

**Estudio teórico de la preparación de estados de Hopf a partir de pulsos láser
de baja intensidad y frecuencia modulada linealmente**

Isabella Burgos Holguín

Universidad Icesi

Facultad de Ciencias Naturales, Departamento de Química

Programa de Química con Énfasis en Bioquímica

2017

**Estudio teórico de la preparación de estados de Hopf a partir de pulsos láser
de baja intensidad y frecuencia modulada linealmente**

Isabella Burgos Holguín

Proyecto de Grado para optar al título de Químico

Director: Carlos Arango Ph.D.

Co-Director: Anibal Sosa Ph.D.

Universidad Icesi

Facultad de Ciencias Naturales, Departamento de Química

Programa de Química con Énfasis en Bioquímica

2017



APROBADO POR:

José Guillermo López
Evaluador

Carlos Arango Ph.D
Tutor del Proyecto.

Anibal Sosa Ph.D.
Co-Tutor del Proyecto.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a mis tutores Carlos Arango y Anibal Sosa, por demostrarme que no se necesita saber a fondo cómo funcionan exactamente todos los mecanismos de un carro para aprender a manejarlo.

También quiero agradecer a mi mamá, que me escuchó sin entender de lo que hablaba pero me apoyó siempre y le encontró su sentido a mi tesis f(puntitos)=hombrecito. A mi papá que me hace barra desde el cielo, sin el que no hubiera sido posible estudiar y que desde siempre estuvo convencido de que sería química. Gracias a ambos por formarme en la persona que soy en este momento.

A María Alejandra Castellanos, quien me transmitió sus conocimientos sobre Mathematica y que me ayudó a programar los “retos” de las ideas que se me ocurrían.

A Laura Gil por animarme y ayudarme con mis mil quinientos tres cálculos corriendo por todo el LCC y a Carolina Ordóñez sin la que no hubiera llegado hasta aquí.

Y a Mario Loaiza, que es mi árbol y aprendió de química cuántica sólo para ayudarme a que mi tesis fuera entendible para el resto de los mortales, el que me brinda la fortaleza para creer en mí misma y seguir adelante, siempre. JTMA.

Además, al Laboratorio de Cómputo Científico, por sus interminables horas de frío y cálculos corriendo.

TABLA DE CONTENID

TABLA DE CONTENIDO.....	5
1. RESUMEN DEL PROYECTO:	10
2. DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO:	12
2.1 Planteamiento de la pregunta o problema de investigación y su justificación en términos de necesidades y pertinencia:	12
2.2 Marco teórico y estado del arte:.....	13
2.2.1. Mecánica cuántica	13
2.2.3. Matriz de transición dipolar (factores de Franck-Condon)	18
2.2.4. Método de diferencias finitas	19
2.2.5. Láseres	20
2.2.6. Estados de Hopf.....	22
3. OBJETIVOS	23
3.1 Objetivo general	23
3.2 Objetivos específicos	23
4. METODOLOGÍA.....	24
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	31
5.1 Programa en el lenguaje Wolfram para estudiar la relación entre los LCPs y estados de Hopf.....	31
5.2 Identificación de los dominios del espacio de parámetros del LCP para obtener un estado de Hopf específico	37
5.3 Comparación de resultados numéricos y analíticos	41
7. CONCLUSIONES.....	42
8. RECOMENDACIONES	44
9. REFERENCIAS	45
ANEXOS	47

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Comparación entre el potencial del oscilador armónico y el potencial internuclear completo	15
Figura 2. Funciones de onda para los dos primeros estados del modelo del oscilador armónico	16
Figura 3. Pozo doble de potencial.	16
Figura 4. Funciones de onda asociadas con los dos primeros niveles vibracionales	17
Figura 5. Sistema de estudio.	24
Figura 6. Estados vibracionales para los primeros estados vibracionales	32
Figura 7. Estados vibracionales del sistema de estudio.....	32
Figura 8. Pulso con y sin chirp con un ancho de 100.....	33
Figura 9. Cálculo del desfase entre oscilaciones	34
Figura 10. Gráficas del espacio de parámetros muestreado.....	36
Figura 11. Espacio de Hopf obtenido en respuesta a los diferentes pulsos.....	36
Figura 12. Relación entre el espacio de parámetros del láser y el estado de Hopf obtenido.	38

Figura 13. Parámetros y resultados para diferentes valores de constante de chirp.

..... 38

Figura 14. Gráfica matricial del chirp contra el ancho del pulso para la respuesta39

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Rango de parámetros del láser utilizados..... 32

LISTA DE ANEXOS

ANEXO 1: CÓDIGO DE LOS PARÁMETROS INICIALES Y MÉTODO DE DIFERENCIAS FINITAS PARA LOS POTENCIALES	47
ANEXO 2: CÓDIGO DEL LÁSER LCP	50
ANEXO 3: CÓDIGO DE LA MATRIZ DE ACOPLAMIENTO DIPOLAR	51
ANEXO 4: CÓDIGO DE LA SOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER EN REPRESENTACIÓN DE LA ENERGÍA	51
ANEXO 5: CÓDIGO DE LA OBTENCIÓN DE LAS CONSTANTES DE HOPF	52

1. RESUMEN DEL PROYECTO:

La preparación y caracterización de estados cuánticos es de importancia central en el área de informática cuántica y control coherente (Resch, Lundeen, & Steinberg, 2002). En la actualidad, la manipulación precisa a nivel cuántico empleando pulsos es prioritaria para el desarrollo del cómputo cuántico y para el control coherente de reacciones químicas (Knill, La, & Milburn, 2001). Es por esto que en este proyecto se busca encontrar funciones o modelos matemáticos que relacionen los parámetros de un láser de baja intensidad y frecuencia modulada linealmente (LCP), con los estados de superposición coherente de un sistema de dos niveles descritos en coordenadas de Hopf (también conocido como estado de Hopf). Lo anterior se hizo mediante el estudio del efecto que produce la excitación de un estado cuántico a otro mediante un pulso láser tipo LCP.

Para lograr este objetivo, en primer lugar se escribió un programa en el Lenguaje Wolfram (Mathematica ®) que modela el caso de dos niveles electrónicos y tres estados vibracionales. Para el nivel electrónico fundamental, se consideró solamente el estado fundamental vibracional de un potencial armónico. El nivel electrónico excitado se modela por un potencial de doble pozo, en el que sólo se consideraron los dos niveles vibracionales de más baja energía. Las transiciones que se estudian son las que van del armónico fundamental a combinaciones lineales de los estados vibracionales del pozo doble, mediante diferentes LCPs con distintos valores de sus parámetros. Para cada caso se halla la solución de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, posteriormente se transforma a coordenadas

de Hopf y se explora la influencia, en dominios de frecuencia y de tiempo, de cambiar los parámetros del láser sobre el estado de Hopf.

Se estudió la relación de los LCPs con los de estados de Hopf, identificando cuáles son los dominios del espacio de parámetros del LCP, como el ancho y la duración del pulso, que llevan a un estado de Hopf particular. Así, se encontraron regiones que relacionan el espacio de parámetros del láser, con el espacio de Hopf.

En este proyecto se prepararon estados cuánticos determinados, los cuales pueden tener destinos químicos diferentes, i.e., control de la reactividad química. Posibles aplicaciones de lo anterior pueden encontrarse en el control de las reacciones químicas, así como a la redistribución intramolecular de la energía vibracional. Por otro lado, puede tratarse de estados que tengan utilidad en el campo de computadores cuánticos.

Palabras clave: preparación estados cuánticos, coordenadas de Hopf, potencial de pozo doble.

2. DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO:

2.1 Planteamiento de la pregunta o problema de investigación y su justificación en términos de necesidades y pertinencia:

Se ha demostrado que la preparación exacta de una superposición de dos estados cuánticos, es fundamental para controlar los procesos químicos a nivel atómico y molecular. Empleando acoplamiento dipolar y una descripción semi-clásica se pueden simular excitaciones que lleven a superposiciones lineales de estados cuánticos. Cuando la superposición involucra solamente dos estados cuánticos, se puede describir completamente en coordenadas de Hopf del espacio complejo. Por otro lado, los pulsos láser con frecuencia modulada linealmente, se emplean muy frecuentemente en experimentos de control coherente de reacciones químicas. Sin embargo, no existe una descripción de los mecanismos que llevan a producir una superposición determinada usando un LCP. Por las razones anteriores, encontrar un modelo matemático que relacione los LCPs y los estados de superposición es de mayor importancia en el campo del control coherente de las reacciones químicas.

En este proyecto se estudiaron a nivel numérico y teórico los mecanismos físicos por los cuales se pueden obtener combinaciones lineales particulares de dos estados cuánticos. Los estados cuánticos pueden estar acoplados a reacciones químicas, permitiendo optimizar el rendimiento de las mismas, una de las problemáticas principales que aborda la química moderna. Por otro lado, es posible acoplar dichos estados cuánticos a la redistribución intramolecular de la energía vibracional (IVR), que es el flujo de energía entre los grados de libertad vibracionales

de una sola molécula aislada. (Ann, y otros, 1993) Dependiendo de cómo se realice la excitación, así mismo se influencia la distribución de la energía intramolecular. Además, existen aplicaciones en la formación de moléculas frías, donde se hacen excitaciones y emisiones espontáneas de luz de forma sucesiva. Enfriar las moléculas permite realizar un control y estudio de reacciones químicas, así como estudiar efectos cuánticos a nivel molecular. (Reich & Koch, 2013)

2.2 Marco teórico y estado del arte:

2.2.1. Mecánica cuántica

A escala atómica y molecular, las leyes de Newton no son obedecidas plenamente. Átomos, moléculas y partículas subatómicas (electrones, protones, neutrones, fotones, etc.) se comportan de acuerdo a la mecánica cuántica, adquiriendo características de onda y partícula (Feynman, 2013).

2.2.1.1. Ecuación de Schrödinger

Las partículas microscópicas se rigen por una mecánica diferente a la clásica, la mecánica cuántica, ya que ellas están sujetas al principio de incertidumbre de Heisenberg, el cual indica que no es posible determinar simultáneamente la posición y la velocidad exacta de una partícula. Para describir el estado de un sistema cuántico, se postula una función de las coordenadas de las partículas: la función de onda o función de estado ψ . Dado que el estado cambia con el tiempo, ψ es también función del tiempo. Esta función contiene toda la información que se pueda conocer del sistema. (Levine, 2001)

Para poder encontrar el estado de un sistema mecanocuántico conociendo el estado presente, es necesario tener una ecuación que indique cómo cambia la función de onda con el tiempo. Este es el caso de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo es una ecuación diferencial cuya solución es la función de onda y para el caso de un sistema con una partícula es:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t) \Psi(x, t) \quad \mathbf{1}$$

Donde la constante h barra se define como

$$\hbar \equiv \frac{h}{2\pi} \quad \mathbf{2}$$

m es la masa de la partícula y V(x,t) es la energía potencial del sistema. Al contener la primera derivada de la función de onda con respecto al tiempo, permite calcular la función de onda futura, es decir el estado, en cualquier instante de tiempo, si se conoce la función de onda en el tiempo inicial t_0 . La función de onda no nos puede dar la posición exacta de la partícula, como haría un sistema clásico, sino que nos provee la probabilidad de encontrar una partícula en el tiempo t en la región del eje x que está entre x y x + dx. Esta se puede encontrar gracias al postulado de Born, llamado densidad de probabilidad

$$|\Psi(x, t)|^2 dx \quad \mathbf{3}$$

La aplicación de la mecánica cuántica a sistemas físicos se reduce entonces a resolver la ecuación de Schrödinger apropiada (Atkins, 1973).

2.2.1.2. Oscilador armónico

El sistema del oscilador armónico unidimensional es importante como modelo de las vibraciones moleculares. El potencial de oscilador armónico sigue la ley de Hooke y tiene una forma general $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$, donde k es una constante. En la figura 1 se muestra el potencial internuclear completo de una molécula diatómica en la línea sólida y el potencial del oscilador armónico en la línea punteada. Es evidente, que se trata de una buena aproximación en la región del mínimo, que es la que tiene relevancia física para muchas moléculas a temperatura ambiente. Por lo tanto, es una buena aproximación para vibraciones con amplitudes pequeñas.

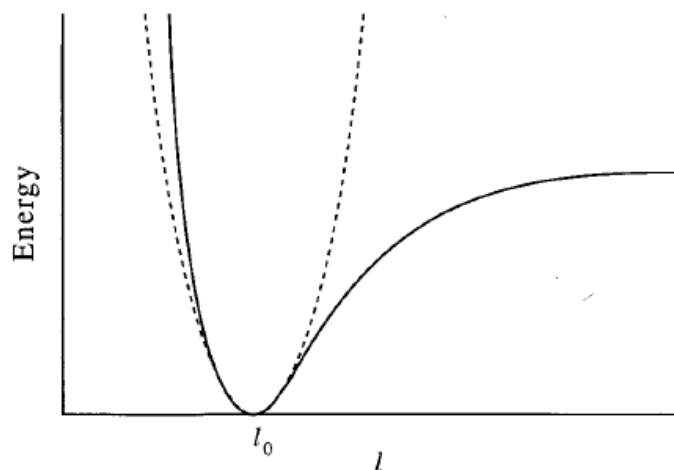


Figura 1. Comparación entre el potencial del oscilador armónico (línea punteada) y el potencial internuclear completo (línea sólida). (Levine, 2001)

La forma de las soluciones cuánticas de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, del oscilador armónico para los dos primeros niveles vibracionales se muestran en la figura 2 (Levine, 2001) (McQuarrie & Simon, 2014)

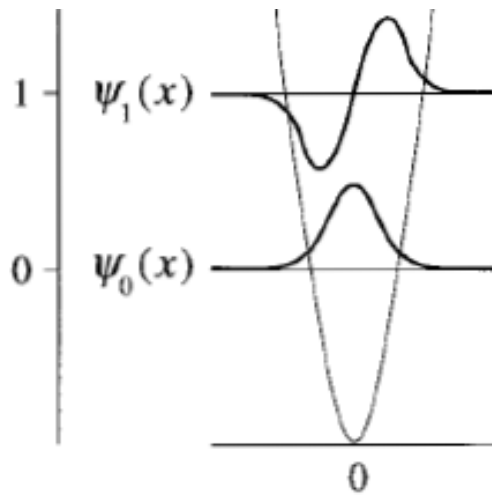


Figura 2. Funciones de onda para los dos primeros estados del modelo del oscilador armónico (Levine, 2001)

2.2.1.3. Pozo doble de potencial

Para explicar con un modelo sencillo de inversión de la configuración de la molécula de amoníaco NH_3 , se han utilizado sistemas cuya energía potencial es una función de sólo un parámetro, la distancia (algebraica) x entre el átomo de nitrógeno y el plano definido por los tres átomos de hidrógeno. La forma de esta energía potencial $V(x)$ está dada por la línea continua de la figura 3, la cual puede corresponder o modelarse con una función de la forma $V(x)=ax^4+bx^3+cx^2+dx+e$.

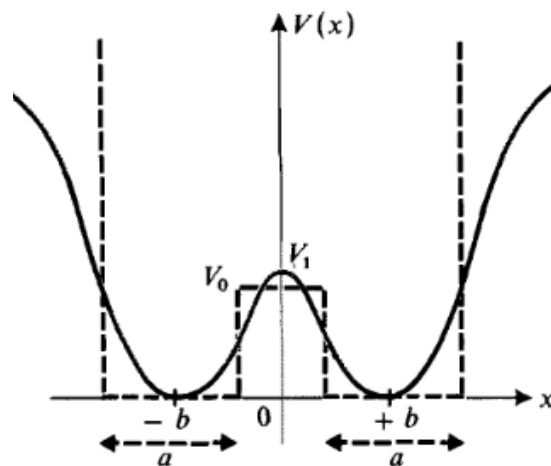


Figura 3. Pozo doble de potencial. Indica la variación con respecto a x de la energía potencial $V(x)$ de la molécula. (Cohen-Tannoudji, Diu, & Laloe, 1992)

La simetría del problema con respecto al eje $x=0$, requiere que $V(x)$ sea una función par de x . Los dos mínimos de $V(x)$ corresponden a dos configuraciones simétricas de la molécula en las que, clásicamente, es estable; se escoge el origen de la energía tal que la energía sea cero. La barrera de potencial en $x=0$, de altura V_1 , expresa el hecho de que si el átomo de nitrógeno se encuentra en el plano de los átomos de hidrógeno, estos lo repelen. Finalmente, el aumento de $V(x)$ cuando $|x|$ es mayor que b , corresponde a la fuerza del enlace químico que asegura la cohesión de la molécula.

Al obtener las eigenfunciones asociadas con los dos primeros niveles energéticos del sistema con la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, es posible graficarlas para ver su forma, lo que se muestra en la figura 4. (Cohen-Tannoudji, Diu, & Laloe, 1992)

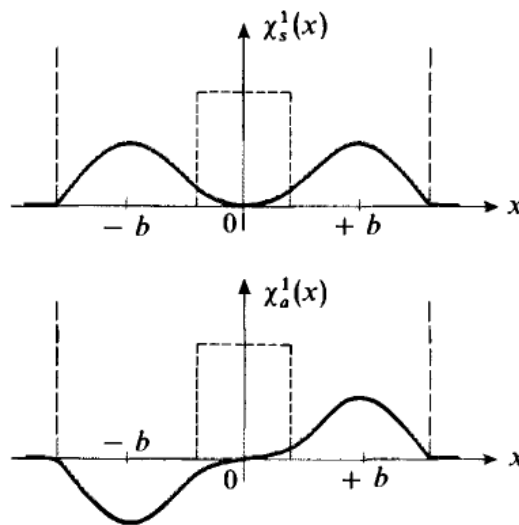


Figura 4. Funciones de onda asociadas con los dos primeros niveles vibracionales (Cohen-Tannoudji, Diu, & Laloe, 1992)

2.2.3. Matriz de transición dipolar (factores de Franck-Condon)

Para cualquier dipolo μ , en la aproximación de la longitud de onda larga, la interacción es de la forma $-\mu \cdot \mathbf{E}$. (Schatz & Ratner, 2002)

Así, para un sistema de dos estados, la ecuación de Schrödinger se puede escribir de la forma:

$$i\hbar\partial_t \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_1 & -\mu\varepsilon_t \\ -\mu\varepsilon_t & H_2 \end{pmatrix} \quad 4$$

Donde las funciones de onda para cada uno de los estados 1 y 2, que son funciones bien comportadas, se pueden expandir en una combinación lineal de la forma

$$|\psi_1\rangle = \sum_i |c_i|\chi_i\rangle \quad \text{y} \quad |\psi_2\rangle = \sum_\alpha |c_\alpha|\chi_\alpha\rangle \quad . \quad 5 \text{ y } 6$$

Por otro lado, la interacción a la cual está sometida el sistema está formada por μ , el dipolo y por el potencial épsilon, que depende del tiempo, el cual puede ser un pulso láser de la forma LCP:

$$\varepsilon_t = \varepsilon_0 \times e^{-(t-t_0)^2/(2\sigma_0)^2} \times \cos[0.5c_l(t-t_0)^2 + \omega(t-t_0)] \quad 7$$

De tal forma, se tienen dos ecuaciones diferenciales parciales acopladas:

$$i\hbar \sum_i \dot{c}_j |\chi_i\rangle = \sum_i \dot{c}_i \widehat{H}_1 |\chi_i\rangle - \varepsilon_t \sum_\alpha c_\alpha \mu_\alpha |\phi_\alpha\rangle \quad 8$$

$$i\hbar \sum_\alpha \dot{c}_\alpha |\phi_\alpha\rangle = \sum_\alpha \dot{c}_\alpha \widehat{H}_2 |\phi_\alpha\rangle - \varepsilon_t \sum_\alpha c_i \phi_\beta \mu_i \chi_i \rangle \quad 9$$

Para encontrar los coeficientes c_i y c_α y poder resolver el sistema, se aplica en ambos lados $\langle \chi_j |$ y $\langle \phi_\beta |$ respectivamente las ecuaciones **8** y **9**, en el lado izquierdo de **8** se obtiene

$$i\hbar \sum_i \langle \chi_j | \chi_i \rangle \dot{c}_i \quad \mathbf{10}$$

y sabiendo que la sumatoria sobre todo el espacio produce el delta de Kronecker, el cual sólo vale 1 para $i=j$ y para todo $i \neq j$ vale 0.

La suma desaparece y cada índice i se convierte en j , permaneciendo únicamente el coeficiente \dot{c}_j . De forma similar resulta el lado derecho de ambas ecuaciones, en donde **E** corresponde a la energía del Hamiltoniano.

$$i\hbar \dot{c}_j = c_j E_j - \varepsilon_t \sum_\alpha c_\alpha \langle \chi_j | \hat{\mu} | \phi_\alpha \rangle \quad \mathbf{11}$$

$$i\hbar \dot{c}_\beta = c_\beta E_\beta - \varepsilon_t \sum_\alpha c_i \langle \phi_\beta | \hat{\mu} | \chi_i \rangle \quad \mathbf{12}$$

Donde $\langle \chi_j | \hat{\mu} | \phi_\alpha \rangle$ y $\langle \phi_\beta | \hat{\mu} | \chi_i \rangle$ son los factores de Franck-Condon, que corresponden a la matriz de acoplamiento dipolar de los dos estados del sistema. (Franck, 1925) (Condon, 1926)

2.2.4. Método de diferencias finitas

El método de diferencias finitas es una herramienta estándar para encontrar soluciones numéricas a ecuaciones diferenciales parciales. El objetivo de este método para resolver una ecuación diferencial parcial es transformar un problema del cálculo en un problema de álgebra tomando cuatro estrategias. La primera es discretizar el dominio físico continuo a una cuadrícula de diferencia discreta. La segunda es aproximar las derivadas parciales exactas individuales en ecuaciones diferenciales parciales (PDE) por una aproximación algebraica de diferencias finitas

(FDA). Posteriormente sustituir las FDAs en las PDE para obtener una ecuación de relación de recurrencia finita algebraica (FDE). Y por último resolver dichas FDEs.

El objetivo de las soluciones numéricas de una ecuación diferencial parcial es llevar la solución en un nivel en el tiempo n adelante a un nivel $n+1$ en el tiempo. La solución en un punto P en un nivel de tiempo $n+1$ depende de las soluciones de todos los otros puntos en un nivel de tiempo $n+1$. (Hoffman, 2001), (Miller, 1979)

2.2.5. Láseres

2.2.5.1. Interacción de la luz con la materia

El fin último del control cuántico es controlar la dinámica de los sistemas atómicos y moleculares. Lograr este control requiere exponer al sistema a una perturbación externa para alterar su estado. Los enfoques que más se han aplicado usan el control de una radiación incidente como fuente de esta perturbación. Se asume que son campos electromagnéticos clásicos interactuando con moléculas cuantizadas.

Dado el Hamiltoniano, H , de acuerdo con la mecánica cuántica estándar, la evolución dinámica de la función de onda, Ψ , que describe el movimiento del sistema en presencia de un campo eléctrico, E , está dado por la solución de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo.

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi \quad 13$$

En general, el campo eléctrico E tiene la forma de la ecuación **14**. Donde \mathbf{k} son las direcciones de propagación, $\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}}$ los vectores unitarios que describen la polarización, $\omega(\mathbf{k})$ las frecuencias y $A_{\mathbf{k}}$ son amplitudes complejas.

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = i \sum_{\mathbf{k}} k \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}} \{ A_{\mathbf{k}} \exp(-i\omega_{\mathbf{k}}t + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) - A_{\mathbf{k}}^* \exp(i\omega_{\mathbf{k}}t - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \} \quad \mathbf{14}$$

Generalmente, se puede despreciar la variación del campo eléctrico incidente sobre el tamaño del material, y se asume que el campo se propaga en la dirección z , así $H_{MR}(t)$ está dado por:

$$H_{MR}(t) = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}(z, t) \quad \mathbf{15}$$

donde $\boldsymbol{\mu}$ es el momento dipolar molecular

$$\boldsymbol{\mu} \equiv \sum_j q_j \mathbf{r}_j \quad \mathbf{16}$$

Dentro del marco de las aplicaciones químicas, ha dominado la fotodisociación en la que una molécula es irradiada y se disocia en varios productos, y las reacciones bimoleculares, en las que dos moléculas colisionan para generar nuevos productos. Para estudiar estos procesos, se utiliza la teoría de perturbación y se asume que el campo de la luz es “débil”. (Shapiro & Brumer, 2012)

2.2.5.2. Linear Chirp Pulse (LCP)

El chirp de un pulso se entiende generalmente como la dependencia de la frecuencia con el tiempo y cuyo campo eléctrico está dado por **17**. En este caso, se trata de pulsos láser cuya frecuencia instantánea cambia linealmente con el tiempo. (Paschotta, 2008)

$$\boldsymbol{\varepsilon}_t = \varepsilon_0 \times e^{-(t-t_0)^2/(2\sigma_0)^2} \times \cos[0.5c_l(t-t_0)^2 + \omega(t-t_0)] \quad \mathbf{17}$$

2.2.6. Estados de Hopf

Es la nomenclatura usada para describir la superposición lineal de dos niveles cuánticos. En términos de las coordenadas de Hopf en \mathbb{C}^2 , se pueden cubrir todas las posibles superposiciones lineales entre dos estados propios de un sistema cuántico. (Arango, Shapiro, & Brumer, 2006)

Las coordenadas de Hopf son un tipo de coordenadas hiperesféricas, que en coordenadas complejas se escriben de la forma:

$$z_1 = e^{-i\xi_1} \sin \eta$$

$$z_2 = e^{-i\xi_1} \cos \eta$$

18

Donde $z_1, z_2 \in \mathbb{C}^2$. Para estas coordenadas, η puede tomar valores entre 0 y $\pi/2$, mientras que ξ_1 y ξ_2 toman valores entre 0 y 2π .

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

Determinar un modelo matemático que relacione los parámetros de un pulso láser de baja intensidad y frecuencia modulada linealmente (LCP) con el espacio de Hopf de una superposición lineal de dos estados cuánticos.

3.2 Objetivos específicos

- Escribir un programa en el lenguaje Wolfram (Mathematica) que permita estudiar la relación entre los LCPs y los estados de Hopf.
- Identificar dominios del espacio de parámetros del LCP para obtener un estado de Hopf específico
- Comparar los resultados numéricos con los analíticos (teoría de perturbaciones de primer orden)

4. METODOLOGÍA

Equipo computacional y software

Para el desarrollo de este proyecto se emplearon los computadores de escritorio del grupo de fisicoquímica teórica de la Universidad Icesi: Dell, procesador Intel® Core™ i5-6500 CPU @ 4 núcleos 3,20GHz, memoria RAM 8,00 GB más 30GB de memoria Swap, y sistema operativo Ubuntu 15.10 y Windows 7. Los cálculos se corrieron en 10 de estos equipos. El código fue escrito en el lenguaje Wolfram (Mathematica) y se empleó el programa Mathematica 9 con licencia. Todos los gráficos de los resultados fueron obtenidos con el mismo programa.

Planteamiento del sistema de estudio

Para este proyecto se definió un sistema de dos potenciales: un potencial basal de oscilador armónico y un potencial excitado de doble pozo, como se muestra en la figura 5.

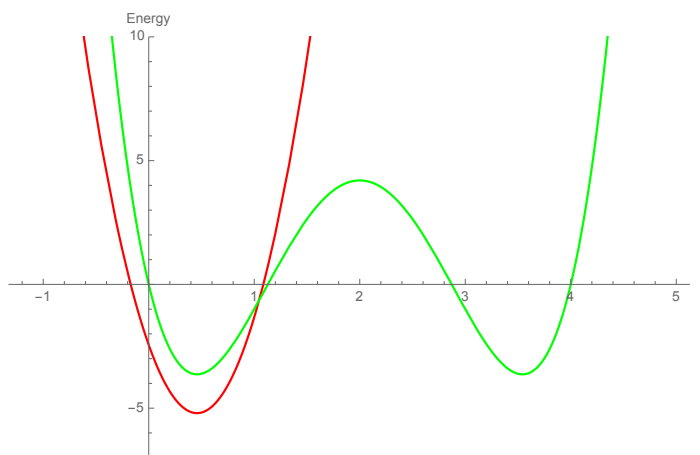


Figura 5. Sistema de estudio. El potencial armónico en rojo corresponde al estado basal, el potencial de doble pozo en verde es hacia donde se dirigirá la excitación.

Probamos diferentes funciones de energía potencial para el estado fundamental y para el estado excitado, hasta encontrar potenciales que generaran estados vibracionales con un comportamiento que vaya de acuerdo a la teoría y que estén suficientemente separados entre sí. Se generó inicialmente un sistema de ecuaciones para encontrar la forma del potencial del pozo doble, donde se hacían variar los parámetros a , b , c , d , y e ; de una ecuación de la forma $V(x)=ax^4+bx^3+cx^2+dx+e$.

El estado electrónico fundamental se tomó como un potencial de oscilador armónico, de forma general $V(x)=\frac{1}{2}kx^2$. Para hallar el valor de k que coincidiera perfectamente con el primer pozo del potencial doble, se encontró la primera raíz de dicho potencial, que se aplicó a la segunda derivada del mismo. Además, el potencial del oscilador armónico debía estar ligeramente debajo del potencial doble, por lo que fue necesario restar una cantidad arbitraria.

Adaptación de un programa en Mathematica

Se adaptaron dos programas en lenguaje Wolfram Mathematica: el primero permitía encontrar los eigenvalores y eigenvectores de los estados vibracionales de los dos potenciales mediante el método de diferencias finitas, así como el láser que genera la excitación. El segundo, proveía un método para resolver las ecuaciones de Schrödinger del sistema una vez hubiera ocurrido la interacción con el láser, utilizando la matriz de acoplamiento dipolar.

- **Método de diferencias finitas:**

Inicialmente se define una cuadrícula en la cual se trabaja para realizar el método de diferencias finitas. (Ver anexo) Las energías cinéticas y potenciales del sistema se discretizan según esta, y teniendo la energía total del sistema para cada uno de los potenciales individualmente, se encuentran los eigenvalores y eigenvectores de los estados vibracionales asociados a cada potencial.

En ciertas ocasiones, los valores propios no son generados en orden de energía creciente, por lo que una etapa adicional que los ordenara fue adicionada al notebook. Se verificó para cada potencial, que en efecto los eigenvalores encontrados coincidieran con los reportados por la literatura.

- **Pulsos láser:**

Se trabajó con el primer estado vibracional del oscilador armónico como el estado inicial y con los dos primeros estados vibracionales del pozo doble como estados excitados.

A partir de los potenciales y sus eigenfunciones y eigenvalores correspondientes obtenidos, se diseñó un pulso que permitiera excitar el sistema a una combinación lineal de los estados vibracionales del pozo doble.

Mediante el programa se generaron diferentes LCPs para realizar la excitación. Para obtener los pulsos, se fijaron los parámetros ϵ_0 , ω_0 y t_0 , que son la intensidad, la frecuencia central y el tiempo central del pulso, respectivamente. Se utilizaron los valores de $\epsilon_0 = 10^{-2}$ a.u., $\omega_0 = 1.45$ a.u., correspondiente a la diferencia en energía entre el estado basal y el promedio de los excitados, y $t_0 = 1650$ a.u., la mitad del

tiempo máximo. Los parámetros σ_0 y C_1 , que son el ancho del pulso y la constante del chirp, se variaron entre 50 y 300 a.u., y -0.1 y 0.1 a.u. respectivamente realizando una estrategia aleatoria para la cual se hizo un total de 385 cálculos correspondientes a combinaciones entre anchos y chirps diferentes y una estrategia ordenada en la que se realizaron 126 cálculos. Adicionalmente, se escogió un dipolo $\mu(x)=0.3x - 0.4574$, donde 0.4574 es la primera raíz del potencial de doble pozo.

- **Solución de la ecuación de Schrödinger en la representación de energía:**

Se tomaron 100 estados vibracionales del oscilador armónico y 100 estados del pozo doble para ser evaluados. El dipolo fue el mismo escogido anteriormente. Con base en esto se calculó la matriz de transición dipolar, que permanece constante en cada uno de los láseres evaluados y se calculan de acuerdo con

$$\langle \Phi_\alpha | \hat{\mu} | X_j \rangle \quad 19$$

Donde Φ_α corresponde a los vectores propios del oscilador armónico, $\hat{\mu}$ al dipolo y X_j a los vectores propios del pozo doble.

Como condiciones iniciales se establece que el primer coeficiente de los c_α , que son los coeficientes del oscilador armónico, sea igual a 1 y todos los demás c_α , así como todos los c_j sean 0.

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_\alpha \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_j \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}. \quad \text{20 y 21}$$

Una vez teniendo estas condiciones es posible resolver las dos ecuaciones de Schrödinger acopladas después de que la interacción, es decir el pulso, ha actuado.

Transformación de las soluciones a coordenadas de Hopf

Las soluciones de la evolución del sistema excitado se transformaron a coordenadas de Hopf, para generar los estados de Hopf correspondientes. La transformación se obtiene mediante: $a_0 = \sin \eta e^{i\xi_0}$, $a_2 = \cos \eta e^{i\xi_2}$, donde $\eta \in [0, \pi/2]$ y $\xi_{0,2} \in [0, 2\pi]$. (Arango, Shapiro, & Brumer, 2006). Es necesario encontrar los parámetros $\Delta\xi$ y η , que varían según cada pulso.

Para encontrar $\Delta\xi$, primero se aplicó la solución encontrada a los coeficientes 1 y 2 del pozo doble, con esto se generaron dos funciones correspondientes en función del tiempo: $g(t)$ y $f(t)$. Posteriormente, se hizo una función del seno de la diferencia de los dos primeros valores propios del pozo doble. Adicionalmente se creó la función del seno de la diferencia de las funciones que se mencionaron inicialmente ($g(t)$, $f(t)$). Por último, se calculó el desfase entre las dos funciones seno cuando el pulso ya ha dejado de actuar sobre el sistema y se estabiliza. El valor de la diferencia se divide sobre 2π para volver al dominio de la frecuencia. El valor encontrado corresponde a la constante $\Delta\xi$.

En el caso de η , inicialmente se discretizaron las soluciones para ambos potenciales, evaluando la solución en cada uno de los coeficientes y tomando el valor absoluto del resultado. Se realizó una normalización de los coeficientes, para la cual se halló una constante de normalización sacando la raíz cuadrada de la suma de los dos coeficientes del potencial de doble pozo correspondientes a los estados vibracionales 1 y 2, al cuadrado. Esto debido a que son estos dos estados vibracionales excitados del potencial de doble pozo, una vez ha terminado de interactuar con el pulso, los que se quieren evaluar.

Posteriormente se dividieron los coeficientes 1 y 2, correspondientes a los ya antes mencionados primeros dos estados vibracionales del pozo doble, por la constante de normalización.

Finalmente, para encontrar η , basta con calcular el arco tangente de la división del valor absoluto del coeficiente 1 sobre el valor absoluto del coeficiente 2, teniendo en cuenta la transformación a coordenadas de Hopf donde:

$$\frac{|c_1|}{|c_2|} = \frac{\sin \eta}{\cos \eta} \quad \mathbf{22}$$

de aquí $\eta = \arctan \frac{|c_1|}{|c_2|} \quad \mathbf{23}$

Identificación de los dominios del espacio de parámetros del LCP para obtener un estado de Hopf específico.

Se determinó la influencia del LCP en los dominios del ancho del pulso y la constante de chirp sobre los estados de Hopf, realizando gráficas que pudieran relacionarlos. Para obtener los estados de Hopf, se grafica $\Delta\xi$ contra $\sin(\eta)$. Cada pulso corresponde a un punto de coordenadas $(\sigma_0; C_1)$ y genera un punto en

coordenadas de Hopf ($\Delta\xi$; sin η).

Comparación de los resultados numéricos con los analíticos

La solución a las ecuaciones de Schrödinger se encontraron mediante diferentes metodologías. Inicialmente se utilizó un sistema basado en la representación de las coordenadas, en el que se definía un potencial doble como se mencionó anteriormente y el estado basal del oscilador armónico con la solución conocida de la ecuación de Schrödinger.

Se encontró que usando Wolfram no se pudieron determinar soluciones analíticas y por lo tanto se recurrió a hallar soluciones numéricas exactas usando el método de diferencias finitas, el cual permite resolver en términos de los estados propios del sistema.

La propagación numérica se hizo en la representación de energía. Para lo cual, se calculó la matriz de transición dipolar entre los estados del oscilador y del pozo doble. Se resolvieron las ecuaciones diferenciales **8** y **9** empleando el método numérico implícito de Runge Kutta.

$$i\hbar\dot{c}_j = c_j E_j - \varepsilon_t \sum_{\alpha} c_{\alpha} \langle \chi_j | \hat{\mu} | \phi_{\alpha} \rangle \quad \mathbf{11}$$

$$i\hbar\dot{c}_{\beta} = c_{\beta} E_{\beta} - \varepsilon_t \sum_{\alpha} c_{\alpha} \langle \phi_{\beta} | \hat{\mu} | \chi_{\alpha} \rangle \quad \mathbf{12}$$

Debido a que se tienen resultados numéricos exactos, no es necesaria la comparación con resultados analíticos aproximados.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Programa en el lenguaje Wolfram para estudiar la relación entre los LCPs y estados de Hopf

Se escribió un programa en el lenguaje Wolfram (Mathematica) que consta de seis partes, (Anexo 1), las cuales se describen en detalle a continuación.

- **Parámetros iniciales y diferencias finitas para los dos potenciales**

Aquí se definen los parámetros del cálculo del método de diferencias finitas, donde se tomó una cuadrícula de 300 puntos. Para simplicidad de los cálculos, se utilizó una masa y un h barra de 1. Adicionalmente, aquí se define la matriz energía cinética mediante la fórmula de tres puntos.

Se encontró que el potencial que mejor se ajustaba al sistema deseado tenía como ecuación **24**.

$$V(x) = 1.38333 x^4 - 11.0667 x^3 + 26.6167 x^2 - 17.9333 x \quad \mathbf{24}$$

Adicionalmente, el potencial del oscilador armónico del sistema encontrado fue **25**:

$$V(x) = \frac{1}{2} 26.333 (x - 0.457431)^2 - 5.2 \quad \mathbf{25}$$

ambos potenciales se pueden observar en la figura 5.

Gracias al método de diferencias finitas se obtuvieron los estados vibracionales de cada uno de los potenciales, como se muestra en la figura 6. Adicionalmente, en la figura 7 se pueden ver los dos potenciales con sus estados vibracionales correspondientes.

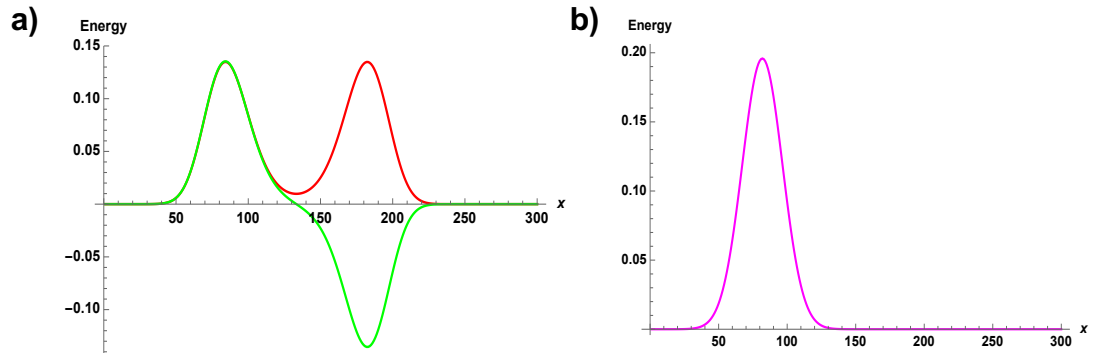


Figura 6. Estados vibracionales para los primeros estados vibracionales de: **a)** El pozo doble (en rojo el primer estado y en verde el segundo) **b)** El oscilador armónico

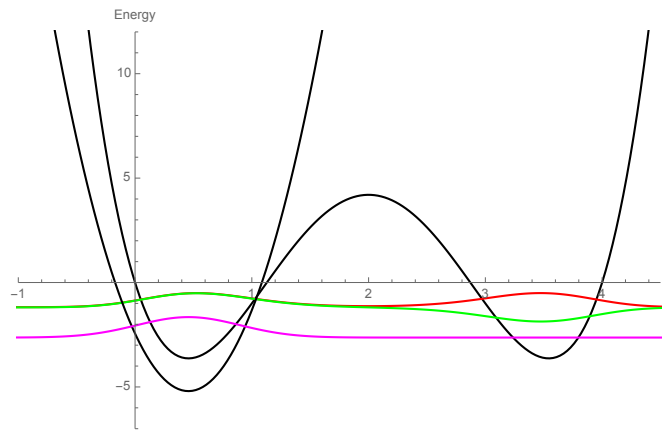


Figura 7. Estados vibracionales del sistema de estudio. La línea rosada representa el primer estado vibracional del oscilador armónico y la roja y la verde los dos primeros del doble pozo, respectivamente.

- **Láser**

En esta sección se definen todos los parámetros del pulso para la propagación numérica. Se trabajaron los rangos descritos en la metodología:

Tabla 1. Rango de parámetros del láser utilizados

Parámetro del láser	Valor inicial	Valor final	Paso	
			Muestreo aleatorio	Muestreo ordenado
σ_0	50	300	1	50
C_1	-0.1	0.1	0.01	
ϵ_0	10^{-2}		-	
ω_0	1.45		-	
t_0	1650		-	

Para cada pulso se realiza una gráfica del mismo. En la figura 8 se puede ver la diferencia entre un pulso con chirp y un pulso sin chirp.

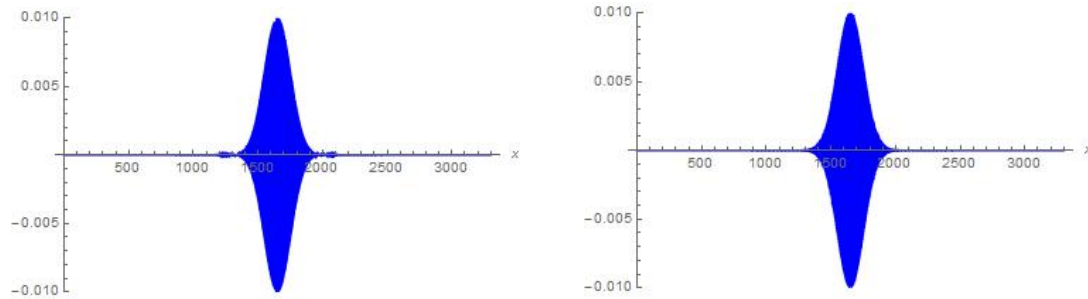


Figura 8. Pulso con y sin chirp con un ancho de 100.

- **Matriz de transición dipolar (factores de Franck-Condon) y soluciones en la representación de energía**

Permite realizar el cálculo de la matriz de transición dipolar, que representa la posibilidad de transición entre un estado del oscilador y uno del doble pozo y viceversa, la cual se calcula con los vectores propios obtenidos por el método de diferencias finitas. Se definen dos tablas de coeficientes, una para cada potencial, en donde cada coeficiente corresponde a un estado vibracional de determinado del potencial.

Las ecuaciones de Schrödinger se resuelven para cada uno de los pulsos, encontrando soluciones en la representación de energía, las cuales son soluciones numéricas exactas.

- **Constantes de Hopf**

Los coeficientes resultantes de los dos estados vibracionales del doble pozo que se obtienen al resolver la ecuación de Schrödinger, son números complejos que se pueden representar polarmente empleando las coordenadas de Hopf. El argumento de este número complejo se relaciona con la coordenada de Hopf $\Delta\xi$, y el módulo

de dicho número complejo con el $\sin \eta$, de acuerdo con la ecuación **15**.

Empleando la función *manipulate* fue posible poner en fase las oscilaciones coherentes entre los dos estados vibracionales del pozo doble y las oscilaciones correspondientes a la dinámica del sistema en el estado excitado después de la acción del pulso. Con esta función se puede sobreponer una gráfica sobre la otra o introducir el valor encontrado mediante el cálculo descrito en la metodología, lo cual se puede ver en la figura 9c.

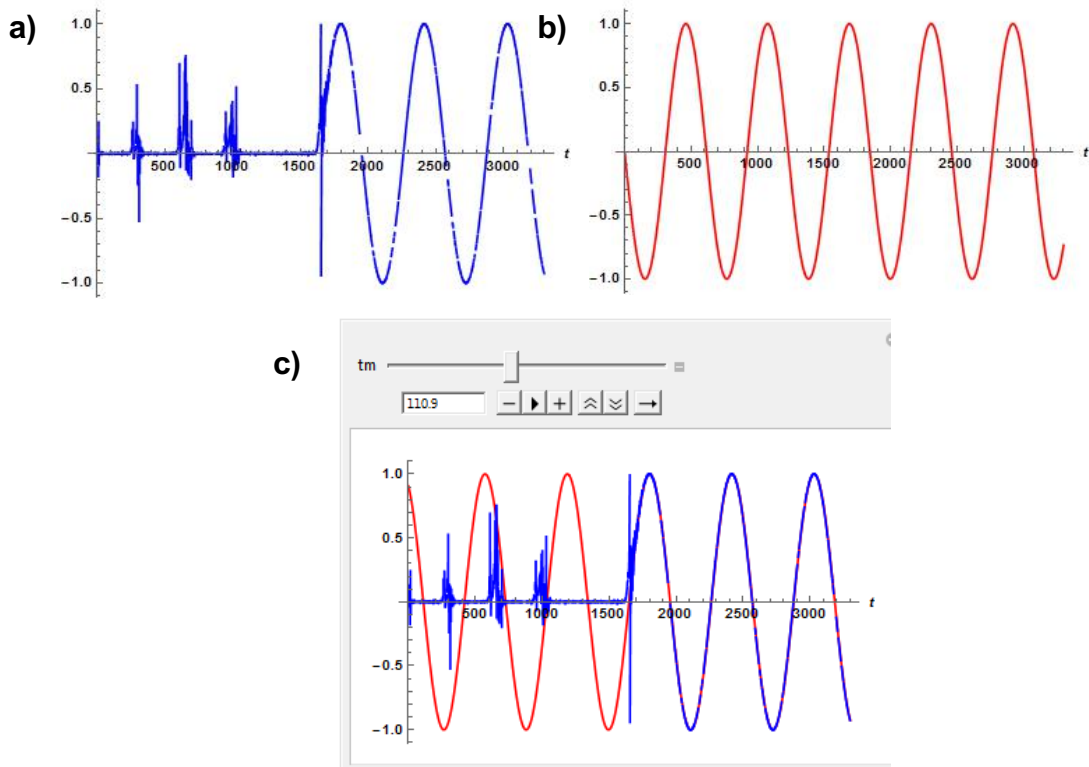


Figura 9. Cálculo del desfase entre: **a)** Oscilaciones de la dinámica del sistema en el estado excitado después de la acción del pulso; y **b)** Oscilaciones de los dos estados vibracionales del potencial de pozo doble. **c)** Herramienta *manipulate* para verificar el desfase encontrando mediante el cálculo

En todos los casos la verificación visual permitió comprobar que los resultados obtenidos en el cálculo eran correctos.

Se encontraron valores de $\Delta\xi$ que variaban desde 0,0200158 hasta 0,909066 y para $\sin(\eta)$ desde 0,318896528 hasta 0,91923382, con un η de 0,324565 a 1,16613. Estos resultados están de acuerdo con la teoría, en la que se establece que ξ puede tomar valores entre 0 y $\pi/2$, en este caso los valores de $\Delta\xi$ están dentro del rango, y son menores debido a que se trata de la diferencia de los dos ξ . Por otro lado, los valores encontrados para η , los cuales deben estar en el intervalo de 0 a 2π , también coinciden.

Como se mencionó anteriormente, el cálculo de $\Delta\xi$ y η debe hacerse para cada pulso. Cada cálculo se demoraba en correr aproximadamente 8 minutos, en este estudio se realizaron más de 500 cálculos. Se realizó un mapeo del espacio de parámetros del láser tanto de forma aleatoria como de forma ordenada. Para un total de aproximadamente 67 horas de cómputo.

- **Gráficos de Hopf**

Se obtuvieron gráficos para el espacio de parámetros, tanto en una estrategia de muestreo aleatorio, así como en una de muestreo ordenado, lo que se evidencia en la figura 7. Ambas estrategias fueron utilizadas para poder en primer lugar, cubrir todo el espacio de parámetros del láser y segundo, asegurarse que el resultado no fuera invariante según el muestreo e identificar si aparecía algún patrón en los resultados según el muestreo realizado.

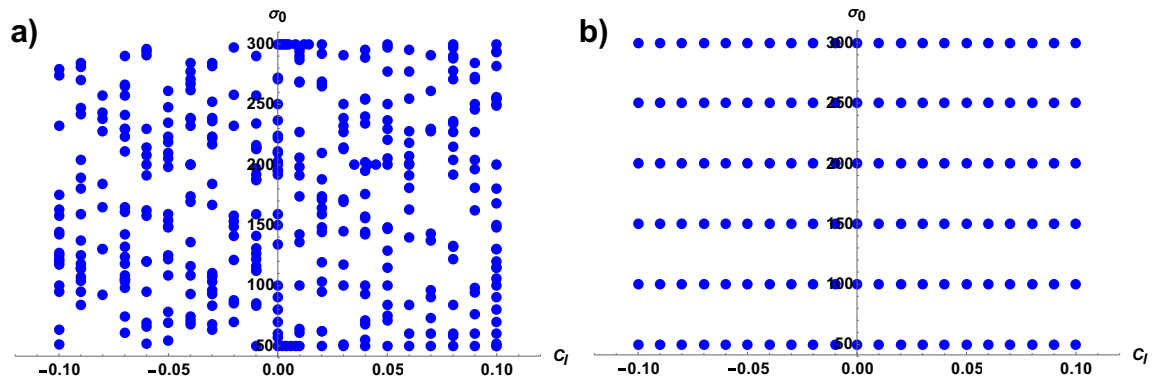


Figura 10. Gráficas del espacio de parámetros muestreado. **a)** aleatorio **b)** ordenado

Y se graficó el resultado en coordenadas de Hopf para ambas estrategias (ver figura 11). Se obtuvieron resultados similares, lo cual indica que los resultados son invariantes frente al muestreo. El muestreo aleatorio fue más exhaustivo por lo que aparecen mayores detalles en los resultados, lo cual se ve especialmente en las regiones de $\sin(\eta)$ de 0.3 a 0.6 y $\Delta\xi$ de 0.1 a 0.3, así como en 0.9.

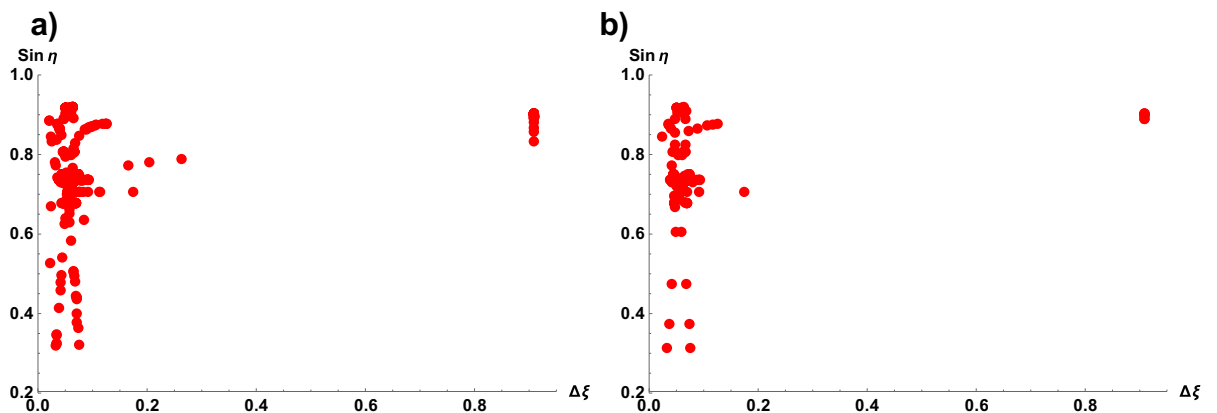


Figura 11. Espacio de Hopf obtenido en respuesta a los diferentes pulsos. **a)** aleatorio **b)** ordenado

5.2 Identificación de los dominios del espacio de parámetros del LCP para obtener un estado de Hopf específico

Considerando que los resultados de los muestreos aleatorios y ordenados fueron prácticamente iguales, se considerará únicamente el muestreo ordenado para la identificación de dominios, debido a que es el muestreo más exhaustivo.

Se encontró una respuesta relativamente irregular, la cual implica que hacer una interpolación exacta es muy difícil para el rango de parámetros empleado. Se halló que generalmente el espacio de parámetros del láser envía a dos regiones específicas de los estados de Hopf. El primer dominio consiste en dos regiones del láser conformadas por valores de chirp de -0.04 con ancho de 100 hasta 300 , y chirp de 0.04 con anchos de 150 hasta 300 . Estas se muestran sombreadas en rojo en la figura 12, y van hacia una región en el estado de Hopf que corresponde a valores de $\Delta\xi$ de 0.909066 y $\sin \eta$ de $(0.917317; 0.919103)$. El segundo dominio corresponde a la zona restante del espacio parámetros, la región sombreada azul de la figura 11, la cual genera una región en el espacio de Hopf de los estados del pozo doble más grande que la anterior, con coordenadas $\Delta\xi$ de $(0.0202016; 0.262766)$ y $\sin \eta$ de $(0.318897; 0.917317)$.

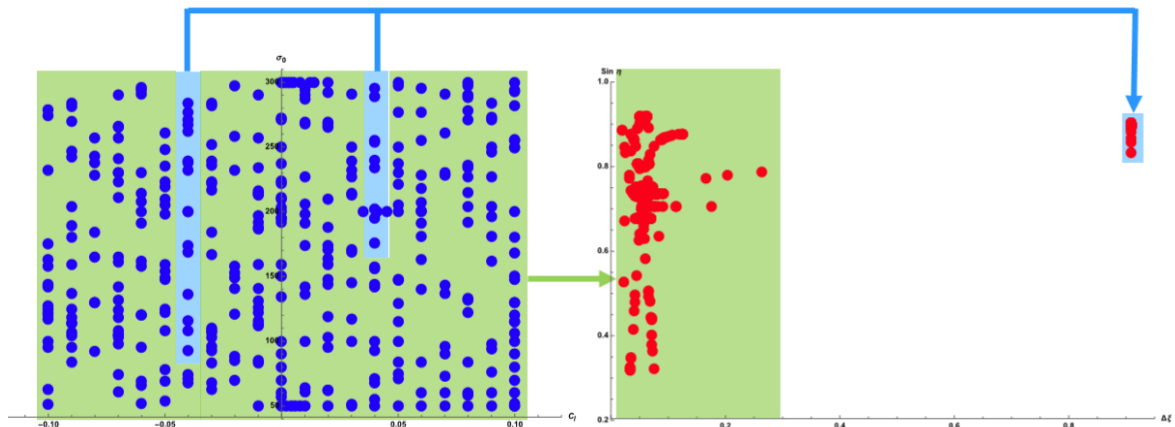


Figura 12. Relación entre el espacio de parámetros del láser y el estado de Hopf obtenido.

Adicionalmente, al ordenar de forma ascendente la constante de chirp, se vio la formación de líneas para ciertas constantes de chirp, y la formación de pequeñas regiones de acumulación para otros valores de constante de chirp, lo cual se puede apreciar en la figura 13.

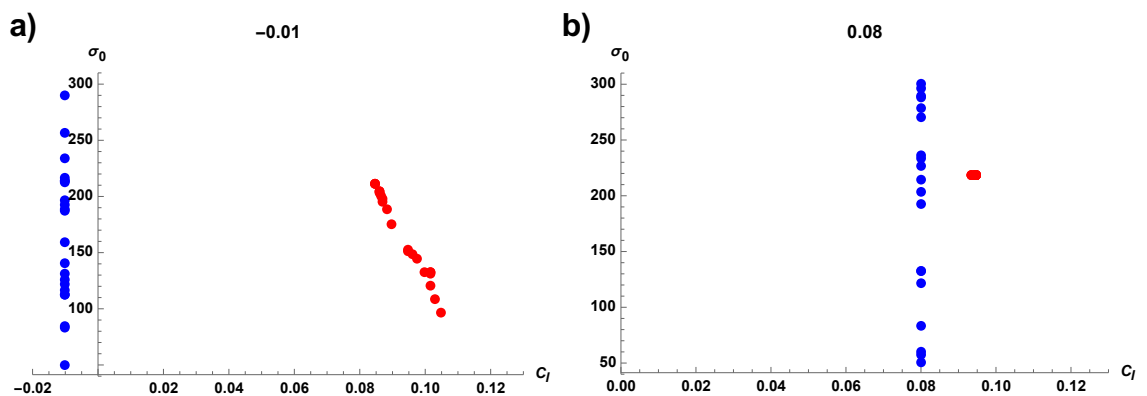


Figura 13. Parámetros y resultados para diferentes valores de constante de chirp.
a) Chirp de -0,01 **b)** Chirp de 0,08

En el caso de constante de chirp -0.01 se forma una línea, mientras que para constante de chirp 0.08 se observa una acumulación cercana a un solo punto en la respuesta.

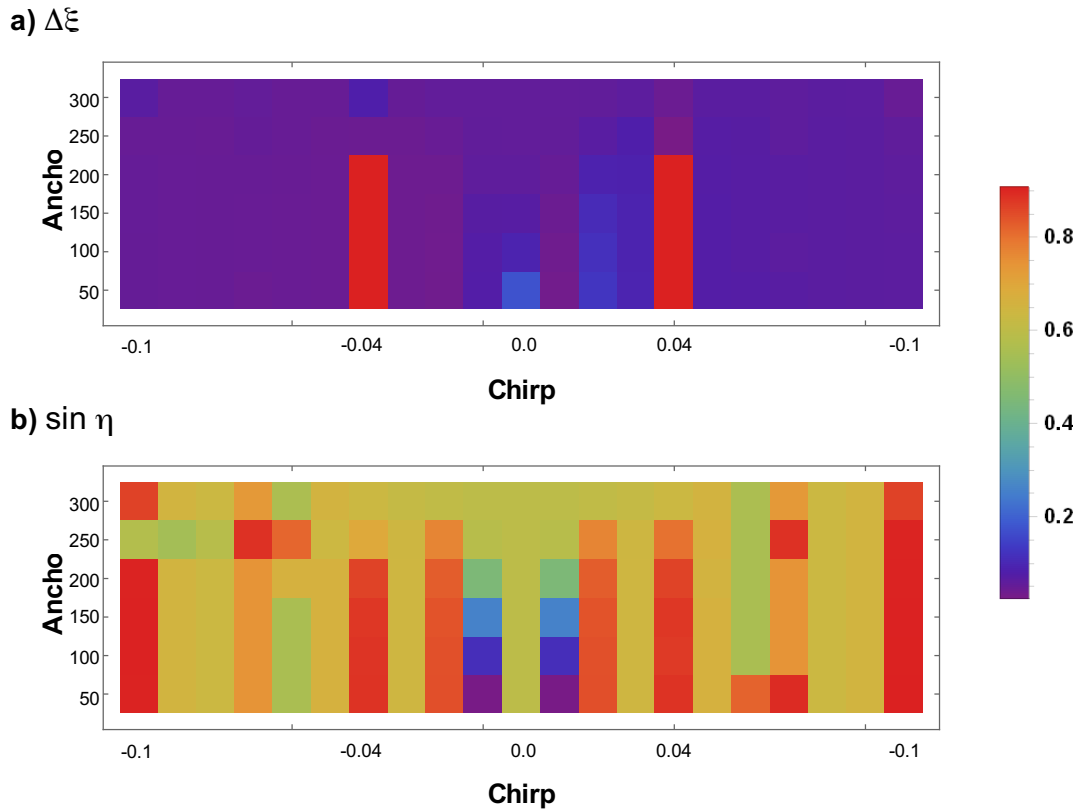


Figura 14. Gráfica matricial del chirp contra el ancho del pulso para la respuesta en: **a)** $\Delta\xi$ **b)** $\sin \eta$

La figura 14 presenta una gráfica matricial donde se observa los niveles de respuesta obtenidos para $\Delta\xi$ y $\sin \eta$, obtenida mediante la estrategia de muestreo aleatoria. Se usó una escala de colores en la que morado denota valores en el límite inferior y rojo valores altos en el límite superior. Es importante notar que se evidencia simetría con respecto al chirp: constante de chirp positiva y negativa tienen la misma composición espectral.

Para el caso de $\Delta\xi$ sobresalen dos líneas rojas correspondientes a los valores de chirp -0.04 y 0.04, lo cual concuerda con las dos regiones identificadas anteriormente en la figura 11. El resto de la gráfica se encuentra en tonalidades

moradas, y se observa algo de azul en la región cercana al 0 del chirp, lo que indica que generalmente los desfases que se dan entre las oscilaciones iniciales y finales de la dinámica del sistema, son pequeñas.

En cuanto al $\sin \eta$, se observa que casi todos los resultados están de 0.5 hacia arriba (verde, amarillo y rojo). Los valores más bajos están centrados en el 0 del chirp (valores de -0,01 y 0,01) y disminuyen con el ancho del pulso. La gráfica de $\sin \eta$ nos permite ver qué tanta contribución hay de los estados vibracionales 1 y 2 del potencial de pozo doble. Entre más contribuya el primer estado, el primer coeficiente será más grande, lo cual se refleja en un $\sin \eta$ mayor, es decir que estará de color más rojo. Por el contrario, si la contribución es mayoritariamente del segundo estado (coeficiente 2), será un $\sin \eta$ menor, lo que corresponde a tonos azules-violetas. Cuando la contribución de los dos estado es aproximadamente igual, se observan tonalidades verdes y amarillas. Por lo tanto, si se quiere preparar un estado con una contribución mayoritariamente del estado vibracional 1 del pozo doble se deben usar combinaciones de ancho de pulso y constante de chirp que se vean rojas en la figura 12b y a su vez, si el estado que se quiere preparar es mayoritariamente del segundo estado vibracional, se debe hacer una preparación que corresponda a colores morados-azules.

5.3 Comparación de resultados numéricos y analíticos

Inicialmente se esperaba resolver las ecuaciones de Schrödinger por medio de un método basado en la posición, sin embargo esta metodología provee soluciones numéricas aproximadas, contrario a lo que se obtiene mediante un enfoque de resolución a partir de la energía.

Para encontrar soluciones analíticas del potencial de pozo doble se intentó emplear Mathematica, sin embargo no se pudieron obtener mediante esta metodología. Por lo tanto, se optó por encontrar los estados vibracionales propios del sistema, tanto para el oscilador armónico como para el pozo doble, utilizando el método de diferencias finitas, que es el más utilizado para encontrar soluciones de ecuaciones diferenciales parciales, como la ecuación de Schrödinger.

Al tener los estados propios del sistema y calcular mediante estos y el dipolo la matriz de transición dipolar, se pueden resolver las ecuaciones de Schrödinger acopladas correspondientes al potencial del oscilador armónico y del pozo doble. Se encuentran entonces soluciones numéricas exactas. Al tener una solución numérica exacta y no aproximada, es innecesario comparar con resultados analíticos aproximados empleando teoría de perturbaciones.

7. CONCLUSIONES

Se implementó un notebook en Mathematica que permite calcular en coordenadas de Hopf las combinaciones lineales producidas por un pulso modulado linealmente (chirp) y un ancho de pulso determinados, para cualquier sistema de dos potenciales acoplados oscilador armónico – pozo doble.

Se logró realizar un muestro homogéneo y exhaustivo sobre una gran región del espacio de parámetros del láser, identificando cuáles son las regiones más importantes para muestrear a futuro de forma más minuciosa.

Se identificó que el mejor método para entender la influencia del comportamiento del láser sobre las constantes de Hopf era un muestreo ordenado del chirp. Con este se ve claramente la formación de líneas y otras acumulaciones en los estados de Hopf, según el valor de chirp que se esté evaluando.

Los estados de Hopf que se obtuvieron están compuestos por dos regiones topológicamente separadas, una más grande que resulta de la mayor parte de los parámetros del láser y otra más pequeña que se genera sólo a partir de una sección limitada de los parámetros. La figura 11 indica claramente cómo desde el espacio de parámetros del láser se puede llegar a las determinadas regiones mencionadas anteriormente.

Se logró identificar qué combinaciones de constante de chirp-ancho de pulso llevan a combinaciones lineales de los dos primeros estados vibracionales específicos del potencial del pozo doble, permitiendo una selección preferente hacia el primer o

segundo estado vibracional del pozo doble. En la figura 14 b) se puede realizar una identificación visual de las combinaciones específicas que se deben tomar para llevar a cierto estado vibracional.

Aunque uno de los objetivos que se planteó era realizar una comparación de los resultados numéricos obtenidos con resultados analíticos de la teoría de perturbaciones de primer orden, se encontró que dichos resultados analíticos son innecesarios debido a que los que se encontraron de forma numérica son exactos y no aproximados.

8. RECOMENDACIONES

Se recomienda evaluar también la influencia de la frecuencia central del pulso (ω_0), que puede afectar significativamente el espacio de respuesta, es decir los estados de Hopf.

Adicionalmente, es recomendable realizar una evaluación de un espacio de parámetros del láser en el cual se evalúen valores de chirp más pequeños y únicamente positivos. Debido a que se comprobó que los valores negativos y positivos de constante de chirp producen el mismo resultado. Se debe verificar que las transformadas de Fourier del pulso obtenidas posean un ancho bien definido alrededor de la frecuencia central, para esto se deben evaluar constantes de chirp con magnitudes diferentes.

Por otro lado, se recomienda hacer uso del método de Split Operator, el cual permitiría un análisis detallado en el tiempo del cambio de la función de onda a medida que actúa el pulso láser sobre el sistema.

Debido a las limitaciones de tiempo de este proyecto de grado, sólo se pudieron calcular 500 combinaciones de chirps y anchos de pulso, se recomienda realizar un muestreo más exhaustivo del espacio de parámetros del láser. Dicho muestreo deberá enfocarse en constantes de chirp más pequeñas y positivas, especialmente en la región de 0,04 que es donde los resultados son remarcablemente diferentes a todos los demás.

9. REFERENCIAS

Resch, K. J., Lundeen, J. S., & Steinberg, A. M. (2002). Quantum state preparation and conditional coherence. *Physical review letters* , 88 (11), 113601.

Knill, E., La, R., & Milburn, G. J. (2001). A scheme for efficient quantum computation with linear optics. *Nature* , 409, 46-52.

Ann, S., Solina, S. A., Raj, B., Silbey, R. J., Field, R. W., Yamanouchi, K., et al. (1993). Intramolecular vibrational redistribution of energy in the stimulated emission pumping spectrum of acetylene. *The Journal of Chemical Physics* , 99, 7950-7370.

Reich, D. M., & Koch, C. P. (2013). Cooling molecular vibrations with shaped laser pulses: optimal control theory exploiting the timescale separation between coherent excitation and spontaneous emission. *New Journal of Physics* , 15, 125028.

Feynman, R. (2013). *The Feynman Lectures on Physics*. Retrieved Enero 2017, from California Institute of Technology.

McQuarrie, D. A., & Simon, J. D. (2014). *Physical Chemistry : A molecular approach*. University Science Books.

Levine, I. N. (2001). *Química cuántica*. Prentice Hall.

Atkins, P. W. (1973). *Quanta - A Handbook of Concepts*. Oxford University Press.

Schatz, G. C., & Ratner, M. A. (2002). *Quantum Mechanics in Chemistry*. Prentice Hall.

Shapiro, M., & Brumer, P. (2012). *Quantum Control of Molecular Processes*. (W. VCH, Ed.)

Cohen-Tannoudji, C., Diu, B., & Laloe, F. (1992). *Quantum Mechanics*. Wiley-VHC.

Tannor, D. J. (2015). *Introduction to quantum mechanics: a time dependent perspective*. University Science Books.

Paschotta, R. (2008). Article on 'chirp'. In Wiley-VCH (Ed.), *Encyclopedia of Laser Physics and Technology*.

Arango, C. A., Shapiro, M., & Brumer, P. (2006). Coherent control of collision processes: Penning versus associative ionization. *Journal of Chemical Physics* , 125.

Hoffman, J. D. (2001). *Numerical Methods for Engineers and Scientist*. New York: McGraw-Hill.

Miller, R. E. (1979). On consistent finite difference formulae for ordinary differential equations. *Wiley&Sons* , 1567-1573.

Franck, J. (1925). Elementary processes of photochemical reactions . *The Royal Society of Chemistry* .

Condon, E. (1926). *The American Physical Society* .

ANEXOS

ANEXO 1: CÓDIGO DE LOS PARÁMETROS INICIALES Y MÉTODO DE DIFERENCIAS FINITAS PARA LOS POTENCIALES

Parámetros para el cálculo de las diferencias finitas

```
npoints = 300;  
k = 1.;  
xinicial = -2;  
xfinal = 7;  
dx = (xfinal - xinicial)/npoints;  
mass = 1.;  
hbar = 1.;
```

Definición de la grid

```
xpos = Table[xinicial + i*dx, {i, 1, npoints}];
```

Definición de la matriz de energía cinética

```
ke1 = Table[-2.*KroneckerDelta[i, j], {i, 1, npoints}, {j, 1,  
  npoints}];  
ke2 = Table[1.*KroneckerDelta[i + 1, j], {i, 1, npoints},  
  {j, 1, npoints}];  
ke3 = Table[1.*KroneckerDelta[i - 1, j], {i, 1, npoints},  
  {j, 1, npoints}];  
ke0 = ke1 + ke2 + ke3;  
ke = -((hbar*ke0)/(2.*dx^2*mass));
```

Potencial de doble pozo

Sistema para encontrar coeficientes potencial doble pozo, el parámetro H se hace variar según se requiera la distancia entre los estados vibracionales

```
F[x_] := a x^4 + b x^3 + c x^2 + d x + e  
lista = Table[F[i], {i, 0, 4, 1}];  
aaa = Table[CoefficientList[lista[[i]], a], {i, 1, Length[lista]};  
bbb = Table[CoefficientList[lista[[i]], b], {i, 1, Length[lista]};  
ccc = Table[CoefficientList[lista[[i]], c], {i, 1, Length[lista]};  
ddd = Table[CoefficientList[lista[[i]], d], {i, 1, Length[lista]};  
eee = Table[CoefficientList[lista[[i]], e], {i, 1, Length[lista]};  
aa = Table[If[Dimensions[aaa[[j]]][[1]] == 2, Last[aaa[[j]]], 0], {j, 1,  
  Length[lista]};  
bb = Table[If[Dimensions[bbb[[j]]][[1]] == 2, Last[bbb[[j]]], 0], {j, 1,  
  Length[lista]};  
cc = Table[If[Dimensions[ccc[[j]]][[1]] == 2, Last[ccc[[j]]], 0], {j, 1,  
  Length[lista]};  
dd = Table[If[Dimensions[ddd[[j]]][[1]] == 2, Last[ddd[[j]]], 0], {j, 1,  
  Length[lista]};  
ee = Table[If[Dimensions[eee[[j]]][[1]] == 2, Last[eee[[j]]], 0], {j, 1,  
  Length[lista]};  
matriz = Transpose[Join[{aa}, {bb}, {cc}, {dd}, {ee}]];  
H = 4.2;
```

```
hsol = {0, -1, H, -1, 0};
solucion = LinearSolve[matriz, hsol];
```

Ecuación potencial doble pozo

```
ecuacion =
  solucion[[1]]*(x^4) + solucion[[2]]*(x^3) + solucion[[3]]*(x^2) +
  solucion[[4]]*x + solucion[[5]]
Potencial doble pozo
```

```
ve = Table[KroneckerDelta[i, j]*(solucion[[1]]*xpos[[i]]^4 +
  solucion[[2]]*xpos[[i]]^3 + solucion[[3]]*xpos[[i]]^2 +
  solucion[[4]]*xpos[[i]]), {i, 1, npoints}, {j, 1,
  npoints}];
Energía total
te = ve + ke;
```

Cálculo de eigenvalores

```
valp0 = Eigenvalues[te];
valp = Table[valp0[[i]], {i, npoints, 1, -1}];
```

Cálculo de eigenvectores

```
vecp0 = Eigenvectors[te];
vecp = Table[vecp0[[i]], {i, npoints, 1, -1}];
```

Ordenar los estados

```
sort = Sort[valp, #2 > #1 &];
pos = Table[Position[valp, sort[[i]]][[1, 1]], {i, 1, Length[valp]}];
vecpdw = Table[vecp[[pos[[i]]]], {i, 1, Length[valp]}];
valpdw = Table[valp[[pos[[i]]]], {i, 1, Length[valp]}];
```

Gráfica de los dos primeros estados vibracionales

```
Show[ListPlot[vecpdw[[1]], Joined -> True, PlotStyle -> Red],
  ListPlot[vecpdw[[2]], Joined -> True, PlotStyle -> Green],
  PlotRange -> All, AxesLabel -> {x, Energy},
  LabelStyle -> Directive[Black, Bold]]
```

Gráfica de los eigenvalores

```
ListPlot[valpdw, PlotRange -> {{0, 10}, {-2, 10}}]
```

Gráfica del potencial con los estados vibracionales

```
vediag = Table[{xpos[[i]], ve[[i, i]]}, {i, 1, npoints}];
state1 = Table[{xpos[[i]], 5*vecpdw[[1, i]] + valp[[1]]}, {i, 1, npoints};
state2 = Table[{xpos[[i]], 5*vecpdw[[2, i]] + valp[[2]]}, {i, 1, npoints};
state3 = Table[{xpos[[i]], 5*vecpdw[[3, i]] + valp[[3]]}, {i, 1, npoints};
state4 = Table[{xpos[[i]], 5*vecpdw[[4, i]] + valp[[4]]}, {i, 1, npoints};
state5 = Table[{xpos[[i]], 5*vecpdw[[5, i]] + valp[[5]]}, {i, 1, npoints};
```



```

state6 = Table[{xpos[[i]], 5*vecpdw[[6, i]] + valp[[6]]}, {i, 1, npoints}];

vediag = Table[{xpos[[i]], ve[[i, i]]}, {i, 1, npoints}];
state1 = Table[{xpos[[i]], 5*vecpdw[[1, i]] + valp[[1]]}, {i, 1, npoints}];
state2 = Table[{xpos[[i]], 5*vecpdw[[2, i]] + valp[[2]]}, {i, 1, npoints}];
state3 = Table[{xpos[[i]], 5*vecpdw[[3, i]] + valp[[3]]}, {i, 1, npoints}];
state4 = Table[{xpos[[i]], 5*vecpdw[[4, i]] + valp[[4]]}, {i, 1, npoints}];
state5 = Table[{xpos[[i]], 5*vecpdw[[5, i]] + valp[[5]]}, {i, 1, npoints}];
state6 = Table[{xpos[[i]], 5*vecpdw[[6, i]] + valp[[6]]}, {i, 1, npoints}];

Show[g1, g2, g3, g4, g5, g6, g7]
sol = Flatten[Solve[D[ecuacion, {x, 1}] == 0, x]] // N

```

Resolución potencial del oscilador armónico

```

sol2 = sol[[1]]
d2 = D[ecuacion, {x, 2}];
k2 = d2 /. sol[[1]]
fig1 = Plot[{0.5 k2 (y - x /. sol2)^2 - 5.2,
  ecuacion /. x -> y}, {y, -1, 4.5}, PlotRange -> {-7, 10},
  PlotStyle -> {Red, Green}, AxesLabel -> {x, Energy}]

```

Potencial oscilador armónico discretizado, cálculo eigenvalores e eigenvectores

```

ve2 = Table[KroneckerDelta[i, j]*(0.5 k2 (xpos[[i]] - x /. sol2)^2 - 5.2),
  {i, 1, npoints}, {j, 1, npoints}];
te2 = ve2 + ke;
valp02 = Eigenvalues[te2];
valp2 = Table[valp02[[i]], {i, 1, npoints, 1, -1}];
vecp02 = Eigenvectors[te2];
vecp2 = Table[vecp02[[i]], {i, npoints, 1, -1}];

```

Ordenar estados

```

sort2 = Sort[valp2, #2 > #1 &];
pos2 = Table[Position[valp2, sort2[[i]]][[1, 1]], {i, 1, Length[valp2]}];
vecpho = Table[vecp2[[pos2[[i]]]], {i, 1, Length[valp2]}];
valpho = Table[valp2[[pos2[[i]]]], {i, 1, Length[valp2]}];

```

Diferencias energéticas entre los potenciales

```

valpho[[1]]
difest = valpdw[[2]] - valpdw[[1]]
difpot = (valpdw[[1]] + valpdw[[2]])/2 - valpho[[1]]
ListPlot[valpho, PlotRange -> {{0, 10}, {-3, 20}}]
graphic12 = ListPlot[vecpho[[2]], Joined -> True, PlotRange -> All]

```

Verificar que estén normalizados

```
vecp2[[10]].vecp2[[10]]
```

Gráfica del potencial del oscilador armónico con los estados vibracionales

```
vediag2 = Table[{xpos[[i]], ve2[[i, i]]}, {i, 1, npoints}];
```

```

dipole = Table[{xpos[[i]], (0.3 xpos[[i]] - x /. sol2)}, {i, 1, npoints}];
state12 = Table[{xpos[[i]], 5*vecpho[[1, i]] + valpho[[1]]}, {i, 1, npoints}];
state22 = Table[{xpos[[i]], 5*vecpho[[2, i]] + valpho[[2]]}, {i, 1, npoints}];
state32 = Table[{xpos[[i]], 5*vecpho[[3, i]] + valpho[[3]]}, {i, 1, npoints}];
state42 = Table[{xpos[[i]], 5*vecpho[[4, i]] + valpho[[4]]}, {i, 1, npoints}];

g12 = ListPlot[veddiag2, Joined -> True, PlotStyle -> {Black, Bold},
PlotRange -> {{-2, 5}, {-7, 5}}];
g22 = ListPlot[state12, Joined -> True, PlotStyle -> Magenta, PlotRange -
> {{-2, 5}, {-7, 5}}];
g32 = ListPlot[state22, Joined -> True, PlotStyle -> Cyan, PlotRange ->
{{-2, 5}, {-7, 5}}];
g42 = ListPlot[state32, Joined -> True, PlotStyle -> Blue,
PlotRange -> {{-2, 5}, {-7, 5}}];
g52 = ListPlot[state42, Joined -> True, PlotStyle -> Purple,
PlotRange -> {{-2, 5}, {-7, 5}}];
gdipol = ListPlot[dipole, Joined -> True,
PlotStyle -> {Darker[Yellow]}, PlotRange -> {{-2, 5}, {-7, 5}}];

```

Primeros dos estados del oscilador

```
Show[g12, g22, g32, g42, g52]
```

Potenciales con sus diferentes estados y el dipolo

```
Show[g1, g2, g3, g12, g22, gdipol, AxesLabel -> {x, Energy},
PlotRange -> {{-1, 4.5}, {-7, 12}}]
```

ANEXO 2: CÓDIGO DEL LÁSER LCP

Parámetros para el pulso

```

xmin = xinicial;
xmax = xfinal;
tmax = 3300;
hb = hbar;
Mm = mass;
Dipolo

```

```

mu = 0.3*y - x /. sol2;
Frecuencia central

```

```

w112 = 1*difpot;
Intensidad

```

```

e012 = 1*(10^-2);
Tiempo medio

```

```
t12 = tmax/2;
```

Ancho del pulso
dt12 = 100;
Constante de chirp

c112 = 0.01;
Pulso

```
e112[t_] =  
  e012 Exp[-((t - t12)^2/(2 dt12^2))] Cos[  
    0.5 c112 (t - t12)^2 + w112 (t - t12)];  
Plot[e112[t], {t, 0, tmax}, PlotRange -> {-e012, e012}, PlotPoints -> 1000,  
  AxesLabel -> {x, Null}, PlotStyle -> {Blue}]
```

Discretización del pulso y transformada de Fourier

```
tablepulse = Table[e112[time], {time, 0, tmax, 0.01}];  
fft = Fourier[tablepulse];  
ListPlot[Abs[fft], PlotRange -> {{0, 500}, All}, Joined -> True]
```

ANEXO 3: CÓDIGO DE LA MATRIZ DE ACOPLAMIENTO DIPOLAR

Estados vibracionales a evaluar

```
maxpoints1 = 100;  
maxpoints2 = 100;
```

Discretización dipolo

```
Miu[y_] = mu;  
miud = Table[Miu[xmin + i*dx], {i, 1, npoints}];
```

Cálculo factores de FC

```
FC = Table[Sum[vecpho[[i1, j]]*miud[[j]]*vecpdw[[i2, j]]*dx, {j, 1,  
npoints}], {i1, 1, maxpoints1}, {i2, 1, maxpoints2}];
```

Transiciones más probables

```
MatrixPlot[FC, PlotLegends -> Automatic, ColorFunction -> "DeepSeaColors"]
```

ANEXO 4: CÓDIGO DE LA SOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER EN REPRESENTACIÓN DE LA ENERGÍA

Acoplamiento entre estados

```
fcf12 = FC;
```

Se multiplican por el pulso

```
fcfm12 = Table[fcf12[[i, j]]*e112[t], {i, 1, maxpoints1}, {j, 1,  
maxpoints2}];
```

Coeficientes

```
co1 = Table[coeff[1, j, t], {j, 1, maxpoints1}];
co2 = Table[coeff[2, j, t], {j, 1, maxpoints2}];

co = Join[co1, co2];
```

Ecuaciones de Schrödinger

```
ODE1 = Table[I hb D[coeff[1, j, t], {t, 1}] == valpho[[j]] coeff[1, j, t]
+ fcfm12[[j]].co2, {j, 1, maxpoints1}];
ODE2 = Table[I hb D[coeff[2, j, t], {t, 1}] == valpdw[[j]] coeff[2, j, t]
+ Transpose[fcfm12][[j]].co1, {j, 1, maxpoints2}];
ODE = Join[ODE1, ODE2];
```

Condiciones iniciales

```
initialcond =
  Join[Table[coeff[1, j, 0] == 1, {j, 1, 1}],
    Table[coeff[1, j, 0] == 0, {j, 2, maxpoints1}],
    Table[coeff[2, j, 0] == 0, {j, 1, maxpoints2}]];
```

Solución del sistema

```
desol1 = NDSolve[Join[ODE, initialcond], co, {t, 0, tmax}, Compiled ->
True, Method -> {"FixedStep", Method -> {"ImplicitRungeKutta",
"DifferenceOrder" -> 10}}, MaxSteps -> 20000];
```

ANEXO 5: CÓDIGO DE LA OBTENCIÓN DE LAS CONSTANTES DE HOPF

- $\Delta\xi$

Gráficas para encontrar $\Delta\xi$

```
f[t_] := coeff[2, 1, t] /. desol1
g[t_] := coeff[2, 2, t] /. desol1
gr1 = Plot[Sin[Arg[f[t]] - Arg[g[t]]], {t, 0, 3300}]
```

Cálculo del desfase: Se encuentran los valores en x para los que y vale 0 y se calcula la diferencia entre ellos

```
gr1t = Table[(Sin[Arg[f[t]] - Arg[g[t]])][[1]], {t, 1850, 3300, 1}];
posigr1 = Position[gr1t, First[Select[gr1t, # < 0 &]][[1, 1]] + 1850
gr2 = Plot[Sin[(valpdw[[1]] - valpdw[[2]])*(t)], {t, 1, 3300},
  PlotStyle -> Red, AxesLabel -> {\[Omega] o t, Null}]
gr2t = Table[Sin[(valpdw[[1]] - valpdw[[2]])*(t)], {t, 1, 3300, 1}];
posigr2 = FindRoot[Sin[(valpdw[[1]] - valpdw[[2]])*(t)], {t, 1800}]
posigr2 = FindRoot[Sin[(valpdw[[1]] - valpdw[[2]])*(t)], {t,
1800}][[1]][[2]]
posigr1 - posigr2
```

Obtención de la constante $\Delta\xi$

```
deltaxi = 2 Pi/(posigr1 - posigr2)
```

Verificación visual de la diferencia: la diferencia entre los dos posigr se ingresa en el tm (las dos gráficas deben quedar lo más superpuestas posible)

```
Manipulate[Plot[{Sin[Arg[f[t]] - Arg[g[t]]], Sin[(valpdw[[1]] - valpdw[[2]])*(t - tm)]}, {t, 0, 3300}], {tm, 40, 200, 0.1}]
```

- Sin η

Evaluación y discretización de la solución

```
coeffho = Table[{i, t, Abs[Evaluate[coeff[1, i, t] /. desol1[[1]] ]]}, {i, 1, maxpoints1}, {t, 1000, tmax, 3}];
coeffdw = Table[{i, t, Abs[Evaluate[coeff[2, i, t] /. desol1[[1]] ]]}, {i, 1, maxpoints2}, {t, 1000, tmax, 3}];
```

```
flatcoef1 = Flatten[coeffdw[[1]]];
drop1 = Drop[flatcoef1, {1, Length[flatcoef1], 3}];
coef1 = Drop[drop1, {1, Length[drop1], 2}];
clabs = Last[coeffdw[[1]][[3]]
c2abs = Last[coeffdw[[2]][[3]]
```

Constante de normalización: raíz cuadrada de la suma de cuadrados de los últimos valores de c1 y c2. Por esta hay que multiplicar la constante compleja completa

```
cten = Sqrt[c1abs^2 + c2abs^2]
```

Verificación de la normalización: se divide el último valor de las constantes y luego se hace la suma al cuadrado. Tiene que dar 1

```
c1absn = c1abs/cten
c2absn = c2abs/cten
c1absn^2 + c2absn^2
```

Normalización de las constantes

```
c1c = Last[coeffdwentero[[1]][[3]]
c1 = c1c/cten
c2c = Last[coeffdwentero[[2]][[3]]
c2 = c2c/cten
```

Obtención de la constante η

```
eta = ArcTan[Abs[c1]/Abs[c2]]
```