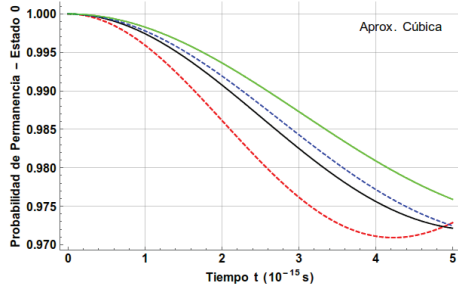
La resolución de (A.23) es complicada debido a la doble integral. Pero se lo puede resolver sin necesidad de hacer la integral utilizando 3.69 y 3.77 (que son las amplitudes de excitación y desexcitación calculadas anteriormente) cuando $\alpha_1 = \alpha_3 = \alpha_5 = 0$. Con lo cual, la amplitud desexcitación cuando se tiene una aproximación de orden cúbica es

$$A_{nm} = e^{-\alpha_6} \sqrt{n!m!} \sum_{k=0}^n \frac{(-\alpha_2)^k (-\alpha_4)^{m+k-n}}{k!(n-k)!(m+k-n)!}, \quad (\text{A.24})$$

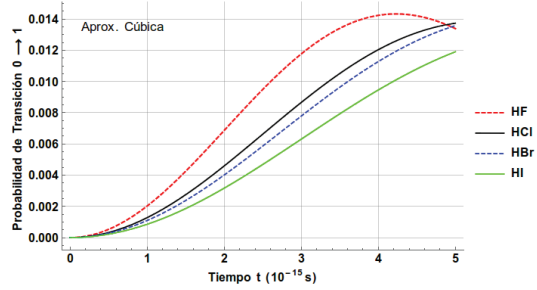
y la amplitud de excitación cuando existe una aproximación de orden cúbica esta dada por,

$$A_{nm} = e^{-\alpha_6} \sqrt{n!m!} \sum_{j=0}^m \frac{(-\alpha_2)^{n-m+j} (-\alpha_4)^j}{j!(m-j)!(n-m+j)!}. \quad (\text{A.25})$$

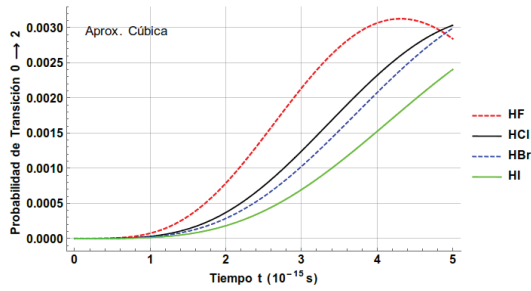
Con el módulo al cuadrado de A_{nm} se obtienen los siguientes ejemplos de probabilidades para las cuatro moléculas en estudio,



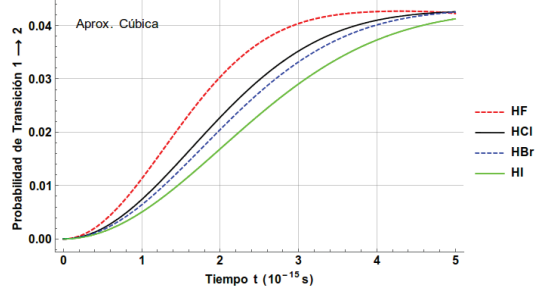
(a) Permanencia en el estado base $0-0$, $w = 1 \times 10^{14} \text{Hz}$, $\eta_0 = 5\bar{\gamma}$.



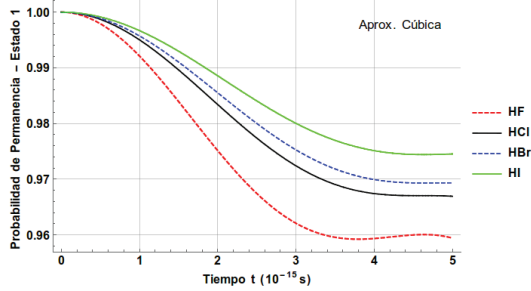
(b) Transición $0 \rightarrow 1$, $w = 1 \times 10^{14} \text{Hz}$, $\eta_0 = 5\bar{\gamma}$.



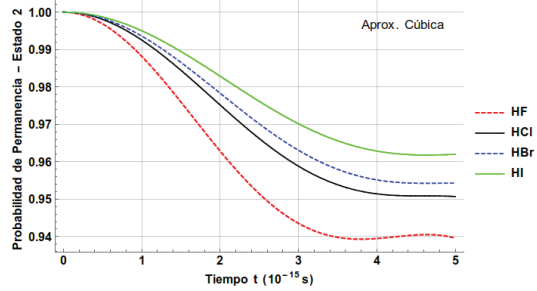
(c) Transición $0 \rightarrow 2$, $w = 1 \times 10^{14} \text{Hz}$ y $\eta_0 = 10\bar{\gamma}$.



(d) Transición $1 \rightarrow 2$, $w = 1 \times 10^{14} \text{Hz}$ y $\eta_0 = 10\bar{\gamma}$.



(e) Permanencia $1-1$, $w = 2 \times 10^{14} \text{Hz}$. $\eta_0 = 5\bar{\gamma}$.



(f) Permanencia $2-2$, $w = 2 \times 10^{14} \text{Hz}$. $\eta_0 = 5\bar{\gamma}$.

Figura A.1: Distintas probabilidades utilizando la aproximación cúbica para las diferentes moléculas diatómicas.

Anexos B

Fórmula Baker-Campbell-Hausdorff (BCH)

La fórmula BCH¹ trata sobre el producto de exponenciales de dos operadores A y B , es decir

$$e^A e^B = e^{A+B+[A,B]/2+\dots}, \quad (\text{B.1})$$

donde ... representan términos que son por lo menos cúbicos en A y B y términos de conmutadores dentro de conmutadores de A y B . La fórmula BCH es importante en teoría de Grupos de Lie y también en mecánica cuántica. El caso especial e importante donde existe una fórmula exacta y es la que se va a utilizar en este trabajo es,

$$e^A e^B = e^{A+B+[A,B]/2}, \text{ con } [A, B] = c, \quad (\text{B.2})$$

donde c es un número complejo (o $[c,A]=[c,B]=0$). Una aplicación de la fórmula BCH es en la teoría de estados coherentes.

Una ecuación que se utilizará en lo posterior y surge de la fórmula BCH y se la llamará identidad BCH

$$e^A B e^{-A} = B + [A, B] + 1/2 [A, [A, B]] + \dots 1/n! \overbrace{[A, [A, \dots [A, B] \dots]}^{n \text{ veces } A} + \dots \quad (\text{B.3})$$

¹Extraído de [34]

Para demostrar (B.3), se define

$$F(x) = e^{xA} B e^{-xA} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} F_n, \quad (\text{B.4})$$

donde la última igualdad es un desarrollo en Taylo en la variable x y F_n es función de los operadores A y B pero no de x .

Se puede observar que

$$\frac{dF(x)}{dx} = [A, F(x)] \quad (\text{B.5})$$

pero $dF(x)/dx$ se puede calcular reemplazando (B.4), con lo cual

$$\frac{dF(x)}{dx} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^{n-1}}{(n-1)!} F_n. \quad (\text{B.6})$$

Igualando esta última ecuación con (B.5) antes reemplazando (B.4) de tal manera que tenemos

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^{n-1}}{(n-1)!} F_n = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} [A, F_n] \quad (\text{B.7})$$

cambiando de índice $n \rightarrow n-1$

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{(n)!} F_{n+1} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} [A, F_n], \quad (\text{B.8})$$

esto último nos lleva a una ecuación de recurrencia

$$F_{n+1} = [A, F_n]. \quad (\text{B.9})$$

La ecuación anterior para algunos valores de n ,

$$\begin{aligned} F_0 &= B \text{ (definido)} \\ n = 0: F_1 &= [A, B] \\ n = 1: F_2 &= [A, F_1] = [A, [A, B]] \\ n = 2: F_3 &= [A, F_2] = [A, [A, [A, B]]]. \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

Por lo tanto,

$$\begin{aligned} e^{xA} B e^{-xA} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} f_n \\ &= B + \frac{x}{1!} [A, B] + \frac{x^2}{2!} [A, [A, B]] + \dots \end{aligned} \tag{B.11}$$

Si $x = 1$,

$$e^A B e^{-A} = B + \frac{1}{1!} [A, B] + \frac{1}{2!} [A, [A, B]] + \dots \tag{B.12}$$

Anexos C

Estados Coherentes

En 1926, Erwin Schrödinger publicó el artículo [31] en el cual describe lo que hoy llamamos “estados coherentes”. Este artículo estaba separado de la serie “Quantization as an Eigenvalue Problem”. Schrödinger mostró para el potencial del oscilador armónico que una onda Gaussiana con el ancho del estado base podría tener un momento y energía arbitraria y simule el movimiento clásico de una partícula clásica en este potencial, sin cambiar su forma durante el tiempo. Esto evidentemente quedó formulado en una de las maneras comunes en las que se define los estados coherentes del oscilador armónico, como estados coherentes con mínima incertidumbre o “minimum uncertainty coherent states (MUCS).”

En los años 60’s, gracias al trabajo realizado por: Klauder, Sudarshan y Glauber, estimularon el interés por estos estados en el contexto de la óptica cuántica. Mediante las técnicas empleadas por estos autores, los estados coherentes pueden ser definidos mediante un operador de desplazamiento “displacement operator coherent state (DOCS)” o como estados propios del operador de aniquilación “annihilation operator coherent state (AOCS).” Para el oscilador armónico estos métodos son equivalentes pero en general no lo son [33].

C.1. Formas de definir a los estados coherentes

El Hamiltoniano del oscilador armónico esta dado por

$$H = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}m\omega^2x^2. \tag{C.1}$$

con la relación de conmutación asociado a los operadores x y p ($\hbar = 1$)

$$[x, p] = i \quad (\text{C.2})$$

con lo cual define una relación de incertidumbre

$$(\Delta x)^2(\Delta p)^2 \geq 1/4 \quad (\text{C.3})$$

C.1.1. Mínima incertidumbre

Los estados coherentes de mínima incertidumbre pueden ser definidos como aquellos estados que minimicen la ecuación (C.3).

Estos estados son:

$$\psi(x) = \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{1/4}} e^{-\left(\frac{x-x_0}{2\sigma}\right)^2 + ip_0x}, \quad (\text{C.4})$$

$$\sigma = s\sigma_0 = s/[2mw]^{1/2}, \quad (\text{C.5})$$

con $x_0 = \langle x \rangle$ y $p_0 = \langle p \rangle$.

Cuando $s = 1$, estas Gaussianas tienen del ancho del estado base, éstos son los llamados estados coherentes.

C.1.2. Operador de desplazamiento

Esta forma de expresar a los estados coherentes fue propuesta por Klauder. Considere el álgebra del oscilador definida por a , a^+ , a^+a y I . El operador de desplazamiento es la exponenciación unitaria de los factores del álgebra, generada por a y a^+

$$D(\alpha) = e^{\alpha a^+ - \alpha^* a} \quad (\text{C.6})$$

y utilizando la relación de Baker-Campbell-Hausdorff (revisar el Apéndice B),

$$D(\alpha) = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} e^{\alpha a^+} e^{-\alpha^* a}. \quad (\text{C.7})$$

Los estados coherentes se obtienen al aplicar el operador de desplazamiento $D(\alpha)$ a un estado externo, es decir, al estado base.

Específicamente, se tiene

$$D(\alpha) |0\rangle = e^{\alpha a^\dagger - \alpha^* a} |0\rangle = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \sum_n \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle \equiv |\alpha\rangle, \quad (\text{C.8})$$

donde $|n\rangle$ son los estados de número. Relacionando con los estados coherentes de mínima incertidumbre,

$$\text{Re}(\alpha) = [m\omega/2]^{1/2} x_0, \quad \text{Im}(\alpha) = p_0/[2m\omega]^{1/2} \quad (\text{C.9})$$

estos son los estados coherentes de mínima incertidumbre.

C.1.3. Operador de aniquilación

Los estados coherentes se definen como estados propios del operador de aniquilación:

$$a |\alpha\rangle = \alpha |\alpha\rangle. \quad (\text{C.10})$$

C.2. Estados coherentes y estados de número

Se agrega a la relación (C.10), la normalización de los estados coherentes

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = 1, \quad (\text{C.11})$$

sin imponer condición de ortogonalidad.

Para llegar a la expresión que una los estados coherentes con los estados de número se necesitan la expresión (C.10) y

$$a |n\rangle = n^{1/2} |n-1\rangle. \quad (\text{C.12})$$

Partiendo de:

$$\begin{aligned}
 a|\alpha\rangle &= a\sum|n\rangle\langle n|\alpha\rangle, \text{ (clausura para } |n\rangle\text{)} \\
 &= \sum a|n\rangle\langle n|\alpha\rangle, \text{ (aplicando } a \text{ al ket } |n\rangle\text{)} \\
 &= \sum_{n=1} n^{1/2}|n-1\rangle\langle n|\alpha\rangle
 \end{aligned}$$

reescribiendo la sumatoria desde cero,

$$a|\alpha\rangle = \sum_{n=0} (n+1)^{1/2}|n\rangle\langle n+1|\alpha\rangle. \quad (\text{C.13})$$

Igualando esta última expresión con,

$$\begin{aligned}
 a|\alpha\rangle &= \sum|n\rangle\langle n|a|\alpha\rangle \\
 a|\alpha\rangle &= \sum|n\rangle\langle n|\alpha|\alpha\rangle \\
 a|\alpha\rangle &= \alpha\sum|n\rangle\langle n|\alpha\rangle
 \end{aligned} \quad (\text{C.14})$$

y proyectando sobre $\langle m|$ pero recordando que $\langle m|n\rangle = \delta_{mn}$, se llega a la relación de recurrencia

$$\langle n+1|\alpha\rangle = \frac{\alpha\langle n|\alpha\rangle}{(n+1)^{1/2}} \quad (\text{C.15})$$

Para algunos valores de n :

$$\begin{aligned}
 n=0: \quad \langle 1|\alpha\rangle &= \frac{\alpha\langle 0|\alpha\rangle}{\sqrt{1}}\langle 0|\alpha\rangle \\
 n=1: \quad \langle 2|\alpha\rangle &= \frac{\alpha\langle 1|\alpha\rangle}{\sqrt{2}} = \frac{\alpha}{\sqrt{2}}\frac{\alpha\langle 0|\alpha\rangle}{\sqrt{1}}\langle 0|\alpha\rangle \\
 n=2: \quad \langle 3|\alpha\rangle &= \frac{\alpha\langle 2|\alpha\rangle}{\sqrt{3}} = \frac{\alpha}{\sqrt{3}}\frac{\alpha}{\sqrt{2}}\frac{\alpha\langle 0|\alpha\rangle}{\sqrt{1}}\langle 0|\alpha\rangle
 \end{aligned} \quad (\text{C.16})$$

Así sucesivamente, se puede observar que para

$$n = n-1: \quad \langle n|\alpha\rangle = \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}}\langle 0|\alpha\rangle = \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}}C_0$$

reemplazando esta última ecuación en $|\alpha\rangle = \sum|n\rangle\langle n|\alpha\rangle$,

$$|\alpha\rangle = \sum|n\rangle\frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}}C_0. \quad (\text{C.17})$$

La constante C_0 de (C.17), se la obtiene de la condición de normalización:

$$\begin{aligned}
 \langle \alpha | \alpha \rangle &= C_0^* \sum \langle n | \frac{\alpha^{*n}}{\sqrt{n!}} C_0 \sum |n\rangle \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} \\
 &= |C_0|^2 \sum \frac{(|\alpha|^2)^n}{n!}, \text{ pero } \sum \frac{x^n}{n!} = e^x \\
 &= |C_0|^2 e^{|\alpha|^2} \\
 &= 1,
 \end{aligned} \tag{C.18}$$

despejando C_0 ,

$$C_0 = e^{-1/2|\alpha|^2}. \tag{C.19}$$

Uniendo todo, el estado coherente expresado en la base en la base de los estados de número es

$$|\alpha\rangle = e^{-1/2|\alpha|^2} \sum \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle. \tag{C.20}$$

C.3. Propiedades

1. Valor promedio del operador N

$$\langle N \rangle = \langle \alpha | N | \alpha \rangle = |\alpha|^2 \tag{C.21}$$

2. Valor promedio del operador aa^+

$$\langle \alpha | aa^+ | \alpha \rangle = 1 + |\alpha|^2, \text{ con } aa^+ = 1 + a^+a \tag{C.22}$$

3. Valor promedio del operador N^2

$$\langle \alpha | N^2 | \alpha \rangle = |\alpha|^2 + |\alpha|^4 \tag{C.23}$$

4. Desviación estandar del operador N

$$\Delta N = \sqrt{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2} = |\alpha| \tag{C.24}$$

5. Valor esperado para $(a^+)^j a^j$

$$\langle \alpha | (a^+)^j a^j | \alpha \rangle = (|\alpha|^2)^j \tag{C.25}$$

6. Ortogonalidad para los estados coherentes. Para dos estados coherentes α y β , utilizando la relación (C.20)

$$\begin{aligned}\langle \alpha | \beta \rangle &= e^{-1/2|\alpha|^2} \sum_m \frac{(\alpha^*)^m}{\sqrt{m!}} \langle m | e^{-1/2|\beta|^2} \sum_n \frac{\beta^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle \\ &= e^{-1/2(|\alpha|^2+|\beta|^2)} e^{\alpha^* \beta}\end{aligned}\tag{C.26}$$

7. Relación de clausura para estados coherentes

$$I = \frac{1}{\pi} \int |\alpha\rangle \langle \alpha| d^2\alpha\tag{C.27}$$

El factor de $1/\pi$ se debe a que la base es sobre completa

Anexos D

Algunas probabilidades para tiempos largos

Presentamos algunas probabilidades para la metodología radiación materia para un tiempo máximo de 50×10^{-15} s. En estas gráficas podemos observar la dificultad del análisis e interpretación para la evolución temporal.

Se puede observar que el análisis de las gráficas en general es complicado ya que cada molécula tiene su propio comportamiento muy distinto a los otras. Esto puede deberse a la anarmonicidad del potencial. Las moléculas en nuestro estudio poseen un potencial de Rydberg pero el análisis algebraico produjo que se modifique el potencial a un oscilador armónico más términos en forma de x^3 y x^4 que su comportamiento en general difiere bastante al de un oscilador armónico normal.

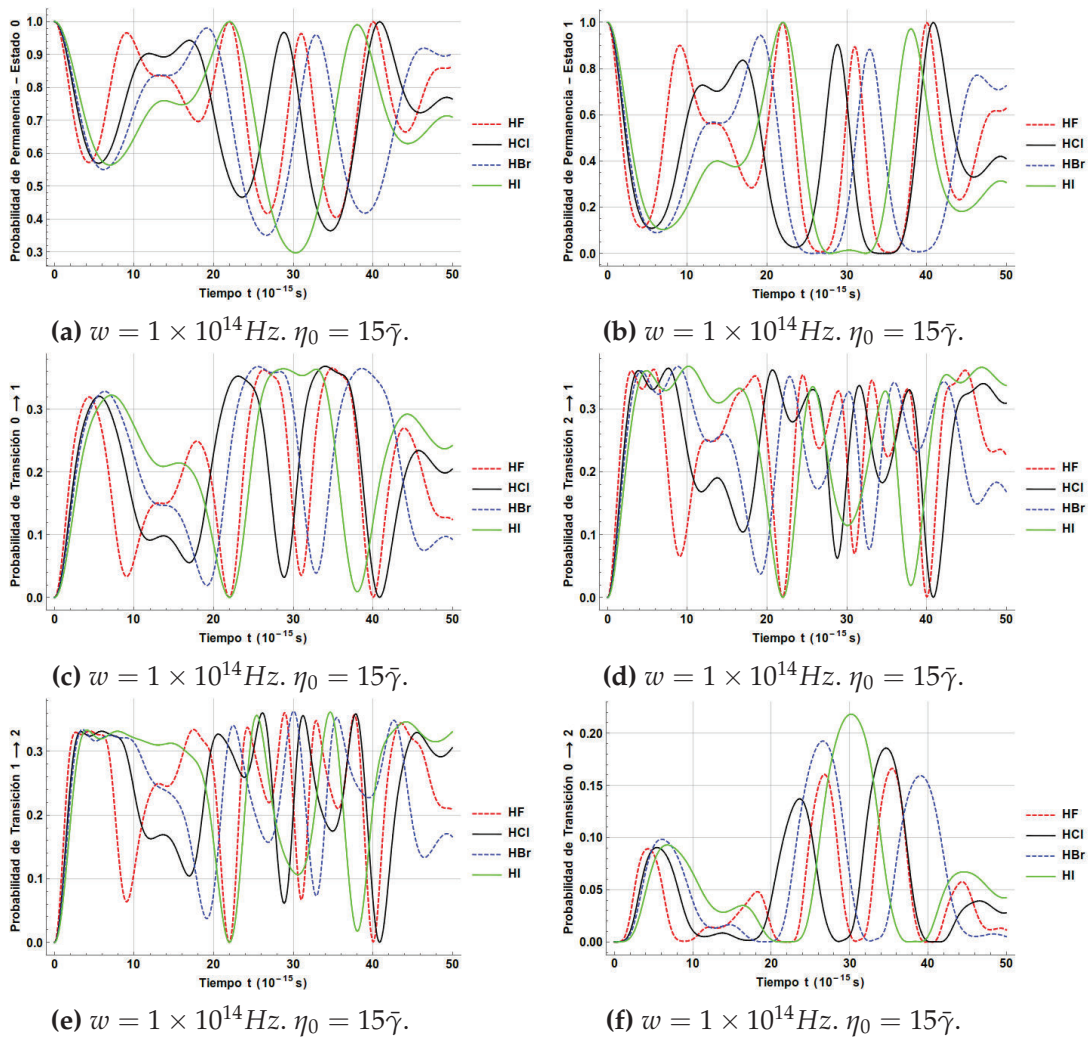


Figura D.1: Algunas probabilidades a tiempo máximo de $50 \times 10^{-15} \text{ s}$ para $w = 1 \times 10^{14}$ y $\eta_0 = 15\bar{\gamma}$.