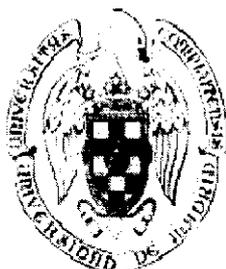


Universidad Complutense de Madrid
Facultad de Ciencias Químicas



X-53-200198-8

*Teoría y simulación del control de la
dinámica vibracional de moléculas
sencillas mediante pulsos láser intensos*

Memoria
que para optar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas
presenta

Ignacio Solá Reija

Director:
Dr. Jesús Santamaría Antonio
Dpto. Química-Física I

Madrid, enero 2000



Agradecimientos

Palabras de agradecimiento al profesor Jesús Santamaría, director de esta tesis, cuyo contagioso entusiasmo ha conducido siempre esta investigación hasta su presente término. Mi máxima gratitud al profesor Vladimir Malinovsky, con quien he trabajado codo a codo en algunos resultados de esta tesis, y quien a través de numerosas discusiones de toda índole, me ha mostrado cómo disfrutar de la colaboración científica, a la vez que su familia me acogió varias veces en su seno. Hago extensión de esta gratitud al profesor Adolfo Bastida, uno de mis maestros en mi primer tropiezo internacional, y a los profesores David Tannor, Alberto Beswick, Klaas Bergmann y Jeffrey Krause, que me dispensaron acogimiento y amistad en sus respectivos grupos de trabajo, en donde he aprendido algunas de las técnicas desarrolladas en la tesis. Aquello que he comprendido de la visión científica de David Tannor es parte de la espina dorsal de este trabajo.

Palabras de agradecimiento a los miembros del grupo, Bo Young, Jesús, Claudio y Raúl; a todos los doctorandos y compañeros del departamento o de otros departamentos visitados (algunos ya doctores, algunos ya incluso profesores), Albertina, Chris, Juan Antonio, Kevin, Luis, Mark, Miguel, Nacho, Razmik, Ramón, Sonia, Stephane, Susana, Thomas, Ulrich, Valerie, y tantos otros; y a mis mayores, que tantas veces me han dado ejemplo.

Palabras de reconocimiento a mi familia. Mi padre merece además créditos adicionales en la elaboración de la memoria, pues ha realizado parte, reconocible por su calidad, de las figuras de la misma.

A todos vosotros gracias.

Índice General

Introducción	1
1 Fundamentos Metodológicos	17
1.1 Métodos de propagación de paquetes de ondas	18
1.1.1 El método Split-Operator para una superficie	20
1.1.2 El propagador Split-Operator en dos superficies acopladas	21
1.1.3 El propagador Split-Operator para tres o más superficies acopladas	24
1.2 Métodos de optimación de la dinámica de paquetes de ondas	27
1.2.1 Condiciones genéricas de control	27
1.2.2 Formulación variacional del Control Óptimo	30
1.2.3 Métodos de Control Óptimo	34
2 Selección de estados y fotodisociación multifotónica mediante control óptimo	43
2.1 El sistema físico	46
2.2 Primer objetivo: Comparación de los algoritmos de control óptimo	47
2.3 Segundo objetivo: Efecto del cambio de tiempo final	52
2.4 Tercer objetivo: Efecto de la definición del funcional en la disociación	57
2.5 Recapitulación	63
3 Control de una reacción de isomerización	67
3.1 El sistema físico	70
3.2 Obtención de los pulsos óptimos	73

3.2.1	Esquemas óptimos basados en un sólo pulso	75
3.2.2	Esquemas óptimos basados en dos pulsos	78
3.3	Efecto del baño sobre la dinámica reactiva óptima	79
3.3.1	Comparación general de la estabilidad de los pulsos óptimos	80
3.3.2	Efecto de la frecuencia y amplitud de la perturbación	82
3.3.3	Efecto de la fase inicial de la perturbación	83
3.4	Recapitulación	86
4	Control de la transferencia adiabática de población entre estados vibra-	89
	cionales	
4.1	Procesos impulsivos frente a procesos adiabáticos: preámbulo	91
4.2	Paso adiabático mediante Raman estimulado: los estados vestidos	92
4.2.1	El sistema de tres niveles en configuración Λ	93
4.2.2	La representación de estados vestidos	94
4.2.3	El mecanismo STIRAP	95
4.2.4	Propuestas para sistemas con más niveles: el esquema A-STIRAP	97
4.3	Ecuaciones genéricas del control de flujo de poblaciones	98
4.3.1	Control local en el sistema Λ	98
4.3.2	Control local en sistemas de N -niveles acoplados secuencialmente: el esquema S-STIRAP	100
4.4	Control Óptimo del flujo de poblaciones entre niveles discretos	104
4.4.1	Ecuaciones generales de control óptimo para un sistema de niveles discretos	105
4.4.2	Control óptimo de la transferencia de población en el sistema Λ	106
4.4.3	Control óptimo en el sistema de 5 niveles acoplados secuencialmente	111
4.4.4	Control óptimo en el sistema de 4 niveles acoplados secuencialmente	115
4.5	Análisis de los esquemas en la representación de los estados vestidos	117
4.5.1	Confrontación de los esquemas S-STIRAP y A-STIRAP	117
4.5.2	El comportamiento S-STIRAP dependiendo del número de niveles	122

4.6	Recapitulación	126
5	Control de la transferencia adiabática de población entre estados electrónicos	129
5.1	El método APLIP: marco general y energética del proceso	135
5.1.1	La aproximación de onda rotatoria	135
5.1.2	Condiciones de adiabaticidad	140
5.1.3	El modelo de Landau-Zener	142
5.2	El método APLIP: fenomenología del proceso y comparación con el esquema STIRAP	144
5.3	Análisis numérico de la estabilidad del método	149
5.3.1	Estabilidad del método ante variaciones en los parámetros de los láseres	150
5.3.2	Estabilidad del método ante variaciones en los potenciales	153
5.4	Interpretación esquemática del funcionamiento del método APLIP	155
5.5	La propuesta de nuevos escenarios	159
5.5.1	Dinámica del paso adiabático del paquete de ondas	160
5.5.2	Estabilidad del paso adiabático del paquete de ondas	163
5.6	Los potenciales inducidos por la luz	165
5.7	Formalización en la representación de coordenadas	168
5.8	Formalización en la representación de niveles vibracionales	173
5.8.1	La representación de $3N$ niveles	175
5.8.2	Equivalencia con N sistemas Λ acoplados entre sí	176
5.8.3	El modelo de $2N$ niveles vibracionales	182
5.9	Descripción y simulación de un experimento realista	191
5.10	Recapitulación	196
6	Resumen y Conclusiones	201
6.1	Conclusiones generales	202
6.1.1	Valoración metodológica	202

6.1.2 Mecanismos propuestos: resultados y valoración	203
6.2 Conclusiones particulares	204
A Desarrollos más exactos del método Split-Operator	209
B El método perturbativo para tratar superficies acopladas	213
C Un argumento heurístico en favor del STIRAP	215
Referencias	218

Índice de Tablas

2.1	Rendimiento del proceso de selección del estado $n = 4$ del potencial Morse a distintos tiempos.	54
3.1	Parámetros que definen los pulsos óptimos	74
3.2	Rendimiento de la reacción inducida por los distintos pulsos óptimos en presencia del baño, para distintos valores de la frecuencia espectral, ω_b , y de la amplitud, A_b , del baño.	81
3.3	Dependencia del rendimiento de la reacción para los distintos pulsos óptimos en función de variaciones en la fase de la perturbación.	84
5.1	Parámetros adiabáticos de los esquemas STIRAP, STIRAP no resonante y APLIP.	143

Índice de Figuras

1.1	Comparación entre los algoritmos de búsqueda de gradiente (a) y de Krotov-Tannor (b).	39
2.1	Convergencia del rendimiento del proceso en función del número de iteraciones utilizando los métodos de Krotov-Tannor y de gradiente.	47
2.2	Pulsos óptimos en los espacios de tiempo (izquierda) y frecuencias (derecha).	49
2.3	Diagrama de niveles representando esquemáticamente las transiciones predominantes en la selección del estado $n = 3$ mediante los pulsos óptimos KM (a), GM (b) y GM2 (c).	50
2.4	Seguimiento de la dinámica a partir de la evolución de las poblaciones vibracionales, para los casos KM (arriba) y GM (abajo).	51
2.5	Comparación entre la función de ondas objetivo y la función de ondas obtenida mediante el proceso de control óptimo.	53
2.6	Espectro de frecuencias de los pulsos óptimos.	54
2.7	Diagrama de niveles representando esquemáticamente las transiciones predominantes en la dinámica dirigida por los pulsos óptimos a tiempo final $T = 150$ fs. (a), $T = 250$ fs. (b) y $T = 400$ fs. (c).	55
2.8	Seguimiento de la dinámica a partir de la evolución de las poblaciones vibracionales, para los casos $T = 150$ fs. (arriba), $T = 250$ fs. (en medio) y $T = 400$ fs. (abajo).	56
2.9	Pulsos óptimos en el espacio de tiempo (izquierda) y frecuencia (derecha).	58
2.10	Seguimiento de la dinámica a partir de la evolución de las poblaciones vibracionales, para los casos \mathcal{P}_s (arriba) y \mathcal{P}_x (abajo).	59
2.11	Evolución de la densidad de probabilidad de la función de ondas para los casos \mathcal{P}_s (izquierda) y \mathcal{P}_x (derecha).	60

2.12	Seguimiento del valor esperado de la energía del sistema.	61
2.13	Distribución final de la velocidad de los fragmentos.	62
3.1	Potencial de doble pozo en el que se conduce la reacción de isomerización .	70
3.2	Espectro de frecuencias del sistema acoplado con un baño de frecuencia única.	72
3.3	Evolución dinámica de las poblaciones de los niveles vibracionales del sis- tema bajo la acción de los pulsos óptimos: (A) ISP; (B) APD; (C) SPD; (D) LPD.	76
3.4	Influencia de la amplitud de la perturbación y de la frecuencia espectral del baño sobre el rendimiento de la reacción.	83
3.5	Influencia de la fase inicial de la perturbación periódica originada por el baño sobre el rendimiento de la reacción.	85
4.1	Sistema en configuración A.	93
4.2	Transferencia de población localmente óptima en el sistema A.	100
4.3	Transferencia de población localmente óptima en un sistema de 4-niveles acoplados secuencialmente.	103
4.4	Transferencia de población mediante control óptimo en el sistema A.	108
4.5	Transferencia de población en el sistema A en función de la frecuencia de Rabi, Ω_0 , y del tiempo de retardo, τ	109
4.6	Efecto de los parámetros de penalización en el perfil del funcional \mathcal{O} en función del retardo (arriba) y de la frecuencia de Rabi (abajo).	110
4.7	Transferencia de población mediante control óptimo en un sistema de 5- niveles, caracterizando el esquema S-STIRAP.	113
4.8	Transferencia de población mediante control óptimo en el sistema de 5- niveles, caracterizando el esquema A-STIRAP.	115
4.9	Transferencia de población mediante control óptimo en el sistema de 4- niveles, caracterizando el esquema S-STIRAP.	116
4.10	Transferencia de población en el sistema de 5-niveles de acuerdo con el esquema S-STIRAP, en función de la frecuencia de Rabi Ω_0 y del tiempo de retardo, τ	118

4.11	Transferencia de población en el sistema de 5-niveles de acuerdo con el esquema A-STIRAP, en función de la frecuencia de Rabi Ω_0 y del tiempo de retardo, τ	119
4.12	Transferencia de población en el sistema de 4-niveles de acuerdo con el esquema S-STIRAP, en función de la frecuencia de Rabi Ω_0 y del tiempo de retardo, τ	123
4.13	Transferencia de población en el esquema S-STIRAP en función de R_Ω y según el número de niveles.	124
5.1	Correspondencia entre los potenciales de la molécula, $V_i(x)$ y los potenciales desplazados energéticamente por acción de los pulsos, $U_i(x)$	140
5.2	Modelo SDHO de osciladores armónicos desplazados simétricamente.	143
5.3	Primeros estados excitados singletes de la molécula de Na_2	145
5.4	Dinámica del paquete de ondas para el caso APLIP (a) y STIRAP (b).	146
5.5	Dinámica del paquete de ondas seguida en la representación de niveles vibracionales.	147
5.6	Transferencia de la función de ondas $v = 6 \rightarrow v'' = 6$ mediante el esquema APLIP.	148
5.7	Tránsito de STIRAP a APLIP en función de la intensidad de los láseres.	151
5.8	Sensibilidad del mecanismo APLIP con respecto a variaciones en (a) la desintonización, Δ_1 , (b) la desintonización de dos fotones, Δ_2 , y (c) el número cuántico vibracional inicial v	152
5.9	Estabilidad de la transferencia de población mediante APLIP en función de la frecuencia de Rabi y de la distancia entre potenciales, d , asumiendo un modelo SDHO.	154
5.10	Esquema del funcionamiento del método APLIP según la representación de coordenadas.	156
5.11	Escenarios propuestos para la transferencia de paquetes de ondas.	160
5.12	Efecto de la desintonización en APLIP.	162
5.13	Dinámica del proceso general APLIP en función del esquema de transferencia adoptado.	163
5.14	Estabilidad de los dos esquemas de transferencia válidos en APLIP, en función de la frecuencia de Rabi y de la desintonización, en unidades atómicas.	164

5.15	Potenciales inducidos por la luz (LIP) en función del tiempo para los diferentes esquemas de transferencia del paquete de ondas.	167
5.16	Potencial $U_0(x, t)$ de acuerdo con el modelo cuasiadiabático.	171
5.17	Efecto del signo de la desintonización según el modelo de potenciales cuasiadiabáticos.	173
5.18	Equivalencia entre un sistema de tres curvas de energía potencial, $3N$ niveles vibracionales y N sistemas de tres niveles en escalera.	177
5.19	Esquema del proceso APLIP en la representación de niveles vibracionales.	182
5.20	Parámetros constituyentes del modelo mínimo de $2N$ -niveles.	186
5.21	Resultados de la dinámica del modelo de APLIP en función de $2N$ niveles vibracionales.	190
5.22	Potenciales y momentos dipolares utilizados en la simulación numérica sin aproximación RWA.	192
5.23	Dinámica APLIP sin ninguna aproximación (a) y en la aproximación RWA (b).	193
5.24	Sensibilidad del mecanismo APLIP frente a variaciones en (a) la amplitud del láser, (b) la desintonización, (c) la desintonización en el proceso de dos fotones.	195
C.1	Dinámica de las amplitudes de probabilidad del sistema y de la función auxiliar tras la primera iteración, partiendo de condiciones no sesgadas.	216
C.2	Pulsos óptimos y Gradientes del funcional respecto a los pulsos tras la primera iteración, partiendo de condiciones no sesgadas.	217

Introducción

En esta Tesis se estudian fenómenos de interacción de la radiación con la materia con el fin de descubrir, analizar u optimar ciertos procesos físicos tales como la preparación de moléculas en ciertos estados cuánticos, la ruptura de algún enlace particular o la disposición de moléculas en distintas configuraciones de equilibrio. El objetivo es por tanto el control de la dinámica molecular mediante pulsos láser, para dirigir la función de ondas a estados alejados del estado fundamental y difícilmente accesibles por medio de las técnicas espectroscópicas habituales. La complejidad del proceso estriba en que para provocar una alteración espacial en la molécula sólo disponemos de campos externos cuya manipulación sucede esencialmente en el tiempo. El acoplamiento entre las dos dimensiones de la interacción, vía el momento dipolar, no admite intervención por parte del experimentador.

La forma tradicional de operar en Mecánica Cuántica se basa en analizar los elementos de matriz del operador de transición en cuestión, en distintos órdenes de perturbación, para conocer *a priori* qué transiciones son permitidas y cuáles no, y en asignar la probabilidad de que se produzca cada proceso. De esta manera se elige la técnica espectroscópica que mejor se adapta para acceder a dicho estado. En esta forma de operar, basada en aspectos de la simetría de la molécula, la dinámica del sistema no juega ningún papel, y la función del campo externo se limita a activar el operador de transición: la manipulación del experimentador se reduce a los aspectos energéticos del cambio.

Sin embargo, la tecnología láser ha introducido nuevos factores en juego mediante tres variables: la coherencia, el tiempo de duración y la intensidad. Las tres invalidan la imagen del proceso de excitación clásica, donde la luz es una pequeña perturbación que induce transiciones entre estados estacionarios de la molécula. Dependiendo de estas variables el resultado final y la dinámica por la que transcurre el proceso varían. Conociendo la

evolución del sistema movilizado por el campo láser podemos modificar las variables del campo para intervenir en la dinámica con vistas a mejorar el rendimiento de determinado proceso: la *teoría de control óptimo* es precisamente una forma automatizada para recoger información de la dinámica e introducir esta información con el fin de corregir y optimar las variables de los láseres.

Además de las propiedades anteriores, las fuentes láser permiten definir con gran precisión la frecuencia de las transiciones, lo que tiene ventajas evidentes en el campo de las medidas de precisión, propiedad que por otra parte interviene mucho menos en el campo del control de la dinámica del cual se ocupa esta Tesis.

El papel de la coherencia

La coherencia del proceso de excitación modifica completamente la dinámica del sistema, que ahora exhibirá propiedades cuánticas. La fase de la función de ondas (o sea, los componentes imaginarios) entra en juego. Un ejemplo sencillo permite ilustrar hasta qué punto puede variar la dinámica. Imaginémosnos que mediante una interacción constante acoplamos el estado inicial del sistema con otro estado no degenerado, provocando el tránsito de población de un estado a otro. Si el proceso es incoherente entonces se produce saturación: sólo un 50% de población se transfiere del estado inicial al final. En este momento la probabilidad de absorción es igual a la probabilidad de emisión estimulada, y en ausencia de emisión espontánea, el sistema alcanza un estado estacionario.

En cambio, si el proceso es coherente, las *amplitudes de probabilidad* de cada transición dependen de la amplitud de probabilidad del estado del sistema, por lo que interviene la fase que caracteriza el estado del sistema en cada instante. La consecuencia en los observables es que la absorción y la emisión estimulada se suceden en el tiempo, esto es, la población se transfiere íntegramente al estado final y sólo después vuelve íntegramente al estado inicial, siguiendo un comportamiento periódico.

En el primer caso la evolución del sistema viene determinada por el valor de los coeficientes de Einstein y se puede predecir integrando las ecuaciones de balance de flujo de probabilidades (*rate equations*). En el segundo caso hay que resolver la ecuación de Schrödinger del sistema, donde la amplitud de probabilidad de cada proceso depende linealmente de la amplitud de probabilidad de los estados: la diferencia radica en la información disponible sobre las fases del sistema y de la interacción.

En realidad, el escenario anterior es demasiado sencillo y no permite un margen de controlabilidad. Sin embargo, en situaciones que ponen en juego la competencia de varios procesos, esta fase permite, como en el experimento conceptual (*Gedanken Experiment*)

de la doble rendija, la interferencia constructiva o destructiva de varios caminos. En el escenario molecular en presencia de uno o varios láseres que estamos estudiando, las rendijas son estados moleculares intermedios, a través de los cuales se produce el tránsito de población estimulado por los láseres. El primer método de control propuesto por Brumer y Shapiro [1] consiste precisamente en el control de la fase de dos láseres que generan caminos (en la representación energética, o de las autofunciones del Hamiltoniano) por los que se transfiere la población del sistema, de forma que interfieren constructivamente aumentando la probabilidad de acceder al estado final seleccionado. En general, gran parte de los métodos de control se basan en último término en la interferencia de varios procesos originados por los láseres, por lo cual la coherencia juega un papel central en esta Tesis.

El papel de los procesos ultracortos

El uso de láseres ultracortos, en el régimen del femtosegundo principalmente, permite observar y manipular los procesos vibracionales en la escala de tiempo en la que suceden. Por ello el campo del control molecular se desarrolló a la vez que la Femtoquímica. La resolución espectral del láser, que no permite separar las frecuencias de estados discretos, implica en muchos casos la localización espacial de la excitación, creando un paquete de ondas o superposición coherente de varios estados, cuya localización espacial puede mantenerse durante bastante tiempo e incluso regenerarse después de pasar por fases deslocalizadas [2]. La existencia de un paquete de ondas localizado permite manipular la densidad de probabilidad y controlar las propiedades espaciales del sistema.

Además existen tres ventajas añadidas al uso de láseres ultracortos:

- Los procesos tienden a ser coherentes porque suceden en escalas de tiempo menores que los procesos de carácter estadístico, tales como la fluorescencia o las colisiones.
- El paquete de ondas creado se mantiene espacialmente localizado, por lo que la excitación no se distribuye por toda la molécula y permite un estudio más simplificado del proceso. En particular, el proceso de selección puede batir al proceso de redistribución intramolecular de energía vibracional (IVR).
- Los láseres ultracortos pueden ser mucho más intensos, lo que nos conduce al papel de la siguiente propiedad.

El papel de la intensidad

El uso de láseres intensos pone en juego, por un lado, la competencia de muchas *rutas moleculares*, por absorción multifotónica, lo que permite acceder a regiones muy energéticas de los potenciales moleculares (por ejemplo, zonas próximas a la disociación), a estados electrónicos muy excitados o a estados de Rydberg.

Por otro lado, si la interacción es tan intensa como para ser comparable a los potenciales electrónicos, entonces el campo externo puede modificar la propia estructura del Hamiltoniano, invalidando completamente la aproximación perturbativa. Estos potenciales inducidos o modificados por la luz [3] han dado lugar a fenómenos tan interesantes como la estabilización de potenciales electrónicos disociativos, induciendo la creación de estados vibracionales ligados en el continuo [4], o bien al fenómeno contrario, la debilitación del enlace (*bond softening*), al provocar una disminución del valor de las barreras del potencial ligado [5].

El campo de estudio: acotación

Esencialmente los procesos que estudiamos se insertan en una estructura lógica cuya secuencia o historia viene a ser más o menos la siguiente: La función de ondas molecular posee información sobre los movimientos electrónicos y nucleares. Los primeros transcurren en escalas de tiempo mucho más cortas que los segundos. Adhiriéndonos a la aproximación de Born-Oppenheimer podemos factorizar la función de ondas en componentes electrónicos y nucleares, y separar el Hamiltoniano global en el Hamiltoniano electrónico y el Hamiltoniano nuclear. Fijando la configuración nuclear se puede resolver la ecuación de Schrödinger electrónica que proporciona información sobre la estructura electrónica de la molécula. Una vez que se dispone del potencial electrónico promedio que interacciona con los núcleos a cada instante de tiempo, se puede resolver el Hamiltoniano nuclear, cuya información describe (una vez separada la traslación) la estructura de niveles vibro-rotacionales de la molécula. Utilizando láseres coherentes muy intensos y muy cortos podemos inducir la creación de un paquete de ondas cuya dinámica se puede seguir, resolviendo la ecuación de Schrödinger nuclear dependiente del tiempo. Finalmente el movimiento del paquete de ondas puede ser controlado por los mismos láseres de manera que su evolución persiga un determinado objetivo a determinado tiempo.

Una vez presentado lo que es competencia de nuestro estudio, conviene mostrar claramente qué aspectos quedan fuera de éste, y qué aproximaciones de partida se utilizan, las cuales por tanto no se verifican en la Tesis.

En primer lugar separamos la dinámica del sistema material de la dinámica del campo externo con el que está acoplado. La ecuación de Schrödinger depende en la aproximación semiclásica de la amplitud del campo eléctrico, mientras que la ecuación de Maxwell para el campo eléctrico depende de la polarizabilidad del medio [6]. Sin embargo nosotros suponemos que el campo es un colectivo infinito de fotones en los modos del láser que absorbe el sistema, de manera que éste no se ve alterado durante la interacción con la molécula. La validez de esta aproximación está limitada a campos muy intensos y a muestras ópticamente finas.

Con respecto al sistema molecular, suponemos que éste se encuentra aislado (no interacciona con el medio), que su temperatura interna es el cero absoluto (o sea, que el sistema está inicialmente preparado en el estado fundamental) y que los procesos de decoherencia suceden a escalas de tiempo mayores que los procesos que nos interesan. De esta forma el sistema siempre está caracterizado por un estado puro, cuya dinámica puede describirse a partir de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, y no es necesario integrar la ecuación más general de Liouville-Von Neumann. Aunque en el *Capítulo 3* se consideran procesos de interacción con el medio, éstos se tratan como una perturbación externa esencialmente coherente.

Además suponemos que la aproximación de Born-Oppenheimer es siempre válida en los sistemas y situaciones elegidos. Los procesos de optimización que nos interesan en esta Tesis se refieren esencialmente a los movimientos vibracionales. Salvo en el *Capítulo 4*, que se ocupa de un proceso genérico entre estados cuánticos, independientemente de que estos niveles sean de naturaleza electrónica, vibracional o rotacional, en general el objetivo recurrente en esta Tesis consiste en *esculpir* un paquete de ondas vibracional a cierto tiempo preestablecido.

Por tanto dejamos fuera de nuestro estudio los muy interesantes avances en el control del movimiento de los grados de libertad externos de la molécula, donde destacan los experimentos realizados para enfriar, atrapar o confinar átomos [7]-[10] con el fin de favorecer reacciones bimoleculares [11], de crear condensados de Bose-Einstein [12], de diseñar computadores cuánticos [13] o en general, de materiales a nanoescala [14].

Fundamentalmente nuestro trabajo se centra en el control del movimiento en una única coordenada vibracional sin considerar el efecto de la rotación. Este escenario sólo es intrínsecamente realista cuando se consideran moléculas diatómicas en procesos que transcurren en tiempos del orden del femtosegundo.

Panorama general sobre los procesos de control molecular

Como hemos dicho, el contenido de la presente Tesis gravita en torno a la aplicación de la Teoría de Control a ciertos procesos químicos relacionados con los movimientos vibracionales. Aunque este tema puede considerarse muy reciente -su historia se remonta a mediados de los ochenta- ya se han celebrado varios congresos internacionales dedicados parcial o íntegramente al tema [15], por lo que su extensión y relevancia actual exigen una breve excursión para ubicar las contribuciones que se proponen en este estudio. Evidentemente la bibliografía del campo es inmensa (consúltense como ejemplo los artículos generales [16]-[31] que revisan y hacen recuento de los logros teóricos y experimentales hasta la fecha de su publicación en el campo del control del movimiento molecular) y nosotros solamente pretendemos esbozar, mediante algunos ejemplos y referencias, los momentos más sobresalientes de acuerdo al interés de la presente Tesis. A ello se dedica este apartado.

El estado de la cuestión en su desarrollo histórico

Un problema central en la Química es el desarrollo de métodos para controlar los productos de una reacción química. El control de las variables macroscópicas del proceso (presión, temperatura, condiciones del medio, etc.) permite cierto grado de manipulación para favorecer la obtención de unos productos frente a otros. Sin embargo, hace falta un conocimiento sobre el mecanismo molecular y ejercer un control microscópico para obtener máximos rendimientos. En las reacciones unimoleculares este control se ejerce fundamentalmente por la acción de fuentes láser. En las reacciones bimoleculares el láser puede dirigir la reacción (control activo) o bien preparar los reactivos en determinados estados que favorecen la reacción (control pasivo). La preparación selectiva de moléculas en estados específicos puede tener otras finalidades, como facilitar la determinación de las propiedades moleculares en ciertas regiones del espectro. En esta Tesis dirigiremos nuestra atención al primer caso (las reacciones unimoleculares) o más bien generalmente al último (la preparación de moléculas en determinados estados).

Las primeras propuestas de control surgieron independientemente con dos escenarios aparentemente distintos. Por un lado Tannor y Rice propusieron un mecanismo de control en la variable temporal: el esquema *pump-dump* [32],[33], que es un precursor de lo que se llamaría *control óptimo*. Por otro lado Brumer y Shapiro [34],[35] propusieron un esquema de *control coherente* o resuelto en frecuencias, que implica una realización molecular del experimento de Young de difracción mediante una doble rendija. Aunque varias veces nos referiremos a esta perspectiva del proceso, la aportación de la Tesis se centra

en una intervención sobre la dinámica del sistema de duración limitada y caracterizada temporalmente.

El esquema *pump-dump* consiste en controlar el retardo temporal entre dos pulsos. El primer pulso promueve la población de la superficie de energía potencial inicial a un potencial excitado, que sirve de catalizador molecular. En el límite impulsivo la función de ondas inicial se traslada verticalmente a la ventana Franck-Condon en el potencial excitado, donde no se encuentra en la posición de equilibrio y comienza a evolucionar como un paquete de ondas. El pulso de regreso al potencial inicial se enciende cuando el solapamiento del paquete de ondas con el canal de reacción deseado es máximo.

Posiblemente los orígenes del esquema se encuentran en la formulación dependiente del tiempo de la Espectroscopía Raman [36]- [38], propuesta originalmente por Heller. De hecho la primera versión del esquema de Tannor y Rice fue propuesta dentro del marco de la teoría de perturbaciones de segundo orden en el dominio temporal [39]. Las posibilidades de simular la dinámica "controlada" del sistema, sobre todo cuando se pretende aprovechar las propiedades coherentes que exhiben los paquetes de ondas, pasaban por desarrollar algoritmos numéricos muy eficaces para solucionar la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. La aparición de variados propagadores numéricos [40]- [43] a la par que los desarrollos conceptuales, provocaron una aceleración de los estudios de dinámica molecular, caracterizando una especie de era de la Dinámica Cuántica en el campo de la Química Física Molecular.

Desde el punto de vista experimental, sin duda una contribución fundamental al control de la dinámica provino de la búsqueda de láseres que operan en el régimen del femtosegundo. Los experimentos seminales de Zewail y colaboradores demostraron que se podía visualizar *en tiempo real* el proceso de ruptura de un enlace mediante la técnica FTS (*Femtosecond Transition-state Spectroscopy*) de espectroscopía del estado de transición resuelto en el femtosegundo [44]-[47]. La técnica hace uso del esquema denominado *pump-probe* o bombeo y sonda, en la que subyacen dos ideas centrales: La primera es que un láser ultracorto de bombeo genera un paquete de ondas que funciona como un excelente iniciador de la dinámica en una reacción; la segunda supone el uso de un láser de sondeo para observar a través de la fluorescencia inducida (o mediante otra técnica) las recurrencias del paquete de ondas a su paso por la zona del potencial que se sondea (*quantum beats*), o bien la caída en la fluorescencia indicando el paso del paquete de ondas a cada cierta distancia en la coordenada de reacción. La clave que determina la validez del esquema de detección se encuentra de nuevo en la localización espacial del paquete de ondas, y por tanto en la necesidad de utilizar pulsos muy cortos (y espectralmente muy anchos).

En el caso de un estado ligado, la escala de tiempo para visualizar adecuadamente el movimiento vibracional, viene fijada por el cuanto vibracional, cuya frecuencia suele corresponder al infrarrojo, a la que corresponden tiempos del femtosegundo. En el caso de ruptura de enlaces la escala de tiempo idónea se puede caracterizar mediante un razonamiento clásico: si los átomos se separan a una velocidad característica, alrededor de 1 km/s (que implican una energía cinética traslacional de los fragmentos de aproximadamente 0.06 eV, en el caso del Na_2), entonces para obtener una resolución de 0.1 Å es necesario sondear el sistema cada 10 fs. Por tanto vemos que el femtosegundo es la escala de tiempo que se adapta al reloj molecular, al menos en lo que concierne a los movimientos vibracionales. Mediante modelos clásicos [48] y simulaciones numéricas [49]-[52] se comprendió la relación entre los observables y la dinámica del paquete de ondas, en función del retardo entre los pulsos, conduciendo posteriormente al control de este parámetro para seleccionar el estado electrónico final de los fragmentos [53]-[55].

Un siguiente paso hacia el control fue logrado por Scherer y col. [56],[57], quienes desarrollaron un método para controlar además del retardo, la fase relativa entre un par de pulsos de femtosegundo. La técnica, denominada *interferometría de paquetes de ondas*, permitió mostrar en un experimento realizado con la molécula de I_2 , cómo la fluorescencia inducida por el pulso sondeo detectaba no sólo interferencias moduladas por el retardo, sino también por la fase relativa de los pulsos, de forma que la técnica era sensible tanto a la posición como a la fase del paquete de ondas. Gran parte de las contribuciones experimentales en esta primera época se centraron en descubrir manifestaciones del movimiento coherente de los paquetes de ondas, pero pocos experimentos llegaron a introducir un verdadero control en la dinámica por parte del experimentador.

El papel de la fase relativa entre el campo y el estado del sistema fue puesto claramente de manifiesto por Kosloff y col., al proponer un esquema que inducía tránsitos Raman Stokes mediante manipulación de la fase del láser [58],[59]. Además del factor espacial, que requiere el solapamiento entre el paquete de ondas en el estado excitado y el paquete de ondas en el estado fundamental para que el momento dipolar de la transición, $\mu_{ef} = \langle \psi_e(x, t) | \mu | \psi_f(x, t) \rangle$, sea distinto de cero, se demostró que la fase del láser permitía inducir bien la absorción, bien la emisión espontánea, o bien transiciones Raman. A esta técnica de control se la denominó *control local*, que dio paso al establecimiento de condiciones generales de control mediante modulación de la fase de los láseres [60] y finalmente abrió el camino a la búsqueda de técnicas de enfriamiento de los grados de libertad internos de las moléculas [61],[62].

Al igual que en los experimentos de bombeo y sonda en Femtoquímica, el esquema *pump-dump* de Tannor y Rice y las técnicas de control local, sólo permiten el control de

las transiciones verticales entre estados electrónicos. La verdadera edad de oro teórica surgió cuando empezaron a formularse esquemas que permitían controlar la dinámica del paquete de ondas en cada potencial. Utilizando la teoría matemática de control óptimo, Rabitz y colaboradores [63]-[66] (e independientemente Kosloff y col. [33]) generalizaron la búsqueda del esquema apropiado para manipular la dinámica del sistema como un problema de cálculo de variaciones, donde la incógnita es el pulso óptimo que se quiere obtener, mientras que el sistema está sometido a la ligadura dinámica de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. *Esta generalización encauzó el problema a términos matemáticos*, y los siguientes desarrollos se centraron en la búsqueda de métodos numéricos que solucionasen de la manera más eficaz la ecuación de Euler-Schrödinger correspondiente. Además de los avances metodológicos y la diversidad de métodos propuestos [33],[39],[65],[67]-[89] también aumentó el número de sistemas o de objetivos perseguidos [65],[69],[78],[90]-[109]. A modo de ejemplo, y sin afán de ser exhaustivos, se citan en los dos siguientes párrafos algunos desarrollos metodológicos y aplicaciones de la teoría de control.

En cuanto a la metodología, se resolvieron las ecuaciones de control utilizando algoritmos de iteración de punto fijo [33], métodos de gradiente [65], de gradiente conjugado [67], el método de Krotov [68]-[69] o extensiones [70], métodos que tratan el campo de forma constante en segmentos locales del tiempo [71],[72], métodos de inversión de la ecuación de Schrödinger [73], [74] y finalmente métodos globales basados en algoritmos evolutivos [75]. Las ecuaciones de control se desarrollaron asimismo en el límite clásico [76], semiclásico [77], en la representación de autofunciones [78] o proponiendo únicamente la optimización de los valores medios de los observables [79] y optimando dicho valor promedio a lo largo de toda la trayectoria [73]. El control se ha reducido a sistemas perturbativos [39], [80] y se ha formulado utilizando matrices densidad o representaciones de Wigner tanto en régimen perturbativo como con campos intensos [81]-[84]. Finalmente también se ha estudiado detalladamente cómo construir el funcional que se maximiza [69],[85] y se han considerado los efectos de perturbaciones externas [86], [87], incertidumbres en el Hamiltoniano [87], [88] y la estabilidad general de los métodos [89].

Con respecto a los sistemas físicos, una parte de los estudios se ha centrado en los movimientos vibracionales de la superficie de energía potencial fundamental, eligiendo por objetivo la selección de estados vibracionales particulares en moléculas diatómicas [65], [78] incluyendo el proceso de disociación [69],[90]-[93], en competencia con el proceso de rotación [94],[95] o en presencia de un baño [96], el proceso contrario de asociación [97] o la selección de modos normales (armónicos) de vibración en moléculas poliatómicas [98], [99], la excitación selectiva de enlaces (en modos locales) en competencia con la relajación de la energía a otros modos [100] y las reacciones de isomerización [101]-[103] incluyendo la separación de isótopos [104], la influencia de otros modos vibracionales [105], o bien de

la rotación [106] y la presencia del baño [107]. Otros estudios se han basado en el tránsito de paquetes de ondas entre varios estados electrónicos para preparar la molécula en un estado fotoquímico determinado, utilizando transiciones radiativas [108] (verticales) o no radiativas [109], o bien como medio para favorecer la reacción hacia un determinado canal de salida, tal como en el esquema *pump-dump*.

El control óptimo permite una manipulación máxima de los campos externos, obteniéndose soluciones muy sofisticadas, donde la forma temporal del pulso exhibe una gran estructura, por lo que pronto los resultados teóricos excedieron las posibilidades experimentales. En consecuencia se hizo necesario comprender la relación entre las características de los pulsos y la dinámica resultante, con la finalidad de poder extraer algún tipo de mecanismo físico subyacente, y de intentar discernir las contribuciones de los diferentes parámetros de los láseres. En este escenario general se plantean nuestras contribuciones de los *Capítulos 2 y 3*, en las que comparamos diferentes métodos para resolver el problema de control óptimo aplicado a problemas sencillos, y planteamos una metodología para extraer esquemas físicos que generalicen la soluciones óptimas particulares.

Sin embargo, resulta en general difícil discernir qué estructuras en los láseres son importantes y valorar la estabilidad de los esquemas subyacentes ante variaciones en los parámetros que los definen. Los métodos de control óptimo y de control local tienden a proporcionar pulsos basados en mecanismos impulsivos. Existen a cambio otros dos tipos de esquemas cuyas propiedades básicas y estabilidad son conocidos: los esquemas *tipo pulsos π múltiples*, que generalizan la transferencia de población entre dos estados acoplados resonantemente, y los *esquemas adiabáticos*. Entre estos últimos hay esquemas que se basan en el uso de *pulsos de frecuencia variable*, cuyas propiedades adiabáticas provienen de la transferencia de población de acuerdo al modelo de Landau-Zener [110],[111], y métodos basados en el paso adiabático a través de estados atrapados, como el *método STIRAP* propuesto por Bergmann y colaboradores [112]-[114] (y de forma independiente por Eberly y col. [115],[116]).

Los métodos *tipo pulsos π múltiples* parten del modelo de dos niveles, donde según la solución coherente [117] (formulada originalmente por Rabi al estudiar el problema de la resonancia magnética [118]) dependiendo de la amplitud del campo externo, existe un periodo de tiempo en el que el estado final alcanza un máximo de población. Larsen y Bloembergen [119] fueron los primeros en proponer su aplicación en absorción multifotónica en el infrarrojo. Su generalización y extensión consiste en considerar el uso de pulsos láser (de duración finita) que inducen bien transiciones multifotónicas hacia el estado final (Paramonov [120]-[122]), o bien a través de secuencias de pulsos, transiciones sucesivas a estados intermedios hasta alcanzar el estado final (Manz y Paramonov [101],[102]). En

estos métodos la resolución energética (y por tanto la escala temporal) permite que los estados intermedios sean autofunciones del Hamiltoniano, y no paquetes de ondas. El mecanismo por el que actúa el pulso en el límite de campos muy fuertes fue explicado por Holthaus [123] haciendo uso de la representación de estados de Floquet. La elección de los parámetros del láser y de los estados intermedios que constituyen el camino por el que el proceso transcurre, se eligen utilizando criterios de control óptimo (Manz y colaboradores [122], [101],[102]) o utilizando algoritmos de inteligencia artificial o bien redes neuronales (Wyatt [124], Jakubetz [105]). Estos esquemas proponen el uso de una sola ruta, por lo que no son sensibles a la fase relativa entre los láseres.

Los *métodos adiabáticos* implican generalmente el uso de pulsos que operan en escalas de tiempo más largas que las típicas de las vibraciones moleculares y por tanto de la Femtoquímica. La preparación del sistema en un estado adiabático inicial determinado suele ser un requerimiento o etapa inicializadora de los métodos, cuya forma de operar varía dependiendo del esquema de transferencia empleado. Utilizando pulsos de frecuencia variable en el infrarrojo, Chelkowsky y Brandrauk [91]-[94] y Guerin [125] propusieron esquemas que permiten excitar un nivel vibracional particular, o provocar la disociación de la molécula, a partir de la transferencia de población en escalera, o sea, pasando de un nivel al nivel contiguo. Recientemente se ha propuesto un esquema análogo que utiliza la técnica Raman coherente estimulado [126]-[128].

Con respecto a la transferencia de población entre potenciales electrónicos, Wilson y colaboradores mostraron teórica [77],[81]-[84],[129] y experimentalmente [130]-[134] la importancia de optimar la velocidad de barrido de frecuencias (*chirp*), cuando se utilizan pulsos de frecuencia variable. Mediante pulsos coherentes y muy intensos operando en la escala del femtosegundo es posible invertir la población entre dos estados electrónicos de forma parecida a la transición entre dos estados vibracionales [135]. Sin embargo, debido a que el paquete de ondas en el estado excitado no está en la configuración de equilibrio, este paquete se desplaza y debido a la anarmonicidad, tiende a deslocalizarse, de manera que la emisión de vuelta al estado fundamental se ve condicionada por el movimiento en la coordenada espacial del paquete de ondas. Los trabajos en el grupo de Wilson mostraron cómo variando las frecuencias hacia el azul de la resonancia era más fácil atrapar el paquete de ondas en el estado excitado, desacoplando la fluorescencia, mientras que variando las frecuencias hacia el rojo lograban que el paquete de ondas excitado conservase las propiedades de localización (propiedad que se denominó *enfoque* del paquete de ondas). Además de intervenir en el *tránsito vertical* entre potenciales, y por tanto en la selección del estado electrónico final, el uso de *chirp* en el láser sonda permite detectar la velocidad y dirección del paquete de ondas, por lo que el esquema *pump-probe* de los procesos femtoquímicos puede ser controlado [129],[136].

La transferencia de población con características adiabáticas también puede lograrse controlando el retardo entre los dos pulsos, en lugar de la velocidad de barrido de frecuencias. El método STIRAP [112]-[115], [138],[139] utiliza una secuencia de láseres aplicados en orden inverso (el láser responsable de la segunda transición o láser Stokes debe preceder al láser responsable de la primera transición, o láser bombeo) para permitir la excitación selectiva y muy estable de estados vibracionales excitados mediante un proceso Raman estimulado. En el *Capítulo 4* nosotros formalizaremos este proceso desde el punto de vista del control, y sugeriremos estrategias para generalizar el esquema STIRAP en situaciones más complicadas. En el *Capítulo 5* propondremos un mecanismo de transferencia novedoso que guarda ciertas propiedades con el STIRAP, pero que implica el tránsito de paquetes de ondas y no de estados discretos.

Después del avance de los métodos y esquemas teóricos, el estado actual del campo del control del movimiento molecular ha sufrido un cambio cualitativo bastante espectacular desde el punto de vista experimental. El desarrollo de fuentes láser más coherentes en los pulsos de nanosegundo a picosegundo y de fuentes más versátiles y fiables (o estables) en los pulsos de femtosegundo, ha permitido en los últimos años verificar experimentalmente gran parte de los esquemas clásicos de control, fundamentalmente el esquema de Brumer y Shapiro y sus muchas extensiones a diferentes escenarios [140]-[145] (estados de Rydberg, moléculas, campos intensos, incoherentes, etc.).

Más recientemente, el desarrollo de métodos eficaces para controlar la amplitud y la fase de cada componente espectral del láser, a partir de técnicas que utilizan moduladores y compresores en redes de difracción (*gratings*) o modulaciones electro-ópticas [130],[146]-[151], ha permitido reproducir en el laboratorio los pulsos sofisticados que se obtienen típicamente utilizando la teoría de control óptimo. A partir de una sugerencia de Judson y Rabitz [75] se han implementado en el propio laboratorio algoritmos evolutivos que permiten seleccionar en tiempo real el pulso óptimo [133],[153]. Como el láser sondea el verdadero Hamiltoniano de la molécula, el resultado está libre de imprecisiones: sin embargo, la dificultad estriba en interpretar el mecanismo mediante el cual operan tales pulsos, ya que el escenario molecular puede ser ahora muy complicado (por ejemplo, Gerber y col. proponen controlar los productos de fragmentación de moléculas del tipo $Fe(CO)_5$ o $CpFe(CO)_2Cl$ (dicarbonilcloro-ciclopentadienilo de hierro) [153]). Por tanto, se puede decir que en la actualidad vuelve a ser necesario un avance correspondiente en la calidad de las simulaciones numéricas o de los modelos interpretativos.

Además del siempre presente intento de controlar reacciones químicas ya sean de disociación, asociación o isomerización (donde los estudios de transferencia protónica ocupan un puesto muy destacado) un último giro en los estudios de control óptimo ha vuelto a

retomar uno de los primeros impulsos en Femtoquímica. Lu y Rabitz [154] han sugerido el uso de algoritmos de control para guiar la dinámica de forma que los observables espectroscópicos proporcionen la información deseada sobre los potenciales de la molécula. El objetivo es implementar estos algoritmos en el laboratorio de forma que mediante un proceso de retroalimentación (*feedback*) los sucesivos pulsos optimados vayan definiendo con mayor precisión la información física que obtienen sobre la molécula en la que actúan.

Organización de la memoria

El resto de la memoria consta de seis capítulos y tres apéndices. En el **Capítulo 1** se abordan las dos técnicas numéricas que se emplearán en las diferentes simulaciones a lo largo de la Tesis: los métodos de propagación de paquetes de ondas y los algoritmos de control. Los primeros solucionan la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo proporcionando la evolución del paquete de ondas; los segundos son esquemas iterativos que utilizan la propagación del paquete de ondas para inferir información sobre la dinámica del sistema y modificar o corregir la forma del campo externo con el fin de guiar el paquete de ondas hacia un objetivo preestablecido.

El resultado del procedimiento de control es un pulso con determinada forma temporal que produce un determinado rendimiento en el proceso dinámico en cuestión. Sin embargo el problema no termina en este punto. Nosotros proponemos una metodología en dos etapas:

- El primer paso consiste en inferir el mecanismo físico mediante el cual actúa el pulso, correlacionando la información incluida en el pulso (espectro de frecuencias, forma temporal) con la información sobre la dinámica del sistema (evolución de las poblaciones de los niveles vibracionales, de la energía del sistema, de la disposición espacial del paquete de ondas). En el fondo, este proceso consiste en *deconstruir* el mecanismo iterativo y automatizado del algoritmo, y este paso será llevado a cabo en cada uno de los capítulos de resultados de esta Tesis.
- Un paso posterior generalmente necesario -pero que se ha estudiado mucho menos en la bibliografía- consiste en sondear la estabilidad del mecanismo relajando los parámetros del pulso alrededor de sus valores óptimos o modificando los parámetros moleculares que definen el sistema. Este punto será considerado en el Capítulo 3, mientras que el anterior se considerará en el Capítulo 4, y ambos se tendrán en cuenta en el Capítulo 5.

Además de estos dos pasos, existe todo un proceso previo sobre el que se asienta el

método matemático y que por tanto influye en las soluciones y mecanismos obtenidos. En los algoritmos de control óptimo, este protocolo consiste en la elección del tiempo final, T , en el que se calcula el rendimiento del proceso (y este tiempo no puede ser optimado por el propio algoritmo); en la elección del funcional que va a maximizarse, pues a veces un mismo "objetivo" físico puede formalizarse utilizando diferentes operadores matemáticos; y finalmente en la elección del método numérico que se va a emplear para resolver la ecuación de control, pues pronto se advirtió que prácticamente todos los problemas de control admiten múltiples soluciones, y estas soluciones son exploradas de muy distinta manera dependiendo de la estrategia numérica elegida.

En el **Capítulo 2** nosotros exploramos la flexibilidad de las herramientas de control valorando la influencia de los tres parámetros descritos anteriormente sobre un problema físico concreto: *el control de la selección de estados mediante procesos multifotónicos en el infrarrojo*. Tomando como ejemplo un potencial Morse con pocos estados ligados, nuestro primer objetivo es la excitación selectiva de un nivel vibracional concreto. Para ello utilizamos varios algoritmos de control y estudiamos los esquemas físicos subyacentes a las soluciones matemáticas. Seguidamente analizamos el papel del tiempo final, T , y en el último epígrafe, elegimos el problema del control de la fotodisociación en dicho potencial para sondear el efecto de la formulación del funcional. En general, los esquemas óptimos resueltos hacen uso de bandas espectralmente muy anchas y componentes estáticos (en la resolución del experimento) que tienden a aumentar o disminuir la anarmonicidad del potencial para facilitar la absorción de un número de fotones determinado.

En el **Capítulo 3** escogemos un nuevo problema: *el control de una reacción de isomerización* y obtenemos varios pulsos óptimos que realizan el proceso con diferentes rendimientos. Estos esquemas se basan en último término en dos pasos: primero se absorben fotones por encima de la barrera, creando un paquete de ondas que se desplaza horizontalmente de un pozo a otro, y finalmente se emiten otra serie de fotones que proyectan al paquete de ondas sobre el estado de equilibrio en la otra configuración de la molécula. El estudio no se basa únicamente en el análisis de estos esquemas, sino que posteriormente exploramos la estabilidad de los diferentes pulsos óptimos al incluir una perturbación periódica en el Hamiltoniano, que representa de una forma muy simple la interacción del sistema con el baño. Por tanto, en este capítulo proponemos un aumento en la complejidad del problema: de la molécula aislada a la molécula en un entorno.

En los dos capítulos anteriores los esquemas de control óptimo obtenidos implican una dinámica aproximadamente impulsiva, debido a que la elección del tiempo final del proceso, del orden de 100 – 200 fs. es sólo ligeramente mayor que el inverso de las frecuencias implicadas en la transición entre el estado inicial y el estado final. Por eso el

valor de T impone una restricción severa en la elección de la estrategia. En el **Capítulo 4**, sin embargo, buscamos una estrategia adiabática, cuya restricción acontece en el espacio de frecuencias. Por ello el Hamiltoniano se describe en una base de autofunciones y la resolución temporal del proceso implica que la evolución del sistema no se realice en término de paquetes de ondas, si bien la coherencia sigue ejerciendo un papel esencial. El objetivo físico sigue siendo la preparación de un estado vibracional determinado. Nosotros mostraremos que las estrategias de control local y de control óptimo permiten reproducir el esquema de transferencia denominado STIRAP, para un Hamiltoniano de tres niveles, y estudiaremos la estabilidad de dicho método respecto a variaciones en los parámetros de los pulsos. Aprovechando el procedimiento automatizado de control, obtendremos otros esquemas adiabáticos en sistemas más complicados.

Después de emplear las herramientas de control en diferentes escenarios, en el **Capítulo 5** utilizaremos un procedimiento distinto para proponer un nuevo esquema de transferencia de población que recoge propiedades de los esquemas impulsivos y de los esquemas adiabáticos. Nuestro objetivo será la preparación de la molécula en estados vibracionales específicos que pertenecen a configuraciones electrónicas excitadas. Por tanto la complejidad del problema aumenta al considerar el acoplamiento entre varios potenciales electrónicos. En este escenario idearemos un nuevo esquema, denominado *Adiabatic Passage by Light Induced Potentials* (APLIP) generalizando las propiedades del método STIRAP en el caso de campos muy intensos. Mostraremos mediante simulación numérica y desarrollos teóricos cómo funciona el método y cuál es su estabilidad ante variaciones en los parámetros de los campos y de los potenciales moleculares. Aunque las propiedades de este método son adiabáticas y la resolución espectral de los pulsos implica la preparación de un estado propio, el esquema hace pleno uso de paquetes de ondas, que se crean por efecto de la intensidad del campo y no de su duración.

Finalmente, el **Capítulo 6** es el de Resumen y Conclusiones. Además se incluyen tres apéndices. Los dos primeros presentan información adicional sobre los métodos de propagación. El último introduce un argumento heurístico que permite explicar cómo a partir de los algoritmos de control óptimo se pueden reproducir esquemas de transferencia adiabática.

Capítulo 1

Fundamentos Metodológicos

En este capítulo vamos a analizar las técnicas numéricas que se emplean a lo largo de la Tesis para describir y optimar los procesos de interacción entre la radiación y la materia. Por ser procesos que se manipulan principalmente en la variable temporal, todos requieren bien para su elucidación, bien para su comprobación, resolver la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. Aunque no es el propósito de esta Tesis el realizar un análisis comparativo o minucioso de la vastísima panoplia de procedimientos que son hoy en día accesibles al investigador (a modo de ejemplo consúltense las referencias [40],[41],[43]) en esta sección describiremos en detalle el método de resolución numérica de la ecuación de Schrödinger que se ha utilizado durante toda la tesis para calcular la evolución del paquete de ondas descrito en una malla o conjunto discreto de puntos: *el propagador Split-Operator combinado con técnicas de transformada de Fourier*. Nuestro análisis se centrará en la aplicación del método a sistemas con un grado de libertad, cuando actúan campos externos dependientes del tiempo y en presencia de uno o varios estados electrónicos acoplados.

Seguidamente analizaremos los *métodos de Control Óptimo* que permiten considerar el problema de optimación de la variación temporal del pulso láser como un problema de cálculo de variaciones. La metodología seguida en buena parte de la Tesis consiste precisamente en desarrollar y aplicar estas herramientas numéricas a distintos problemas físicos, estudiando *a posteriori* la solución matemática para analizar el esquema dinámico subyacente en la solución, procurando su posible generalización a diferentes situaciones. Como todos los algoritmos empleados han sido desarrollados desde primeros principios y como una conclusión de este trabajo consiste precisamente en considerar los métodos de Control Óptimo como una herramienta flexible y no como una caja negra, en este capítulo analizaremos detalladamente y mediante una formulación en parte original y unitaria, los distintos algoritmos presentados en la bibliografía.

1.1 Métodos de propagación de paquetes de ondas

Nuestro propósito es resolver la ecuación radial de Schrödinger dependiente del tiempo, $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = H\Psi$. En la representación de coordenadas y en una sola dimensión, el Hamiltoniano implica derivadas espaciales de segundo orden y un potencial que en nuestro caso dependerá asimismo de la variable temporal, $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x, t)$. La ecuación de Schrödinger es por tanto una ecuación de difusión compleja que implica condiciones iniciales en la variable tiempo y condiciones de contorno en la variable espacial. El método tradicionalmente empleado para encontrar sus soluciones consiste en separar la ecuación diferencial y resolver primero la *ecuación de Schrödinger independiente del tiempo*, poniendo énfasis por tanto en las condiciones de contorno. Generalmente éstas se imponen en la base de funciones que expanden la función de ondas, cambiando la representación del Hamiltoniano. La base se elige para que la diagonalización de la matriz Hamiltoniano sea lo más fácilmente posible, idealmente permitiendo truncarla en una dimensión no demasiado elevada (método FBR o *Finite Basis Representation*) e involucrando un cálculo de los elementos de matriz bien analítico o lo más exacto posible (por ejemplo mediante cuadratura Gaussiana [155],[156]). Mediante un método denominado DVR [157],[158] (*Discrete Variable Representation* se puede utilizar igualmente una base posicional, esto es, relacionada con la coordenada espacial discretizada, y aplicar la metodología anterior. Una vez conocidos los autovalores del Hamiltoniano, la resolución de la parte temporal es inmediata. Sin embargo, uno de los problemas que surgen cuando el potencial se acopla con un campo externo dependiente del tiempo, es la imposibilidad de separar la ecuación diferencial de partida, salvo en aproximación perturbativa. También es posible diagonalizar a cada instante de tiempo el Hamiltoniano (de forma que la base depende propiamente del tiempo) y asumir la aproximación adiabática [159]. Pero este método es generalmente muy costoso desde el punto de vista computacional.

Una segunda posibilidad consiste en partir de la ecuación diferencial general en la representación de coordenadas discretizando tanto la variable espacial como la temporal en una malla, y aplicando un algoritmo de Crank-Nicholson [160].

Finalmente una tercera posibilidad parte de cambiar el enfoque poniendo el énfasis en la variable temporal desde el principio, de manera que la ecuación de Schrödinger se resuelve como un propagador. Formalmente la ecuación de Schrödinger admite la solución integral:

$$\Psi(x, t + dt) = \exp[-iH(t)dt/\hbar] \Psi(x, t), \quad (1.1)$$

donde el término exponencial se denomina *operador de evolución temporal* o *propagador*. El problema se representa ahora como una ecuación diferencial con condiciones iniciales.

Dado $\Psi(x, t_0)$ tenemos que aplicar consecutivamente el propagador para hallar $\Psi(x, t)$ en distintos pasos diferenciales.

Si el Hamiltoniano no depende implícitamente del tiempo o su dependencia es tal que conmuta consigo mismo cuando se evalúa en distintos momentos (tal como se supone en la aproximación adiabática, por ejemplo) entonces el Hamiltoniano puede integrarse dentro de la exponencial. El nuevo propagador permite evaluarse en incrementos de tiempo "macroscópicos" (por oposición a diferenciales). Los métodos denominados *propagadores globales* parten de expandir el propagador en un polinomio (por ejemplo, el método de *Chebyshev* basado en los polinomios homónimos) mientras que los así llamados *propagadores locales* bien truncan la expansión en sus primeros términos, bien factorizan la exponencial (como en el método *Split-Operator*).

Sin embargo, cuando el Hamiltoniano depende explícitamente del tiempo y el operador no conmuta consigo mismo en distintos momentos, entonces para poder integrar la exponencial es necesario construir un operador cronológico de Dyson [161] y en definitiva se pierde cualquier posible ventaja computacional de los métodos globales; en último término es imprescindible discretizar en intervalos pequeños la variable temporal. En esta situación el método *Split-Operator* es probablemente uno de los más recomendables, por su fácil implementación y su gran estabilidad, basada en la unitariedad del propagador [41].

En esta tesis siempre se empleará el propagador *Split-Operator*, cuyas características y aproximaciones se estudiarán con detalle en la próxima sección. Sin embargo, antes de continuar, conviene detenerse en un problema que involucra a cualquier método: una vez que se ha expandido el propagador en serie de potencias o exponenciales del Hamiltoniano, hay que evaluar la sucesiva aplicación del Hamiltoniano sobre la función de ondas. Cuando tanto el Hamiltoniano como la función de ondas se representan definidos a partir de una base funcional (sea esta FBR, DVR o cualquier otra), todo consiste en multiplicar repetidamente la matriz Hamiltoniana sobre el vector estado del sistema: cada operación implicará un coste computacional que escala con N^2 (donde N es la dimensión de la base). Cuando se utiliza una *representación posicional discretizada en forma de malla (grid methods)*, el operador potencial es local (y en la representación discreta se corresponde con una matriz diagonal) y por tanto su aplicación sobre la función de ondas discretizada del sistema implica un producto escalar, mientras que la parte cinética del Hamiltoniano se evalúa cambiando la representación del sistema, de la representación de coordenadas a la representación de momentos, mediante una transformada de Fourier rápida, cuya operación escala aproximadamente con $N \ln N$, siendo N el número de puntos de la malla. En la representación de momentos el operador cinético es diagonal y su aplicación sobre

la función de ondas implica un producto escalar y finalmente una nueva transformación a la representación de posiciones. El conjunto del proceso implica un coste computacional que escala como $2N \ln N$. Podemos representar el proceso mediante el esquema:

$$\Psi(x) \xrightarrow{FT} \Psi'(k_x) \xrightarrow{k_x^2} \Psi''(k_x) \xrightarrow{FT^{-1}} \Psi'''(x) \quad (1.2)$$

El procedimiento se puede utilizar asimismo para calcular cualquier función que dependa de los momentos, por ejemplo $\exp(-\alpha k_x^2)$.

Es posible demostrar que el método de transformada de Fourier permite que la representación discreta conserve el principio de incertidumbre [40]. Así, el espaciado mínimo definido en la malla, Δx , se debe elegir de forma que la energía del paquete de ondas en toda la evolución sea menor que la energía máxima representable en la malla, que viene dada por la energía potencial máxima disponible, $(V_{max} - V_{min})$, y la energía cinética máxima disponible, $T_{max} = \pi^2 \hbar^2 (\Delta x)^2 / 2m$ (con m la masa reducida del sistema). Por otro lado, el espaciado máximo, $N\Delta x$, proporciona la resolución del paquete de ondas en el espacio de momentos, y con tal fin debe ser elegido.

1.1.1 El método Split-Operator para una superficie

El método Split-Operator o de Feit-Fleck [162]-[164] implica una factorización de la exponencial de acuerdo con la fórmula de Trotter ¹. Eligiendo el caso más sencillo,

$$\exp\left(-\frac{i\Delta t}{\hbar}H\right) \approx \exp\left(-\frac{i\Delta t}{\hbar}T\right) \exp\left(-\frac{i\Delta t}{\hbar}V\right), \quad (1.3)$$

podemos observar que la forma factorizada permite (al igual que las expansiones del propagador en serie de potencias) evaluar secuencialmente la exponencial de los operadores en los espacios en los que éstos son diagonales, y esto porque si definimos como F la matriz unitaria de cambio de representación de coordenadas a momentos (o sea, una transformada de Fourier), obtenemos que

$$e^{-i\Delta t T/\hbar} e^{-i\Delta t V/\hbar} = F F^\dagger e^{-i\Delta t T/\hbar} F F^\dagger e^{-i\Delta t V/\hbar} = F \exp\left(-\frac{i\Delta t}{\hbar} F^\dagger T F\right) F e^{-i\Delta t V/\hbar}, \quad (1.4)$$

donde en la última igualdad las dos exponenciales de los operadores se evalúan en los espacios en los que estos son diagonales. Así pues, la factorización permite usar todas las ventajas derivadas del método de Fourier, tal como se explicó anteriormente.

Sin embargo, debido a que los dos operadores, T y V , no conmutan, la factorización en función de dos exponenciales es una aproximación bastante pobre del propagador. Esto se

¹Este tipo de factorizaciones fue utilizada repetidamente para la evaluación de integrales de camino [165].

puede comprobar fácilmente desarrollando las exponenciales de los operadores. Llamando $\alpha = -\frac{i\Delta t}{\hbar}$ para abreviar la notación, obtenemos,

$$\begin{aligned} e^{\alpha H} &= 1 + \alpha(V + T) + \frac{\alpha^2}{2}(V^2 + VT + TV + T^2) + \dots \\ e^{\alpha T} e^{\alpha V} &= 1 + \alpha(V + T) + \frac{\alpha^2}{2}(V^2 + T^2 + 2TV) + \dots, \end{aligned} \quad (1.5)$$

de donde la diferencia es,

$$\epsilon(\alpha^2) = \frac{\alpha^2}{2}[V, T] + O(\alpha^3). \quad (1.6)$$

Por tanto, el error depende del conmutador entre los operadores cinético y potencial -en el potencial se incluye el acoplamiento con el láser- y es de segundo orden en el incremento de tiempo. Sin embargo, la factorización puede extenderse y es fácil comprobar que el propagador Split-Operator de segundo orden,

$$\exp\left(-\frac{i\Delta t}{\hbar}H\right) \approx \exp\left(-\frac{i\Delta t}{2\hbar}V\right) \exp\left(-\frac{i\Delta t}{\hbar}T\right) \exp\left(-\frac{i\Delta t}{2\hbar}V\right), \quad (1.7)$$

tiene un error, $\epsilon(\Delta t^3) = \frac{i^3\Delta t^3}{24\hbar^3}[2T + V, [T, V]] + O(\Delta t^4)$, que depende de un doble conmutador y es de tercer orden en el incremento de tiempo. Es éste el propagador introducido inicialmente por Feit y Fleck [162] y probablemente el más utilizado en la bibliografía. De hecho el proceso puede continuarse [166], y aunque las factorizaciones simétricas sucesivas no permiten mejorar el escalamiento del error, son posibles otras factorizaciones. En el Apéndice A se muestra el procedimiento.

1.1.2 El propagador Split-Operator en dos superficies acopladas

En el caso de dos estados moleculares acoplados con un láser, el propagador local se define como,

$$\begin{pmatrix} \psi_1(t + \Delta t) \\ \psi_2(t + \Delta t) \end{pmatrix} = \exp\left[-i\frac{\Delta t}{\hbar} \begin{pmatrix} H_1 & W(t) \\ W(t) & H_2 \end{pmatrix}\right] \begin{pmatrix} \psi_1(t) \\ \psi_2(t) \end{pmatrix}, \quad (1.8)$$

donde $W(t) = \mu_{12}E_i(t)$ es el acoplamiento vía momento dipolar, y $H_i = T + V_i$ es el Hamiltoniano vibracional definido para cada estado electrónico. En ausencia de términos de acoplamiento la matriz exponencial es diagonal en los operadores y el procedimiento desarrollado en la sección anterior puede extenderse directamente al caso de dos superficies. El problema, por tanto, consiste en definir la factorización que se desea, y en diagonalizar las exponenciales surgidas de la factorización que no sean directamente diagonales. El procedimiento exacto -si bien demasiado costoso- consistiría en diagonalizar directamente

todo el propagador; ello es equivalente a hallar los estados vibracionales adiabáticos del sistema. Un procedimiento menos exacto parte de factorizar el propagador separando toda la matriz potencial de la cinética, y diagonalizando la primera. En el extremo opuesto se factoriza el propagador de forma que se desdobra -splitting- y se diagonaliza únicamente la matriz de acoplamientos \widehat{W} . (En esta sección distinguiremos con un acento circunflejo las matrices que dependen de operadores de los operadores mismos.)

Una metodología distinta frecuentemente empleada consiste en integrar formalmente las dos ecuaciones acopladas y utilizar algún esquema de integración. En el Apéndice B desarrollamos el propagador de acuerdo con esta metodología y comparamos el resultado con los métodos que presentamos a continuación.

Diagonalización de la matriz de acoplamientos

La factorización más inmediata desdobra simplemente la matriz de acoplamientos, pero es fácil comprobar que, debido a que no conmutan ni H_1 ni H_2 con $W(t)$ el error de tal factorización depende del cuadrado del incremento de tiempo (en la coherencia o fase fundamentalmente). Tal como ocurre en la separación de la componente cinética de la potencial, es necesaria una factorización simétrica (de segundo orden) para llevar el error a la tercera potencia de Δt . De forma que haciendo,

$$\exp \left[\alpha \begin{pmatrix} H_1 & W \\ W & H_2 \end{pmatrix} \right] \approx \exp \left[\frac{\alpha}{2} \begin{pmatrix} 0 & W \\ W & 0 \end{pmatrix} \right] \exp \left[\alpha \begin{pmatrix} H_1 & 0 \\ 0 & H_2 \end{pmatrix} \right] \exp \left[\frac{\alpha}{2} \begin{pmatrix} 0 & W \\ W & 0 \end{pmatrix} \right], \quad (1.9)$$

donde para simplificar la notación hemos llamado nuevamente $\alpha = -\frac{i\Delta t}{\hbar}$, obtenemos un componente dominante del error,

$$\epsilon(\alpha^3) = \frac{i}{6} \left(\frac{\Delta t}{\hbar} \right)^3 \begin{pmatrix} \frac{1}{4}(W^2 H_1 + H_1 W^2) - \frac{1}{2} W H_2 W & H_1 W H_2 - \frac{1}{2}(W H_2^2 + H_1^2 W) \\ H_2 W H_1 - \frac{1}{2}(W H_1^2 + H_2^2 W) & \frac{1}{4}(W^2 H_2 + H_2 W^2) - \frac{1}{2} W H_1 W \end{pmatrix}, \quad (1.10)$$

que es por tanto del mismo orden que se comete en la factorización de H_i en sus componentes cinética y potencial (cuyo error habría que añadir a los elementos de la diagonal de la matriz). El propagador del Hamiltoniano sin acoplar se calcula fácilmente,

$$\exp \left[-i \frac{\Delta t}{\hbar} \begin{pmatrix} H_1 & 0 \\ 0 & H_2 \end{pmatrix} \right] = \begin{pmatrix} e^{-i \frac{\Delta t}{\hbar} H_1} & 0 \\ 0 & e^{-i \frac{\Delta t}{\hbar} H_2} \end{pmatrix}. \quad (1.11)$$

Para calcular el efecto de los acoplamientos tenemos que diagonalizar la matriz \widehat{W} . Para ello hacemos uso de la matriz (unitaria) de rotación, $R = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$, de forma que

mediante la transformación de semejanza $R^\dagger \widehat{W} R$ obtenemos una matriz diagonal² cuyos autovalores son $\pm W$. Por tanto, aplicando la transformación de semejanza o cambio de representación al propagador, obtenemos:

$$\begin{aligned} RR^\dagger \exp \left[-i \frac{\Delta t}{2\hbar} \begin{pmatrix} 0 & W(t) \\ W(t) & 0 \end{pmatrix} \right] RR^\dagger &= R \exp \left[-i \frac{\Delta t}{2\hbar} R^\dagger \begin{pmatrix} 0 & W(t) \\ W(t) & 0 \end{pmatrix} R \right] R^\dagger \\ &= R \begin{pmatrix} \exp(iW \frac{\Delta t}{2\hbar}) & 0 \\ 0 & \exp(-iW \frac{\Delta t}{2\hbar}) \end{pmatrix} R^\dagger = \begin{pmatrix} \cos \frac{W}{2} \Delta t & -i \sin \frac{W}{2} \Delta t \\ -i \sin \frac{W}{2} \Delta t & \cos \frac{W}{2} \Delta t \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (1.12)$$

De esta forma sustituimos la exponencial de la matriz de acoplamientos \widehat{W} , que es no diagonal, por una simple matriz, reduciendo el cálculo del propagador a un producto de tres matrices.

Diagonalización de la matriz potencial

En este caso la factorización elegida desdobra y diagonaliza toda la matriz de potencial, en la forma ($\alpha = -i \frac{\Delta t}{\hbar}$):

$$\exp \left[\alpha \begin{pmatrix} H_1 & W \\ W & H_2 \end{pmatrix} \right] \approx \exp \left[\frac{\alpha}{2} \begin{pmatrix} V_1 & W \\ W & V_2 \end{pmatrix} \right] \exp \left[\alpha \begin{pmatrix} T & 0 \\ 0 & T \end{pmatrix} \right] \exp \left[\frac{\alpha}{2} \begin{pmatrix} H_1 & W \\ W & H_2 \end{pmatrix} \right], \quad (1.13)$$

por lo que el error aparecerá sólo en tercer orden en el incremento de tiempo y debido únicamente a la no conmutación entre operadores potencial y cinético en cada estado molecular (y por tanto el error en tercer orden sólo afectará a los términos diagonales del propagador y se podrá aplicar a cada estado la expresión (1.6)). En este caso el problema se reduce a diagonalizar la matriz potencial, \widehat{V} . Los autovalores y autofunciones de cualquier matriz Hermítica de 2×2 se conocen analíticamente [117]. La expresión general de la matriz de rotación es $R = \begin{pmatrix} \cos \theta/2 & -\sin \theta/2 \\ \sin \theta/2 & \cos \theta/2 \end{pmatrix}$, donde el ángulo θ se define a partir de la relación trigonométrica $\tan \theta = \frac{2W}{V_2 - V_1}$ y los autovalores son $\lambda_{\pm} = \frac{1}{2}(V_1 + V_2 \pm \sqrt{D})$ con $D = (V_2 - V_1)^2 + 4|W|^2$. Entonces, utilizando una secuencia de operaciones análoga

²O sea, $R^\dagger \widehat{W} R = \begin{pmatrix} -W & 0 \\ 0 & W \end{pmatrix}$.

a la mostrada en la sección anterior, obtenemos que ³:

$$\begin{aligned}
R \exp \left[-\frac{i\Delta t}{2\hbar} R^\dagger \begin{pmatrix} V_1 & W \\ W & V_2 \end{pmatrix} R \right] R^\dagger &= \exp \left[-\frac{i\Delta t}{4\hbar} (V_1 + V_2) \right] R \exp \left[-\frac{i\Delta t}{4\hbar} \begin{pmatrix} \sqrt{D} & 0 \\ 0 & -\sqrt{D} \end{pmatrix} \right] R^\dagger \\
&= \exp \left[-\frac{i\Delta t}{4\hbar} (V_1 + V_2) \right] \left[\cos \left(\sqrt{D} \frac{\Delta t}{4\hbar} \right) R \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} R^\dagger + i \sin \left(\sqrt{D} \frac{\Delta t}{4\hbar} \right) R \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} R^\dagger \right] \\
&= \exp \left[-\frac{i\Delta t}{4\hbar} (V_1 + V_2) \right] \left[\cos \left(\sqrt{D} \frac{\Delta t}{4\hbar} \right) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{i \sin \left(\sqrt{D} \frac{\Delta t}{4\hbar} \right)}{\sqrt{D}} \begin{pmatrix} V_2 - V_1 & -2W \\ -2W & V_1 - V_2 \end{pmatrix} \right].
\end{aligned} \tag{1.14}$$

En la última expresión el factor de energía potencial del propagador se reduce a una suma de matrices, de manera que ya se puede utilizar la metodología usual -método de Fourier y producto de matrices- para evaluar el propagador Split-Operator en dos superficies acopladas.

1.1.3 El propagador Split-Operator para tres o más superficies acopladas

Consideremos inicialmente el caso de tres estados electrónicos acoplados secuencialmente a través de dos campos láseres, suponiendo que podemos separar las transiciones sobre las que éstos actúan, esto es, suponiendo que las dos transiciones son independientes (aproximación de onda rotatoria). Entonces la forma general del propagador u operador de evolución temporal será,

$$U(\alpha) = \exp \left[\alpha \begin{pmatrix} H_1 & W_1 & 0 \\ W_1 & H_2 & W_2 \\ 0 & W_2 & H_3 \end{pmatrix} \right]. \tag{1.15}$$

Siguiendo los pasos realizados para desarrollar el propagador de dos superficies acopladas, la factorización más exacta la proporcionaría una separación de los propagadores potencial y cinético. Sin embargo, la diagonalización del primero implicaría solucionar una ecuación cúbica con todos sus términos, por lo que no es fácil obtener una expresión cerrada y el procedimiento debería conducirse numéricamente (siendo por tanto más costoso computacionalmente). Más factible resulta desdoblar también los acoplamientos debidos al láser de los potenciales electrónicos cuya matriz es ya diagonal, de forma que hacemos

$$\exp(\alpha \widehat{H}) \approx \exp(\alpha \widehat{W}/2) \exp(\alpha \widehat{V}/2) \exp(\alpha \widehat{T}) \exp(\alpha \widehat{V}/2) \exp(\alpha \widehat{W}/2). \tag{1.16}$$

³Alternativamente Broeckhove [167] utilizó técnicas algebraicas de Lie, descomponiendo la matriz original de 2×2 en matrices de Pauli y hallando una expresión análoga a la que mostramos.

De acuerdo con esta factorización, la resolución del propagador requiere la diagonalización de la matriz \widehat{W} exclusivamente, lo que puede realizarse de manera analítica. Teniendo en cuenta que los autovalores de la matriz \widehat{W} son $\lambda_0 = 0$ y $\lambda_{\pm} = \pm W_e$ donde $W_e(t) = \sqrt{W_1(t)^2 + W_2(t)^2}$ y que la matriz de rotación necesaria es $R = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \sin \theta & 1 & \cos \theta \\ \sqrt{2} \cos \theta & 0 & -\sqrt{2} \sin \theta \\ \sin \theta & -1 & \cos \theta \end{pmatrix}$ con el ángulo definido a partir de la relación trigonométrica $\tan \theta = \frac{W_2}{W_1}$, la diagonalización del propagador nos permite obtener:

$$\begin{aligned} \exp\left(\frac{\alpha}{2}\widehat{W}\right) &= R \exp\left(\frac{\alpha}{2}R^\dagger \widehat{W} R\right) R^\dagger = \frac{1}{2} R \begin{pmatrix} \exp\left(\frac{\alpha}{2}\lambda_+\right) & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \exp\left(\frac{\alpha}{2}\lambda_-\right) \end{pmatrix} R^\dagger = \left[\frac{\cos\left(\frac{\alpha}{2}W_e\right)}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \right. \\ &+ i \frac{\sin\left(\frac{\alpha}{2}W_e\right) \cos 2\theta}{2} \begin{pmatrix} -1 & 0 & -1 \\ 0 & 2 & 0 \\ -1 & 0 & -1 \end{pmatrix} + i \frac{\sqrt{2} \sin\left(\frac{\alpha}{2}W_e\right) \sin 2\theta}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} + \left. \begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \right], \end{aligned} \quad (1.17)$$

donde hemos expandido las exponenciales complejas en funciones trigonométricas. Así se ha desarrollado el único factor del propagador que no es diagonal y ya se puede evaluar cada uno de los factores en los espacios en los que son diagonales los operadores correspondientes. El propagador Split-Operator resultante es el más exacto que puede obtenerse de forma analítica para un Hamiltoniano con tres estados electrónicos acoplados secuencialmente mediante dos campos láser: el error es del mismo orden que el del desdoblamiento de componentes potencial y cinética, esto es, depende de Δt^3 . El único inconveniente resulta en que el método no es generalizable. Dependiendo del número de estados y de la estructura de los acoplamientos, la forma del propagador varía. Por ello resulta conveniente desarrollar formas del propagador que sean generalizables, basadas en diferentes factorizaciones, aún cuando la expresión final implique mayor error.

Un desarrollo de este tipo fue propuesto por Gross y col. [109], consistente en la factorización de la matriz \widehat{W} en cada una de las transiciones de acuerdo con,

$$\exp\left(\frac{\alpha}{2}\widehat{W}\right) \approx \exp\left(\frac{\alpha}{2}\widehat{W}_2\right) \exp\left(\frac{\alpha}{2}\widehat{W}_1\right) = \exp\left[\frac{\alpha}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & W_2 \\ 0 & W_2 & 0 \end{pmatrix}\right] \exp\left[\frac{\alpha}{2} \begin{pmatrix} 0 & W_1 & 0 \\ W_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}\right]. \quad (1.18)$$

Cada una de las matrices de acoplamiento pueden ahora diagonalizarse fácilmente, pues su caja principal, no diagonal, es una matriz de 2×2 cuya diagonalización se efectuó en

la sección anterior, obteniéndose⁴

$$\exp(\alpha\widehat{W}_1/2) = \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\Delta t}{2\hbar}W_1\right) & -i\sin\left(\frac{\Delta t}{2\hbar}W_1\right) & 0 \\ -i\sin\left(\frac{\Delta t}{2\hbar}W_1\right) & \cos\left(\frac{\Delta t}{2\hbar}W_1\right) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (1.19)$$

donde hemos susituido α por su valor. De igual manera se puede calcular la contribución de $\exp(\alpha\widehat{W}_2/2)$ (basta con intercambiar las cajas de la matriz anterior y el subíndice que hace referencia a la transición), de forma que realizando el producto de matrices entre los dos factores del propagador obtenemos,

$$\exp\left(\frac{\alpha}{2\hbar}\widehat{W}\right) \approx \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\Delta t}{2\hbar}W_1\right) & -i\sin\left(\frac{\Delta t}{2\hbar}W_1\right) & 0 \\ -i\cos\left(\frac{\Delta t}{2\hbar}W_2\right)\sin\left(\frac{\Delta t}{2\hbar}W_1\right) & \cos\left(\frac{\Delta t}{2\hbar}W_2\right)\cos\left(\frac{\Delta t}{2\hbar}W_1\right) & -i\sin\left(\frac{\Delta t}{2\hbar}W_2\right) \\ -\sin\left(\frac{\Delta t}{2\hbar}W_2\right)\sin\left(\frac{\Delta t}{2\hbar}W_1\right) & -i\sin\left(\frac{\Delta t}{2\hbar}W_2\right)\cos\left(\frac{\Delta t}{2\hbar}W_1\right) & \cos\left(\frac{\Delta t}{2\hbar}W_2\right) \end{pmatrix}. \quad (1.20)$$

Aunque los operadores de acoplamiento, $W_i = \mu_i E_i$, conmutan entre sí, las dos matrices en que se desdobra \widehat{W} no lo hacen, de forma que expandiendo las exponenciales en ambos lados de la ecuación (1.18) hasta segundo orden obtenemos un error de,

$$\epsilon(\Delta t^2) = -i\frac{\Delta t^2}{8\hbar^2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & W_2W_1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -W_1W_2 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (1.21)$$

El error aparece en Δt^2 : en el propagador factorizado hasta segundo orden⁵ sólo es posible el proceso de absorción de dos fotones para pasar de $\psi_1(x, t)$ a $\psi_3(x, t)$ mientras que $\exp(\alpha\widehat{W}/2)$ implica tanto la absorción como la emisión de dos fotones. Podemos observar que si el desdoblamiento se realizase en orden contrario, esto es, $\exp(\alpha\widehat{W}) \approx \exp(\alpha\widehat{W}_1/2)\exp(\alpha\widehat{W}_2/2)$, el proceso que "faltaría" en la factorización de segundo orden del propagador sería la absorción de dos fotones. Cuando los campos externos no son muy intensos se pueden despreciar los procesos no lineales. En caso contrario, dado que la exponencial $\exp(\alpha\widehat{W})$ se divide primeramente a ambos lados del propagador cinético, conviene desdoblar en secuencias distintas las dos exponenciales, de forma que en el cómputo del proceso,

$$e^{\alpha\widehat{H}} \approx e^{\alpha\widehat{W}_1/2}e^{\alpha\widehat{W}_2/2}e^{\alpha\widehat{V}/2}e^{\alpha\widehat{T}}e^{\alpha\widehat{V}/2}e^{\alpha\widehat{W}_2/2}e^{\alpha\widehat{W}_1/2}, \quad (1.22)$$

tanto la absorción como la emisión estimulada de dos fotones se tienen en cuenta y, debido a que los operadores de acoplamiento conmutan entre sí, el propagador así factorizado es

⁴Lo que también puede probarse a partir de un desarrollo en matrices de Pauli.

⁵De forma que lo relacionamos con un cálculo perturbativo.

exacto hasta tercer orden en Δt . Aunque dicho error sea del mismo orden que el error del propagador obtenido mediante diagonalización de toda la matriz \widehat{W} , ello no implica que el error en ambos algoritmos sea exactamente el mismo. En principio la aproximación actual -con subdiagonalizaciones- implica un mayor error que la diagonalización global, si bien habría que realizar un estudio más detallado para discernir las diferencias entre ambos propagadores. La virtud del nuevo algoritmo es su fácil generalización a cualquier número de estados electrónicos y estructura de acoplamientos, ya que éstos siempre pueden descomponerse en matrices que extienden con filas/columnas de ceros la submatriz de cada acoplamiento, que de hecho equivale a una matriz σ_x de Pauli. Si los acoplamientos son secuenciales, el cambio de ordenamiento en las diferentes divisiones del propagador permite que el error se lleve a la tercera potencia del incremento de tiempo; para otro tipo de acoplamientos no es evidente que esta técnica pueda asegurar que todas las transiciones de dos fotones estén tratadas correctamente en el propagador.

1.2 Métodos de optimación de la dinámica de paquetes de ondas

El campo del Control se basa en el diseño de campos externos que permiten conducir la dinámica del sistema desde el estado inicial a un estado final deseado. Utilizando los métodos de paquetes de ondas presentados en la sección anterior podemos integrar la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, esto es, dada una función de ondas inicial, $\psi(x, 0)$ y el Hamiltoniano $H(x, t)$ -que en general incluirá el campo externo que conduce la dinámica, $E_l(t)$ - podemos hallar la función del sistema cuando termina el proceso, esto es, a tiempo $t = T$, $\psi(x, T) = U(\{E_l(t)\}, T)\psi(x, 0)$. Los algoritmos de Control Óptimo suponen que conocemos $\varphi_{obj}(x, T)$ -la función deseada a tiempo final u objetivo- y procuran descubrir qué campo externo, $E_l(t)$, permite maximizar el objetivo a tiempo final. Esto es, la incógnita deja de ser la función final resultado de la dinámica para convertirse en el campo u operador que es capaz de lograr ese resultado final de la forma más eficiente, o sea, que maximiza $|\langle \varphi_{obj}(T) | \psi(T) \rangle|^2$. Las restricciones iniciales para calcular este pulso son el Hamiltoniano molecular H_0 , el acoplamiento entre el sistema y el campo externo, $\mu(x)$, y el tiempo final, T , en el que se calcula el rendimiento del proceso.

1.2.1 Condiciones genéricas de control

Como primera aproximación al control podemos analizar la dinámica de dos niveles acoplados a través de un láser de onda continua resonante con la frecuencia de Bohr del tránsito entre niveles. La ecuación de Schrödinger tiene solución analítica en la

aproximación de onda rotatoria, obteniéndose la solución de Rabi [118]:

$$P_2(t) = \sin^2 \left(\frac{\mu_{12} E_l^0}{2\hbar} t \right).$$

De forma que la probabilidad de acceder al estado 2 oscila con una frecuencia que depende de la amplitud del láser, E_l^0 , y del acoplamiento entre los dos estados, μ_{12} . Ajustando el tiempo que dura la interacción podemos lograr una transferencia del 100% o bien volver al estado de partida, debido a que la absorción y la emisión estimulada se suceden en el tiempo; por tanto se puede lograr un control completo del proceso. Esta solución admite además una generalización a través del Teorema del Área [168] cuando el láser es pulsado. Los parámetros que *controlan* la dinámica son la frecuencia (debe ser resonante) y el tiempo de interacción. Es condición imprescindible que se mantenga la coherencia del proceso. La fase del láser en relación con la fase de la función de ondas del sistema es la causante de que las probabilidades de absorber o emitir un fotón en un instante dado no sean iguales, aunque las poblaciones lo sean; si esta fase fuese aleatoria podríamos integrar las ecuaciones de balance de flujo de poblaciones o ecuaciones de Einstein (*rate equations*), en donde la probabilidad de absorción/emisión sólo depende de la población en cada nivel, por lo que implican la saturación del sistema cuando ambas poblaciones se igualan [169].

En la próxima sección estudiaremos con más detalle el control en el flujo de poblaciones en sistemas con pocos niveles. Para aproximarnos más a los algoritmos de control óptimo, que implican la dinámica de paquetes de ondas, analicemos ahora la dinámica de un sistema con dos estados electrónicos acoplados, que en la aproximación de Born-Oppenheimer siguen la ecuación de Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_1 & \mu E_l(t) \\ \mu E_l(t)^* & H_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}. \quad (1.23)$$

El flujo de la población del estado 1 vendrá dado por

$$\frac{\partial}{\partial t} P_1 = \langle \psi_1 | \frac{\partial}{\partial t} \psi_1 \rangle + \langle \frac{\partial}{\partial t} \psi_1 | \psi_1 \rangle = -\frac{2}{\hbar} \Im \left(\langle \psi_1(t) | \mu | \psi_2(t) \rangle E_l(t) \right), \quad (1.24)$$

donde \Im significa la parte imaginaria. Eligiendo la forma del pulso como

$$E_l(t) = i(\langle \psi_2(t) | \mu | \psi_1(t) \rangle) C(t),$$

con $C(t)$ cualquier función real positiva, entonces

$$\dot{P}_1 = -\Im(i|\langle \psi_2 | \mu | \psi_1 \rangle|^2) < 0,$$

por lo que el paquete de ondas en el estado 1 *absorbe* un fotón; si

$$E_l(t) = -i(\langle \psi_2(t) | \mu | \psi_1(t) \rangle) C(t),$$

entonces $\dot{P}_1 > 0$, esto es, el paquete de ondas emite de forma estimulada un fotón para pasar del estado excitado al estado fundamental; finalmente si elegimos

$$E_l(t) = \pm \langle \psi_1(t) | \mu | \psi_2(t) \rangle C(t),$$

entonces $\dot{P}_1 = 0$, esto es, aunque el láser mantenga el acoplamiento en resonancia entre los dos estados, el flujo de poblaciones se bloquea. Debido a que $e^{\pm\pi/2} = \pm i$ y en concordancia con una nomenclatura usual en Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear, se denominan pulsos $\pi/2$, $-\pi/2$ y π a los pulsos que provocan la absorción, emisión estimulada y bloqueo de poblaciones respectivamente, ya que la fase de éstos debe estar desplazada 90° , -90° o 180° respecto a la fase de los paquetes de ondas.

En cierta manera el momento dipolar instantáneo, $\mu_{12}(t) = \langle \psi_2(t) | \mu | \psi_1(t) \rangle$, generaliza para transiciones coherentes el papel que en la teoría semiclassical cumple el coeficiente B_{12} de Einstein. Debido a que $\psi_1(x, t)$ y $\psi_2(x, t)$ son paquetes de ondas, tanto la magnitud como la fase de μ_{12} dependen del tiempo y μ_{12} y μ_{21} interactúan de distinta forma con la luz, de manera que las probabilidades de absorción y de emisión estimulada no son iguales. Existe todo un catálogo de condiciones genéricas que se pueden imponer para obligar a que el flujo de poblaciones o de energía se dirija en una sólo dirección y a veces es posible combinarlas [58], [60]. Las ecuaciones son también extendibles a Hamiltonianos donde hay muchos más estados electrónicos implicados [59]. La condición indispensable para que se puedan controlar los procesos es de nuevo que la dinámica sea coherente. Además, el control pleno sólo se logra aceptando que los campos se definan como magnitudes complejas, lo que sólo tiene sentido en la aproximación de onda rotatoria. Sin embargo se ha comprobado que eligiendo la parte real del campo láser, $E_l(t)$, calculado a partir de las ecuaciones anteriores -esto es, sin restricciones- todavía se puede lograr un alto grado de control del proceso si se opera con láseres razonablemente intensos (inferiores a $10^{13} \text{ W cm}^{-2}$ para evitar la ionización de la molécula por parte del láser y la competencia de otros procesos multifotónicos) [59].

Para calcular el campo externo en un determinado momento, la teoría de control desarrollada anteriormente utiliza solamente información sobre el estado del sistema en el instante de tiempo en el que se calcula. Por esa razón a veces se denomina *teoría de control local*. Evidentemente, la mejor estrategia para ir de un estado inicial a otro estado final en determinado tiempo, no implica necesariamente que en todo momento el primer paquete de ondas deba absorber un fotón. Para optimar el proceso hay que incorporar información dinámica de la evolución global del sistema. De eso se ocupan los métodos de *control global* o *control óptimo*.

1.2.2 Formulación variacional del Control Óptimo

Los métodos de Control Óptimo son una aplicación de la teoría matemática de Control Óptimo [171] a sistemas cuya dinámica se rige por una ecuación de Schrödinger. Fueron introducidos originalmente por Rabitz y col. [63]-[66] y Kosloff y col. [33] de manera independiente. En esta sección desarrollaremos primero el formalismo más general posible, que proporciona el sistema de ecuaciones que debe ser solucionado para seguidamente analizar el contenido físico de estas ecuaciones comparándolas con las ecuaciones de control local derivadas en la sección anterior para el caso de dos estados electrónicos acoplados.

El formalismo general

La Teoría de Control Óptimo pretende optimar la dinámica de un sistema para maximizar la probabilidad de encontrar a dicho sistema en un estado deseado a tiempo final, $\varphi_{obj}(x)$. Para ello se utiliza la metodología del cálculo de variaciones.

La probabilidad de alcanzar el estado final se define como

$$P_\varphi = \left| \int_{-\infty}^{\infty} dx \varphi_{obj}^*(x) \psi(x, T) \right|^2,$$

donde el asterisco denota el complejo conjugado y el módulo se refiere al módulo complejo. Entonces, el objetivo se puede expresar en función de una integral que depende de una función, por lo que podemos utilizar la teoría de funcionales. En toda la Tesis utilizaremos la nomenclatura de Dirac (más compacta), tal que $P_\varphi \equiv \langle \mathcal{P}_\varphi \rangle = \langle \psi(T) | \varphi_{obj} \rangle \langle \varphi_{obj} | \psi(T) \rangle$. La nomenclatura puede compactarse aún más definiendo el proyector, $\mathcal{P}_\varphi \equiv |\varphi_{obj}\rangle \langle \varphi_{obj}|$, cuyo valor medio proporciona la probabilidad deseada.

En general, el objetivo se puede expresar a través de un funcional que depende del estado final del sistema, $\mathcal{O}(\psi(x, T))$, y por tanto, debido a la ligadura dinámica de la ecuación de Schrödinger, depende asimismo de la función de ondas en todo el intervalo de tiempo que dura el proceso, que a su vez está condicionada por la *función de control de la dinámica*, que en este caso es el campo láser externo, $E_l(t)$; luego $\mathcal{O} = \mathcal{O}(\psi(x, t), E_l(t))$.

Si nuestro objetivo es maximizar la probabilidad P_φ , entonces $\mathcal{O} = \langle \mathcal{P}_\varphi \rangle = P_\varphi$. En esta nomenclatura los proyectores son los entes matemáticos que conectan las variables del sistema (en este caso, las funciones) con los valores numéricos que se quieren maximizar, y por tanto permiten utilizar todas las herramientas del cálculo de funcionales. En principio el formalismo permite maximizar cualquier función que dependa de la probabilidad P_φ , $\mathcal{O} = \mathcal{O}(\langle \mathcal{P}_\varphi \rangle)$.

Además de este objetivo a tiempo final, consideraremos la posibilidad de restringir dinámicamente la forma de alcanzar este estado. Para ello el funcional incluirá una

dependencia explícita con respecto a la función de ondas a cada instante de tiempo, que se puede definir, siguiendo el formalismo anterior, en función del promedio temporal de una función que depende del valor medio de un proyector, $\int_0^T dt \mathcal{D}(\langle \mathcal{P}_t \rangle)$. La probabilidad $\langle \psi(x, t) | \mathcal{P}_t | \psi(x, t) \rangle$ puede representar, por ejemplo, la probabilidad de que el sistema se encuentre en determinados estados que se quieren o no poblar, a tiempo t .

Finalmente resulta imprescindible incorporar al funcional un término que depende del campo, en segunda potencia al menos, para evitar la singularidad de las ecuaciones finales [171]. La necesidad de este término se comprenderá a continuación. Debido a su significado físico, se suele elegir un término que penaliza el flujo de energía desde el pulso al sistema, $\mathcal{I} = \lambda \int_0^T dt E_t^2(t)$.

Como los dos términos que dependen del tiempo deben ser minimizados, entran con signo negativo en la construcción del funcional, cuya forma completa (y la más general que consideraremos en esta Tesis) puede expresarse como:

$$\mathcal{O}(\psi(t), E(t)) = \mathcal{O}_\varphi(\langle \mathcal{P}_\varphi \rangle) - \int_0^T dt [\mathcal{D}(\langle \mathcal{P}_t \rangle) + \lambda E_t^2(t)]. \quad (1.25)$$

En todos los problemas estudiados en esta Tesis el objetivo principal consiste en conducir el sistema a un estado final predeterminado, dando gran libertad a los algoritmos de control para que éstos encuentren el esquema óptimo (y por tanto no sesgando *a priori* la dinámica). Por ello conviene distinguir claramente entre \mathcal{O}_φ (que usualmente será igual a la probabilidad deseada, $\mathcal{O}_\varphi = \langle \mathcal{O}_\varphi \rangle = P_\varphi$) y el valor global del funcional, \mathcal{O} , el cual incluye asimismo información sobre la dinámica (\mathcal{D}) y sobre la intensidad (\mathcal{I}) del proceso, que intervienen como penalizaciones en el segundo término del funcional.

Utilizando el cálculo de variaciones debemos maximizar el funcional global, \mathcal{O} , sujeto a una ligadura dinámica: la función de ondas del sistema debe obedecer en todo momento la ecuación de Schrödinger. Para calcular el máximo se puede utilizar la técnica de los multiplicadores de Lagrange. En nuestro caso los multiplicadores son asimismo funciones de ondas (bras o kets). El funcional sin restricciones será:

$$\mathcal{O}' = \mathcal{O} - \int_0^T dt \left(\langle \chi | \dot{\psi} \rangle - \langle \chi | \frac{H}{i\hbar} | \psi \rangle + \langle \dot{\psi} | \chi \rangle + \langle \psi | \frac{H}{i\hbar} | \chi \rangle \right), \quad (1.26)$$

donde hemos utilizado un punto para señalar la derivada temporal. Integrando por partes podemos pasar la derivada a los coeficientes de Lagrange; descomponiendo el funcional sin restricciones \mathcal{O}' , podemos calcular independientemente el máximo de la parte del funcional que depende sólo del objetivo a tiempo final, del máximo de la parte del funcional que depende explícitamente de la dinámica. Esto es, la técnica de multiplicadores de Lagrange nos permite *desacoplar* la dependencia del funcional respecto a $\psi(x, T)$, de la dependencia

respecto a $\psi(x, t)$:

$$\mathcal{O}' = \mathcal{O}_0(\psi(T)) + \int_0^T \mathcal{O}_t(\psi(t), E_t(t)) dt, \quad (1.27)$$

con $\mathcal{O}_0 = \mathcal{O}_\varphi(\langle \psi(T) | \mathcal{P}_\varphi | \psi(T) \rangle) - (\langle \chi | \psi \rangle + \langle \psi | \chi \rangle)|_0^T$ y

$$\mathcal{O}_t(t) = \mathcal{D}(\langle \psi(t) | \mathcal{P}_t | \psi(t) \rangle) - \lambda E_t^2(t) + \left(\langle \dot{\chi}(t) | \psi(t) \rangle + \langle \chi(t) | \frac{H(E_t(t))}{i\hbar} | \psi(t) \rangle + c.c. \right),$$

donde en el paréntesis intervienen dos términos y sus complejos conjugados, que denominamos de forma abreviada como *c.c.*

Ahora podemos analizar las variaciones hasta primer orden de cada uno de los funcionales independientemente (\mathcal{O}_0 y \mathcal{O}_t), con respecto a incrementos infinitesimales de las funciones de que dependen: $\psi(T)$, $\psi(t)$ (y sus complejos conjugados) y $E_t(t)$. En el máximo (realmente en el punto crítico) la variación se anula proporcionando las ecuaciones de control óptimo.

\mathcal{O}_0 sólo depende de $\psi(T)$ y su complejo conjugado, $\psi^*(T)$. Anulando su variación de primer orden en el máximo

$$\begin{aligned} \delta \mathcal{O}_0 &= \mathcal{O}_\varphi(\psi^*(T) + \delta \psi^*(T), \psi(T) + \delta \psi(T)) - \mathcal{O}_\varphi(\psi^*(T), \psi(T)) \\ &\approx \frac{\partial \mathcal{O}_\varphi}{\partial \langle \mathcal{P}_\varphi \rangle} \langle \delta \psi(T) | \mathcal{P}_\varphi | \psi(T) \rangle - \langle \delta \psi(T) | \chi(T) \rangle + c.c. = 0, \end{aligned} \quad (1.28)$$

se obtiene la ecuación de control:

$$|\chi(x, T)\rangle = \frac{\partial \mathcal{O}_\varphi}{\partial \langle \mathcal{P}_\varphi \rangle} \mathcal{P}_\varphi | \psi(x, T) \rangle, \quad (1.29)$$

que proporciona las condiciones iniciales (a $t = T$) para la función multiplicador de Lagrange, $|\chi(x, T)\rangle$. $\langle \chi(T) |$ sigue una ecuación análoga a la anterior (de hecho la compleja conjugada).

Con respecto a la parte del funcional que depende explícitamente de la dinámica, calculamos el máximo para cada valor de tiempo, o sea, el máximo de $\mathcal{O}_t(t)$, de forma que la integral será igualmente máxima. Como $\mathcal{O}_t(t)$ es función de $\psi(x, t)$ (y su complejo conjugado) y de $E_t(t)$, su variación en primer orden será:

$$\begin{aligned} \delta \mathcal{O}_t(t) &= \overbrace{\mathcal{O}_t(\psi^*(t) + \delta \psi^*(t), \psi(t) + \delta \psi(t), E_t(t)) - \mathcal{O}_t(\psi^*(t), \psi(t), E_t(t))}^{\delta \mathcal{O}_1(t)} \\ &\quad + \underbrace{\mathcal{O}_t(\psi^*(t), \psi(t), E_t(t) + \delta E_t(t)) - \mathcal{O}_t(\psi^*(t), \psi(t), E_t(t))}_{\delta \mathcal{O}_2(t)}. \end{aligned} \quad (1.30)$$

De manera que en el máximo se cumple

$$\delta \mathcal{O}_1(t) = \frac{\partial \mathcal{D}(\langle \mathcal{P}_t \rangle)}{\partial \langle \mathcal{P}_t \rangle} \langle \delta \psi(t) | \mathcal{P}_t | \psi(t) \rangle + \langle \partial \psi(t) | \dot{\chi}(t) \rangle - \langle \delta \psi(t) | \frac{H(E_t(t))}{i\hbar} | \chi(t) \rangle = 0. \quad (1.31)$$

Esta ecuación de control nos permite obtener la ecuación dinámica que deben seguir las funciones de Lagrange:

$$|\dot{\chi}(x, t)\rangle = \frac{H}{i\hbar}|\chi(x, t)\rangle - |\xi(x, t)\rangle, \quad (1.32)$$

ecuación diferencial con un término no homogéneo,

$$|\xi(x, t)\rangle = \frac{\partial \mathcal{D}(\langle \mathcal{P}_t \rangle)}{\partial \langle \mathcal{P}_t \rangle} \mathcal{P}_t |\psi(t)\rangle.$$

La ecuación dinámica que rige el comportamiento de $\langle \chi(t) |$ es la compleja conjugada de la anterior.

Podemos proceder idénticamente con la variación del funcional $\delta \mathcal{O}_2(t)$, que sólo depende de la función de control de la dinámica, $E_l(t)$ a través del Hamiltoniano. Como $H(E_l(t)) = H_0 + \mu E_l(t)$, podemos considerar formalmente que $H(\delta E_l(t)) = H_0 + \mu \delta E_l(t)$ y

$$H(E_l(t) + \delta E_l(t)) - H(E_l(t)) = \mu \delta E_l(t).$$

Por tanto, la variación de $\mathcal{O}_2(t)$ hasta primer orden es igual a

$$\delta \mathcal{O}_2(t) = -2\lambda E_l(t) \delta E_l(t) + \langle \chi(t) | \frac{\mu \delta E_l(t)}{i\hbar} | \psi(t) \rangle - \langle \psi(t) | \frac{\mu \delta E_l(t)}{i\hbar} | \chi(t) \rangle = 0, \quad (1.33)$$

que proporciona en el máximo la ecuación de control responsable de la optimación del pulso:

$$E_l(t) = \frac{1}{\lambda \hbar} \Im (\langle \chi(t) | \mu | \psi(t) \rangle). \quad (1.34)$$

Como puede observarse, el pulso óptimo depende de la inversa de la penalización sobre el flujo de energía del pulso, λ . De no haber introducido este término no se obtendría propiamente un máximo, esto es, el pulso óptimo se encontraría en una singularidad del funcional, donde éste diverge.

Resumiendo, las condiciones que llevan a que el funcional alcance un máximo (o más correctamente un punto crítico) implican que

- la función de ondas, con condición inicial, $\psi_0(x)$, sigue la ecuación de Schrödinger dirigida por el láser óptimo;
- además hay que calcular una función auxiliar que sigue una ecuación de Schrödinger parecida (ec. (1.32)) pero con condiciones iniciales que sólo se conocen a tiempo T ;
- y
- finalmente el pulso óptimo debe obedecer la ecuación (1.34) y por tanto depende implícitamente de la dinámica.

Por consiguiente el conjunto de ecuaciones sólo puede resolverse iterativamente.

Contenido físico de las ecuaciones de control óptimo

Antes de analizar los distintos métodos o algoritmos que se han propuesto para resolver el sistema de ecuaciones anterior, revisaremos el contenido físico de las ecuaciones de control comparándolas con las ecuaciones de control local. Para ello nos centraremos de nuevo en el caso de dos estados electrónicos acoplados, cuya dinámica se expresa a partir de la ecuación de Schrödinger (1.23). Eligeremos la situación más sencilla, en la que el funcional consta únicamente del objetivo a tiempo final, que en este caso particular será una función de ondas en la superficie de energía potencial excitada, $\varphi_2(x)$, además del necesario término de penalización sobre la intensidad del flujo:

$$\mathcal{O} = |\langle \varphi_2 | \psi_2(T) \rangle|^2 - \lambda \int_0^T E_l(t)^2 dt.$$

Utilizando el procedimiento descrito anteriormente es fácil obtener las ecuaciones de control en este caso, formuladas originalmente por Kosloff y col. [33]. Para el campo óptimo se obtiene (para más detalles consúltese la referencia [33]):

$$E_l(t) = \frac{i}{\lambda} [\langle \chi_2(t) | \mu | \psi_1(t) \rangle - \langle \psi_2(t) | \mu | \chi_1(t) \rangle], \quad (1.35)$$

donde $\chi_{1,2}(x, t)$ son las funciones auxiliares en los estados electrónicos 1 y 2, cuyas condiciones iniciales son: $\chi_1(x, T) = 0$ y $\chi_2(x, T) = \mathcal{P}_\varphi \psi_2(x, T)$.

Por tanto, $\chi_2(x, T) = |\varphi_2(x)\rangle \langle \varphi_2(x) | \psi_2(x, T)$ es una proyección de la función de ondas excitada sobre la función objetivo, esto es, $\chi_2(x, T)$ proporciona la parte del sistema que alcanza el objetivo. Entonces, teniendo en cuenta que la primera parte del pulso óptimo se corresponde con un pulso $\pi/2$, este pulso servirá para transferir la población desde $\psi_1(x, t)$ a $\chi_2(x, t)$, o sea, desde el estado fundamental a la región del estado excitado que queremos obtener (teniendo en cuenta el grado de solapamiento entre ambas funciones); la segunda parte del pulso tiene carácter $-\pi/2$ y sirve para devolver al estado fundamental las partes del paquete de ondas excitado que no se encuentren en la región deseada. Como el pulso no tiene componentes que provoquen la emisión estimulada desde el estado deseado (y en el Hamiltoniano no hemos incluido términos de emisión espontánea), todos los componentes del paquete de ondas que alcancen $\chi_2(x, t)$ se propagarán directamente con el Hamiltoniano de dicho estado electrónico, H_2 , que dirige la función $\chi_2(x, t)$ hacia el estado deseado $\varphi_2(x)$ a tiempo T .

1.2.3 Métodos de Control Óptimo

Hemos visto que la forma del pulso óptimo implica que la función de ondas absorba un fotón para alcanzar la función cuya dinámica conduce al estado final deseado. Lo mismo

sucede cuando la dinámica transcurre en una sólo superficie de energía potencial. Pero la condición $E_i(t) = \mathfrak{S}(\langle \chi(t) | \mu | \psi(t) \rangle)$ sólo se cumple en el máximo; sólo en este caso se alcanza la autoconsistencia mediante la cual las funciones de ondas dirigidas por un pulso son tal que su solapamiento es exactamente igual a dicho pulso. Por ello el primer método ideado para solucionar esta ecuación fue precisamente un algoritmo autoconsistente [33]: dado un pulso inicial se calcula la dinámica de las funciones $\psi(t)$ y $\chi(t)$ -utilizando sus respectivas condiciones iniciales: $\psi(t=0)$ y $\chi(t=T)$ - y a partir de éstas un nuevo pulso con el que se recalculan las funciones y así sucesivamente. Es decir, el algoritmo sigue el procedimiento iterativo (de punto fijo):

$$E_i^{(k+1)}(t) = \frac{1}{\lambda \hbar} \mathfrak{S} \left[\langle \chi(T) | U^\dagger \left(\{E_i^{(k)}\}, T-t \right) \mu U \left(\{E_i^{(k)}\}, t \right) | \psi(0) \rangle \right]. \quad (1.36)$$

Sin embargo nunca se ha logrado probar bajo qué condiciones este algoritmo converge y de hecho la experiencia numérica ha revelado su poca validez.

Los primeros algoritmos eficaces aportan no sólo información sobre el funcional, sino también sobre sus derivadas, de forma que en vez de partir de la ecuación para el pulso que sólo se cumple en el máximo (ec. (1.34)) parten de la ecuación que proporciona la variación del funcional con respecto a $\delta E_i(t)$, (ec. (1.33)) y eligen la dirección del gradiente (o gradiente conjugado) para buscar el nuevo pulso,

$$\frac{\delta R_2}{\delta E_i(t)} \equiv \nabla_E R = 2 \mathfrak{S} \left(\langle \chi(t) | \frac{\mu}{\lambda \hbar} | \psi(t) \rangle \right) - 2 \lambda E_i(t), \quad (1.37)$$

de forma que

$$E_i^{(k+1)}(t) = E_i^{(k)}(t) + \nabla_E R(t) \delta E_i(t). \quad (1.38)$$

En general, el incremento $\delta E_i(t)$ se elige como una constante cuyo valor se fija mediante una búsqueda del pulso más eficaz en la dirección del gradiente. Análogamente se puede realizar la búsqueda en la dirección del gradiente conjugado, en cuyo caso la dirección de búsqueda guarda información sobre las direcciones inspeccionadas en iteraciones anteriores, con el fin de ser ortogonal [170].

El pulso óptimo depende naturalmente de la función auxiliar, $\chi(x, t)$, que garantiza que la probabilidad a tiempo final esté relacionada con la dinámica cuántica del sistema, pese a maximizarse independientemente. Para obtener $\chi(x, t)$ se integra la ecuación de Schrödinger (ec. (1.32)) imponiendo la condición (1.29) a tiempo final. Para ello utilizamos los métodos de propagación desarrollados anteriormente.

Una de las ventajas de los métodos de gradiente estriba en que sus ecuaciones son igualmente válidas cuando $\lambda = 0$, esto es, cuando no se penaliza el flujo de energía. Esto

es así porque el método calcula el incremento en el campo, $\Delta E_l(t)$ y no el valor del campo en el máximo. Pero evidentemente si se trabaja con la condición $\lambda = 0$ no se puede asegurar que el algoritmo converja en un pulso óptimo, esto es, la búsqueda puede ser infinita ya que el campo externo no está acotado. En todo caso veremos que si el problema está bien condicionado, la solución no diverge provocando campos de intensidad infinita.

El método de Krotov–Tannor

El método de Krotov–Tannor (KT) es un método general de optimación propuesto por el matemático ruso Krotov [172] y desarrollado y particularizado por Tannor y col. [68] para el caso de la dinámica cuántica. Su característica fundamental es que no se basa en desarrollos diferenciales, por lo que a cada paso iterativo del algoritmo, el método permite considerables variaciones en los pulsos optimados. La formulación exige sin embargo ciertas restricciones en la definición del funcional, que debe ser necesariamente una función lineal de las integrales definidas a partir de los proyectores, esto es,

$$\begin{aligned}\mathcal{O}_\varphi(\langle \mathcal{P}_\varphi \rangle) &= \langle \mathcal{P}_\varphi \rangle \quad \text{y} \\ \mathcal{D}(\langle \mathcal{P}_t \rangle) &= \xi(t) \langle \mathcal{P}_t \rangle,\end{aligned}$$

donde $\xi(t)$ es simplemente una función definida positiva que se utiliza como penalización. En los problemas que tratamos en esta Tesis, dicha restricción no limita la generalidad del estudio.

Ahora, suponiendo incrementos macroscópicos (por oposición a diferenciales) de las funciones de que depende el funcional, el método KT es un algoritmo que calcula

$$\begin{aligned}\psi^{(k+1)}(T) &= \psi^{(k)}(T) + \Delta\psi(T), \\ \psi^{(k+1)}(t) &= \psi^{(k)}(t) + \Delta\psi(t) \quad \text{y} \\ E_l^{(k+1)}(t) &= E_l^{(k)}(t) + \Delta E_l(t)\end{aligned}$$

tal que $\mathcal{O}^{(k+1)} \geq \mathcal{O}^{(k)}$, donde el signo igual sólo se cumple en el máximo.

Podemos seguir el mismo procedimiento que en el formalismo general hasta descomponer el funcional en término de una parte que depende del objetivo a tiempo final, y de una parte que depende explícitamente de la dinámica y de la intensidad del proceso, $\mathcal{O}' = \mathcal{O}_0 + \int_0^T \mathcal{O}_t dt$. Esta ecuación es exactamente la misma que la ecuación (1.27). Las diferencias surgen al calcular las variaciones no diferenciales de las distintas partes, hasta primer orden. Con respecto a $\mathcal{O}_0(\psi(T))$ obtenemos:

$$\begin{aligned}\Delta\mathcal{O}_0 &= \mathcal{O}_0(\psi^*(T) + \Delta\psi^*(T), \psi(T) + \Delta\psi(T)) - \mathcal{O}_0(\psi^*(T), \psi(T)) \\ &= \langle \Delta\psi(T) | \mathcal{P}_\varphi | \Delta\psi(T) \rangle + 2\Re(\langle \psi(T) | \mathcal{P}_\varphi | \Delta\psi(T) \rangle - \langle \chi(T) | \Delta\psi(T) \rangle),\end{aligned}\tag{1.39}$$

donde \Re significa la parte real. Entonces, haciendo

$$|\chi(x, T)\rangle = P_\varphi |\psi(x, T)\rangle, \quad (1.40)$$

y de forma análoga para su complejo conjugado, obtenemos

$$\Delta \mathcal{O}_0 = \langle \Delta \psi(T) | P_\varphi | \Delta \psi(T) \rangle \geq 0.$$

Igualmente para el funcional dependiente del tiempo, calculamos a cada instante de tiempo las variaciones (*no diferenciales*) de \mathcal{O}_t hasta primer orden:

$$\Delta \mathcal{O}_t(t) = \underbrace{\mathcal{O}_t(\psi^* + \Delta \psi^*, \psi + \Delta \psi, E_t + \Delta E_t) - \mathcal{O}_t(\psi^* + \Delta \psi^*, \psi + \Delta \psi, E_t)}_{\Delta \mathcal{O}_2(t)} + \underbrace{\mathcal{O}_t(\psi^* + \Delta \psi^*, \psi + \Delta \psi, E_t) - \mathcal{O}_t(\psi^*, \psi, E_t)}_{\Delta \mathcal{O}_1(t)}, \quad (1.41)$$

donde todas las funciones se evalúan en el tiempo t . Entonces,

$$\Delta \mathcal{O}_1(t) = 2\Re \left[\frac{1}{i\hbar} \langle \chi | H | \Delta \psi \rangle + \langle \dot{\chi} | \Delta \psi \rangle \right] + E_t(t) [\langle \Delta \psi | \mathcal{P}_t | \psi \rangle + \langle \psi | \mathcal{P}_t | \Delta \psi \rangle + \langle \Delta \psi | \mathcal{P}_t | \Delta \psi \rangle], \quad (1.42)$$

de forma que haciendo

$$\langle \dot{\chi}(t) | = -\langle \chi(t) | \frac{H}{i\hbar} - E_t(t) \langle \psi(t) | \mathcal{P}_t, \quad (1.43)$$

obtenemos

$$\Delta \mathcal{O}_1(t) = \xi(t) \langle \Delta \psi(t) | \mathcal{P}_t | \Delta \psi(t) \rangle \geq 0.$$

Para $|\chi(t)\rangle$ se obtendría la expresión complejo conjugada de la ecuación (1.43). Podemos observar que el funcional dependiente del tiempo entra como un término no homogéneo en la ecuación diferencial de las funciones auxiliares, $\chi(x, t)$ y $\chi^*(x, t)$. Finalmente, para la variación del funcional con respecto al campo externo, $E_t(t)$, obtenemos,

$$\Delta \mathcal{O}_2(t) = -\lambda (\Delta E_t)^2 - 2\lambda E_t \Delta E_t + \frac{2}{\hbar} \Delta E_t \Im(\langle \chi | \mu | \psi + \Delta \psi \rangle), \quad (1.44)$$

que es una forma cuadrática en $\Delta E_t(t)$ cuyo máximo se obtiene cuando

$$\Delta E_t(t) = -E_t(t) + \frac{1}{\lambda \hbar} \Im(\langle \chi | \mu | \psi + \Delta \psi \rangle),$$

de forma que si hacemos

$$E_t^{(k+1)}(t) = \frac{1}{\lambda \hbar} \Im(\langle \chi^{(k)}(t) | \mu | \psi^{(k+1)}(t) \rangle), \quad (1.45)$$

se cumple que $\Delta\mathcal{O}_2(t)$ es siempre positivo y alcanza el máximo valor posible.

Recopilando, observamos que en el método de Krotov-Tannor el incremento del funcional entre dos iteraciones,

$$\Delta\mathcal{O}' = \Delta\mathcal{O}_0 + \int_0^T dt[\Delta\mathcal{O}_1(t) + \Delta\mathcal{O}_2(t)]$$

es mayor o igual que cero, y lo mayor posible con respecto a variaciones en el campo, si en cada iteración del algoritmo la función auxiliar $\chi(t)$ cumple la ecuación de Schrödinger (1.43) con condición inicial (1.40), y el campo externo sigue la ecuación (1.45). Es más, es fácil verificar que sólo en el máximo el incremento será cero, cuando se cumpla que

- $\Delta\mathcal{O}_0 = 0$ y por tanto $\psi^{(k+1)}(T) = \psi^{(k)}(T)$;
- $\Delta\mathcal{O}_1(t) = 0$ y por tanto $\psi^{(k+1)}(t) = \psi^{(k)}(t)$ (y necesariamente $\Delta E_l(t) = 0$)
- y finalmente $\Delta\mathcal{O}_2(t) = 0$, de forma que el pulso en el máximo cumple la condición $E_l(t) = \frac{1}{\lambda\hbar} \Im(\langle\chi|\mu|\psi\rangle)$ que es de hecho el máximo (o punto crítico) del funcional pues se retoma la ecuación (1.34).

Comparación de los algoritmos

En esta tesis emplearemos los métodos de búsqueda de gradiente (o gradiente conjugado) y de Krotov como métodos de Control Óptimo. En esta sección compararemos sus algoritmos de acuerdo con el conjunto de fórmulas que determinan el cálculo del láser mejorado en cada interacción, (ecuaciones (1.38) y (1.45)), puesto que las ecuaciones dinámicas que cumple la función auxiliar son iguales en ambos métodos⁶.

En la figura 1.1 representamos un diagrama de cómo funcionan los algoritmos. En ambos métodos se requiere un *pulso de prueba*, $E_l(t) = E_l^{(0)}(t)$, para inicializar los algoritmos y el procedimiento de inicialización es semejante. Consiste en integrar la ecuación de Schrödinger y obtener $\psi(T) = U(\{E_l^{(0)}(t)\}, T)\psi(0)$ y a partir de aquí $\mathcal{O} = \langle\psi(T)|\mathcal{P}_\varphi|\psi(T)\rangle - \lambda \int_0^T E_l^{(0)}(t)dt$ y $\chi(T) = \mathcal{P}_\varphi\psi(T)$.

A partir de esta información inicial, el algoritmo del método de gradiente comienza a proceder iterativamente. Como todos los ciclos de iteración son idénticos, supongamos para generalizar que partimos del pulso $E_l(t)$, que pudiera ser $E_l^{(0)}(t)$ o bien cualquier

⁶Ésto sólo es cierto cuando los funcionales dependen linealmente de los proyectores, ya que en otro caso el método de Krotov-Tannor no es válido, o no asegura que $\mathcal{O}'^{(k+1)} \geq \mathcal{O}'^{(k)}$.

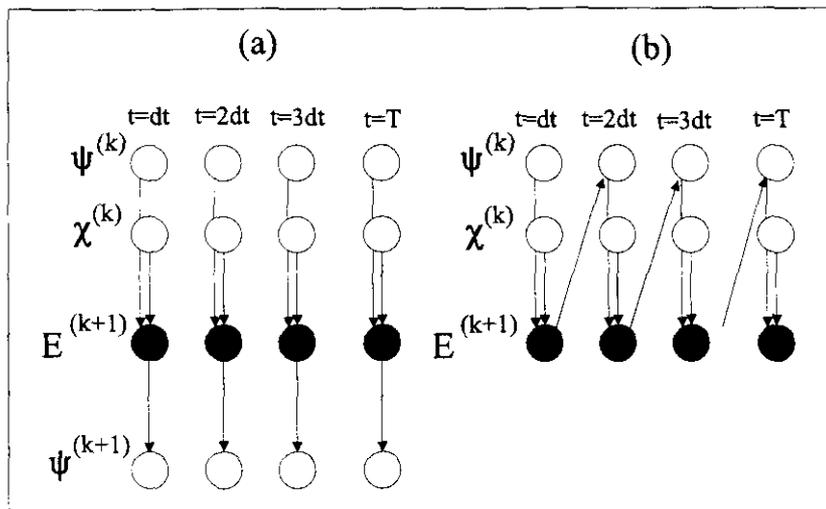


Figura 1.1: Comparación entre los algoritmos de búsqueda de gradiente (a) y de Krotov-Tannor (b). En el primero las funciones $\psi^{(k)}$ y $\chi^{(k)}$ se propagan con el mismo pulso, $E^{(k)}$, calculado anteriormente: el nuevo pulso, $E^{(k+1)}$ sólo se emplea cuando ya ha sido calculado en todos los puntos de la propagación. Por ello la retroalimentación de información en el método es demorada. En cambio, en el método de Krotov, nada más calcular $E^{(k+1)}$ en un instante de tiempo, esta información se utiliza para propagar la función de ondas, $\psi^{(k)}$, de forma que el cálculo de $E^{(k+1)}$ se actualiza en cada instante de tiempo implicando propiedades de retroalimentación inmediata.

pulso $E_i^{(k)}(t)$ obtenido en la iteración anterior. En cada ciclo el algoritmo realiza los siguientes pasos:

1. Integrar hacia atrás la ecuación de Schödinger y obtener:

- $\psi(0) = U^\dagger(\{E_i(t)\}, T) \psi(T)$,
- $\chi(0) = U^\dagger(\{E_i(t)\}, T) \chi(T)$ (si $\mathcal{P}_t \equiv 0$) y
- $\nabla_E R(t) = 2\langle \chi(t) | \frac{\partial}{\partial \hbar} | \psi(t) \rangle - 2\lambda E_i(t)$, para para cada valor de t , de forma que definimos un pulso de búsqueda en línea,

$$E_i'(t) = E_i(t) + \alpha \nabla_E R(t),$$

donde α es un número real muy pequeño.

2. Para cada valor de α y $E_i'(t)$ fijos se integra de nuevo hacia delante la ecuación de Schrödinger obteniéndose:

- $\psi(T) = U(\{E_i'(t)\}, T) \psi(0)$ y $\mathcal{O}' = \langle \psi(T) | P_\varphi | \psi(T) \rangle - \lambda \int_0^T E_i'(t) dt$
 - si $\mathcal{O}' > \mathcal{O}$ entonces se elige $\alpha \rightarrow \alpha + \Delta\alpha$ y $E_i'(t) \rightarrow E_i(t) + (\alpha + \Delta\alpha) \nabla_E R(t)$ y se vuelve al punto (2).
 - si $\mathcal{O}' < \mathcal{O}$ se fija $E_i(t) \rightarrow E_i'(t)$ y se vuelve al punto (1).

En conclusión el método de búsqueda de gradiente requiere por cada ciclo de iteración dos propagaciones hacia atrás (de las funciones $\psi(t)$ y $\chi(t)$) y n propagaciones hacia adelante (de $\psi(t)$), donde $n \geq 2$, dependiendo del alcance de la búsqueda en la dirección del gradiente.

Por el contrario, en el método de Krotov, después del proceso de inicialización que transcurre exactamente igual que en el método anterior, obteniéndose $\psi(T)$, $\chi(T)$ y \mathcal{O} , los ciclos de iteración del algoritmo implican:

1. Propagar hacia atrás la ecuación de Schrödinger para la función auxiliar,

- $\chi(0) = U^\dagger(\{E_i(t)\}, T) \chi(T)$ (si $\mathcal{P}_t \equiv 0$)

2. Resolver la ecuación de Schrödinger hacia adelante para la función auxiliar propagada en el antiguo campo y la función de ondas propagada en el nuevo campo. Esto es, para cada instante de tiempo calcular,

- $\chi(t + \Delta t) = U(\{E_i(t)\}, \Delta t) \chi(t)$
- $E'_i(t) = \frac{1}{\lambda \hbar} \Im(\langle \chi(t) | \mu | \psi(t) \rangle)$
- $\psi(t + \Delta t) = U(\{E'_i(t)\}, \Delta t) \psi(t)$,

de forma que al final del proceso tenemos $\chi(T)$, \mathcal{O}' y el campo definido para todo t y volvemos al punto (1).

Por tanto en el método de Krotov-Tannor se realiza una propagación hacia atrás (de $\psi(t)$) y dos propagaciones hacia adelante (de $\psi(t)$ y $\chi(t)$) por cada ciclo de propagación. Puesto que para propagar la función de ondas se introduce el pulso calculado en el instante de tiempo anterior, en vez de esperar a que finalice toda la propagación para conocer $E'_i(t)$ en todo el intervalo de tiempo, el método de Krotov-Tannor se retroalimenta inmediatamente. Por esto, en comparación con el método de gradiente, el método de Krotov implica menos propagaciones por ciclo de iteración y propiedades de *feedback* inmediato. De hecho, en el método de Krotov, el desarrollo del funcional implica variaciones en el campo hasta $\Delta E_i(t)^2$, lo que explica que se pueda obtener el máximo de la búsqueda en la dirección fijada en cada iteración sin recurrir a la búsqueda en línea propia de los métodos de gradiente, ya que en éstos sólo se obtiene la dependencia del funcional hasta primer orden en la variación del campo. Además es de suponer que los $\Delta E_i(t)$ en el método de Krotov sean "macroscópicos" puesto que no implican información sobre la variación infinitesimal en primer orden del funcional con respecto a $E_i(t)$, tal como ocurre en el método de gradiente. Por ello es de esperar que, fundamentalmente en los primeros pasos de la iteración, las variaciones en el campo provocadas por el método de Krotov sean mucho

más llamativas que las que produce el método de gradiente. Próximos al máximo ambos métodos tienden a converger. En el siguiente capítulo se realizarán comparaciones numéricas de los resultados que ambos métodos proporcionan sobre un objetivo determinado: la selección de una función propia a determinado tiempo T en un sistema particular: un oscilador Morse.

En esta tesis no se han realizado análisis sobre otros métodos de optimación, que constantemente aparecen en la bibliografía. Sin embargo merece mención un nuevo método recientemente propuesto por Rabitz y colaboradores [70], que extiende el método de Krotov-Tannor, de forma que la información del nuevo campo en un instante dado se utiliza tanto para calcular la función auxiliar como la función de ondas del instante siguiente. Aunque mediante una elección de las condiciones de contorno (la función $\chi(T)$) se puede asegurar que el funcional aumenta en cada iteración, sin embargo este procedimiento no asegura que el incremento sea máximo con respecto a variaciones en el pulso. De hecho, nosotros hemos realizado una comparación numérica de los dos métodos no encontrando ventajas sustanciales en el nuevo método. Sin embargo, un estudio mucho más detallado sería deseable para establecer una comparación más definitiva.

Capítulo 2

Selección de estados y fotodisociación multifotónica mediante control óptimo

El potencial Morse como test de los algoritmos

El propósito de este capítulo es doble. Por un lado se pretenden analizar las diversas posibilidades que ofrecen las herramientas de Control Óptimo, no sólo desde el punto de vista de la velocidad de los algoritmos, sino fundamentalmente explorando las distintas soluciones físicas que proporcionan. En este punto nos centraremos en la comparación de los métodos de gradiente y de Krotov–Tannor. Por otro lado, al aplicar estas herramientas a un problema físico concreto, la excitación multifotónica en infrarrojo en un potencial modelo para controlar:

- los procesos de selección de estados vibracionales y
- los procesos fotodisociativos controlando la velocidad de salida de los fragmentos,

se pretende mostrar un nuevo mecanismo físico, sugerido por las soluciones matemáticas, que se basa en el uso combinado de uno o varios pulsos Gaussianos ultracortos (de banda espectral muy ancha) y campos eléctricos constantes (de corriente continua, en el límite de la resolución espectral del proceso).

Estado de la cuestión

Abundan en la literatura diferentes esquemas propuestos para lograr los objetivos anteriormente presentados. Con el desarrollo de la tecnología láser en la década de los 60, se creyó que, mediante el uso de láseres potentes, la absorción multifotónica podría conducir a estados muy excitados o eventualmente a la ruptura del enlace. Sin embargo,

en moléculas pequeñas (por ejemplo diatómicas) la baja densidad de estados hace difícil encontrar resonancias que permitan superar la anarmonicidad del potencial con las intensidades disponibles en la época; en moléculas mayores, por el contrario, el fenómeno de redistribución de energía vibracional (IVR) compite con la absorción selectiva de un enlace, provocando la excitación descontrolada o estadística de varios modos de la molécula. A partir de mediados de los ochenta, aprovechando los avances tecnológicos en las fuentes de radiación (más intensas, más coherentes, etcétera) se han propuesto varios esquemas imaginativos que implican el control del proceso desde diversos enfoques. Brevemente revisaremos cuatro enfoques diferentes.

En el primero de ellos, Paramonov y colaboradores [120],[121] proponen controlar el tiempo que dura la interacción láser y su intensidad para, basándose en las propiedades de los pulsos tipo π , maximizar la probabilidad de llegar al estado final. Esencialmente se trata de una extensión del modelo de dos niveles; sin embargo, para poder alcanzar estados muy excitados hace falta realizar el proceso en varias etapas, poblando temporalmente estados excitados intermedios. Para elegir las frecuencias, intensidades y anchuras más adecuadas de los pulsos se pueden utilizar técnicas de control óptimo [78],[101],[102],[122]; para elegir los mejores estados intermedios es posible hacer uso de redes neuronales [105],[124]. Finalmente, utilizando estados de Floquet se ha demostrado cómo extender el esquema en el caso de láseres muy intensos, en cuyo campo la excitación multifotónica y los efectos Stark dinámicos juegan un papel muy importante [123].

Mientras el enfoque anterior se basa en la transición resonante y es esencialmente reversible (si el pulso dura más tiempo del óptimo comienza a predominar el tránsito de vuelta al estado de partida), una propuesta muy distinta realizada por Bandrauk y colaboradores [140],[92] (ver también [125] para una formalización del proceso cuando se usan campos intensos), hace uso del modelo de Landau-Zener con el consiguiente tránsito de poblaciones al cruzar la resonancia [110],[111] lo que se logra utilizando láseres de frecuencia variable, controlando la velocidad de barrido y la intensidad y duración de la excitación. Muy recientemente se ha extendido el método al uso de láseres de frecuencia variable en el ultra-violeta, mediante excitación coherente de Raman estimulado [126]-[128].

Si las propuestas anteriores se basan en una excitación secuencial o en escalera hasta llegar al estado deseado (o eventualmente hasta romper el enlace) un nuevo enfoque, iniciado por Bergmann y colaboradores [138],[139] se basa en el paso directo adiabático entre el estado inicial y el final deseado, a través de la creación de un *estado atrapado* (*trapped state*), que se forma mediante interferencia coherente de dos pulsos en el ultravioleta que actúan en secuencia inversa, esto es, con el pulso Stokes precediendo al pulso bombeo.

El mecanismo físico del método es un efecto Raman estimulado coherente y resonante, que permite la transferencia adiabática entre los dos estados sin nunca poblar el estado electrónico intermedio (¡aun cuando el estado intermedio está acoplado resonantemente!). El fenómeno, denominado STIRAP (Paso Adiabático mediante Raman Estimulado) [112], tiene también numerosas extensiones y será objeto de estudio en el capítulo cuarto de la tesis.

Finalmente, un cuarto enfoque, desarrollado independientemente por Rabitz y col. [63]-[66] y Kosloff y col. [33] y utilizado aquí, consiste en dejar operar la maquinaria de control óptimo y extraer y generalizar los mecanismos físicos subyacentes a las soluciones matemáticas.

Aunque son ya muchos los artículos basados en el desarrollo de nuevos algoritmos de control o en su aplicación a problemas físicos parecidos a los que se proponen en este capítulo, sin embargo creemos que apenas hay estudios que analicen comparativamente las diferentes respuestas que pueden proporcionar. En definitiva se ha intentado siempre demostrar qué método es el más adecuado con el propósito de presentarlo como una caja negra, mientras que nuestro enfoque es más bien explorar la flexibilidad de los distintos métodos resaltando su uso como herramienta flexible que posibilita respuestas muy distintas dependiendo de diferentes variables, tanto matemáticas como físicas, que intervienen en la elaboración del algoritmo.

Organización del capítulo

En el *epígrafe 1* se presenta el sistema físico objeto de estudio: un potencial Morse. En el *epígrafe 2* utilizamos la teoría de control óptimo para obtener la forma de los pulsos óptimos que conducen el sistema desde el estado inicial, $n = 0$, hasta el estado final, $n = 3$ (donde n representa a una autofunción del Hamiltoniano vibracional). Utilizando el método de Krotov y métodos de gradiente, analizaremos la velocidad numérica de los diferentes algoritmos y el tipo de pulsos óptimos que se obtienen dependiendo del método empleado. También consideramos el efecto de la inicialización de los algoritmos, que requiere la definición de un *pulso prueba*.

En el *epígrafe 3* nuestro objetivo es seleccionar el estado $n = 4$ a tres tiempos finales distintos: $T = 150$, $T = 250$ y $T = 400$ fs. De esta manera sondeamos la dependencia de los esquemas óptimos con respecto al tiempo de duración del proceso. En el *epígrafe 4* nuestro objetivo será la ruptura del enlace de dicha molécula. Para ello definiremos dos proyectores diferentes: en función de los estados *no ligados* (o estados del continuo) y en función de valores asintóticos en la coordenada. A partir de los proyectores se construyen

los funcionales cuya maximización proporciona los pulsos óptimos. Así, mediante este ejemplo analizamos la influencia de la construcción matemática del funcional en la obtención de los pulsos óptimos para un (supuestamente) mismo objetivo físico. Finalmente el epígrafe 5 es una recapitulación de los resultados y proyección de futuras indagaciones.

2.1 El sistema físico

El sistema físico objeto de estudio es un potencial Morse, con una barrera disociativa muy pequeña, de manera que el potencial sólo tiene 7 estados ligados. Un potencial de este tipo podría representar una molécula con un enlace muy lábil, típicamente una molécula de van der Waals. El Hamiltoniano del sistema tiene la forma:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + D_e (1 - \exp(-\beta \Delta x))^2, \quad (2.1)$$

con los parámetros $D_e = 0.386$ eV (3342.4 cm^{-1}), $m = 1$ u.m.a., $x_0 = 2.1$ Å y $\beta = 2.1$ Å $^{-1}$. Por tanto, el cuanto vibracional del Morse es $\omega_0 = 979.5$ cm^{-1} y la anarmonicidad es $\chi = 74.3$ cm^{-1} . A este sistema le corresponden las siguientes frecuencias de Bohr características, ω_{0f} , relacionadas con las transiciones entre el nivel fundamental y los siguientes niveles excitados: $\omega_{01} \approx 850$ cm^{-1} , $\omega_{02} \approx 1550$ cm^{-1} , $\omega_{03} \approx 2100$ cm^{-1} , $\omega_{04} \approx 2400$ cm^{-1} y $\omega_{05} \approx 2640$ cm^{-1} . Asimismo la energía de disociación se encuentra aproximadamente a 2870 cm^{-1} del nivel fundamental.

Asumiremos una aproximación semi-clásica para la interacción radiación-materia en el gauge de Coulomb, de forma que el acoplamiento viene dado por el dipolo eléctrico [3]. Elegiremos de forma bastante arbitraria la propia coordenada del Morse para representar este dipolo,

$$\mu(x) = 1 - \exp(-\beta(x - x_0)). \quad (2.2)$$

La forma del dipolo eléctrico provoca que el acoplamiento sea máximo en la pared repulsiva de la barrera de potencial (distancias cortas). A distancias largas el efecto del acoplamiento será inducir un aumento o disminución de las energías de los estados ligados. Nosotros elegimos el signo de la interacción de manera que un campo eléctrico negativo implica un descenso en la barrera disociativa. Para evitar resultados no físicos se ha descartado cualquier pulso óptimo con intensidades superiores a 10^{13} W/cm 2 , pues de acuerdo con el límite de Keldysh se suele asumir que campos superiores implican la ionización de los átomos que constituyen la molécula [173],[174].

2.2 Primer objetivo: Comparación de los algoritmos de control óptimo

El propósito de esta sección es comparar los métodos de Krotov-Tannor (KT) y de búsqueda de gradiente (GM) analizando tanto los pulsos óptimos que generan, como el esfuerzo computacional invertido en su obtención. Para este propósito centraremos nuestro estudio en la excitación selectiva de la función propia $n = 3$ ($|3\rangle$) del potencial Morse a un tiempo final $T = 100$ fs. Definimos el funcional a optimizar como

$$\mathcal{O} = \langle \mathcal{P}_\varphi \rangle - \lambda \int_0^T E_l^2(t) dt,$$

donde utilizamos el proyector $\mathcal{P}_\varphi \equiv |3\rangle\langle 3|$, y en principio no penalizamos ninguna trayectoria (esto es, $\mathcal{P}_t \equiv 0$). La intensidad del láser sólo está muy ligeramente penalizada, de forma que aun con láseres relativamente intensos el componente predominante del funcional sea la probabilidad final ($\mathcal{O}_\varphi \gg \mathcal{I}$). Sin embargo, el valor de la constante λ (véase el Capítulo 1) se ajusta generalmente en cada iteración para que la intensidad final de los pulsos óptimos no exceda el límite de Keldysh [173],[174]. En todo el capítulo distinguimos el *rendimiento del proceso*, que también llamamos *objetivo* y que viene dado por $P_3(T) = \langle \mathcal{P}_\varphi \rangle = |\langle 3|\psi(T)\rangle|^2$, del valor del funcional, \mathcal{O} .

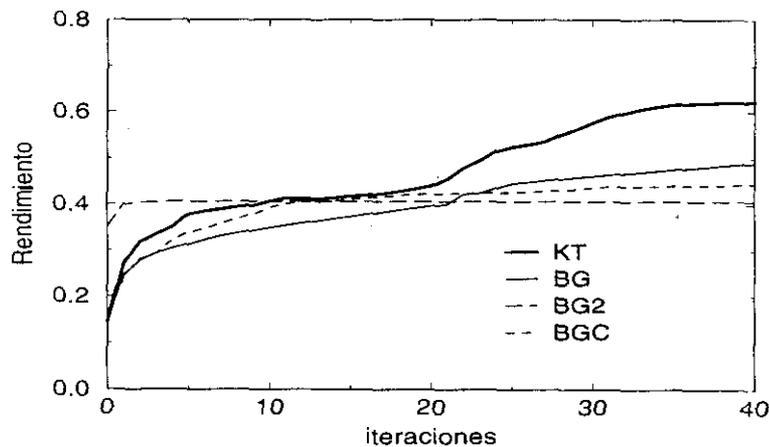


Figura 2.1: Convergencia del rendimiento del proceso en función del número de iteraciones utilizando los métodos de Krotov-Tannor y de gradiente. El objetivo es el estado $n = 3$ a tiempo $T = 100$ fs. La nomenclatura se explica en el texto.

En la figura 2.1 se representa cómo varía el rendimiento de cada método (la probabilidad final de obtener el estado deseado) en función del número de iteraciones en el algoritmo. Tres de las pruebas muestran el comportamiento de tres métodos distintos (el método de Krotov-Tannor (KT), el método de búsqueda en la dirección del gradiente

(BG) y el método de búsqueda en la dirección del gradiente conjugado (BGC)) comenzando a operar a partir del mismo pulso inicial o prueba, que se eligió de forma Gaussiana con frecuencia central en resonancia con la diferencia de energía entre los estados $|0\rangle$ y $|3\rangle$ (esto es, ω_{03}), semianchura de 40 fs. y amplitud máxima de $3 \cdot 10^7$ V/cm.

La cuarta prueba (denominada BG2) utiliza el método de gradiente pero partiendo de distintas condiciones iniciales. El pulso prueba es de nuevo de forma Gaussiana, pero los parámetros de este pulso han sido optimados previamente mediante un método de búsqueda de gradiente reducido al espacio de tres parámetros: la frecuencia, la semianchura y la amplitud máxima del láser. Los parámetros del pulso obtenido tras esta optimación previa no varían demasiado con respecto a sus valores iniciales, excepto en el caso de la amplitud del láser, cuyo valor aumenta un 30%. Por esta razón el rendimiento inicial (aproximadamente 0.35) es netamente superior a los otros casos (en los que inicialmente se logra un objetivo de 0.16).

En la figura se muestra cómo el método de Krotov-Tannor es el que proporciona mejores resultados (rendimiento de 0.62 en 40 iteraciones). En cuanto a los otros métodos, observamos que mediante el método BGC el rendimiento crece más rápidamente, aunque finalmente el valor convergido es ligeramente inferior al del método BG (donde se obtiene un rendimiento de 0.49 en la iteración 40). Finalmente en la experiencia BG2 se ejemplifica el caso de cómo un pulso prueba bastante eficaz permite que se alcance la convergencia rápidamente, aunque esto no garantiza que el rendimiento final sea mejor que en los otros casos. De hecho lo que ocurre es que el pulso localmente óptimo es muy similar al pulso inicial en el espacio de funciones. Lo contrario caracteriza al resultado del método KT, como se observará posteriormente al analizar detalladamente la estructura de los pulsos óptimos.

Desde el punto de vista computacional, la ventaja del método KT es todavía más evidente, pues requiere un esfuerzo numérico muy inferior. En el método de Krotov las 40 iteraciones implican 120 propagaciones de paquetes de ondas, mientras que para obtener los resultados BG se realizaron aproximadamente 200 propagaciones. (En los casos BGC y BG2 se realizaron algunas propagaciones menos pues los métodos alcanzaron la convergencia más rápidamente.)

Los esquemas físicos subyacentes a los pulsos óptimos

En la figura 2.2 se representa la forma de los pulsos óptimos que se han obtenido a partir de los distintos métodos. Las características topológicas de dichos pulsos se aprecian más fácilmente en el espacio de frecuencias, esto es, analizando el espectro de frecuencias de los

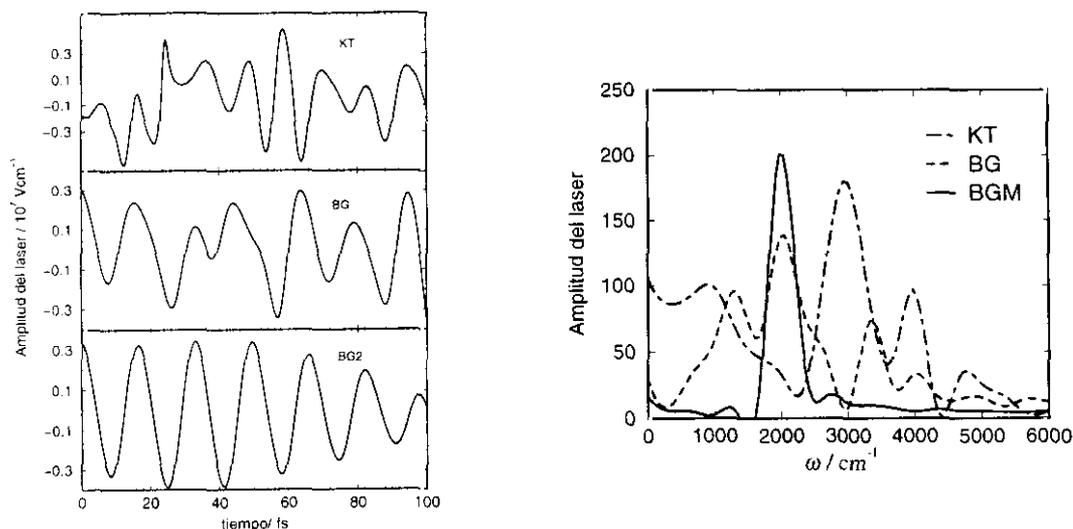


Figura 2.2: Pulsos óptimos en los espacios de tiempo (izquierda) y frecuencias (derecha). La frecuencia para la transición directa, ω_{03} , es 2100 cm^{-1} .

pulsos óptimos. Observamos así que mientras la solución BG2 sólo utiliza prácticamente la transición directa (implicada en la banda centrada en torno a 2100 cm^{-1}), en el extremo opuesto, el pulso KT carece de componentes espectrales en dicha frecuencia y por tanto la solución está muy lejos de las condiciones iniciales en el espacio de funciones. El caso BG es intermedio, con componentes de frecuencia directa pero igualmente con bandas centradas en otras frecuencias. El pulso BGC se parece mucho al caso BG y por tanto no mostramos sus características.

Hasta donde nuestro conocimiento alcanza, no existen modelos teóricos que permitan predecir la dinámica del sistema en la región explorada por las soluciones de control óptimo: frecuencias en infrarrojo y tiempos de 100 fs. Para racionalizar los resultados, por tanto, hemos utilizado fundamentalmente la información contenida en el espectro de frecuencias, a pesar de la baja resolución implicada. Los pulsos óptimos pueden descomponerse aproximadamente en una serie de bandas más o menos anchas centradas en determinadas frecuencias y componentes estáticos (o sea, de corriente continua o frecuencia nula)¹ y la importancia de los diferentes componentes puede ponerse aproximadamente de relieve filtrando sucesivamente los diferentes elementos espectrales y propagando de nuevo con el pulso óptimo al que le falta algún componente. También es a veces posible correlacionar el espectro de frecuencias con la forma temporal mediante una transformada de Husimi. Esto nos permitiría sincronizar la secuencia en la que actúan los distintos

¹Puesto que la duración del proceso es sólo 100 fs, la resolución espectral es muy baja (333 cm^{-1}) y a los componentes estáticos también se los puede considerar de muy baja frecuencia

tránsitos entre niveles o al menos discernir si existe un claro corrimiento en las frecuencias del pulso hacia el azul o el rojo con el paso del tiempo (*chirp*). No es sin embargo nuestro caso. En el espacio fásico de tiempo-frecuencia de nuestro problema no es posible una resolución aceptable en ambas coordenadas conjuntamente, debido a que no hay suficientes ciclos de la radiación como para valorar la variación de la frecuencia durante el tiempo en que el pulso está encendido. Por tanto los distintos componentes espectrales de cada pulso operan a la vez en el tiempo, y no secuencialmente; o mejor dicho, los distintos componentes sólo revelan su naturaleza en el curso completo de la interacción con la molécula.

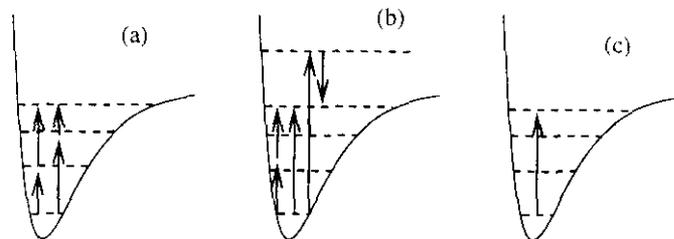


Figura 2.3: Diagrama de niveles representando esquemáticamente las transiciones predominantes en la selección del estado $n = 3$ mediante los pulsos óptimos KM (a), GM (b) y GM2 (c).

Mediante los diagramas de niveles esquemáticos de la figura 2.3 pretendemos ilustrar las transiciones predominantes inducidas por el espectro de frecuencias de los pulsos óptimos. El mecanismo en el que se basa el caso KT (figura 2.3(a)) consiste en una superposición coherente de dos caminos, cada uno implicando la absorción de dos fotones. El caso BG se muestra en la figura 2.3(b) y es todavía más complicado, pues implica la superposición de tres caminos que actúan a la vez: la transición directa de un sólo fotón hasta el estado final y de nuevo dos rutas de absorción bifotónica, una de las cuales implica un tránsito virtual a través de un estado disociativo del continuo. Se trata por tanto de un escenario de tres colores. Finalmente en el caso BGC (figura 2.3(c)) la ruta predominante es la transición directa.

Para asociar las transiciones vibracionales, tal como se muestran en los diagramas de la figura 2.3, con los componentes espectrales predominantes en los pulsos, hay que tener en cuenta el efecto Stark que induce desplazamientos en las energías de los estados del potencial Morse en ausencia de campo. Nosotros hemos analizado el efecto Stark estático que originan los componentes de frecuencia nula presentes en los pulsos. Este efecto es fundamental en la solución KT, dado que el rendimiento del proceso cae a menos de un tercio (0.19) cuando se filtra este componente del pulso óptimo, que puede ser analizado como la suma de un campo estático muy fuerte y de signo negativo ($V = -1.8 \cdot 10^7 V/cm$)

y una banda muy ancha centrada en 900 cm^{-1} que abarca desde frecuencias muy bajas hasta energías disociativas. El campo estático provoca la disminución de todos los niveles de energía del potencial. Diagonalizando el Hamiltoniano con el potencial Morse de la molécula acoplado mediante dipolo eléctrico al componente estático del láser, obtenemos las frecuencias fundamentales corridas por efecto Stark, lo que implica que las frecuencias características de las transiciones entre los primeros niveles sean ahora: $\omega_{01} = 680\text{ cm}^{-1}$, $\omega_{02} = 1200\text{ cm}^{-1}$ y $\omega_{03} = 1600\text{ cm}^{-1}$. El corrimiento de las frecuencias hacia el rojo permite ahora que la banda ancha centrada en 900 cm^{-1} solape las frecuencias de todas las transiciones directas ω_{01} , ω_{02} , ω_{13} y ω_{23} que se ilustran con flechas representativas en la figura 2.3(a). Se puede seguir la evolución dinámica de estas transiciones representando las probabilidades dependientes del tiempo de los distintos estados vibracionales, tal como se muestra en la figura 2.4 (arriba). La dinámica global del sistema en la representación de estados propios es aproximadamente secuencial y en escalera, siguiendo la ruta $|0\rangle \rightarrow |1\rangle \rightarrow |2\rangle \rightarrow |3\rangle$. Para comprobar la posible contribución de transiciones directas, $|0\rangle \rightarrow |3\rangle$, se filtraron las componentes de *altas* frecuencias del pulso, observándose que el rendimiento del proceso permanecía prácticamente constante. Esto significa que el pulso *óptimo* KT dispone de muchos fotones que no son utilizados en el proceso, lo que sólo es posible debido a que la penalización del flujo de energía del pulso en el algoritmo de Krotov fue muy pequeña.

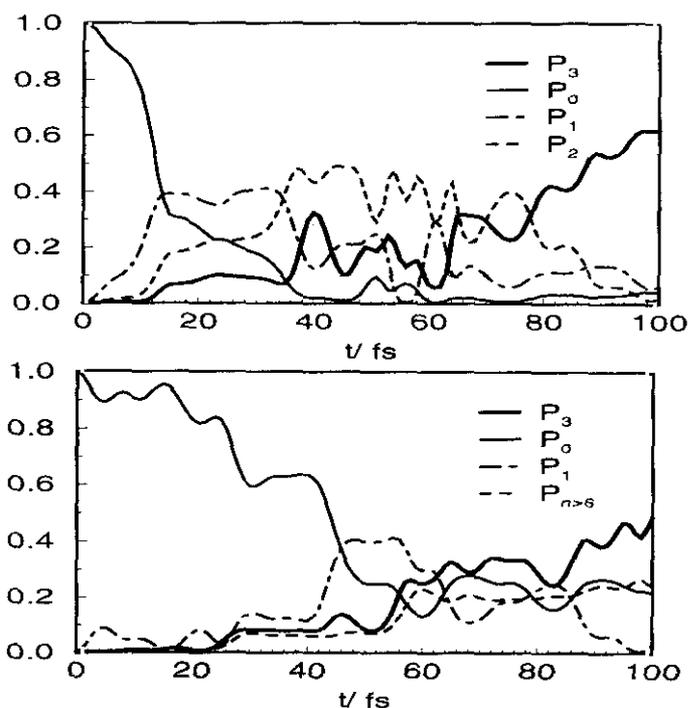


Figura 2.4: Seguimiento de la dinámica a partir de la evolución de las poblaciones vibracionales, para los casos KM (arriba) y GM (abajo). El estado final deseado es el $n = 3$.

El mecanismo por el que opera el pulso BG es ligeramente más complicado. Los componentes espectrales más importantes de este pulso son una banda centrada sobre los 2000 cm^{-1} , otras dos bandas en 1300 cm^{-1} y 3300 cm^{-1} y finalmente un componente estático positivo de amplitud $5.0 \cdot 10^7\text{ V/cm}$. La banda próxima a 2000 cm^{-1} es responsable de aproximadamente el 40% del rendimiento debido a la absorción directa de un fotón para ir de $|0\rangle$ a $|3\rangle$. El resto de los componentes interviene en dos caminos adyacentes que contribuyen a aumentar la probabilidad final. Por un lado, el efecto Stark induce un aumento de la energía de los niveles vibracionales (lo que provoca la disminución de la fuerte anarmonicidad del potencial) permitiendo que la frecuencia de la primera banda se corresponda aproximadamente con la transición entre $|0\rangle$ y $|1\rangle$ (ω_{01} es ahora 900 cm^{-1} incluido el efecto Stark) y también con la transición $|1\rangle$ a $|3\rangle$ (a la que corresponde una frecuencia de 1300 cm^{-1}) dentro de la resolución temporal del experimento. Las dos rutas mencionadas pueden intuirse aproximadamente siguiendo la historia de las poblaciones vibracionales en la figura 2.4 (abajo). Sin embargo, la banda amplia e intensa centrada en frecuencias que implican disociación, también interviene en el proceso, ya que si filtramos sus componentes el rendimiento del pulso sólo alcanza el 0.34. Por tanto existe aún una tercera ruta que contribuye casi en un tercio en la complitud del objetivo y ésta sólo puede implicar un proceso Raman estimulado a través de una transición virtual a un estado del continuo. Este proceso es factible teniendo en cuenta que la diferencia entre las dos frecuencias de las bandas a 3300 cm^{-1} y a 1300 cm^{-1} implican precisamente la transición al estado final deseado.

El último caso, BG2, es el más sencillo, pues la contribución de la transición directa es claramente predominante.

2.3 Segundo objetivo: Efecto del cambio de tiempo final

Desde el punto de vista metodológico, en esta sección comprobaremos numéricamente el efecto que produce la variación del tiempo final, T , en el que se calcula el rendimiento del proceso, sobre los pulsos óptimos. Para este fin se centrará el objetivo en la selección del estado $n = 4$, ($|4\rangle$) del potencial Morse.

Definimos el funcional del objetivo final a partir del proyector $\mathcal{P}_\varphi \equiv |4\rangle\langle 4|$. Por otro lado no se penalizará ningún funcional dependiente del tiempo ($\mathcal{P}_t \equiv 0$) y con respecto a la intensidad del campo externo, éste se penalizará muy debilmente. En esta sección se utilizará exclusivamente el método de Krotov-Tannor. La elección del estado final es premeditada, puesto que en el sistema hay una resonancia accidental: $\omega_{04} \approx 3\omega_{01}$, de forma que eligiendo como objetivo el estado final $|4\rangle$ ponemos en competición las rutas directa y multifotónica. Como veremos, la contribución relativa de ambas rutas depende

claramente de la duración del pulso y por tanto del parámetro T .

El rendimiento del proceso de selección (P_φ) es (en porcentaje) 67.0 para el caso $T = 150$ fs.; 81.6 para el caso $T = 250$ fs. y 85.8 para el caso $T = 400$ fs. Como ilustración de la capacidad de los algoritmos de control, en la figura 2.5 mostramos la densidad de probabilidad de la función de ondas seleccionada a tiempo $T = 400$ fs. mediante el pulso control, y la comparamos con la de la función objetivo. Resulta evidente la gran concordancia, en la que prácticamente sólo se diferencia la cola de la función de ondas obtenida, que implica un pequeño porcentaje de disociación, fenómeno difícil de evitar puesto que la función de ondas $n = 4$ está próxima al continuo. En general la comparación debe realizarse siempre sobre la densidad de probabilidad, y no directamente sobre la amplitud de la función de ondas, puesto que la fase (compleja) de la función no está controlada.

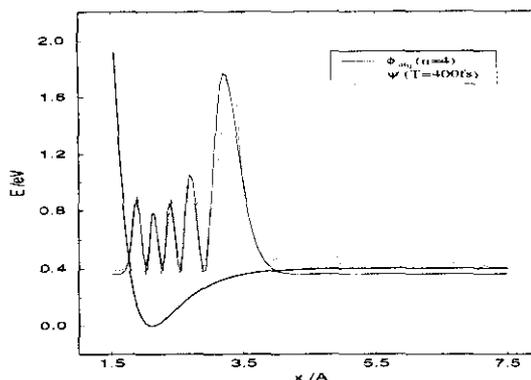


Figura 2.5: Comparación entre la función de ondas objetivo y la función de ondas obtenida mediante el proceso de control óptimo.

El rendimiento del proceso de selección (P_φ) es (en porcentaje) 67.0 para el caso $T = 150$ fs.; 81.6 para el caso $T = 250$ fs. y 85.8 para el caso $T = 400$ fs. Resulta por tanto claro que el rendimiento aumenta al aumentar la duración del proceso. Sin embargo la diferencia no es tan sólo cuantitativa, sino cualitativa, al ser reflejo de un cambio en el mecanismo físico mediante el cual tiene lugar la selección del estado deseado. Para analizar este efecto hemos dividido el espectro de frecuencias en tres regiones:

1. el componente estático: $\omega \approx 0$ (dentro de la resolución espectral del experimento)
2. la región de bajas frecuencias: $\omega < \omega_{04}$, que requiere la absorción de más de un fotón para alcanzar el estado final
3. y la región de altas frecuencias: $\omega \geq \omega_{04}$, responsable de las transiciones directas hacia el estado final, o de las transiciones vía el continuo.

Para discernir la importancia de cada región del espectro en la evolución dinámica del sistema, hemos simulado el comportamiento del sistema filtrando cada vez una de estas tres componentes de los pulsos óptimos. Los resultados que se obtienen de acuerdo a esta partición (y que se muestran en la tabla 2.1), permiten cuantificar aproximadamente la

contribución de las rutas multifotónicas (rendimiento filtrando el espectro de altas frecuencias o AF) y de la ruta directa (rendimiento filtrando el espectro de bajas frecuencias o BF). Además se puede interpretar (con precauciones) que la diferencia entre el rendimiento final y la suma de las dos contribuciones (AF y BF) se debe a la interferencia cuántica entre las dos rutas.

Tabla 2.1: Rendimiento del proceso de selección del estado $n = 4$ del potencial Morse a distintos tiempos (en porcentaje).

	150 fs	250 fs	400 fs
Pulso Óptimo	67.0	81.6	85.8
Filtro de campo estático	25.7	38.0	62.2
Filtro de bajas frec.	1.0	5.1	54.3
Filtro de altas frec.	52.2	73.8	33.5

Los esquemas físicos subyacentes a los pulsos óptimos

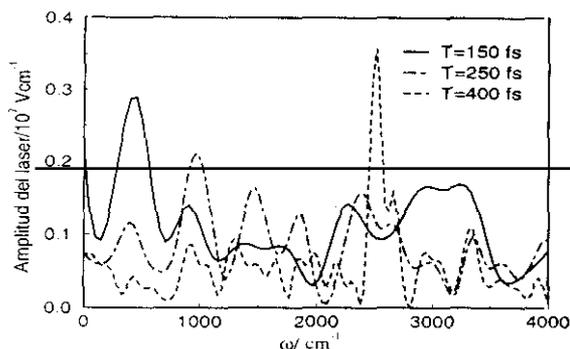


Figura 2.6: Espectro de frecuencias de los pulsos óptimos.

En la figura 2.6 se muestra el espectro de frecuencias de los pulsos óptimos para las distintas situaciones. De nuevo, basándonos en las características espectrales, en los resultados tabulados en la tabla 2.1 y en la dinámica de las poblaciones vibracionales, podemos inferir las transiciones más importantes que dan lugar a la transición final al estado deseado, tal como se muestra esquemáticamente en los diagramas de la figura 2.7. La transformada de Husimi ha

revelado que en todos los casos las distintas rutas coexisten en el tiempo y no se produce ninguna correlación entre ciertos componentes y momentos determinados. Evidentemente cuando el tiempo final T es muy corto, ésta es una característica típica de los mecanismos impulsivos, y deriva de una consecuencia inmediata de la incertidumbre tiempo-energía del proceso: en la dimensión temporal el pulso sólo desarrolla unos pocos ciclos (menos de 10) a cada frecuencia, por lo que no es posible tener precisión en ambas dimensiones: tiempo y frecuencia. A tiempos más largos ($T = 400$ fs.) sin embargo, no se trata de una cuestión intrínseca del problema, sino de una característica del mecanismo.

En el caso $T = 150$ fs las rutas multifotónicas son con mucho las predominantes. La

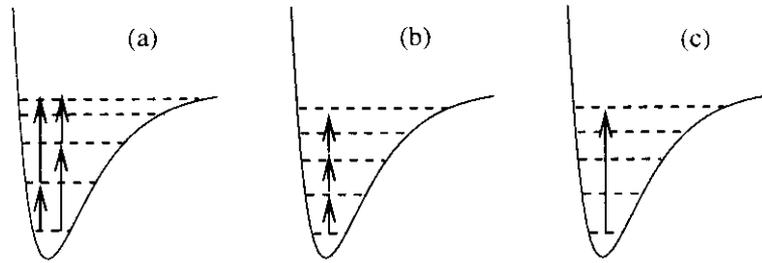


Figura 2.7: Diagrama de niveles representando esquemáticamente las transiciones predominantes en la dinámica dirigida por los pulsos óptimos a tiempo final $T = 150$ fs. (a), $T = 250$ fs. (b) y $T = 400$ fs. (c).

frecuencias altas del pulso no resultan operativas por sí mismas, pero las bajas frecuencias no pueden dar cuenta de casi un cuarto del rendimiento. En este caso es posible que inter vengan mecanismos Raman estimulados mediante transiciones virtuales al continuo. Los elementos más importantes del pulso óptimo consisten en un componente estático muy intenso y de signo negativo ($-2.2 \cdot 10^7 V/cm$) y dos bandas espectralmente anchas centradas alrededor de ω_{01} y de ω_{02} (teniendo en cuenta el corrimiento de energías producido por el efecto Stark estático). Estos componentes son los responsables de las transiciones simultáneas entre el estado $|0\rangle$ y los estados $|1\rangle$ y $|2\rangle$, tal como se representa en el diagrama 2.7(a). Subsiguientemente se producen las transiciones $|1\rangle \rightarrow |4\rangle$ y $|2\rangle \rightarrow |4\rangle$. Teniendo en cuenta que el campo estático negativo aumenta la anarmonicidad del potencial, resulta muy interesante observar cómo se evita en gran medida poblar el estado $|3\rangle$, energéticamente próximo al estado seleccionado. Otra curiosidad de este proceso es que no utiliza ni la ruta directa ni la ruta resonante de tres fotones, sino que haciendo uso de un campo estático consigue generar dos caminos aproximadamente resonantes que involucran la absorción de dos fotones.

En el caso $T = 250$ fs. los resultados demuestran que los procesos multifotónicos (que implican bajas frecuencias) dan cuenta de más del 90% del rendimiento final. En cuanto al pulso óptimo, posee un componente estático más pequeño que el caso anterior y de signo positivo ($5.9 \cdot 10^6 V/cm$), por lo actúa en contra de la anarmonicidad del potencial. Además, el pulso óptimo tiene bandas centradas a las frecuencias ω_{01} , ω_{02} y ω_{03} y otras superiores (carece sin embargo de componente directo). El campo estático refuerza la condición de resonancia $\omega_{04} = 3\omega_{01}$, y además permite que $\omega_{02} \approx 2\omega_{01}$. Aunque el concepto de resonancia es de limitada validez a tiempos cortos (y sobre todo debido a la intensidad de los campos empleados) al aumentar la duración de los procesos su importancia aumenta, de forma que la primera banda es indiscutiblemente el componente

más importante del pulso óptimo y la absorción de fotones sigue aproximadamente la secuencia $|0\rangle \rightarrow |1\rangle \rightarrow |2\rangle \rightarrow |4\rangle$, tal como puede seguirse en la evolución de las poblaciones vibracionales (véase la figura 2.8(b)). De hecho, al filtrar el componente estático del pulso, el estado $|2\rangle$ queda claramente fuera de resonancia en la ruta multifotónica, y el rendimiento del proceso decae a la mitad.

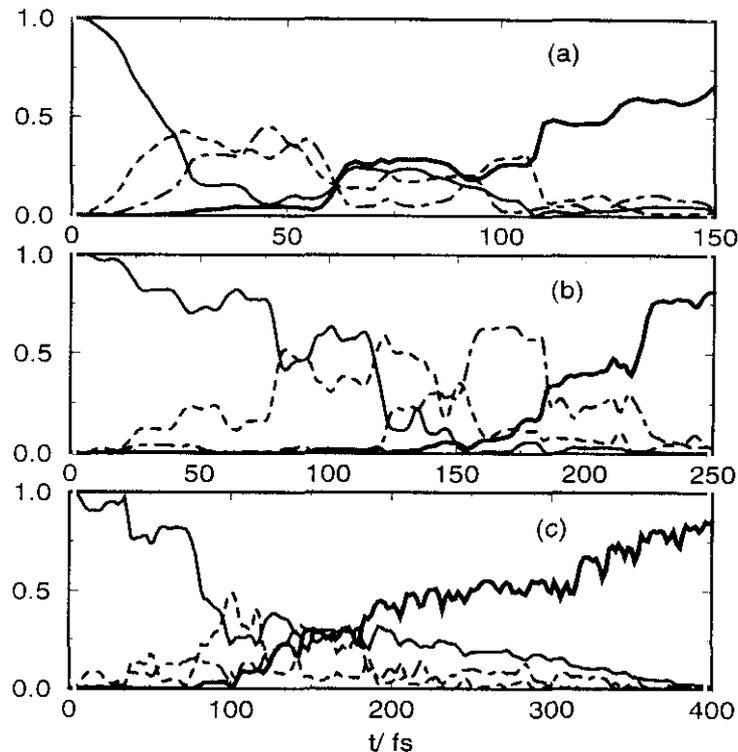


Figura 2.8: Seguimiento de la dinámica a partir de la evolución de las poblaciones vibracionales, para los casos $T = 150$ fs. (arriba), $T = 250$ fs. (en medio) y $T = 400$ fs. (abajo). La línea continua representa la población del estado inicial, y la línea más gruesa la población del estado objetivo, $n = 4$. Otras poblaciones mostradas son $P_1(t)$ en línea discontinua y $P_2(t)$ en línea de punto y trazo.

Finalmente, en el caso de $T = 400$ fs la ruta directa es responsable del 60% del rendimiento final, mientras que todas las rutas multifotónicas implican el restante 40%. El pulso óptimo tiene prácticamente los mismos componentes que en el caso anterior, salvo que alcanza un máximo destacado en una banda próxima a 2700 cm^{-1} mientras que la intensidad de las bandas de bajas frecuencias es claramente inferior. No parece que las rutas interfieran entre sí. Al aumentar la duración del proceso resulta clara la tendencia a aumentar la importancia de la transición directa al estado final. De hecho, utilizando un pulso aproximadamente monocromático en resonancia con ω_{04} , se puede lograr un rendimiento de 0.73 en 400 fs.

2.4 Tercer objetivo: Efecto de la definición del funcional en la disociación

El objetivo de esta sección será la ruptura del enlace (descrito en términos del potencial Morse definido anteriormente) mediante absorción multifotónica. Desde el punto de vista metodológico analizaremos el efecto que tiene la propia definición del funcional, en términos de un proyector, sobre la forma de los pulso óptimos finalmente obtenidos. Para ello hacemos uso de dos formas de definir la disociación:

- en función de un proyector sobre los estados del continuo, definido matemáticamente como

$$\mathcal{P}_s \equiv 1 - \sum_{i=0}^6 |\phi_i\rangle\langle\phi_i|, \quad (2.3)$$

- en función de un proyector sobre las coordenadas en la región asintótica del potencial, descrito como

$$\mathcal{P}_x \equiv \int_{x \geq x_{asin}} dx |x\rangle\langle x|. \quad (2.4)$$

Por razones numéricas, cuando se aplica el proyector \mathcal{P}_x se filtran además todos los componentes del paquete de ondas que poseen momento negativo, pues resulta difícil asegurar con dicho proyector si estos componentes están o no disociados (pueden ser fragmentos que colisionan entre sí pero a una energía superior a la disociativa, o bien, la cola de un estado de alta energía que aún permanece ligado). Por esto el proyector \mathcal{P}_x es en principio más restrictivo que el proyector \mathcal{P}_s , en el que los estados disociativos quedan definidos de forma exacta, teniendo en cuenta la complitud de la base.

Al igual que en las secciones anteriores, en la metodología de control penalizamos muy ligeramente la intensidad y no penalizamos ninguna forma de realización de la dinámica del sistema. Por tanto el funcional se define esencialmente como $\mathcal{O}_s = \langle \mathcal{P}_s \rangle$ o como $\mathcal{O}_x = \langle \mathcal{P}_x \rangle$. Como para una misma función de ondas, $\psi(x, T)$, la aplicación de los dos funcionales no proporciona necesariamente los mismos resultados, siempre que nos refiramos al rendimiento del proceso disociativo, esta probabilidad se calculará de acuerdo con $P_d = \langle \psi(x, T) | \mathcal{P}_s | \psi(x, T) \rangle$, aun cuando en el proceso de optimación se utilice el funcional \mathcal{O}_x .

En los cálculos de esta sección se ha fijado el tiempo final en 100 fs. y se utiliza siempre el método de Krotov–Tannor. Para simplificar la notación llamaremos pulso \mathcal{P}_s al pulso óptimo que se obtiene tras aplicar la metodología de Krotov–Tannor definiendo

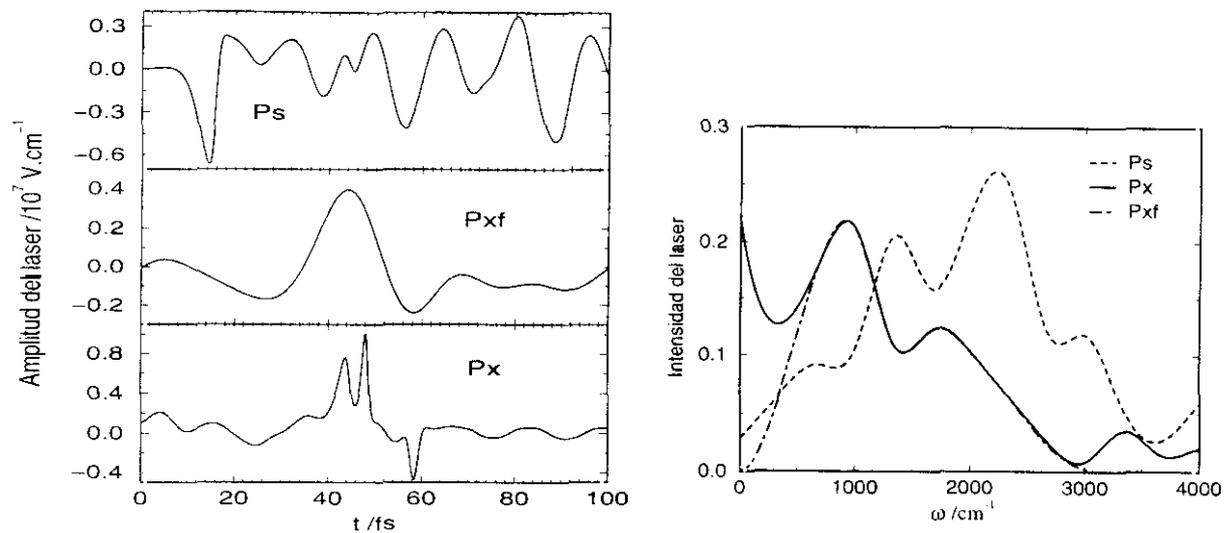


Figura 2.9: Pulsos óptimos en el espacio de tiempo (izquierda) y frecuencia (derecha). También se muestra (con el nombre \mathcal{P}_{xf}) el resultado de filtrar los componentes estáticos y de altas frecuencias al pulso \mathcal{P}_x .

el funcional a partir de dicho proyector. Análogamente llamaremos pulso \mathcal{P}_x al pulso que se obtiene tras maximizar el funcional definido a partir de \mathcal{P}_x . Como láser inicial se ha elegido un pulso de forma Gaussiana que asegura un 27.5% de disociación.

Mediante el proyector sobre los estados del continuo, obtenemos un pulso óptimo tras 12 iteraciones, con el que se obtiene un rendimiento en el proceso de $P_d = 0.77$. Utilizando el proyector sobre los valores asintóticos de la coordenada, el resultado, $P_d = 0.85$, es incluso mejor tras sólo 6 iteraciones. Las características más sobresalientes del pulso \mathcal{P}_s son un componente negativo y de intensidad moderada del campo eléctrico estático, y una banda muy ancha con máximos en ω_{02} y ω_{03} . En cuanto al pulso \mathcal{P}_x , destacan un campo eléctrico estático positivo y muy intenso y una banda centrada en la frecuencia ω_{01} .

En la figura 2.9 se muestran los pulsos óptimos en los dominios de tiempo y frecuencia. Es de destacar cómo en el caso \mathcal{P}_x la mayoría de los fotones se concentran en un intervalo muy corto de tiempo, alrededor de los 40 fs. Los extraños picos que aparecen en este intervalo son debidos a componentes de muy alta frecuencia presentes en el pulso. Si se filtran, se obtiene el pulso que hemos denominado \mathcal{P}_{xf} , versión suavizada del pulso del que proviene, que sin embargo garantiza prácticamente el mismo rendimiento disociativo (aunque \mathcal{O}_x es netamente inferior). Como veremos más tarde, el mecanismo básico por el que actúan los pulsos es impulsivo, por lo que en nuestro caso son más importantes las características del pulso en el dominio temporal que en el dominio espectral. Tanto el pulso \mathcal{P}_x como su versión filtrada actúan básicamente como un martillo que golpea el paquete de ondas justo cuando éste alcanza la pared repulsiva del potencial.

Los esquemas físicos subyacentes a los pulsos óptimos

Como en las secciones anteriores, intentaremos descubrir el mecanismo por el que actúan los pulsos sobre el sistema, analizando el comportamiento de distintos observables dependientes del tiempo. En la figura 2.10 se muestra la evolución de las distintas poblaciones vibracionales. En el caso \mathcal{P}_s observamos evidencias que apuntan a un proceso en dos etapas; en la primera el pulso provoca transiciones simultáneas a los estados $|1\rangle$, $|2\rangle$ y $|3\rangle$; en un segundo paso (que transcurre en los 20 últimos femtosegundos) se rompe el enlace de forma impulsiva. En el caso \mathcal{P}_x observamos un sólo paso, que implica la absorción impulsiva y casi instantánea de energía a través de los distintos estados vibracionales hasta provocar la disociación. Todo el proceso transcurre básicamente en apenas 10 femtosegundos. También resulta instructivo seguir la dinámica de ambos casos en la coordenada espacial. En la figura 2.11 se representa la evolución espacio-temporal de los paquetes de ondas. Para facilitar la mejor visualización del proceso, hemos superpuesto la forma del potencial Morse escalada aproximadamente de manera que enmarque de forma conveniente la dinámica, pero el eje de ordenadas representa el tiempo, y no la energía media del paquete de ondas.

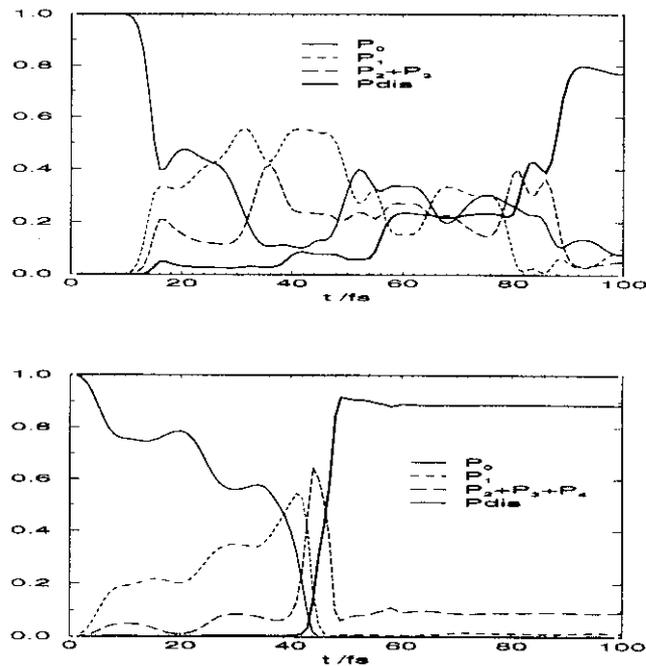


Figura 2.10: Seguimiento de la dinámica a partir de la evolución de las poblaciones vibracionales, para los casos \mathcal{P}_s (arriba) y \mathcal{P}_x (abajo).

En ambos casos las bandas son demasiado anchas espectralmente como para que el concepto de resonancia tenga demasiada importancia a la hora de discernir los mecanismos

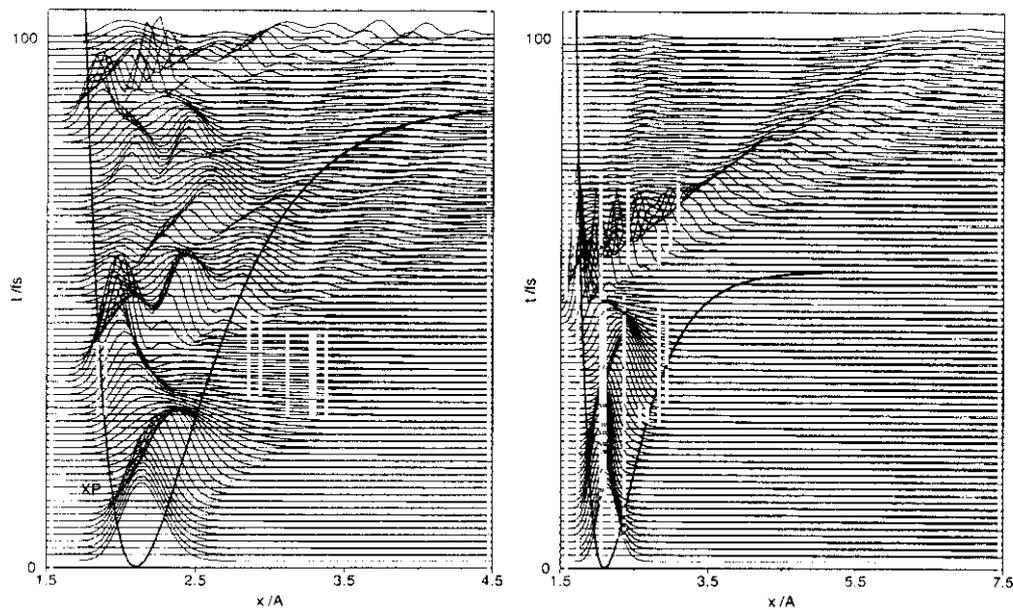


Figura 2.11: Evolución de la densidad de probabilidad de la función de ondas para los casos \mathcal{P}_s (izquierda) y \mathcal{P}_x (derecha). En la ordenada se representa el tiempo, pero además se ha superpuesto la curva de energía potencial escalada convenientemente para enmarcar de forma adecuada la evolución espacial del paquete de ondas.

que se ponen en juego. Con todo, correlacionando las frecuencias en las que la amplitud del láser es máxima y la variación con el tiempo de la energía media -y por tanto de la energía que absorbe el sistema- se puede estimar de forma aproximada el número de fotones que absorbe el paquete de ondas, y el momento en que tiene lugar el proceso. Si además correlacionamos la dinámica del paquete de ondas visualizada en la representación de coordenadas, con la evolución de la energía media (que se muestra en la figura 2.12), entonces podremos asignar un determinado papel a los fotones que se absorben en cada momento.

Así, en el caso \mathcal{P}_s podemos estimar que la banda alrededor de 2000 cm^{-1} provoca la excitación coherente de los niveles $|2\rangle$ y $|3\rangle$ a partir de la absorción de un fotón. Un segundo fotón proporciona el impulso final durante la "colisión" con la pared repulsiva del potencial, tal como se observa a la izquierda de la figura 2.11. En el caso \mathcal{P}_x se absorbe un mayor número de fotones, puesto que la cantidad de energía absorbida es mayor que en el caso \mathcal{P}_s , mientras que el espectro de frecuencias está corrido hacia el rojo. De hecho, hemos estimado que aproximadamente 5 fotones son absorbidos justo antes, durante y después de que el paquete de ondas alcance la pared repulsiva del potencial (véanse las figuras 2.10 y 2.11). Evidentemente, esta tendencia a absorber fotones preferentemente cuando la densidad nuclear aumenta en las proximidades de la pared repulsiva (distancias muy cortas) está relacionado con las características del operador de acoplamiento, dado

que el momento dipolar elegido es máximo (y su pendiente es asimismo máxima) en esta región. Por tanto es conveniente mantener cierta precaución a la hora de generalizar los resultados. Además de la banda próxima a la frecuencia ω_{01} donde la amplitud del láser es máximo, en el caso \mathcal{P}_x existen componentes de muy altas frecuencias, que no se muestran en la figura 2.9. Su misión consiste en proporcionar un impulso todavía mayor al paquete de ondas, generando componentes de gran velocidad que permiten que éste cruce la región asintótica en el tiempo previsto de $T = 100$ fs. Así, cuando estos componentes se filtran el funcional \mathcal{O}_x se reduce de 0.89 a 0.67. Pero este resultado es en gran medida artificial, producto de la definición específica del funcional, que se calcula en términos de la fracción del paquete de ondas que cruza determinado punto asintótico; en realidad la probabilidad de disociación sigue siendo muy alta, $P_d = 0.89$.

Después de analizar el papel que juegan las bandas principales que se observan en el espectro de frecuencias de ambos pulsos óptimos, nos detendremos ahora en la función de las componentes estáticas. En el caso \mathcal{P}_s este componente es de signo negativo y su intensidad es moderada ($-3.0 \cdot 10^6$ V/cm). Su función es la de aumentar la anarmonicidad y reducir la energía de disociación, lo que en principio puede resultar coherente con el objetivo de facilitar la disociación. El caso \mathcal{P}_x ejemplifica justo lo contrario. El campo constante es muy intenso y de signo positivo ($2.3 \cdot 10^7$ V/cm). El modo en que funciona es si

acaso más sutil, pero su contribución es más importante. Desde el punto de vista geométrico, la disminución de la anarmonicidad consecuente con el efecto Stark, provoca que la dispersión del paquete de ondas sea menor, de forma que éste permanece muy compacto cuando alcanza la pared inferior del potencial, aumentando la probabilidad de transición posterior. Desde el punto de vista energético, la disminución de la anarmonicidad también favorece el aumento de la probabilidad de transición, pues se logra la resonancia² con más estados intermedios actuando con una sólo frecuencia en torno a ω_{01} . Finalmente, desde

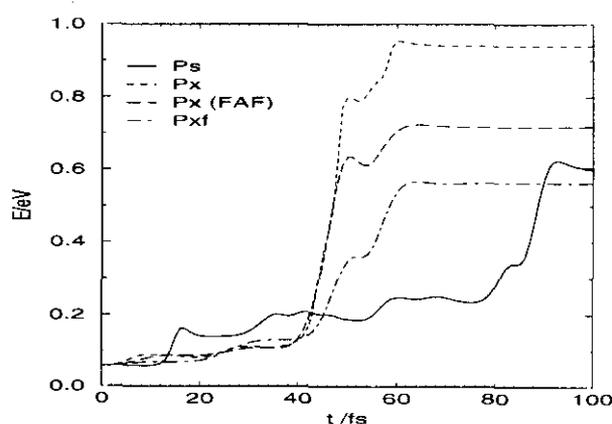


Figura 2.12: Seguimiento del valor esperado de la energía del sistema. En el caso \mathcal{P}_x se muestra además cómo depende este observable de los componentes de alta frecuencia (que se filtran en el caso (FAF) y de los componentes estáticos (filtrados en el caso Pxf, conjuntamente con los componentes de alta frecuencia).

²En cualquier caso, dado que el proceso sucede en un intervalo de tiempo ultracorto, los aspectos energéticos son claramente menos importantes para explicar el fenómeno que los aspectos geométricos o dinámicos.

el punto de vista dinámico, se logra reducir el tiempo que tarda el paquete de ondas en llegar a la pared repulsiva y absorber los fotones, de forma que el paquete de ondas dispone de más tiempo para cruzar la región asintótica. Así, cuando se filtra la componente estática del pulso óptimo, el rendimiento decae enormemente, no sólo porque el paquete de ondas no dispone ya de tiempo para cruzar la zona asintótica (lo que sólo se reflejaría en una caída en \mathcal{O}_x , pero no en la disociación real), sino también porque cuando el paquete de ondas alcanza la pared repulsiva, está ligeramente desincronizado con el pulso de la radiación, absorbiendo muchos menos fotones.

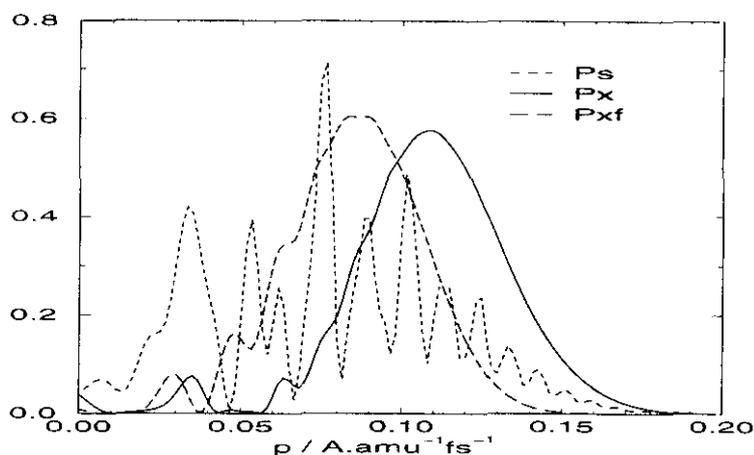


Figura 2.13: Distribución final de la velocidad de los fragmentos.

El uso de componentes estáticos positivos o negativos tiene también otros efectos colaterales que se observan al analizar la distribución de velocidades de los fragmentos, tal como se muestra en la figura 2.13. En el caso \mathcal{P}_s , el aumento de anarmonicidad (en un potencial Morse ya de por sí muy anarmónico) implica una gran dispersión en la dinámica del paquete de ondas, (con un aumento significativo en su estructura nodal) y la absorción de fotones en diferentes etapas, lo que se manifiesta finalmente en una compleja distribución de velocidades de los fragmentos. En cambio, en el caso \mathcal{P}_x la dinámica dirigida por el pulso óptimo tiende a mantener la más compacto posible al paquete de ondas, y por ello la distribución final es una banda ancha carente de estructura interna. Además, puesto que en el caso \mathcal{P}_x entran en juego más fotones y la energía final absorbida es claramente superior al caso \mathcal{P}_s , la distribución del primero está centrada en velocidades mayores que la del segundo. La importancia del componente estático en este resultado se pone de manifiesto si observamos la distribución de velocidades del caso \mathcal{P}_{xf} : las características estructurales son parecidas pero la distribución está centrada en velocidades menores. La relación entre la distribución de velocidades de los fragmentos con los proyectores utilizados para definir el funcional permite en principio suponer que

mediante una adecuada selección del funcional se puede lograr cierta selectividad en la velocidad de salida de los fragmentos.

2.5 Recapitulación

En este capítulo hemos explorado el efecto de la elección (1) del método de control, (2) del tiempo final y (3) de la forma del funcional, sobre el rendimiento y el esquema físico mediante el cual se realiza la dinámica, con la finalidad de seleccionar un estado estacionario del sistema o de provocar la fotodisociación de la molécula.

Desde el punto de vista físico hemos obtenido esquemas de transferencia de población basados en el uso de bandas espectralmente anchas de uno o (generalmente) varios colores, y con fuertes componentes estáticos. Correlacionando la información espectral de los pulsos con la evolución de los observables dinámicos del sistema, hemos racionalizado el funcionamiento de los pulsos óptimos. Sin embargo no hemos realizado predicciones cuantitativas, debido a que no hemos elaborado ningún modelo teórico sobre la dinámica.

Desde el punto de vista metodológico hemos obtenido las siguientes conclusiones:

El método de Krotov–Tannor (KT) es computacionalmente más ventajoso que los métodos de búsqueda de gradiente (BG). El método KT borra más rápidamente la información inicial, proporcionando pulsos topológicamente más alejados del pulso de prueba que inicializa los algoritmos, lo cual es especialmente adecuado cuando la intuición falla, esto es, cuando no disponemos de una idea *a priori*, basada en argumentos físicos, sobre la forma del pulso que puede solucionar dicho problema. Sin embargo, cuando se dispone de dicha idea, y simplemente se quieren optimar los parámetros del pulso, se deben utilizar el método BG.

La elección del tiempo final condiciona el esquema de selección de estados: a tiempos cortos predominan las transiciones multifotónicas, mientras que a tiempos largos la transición directa comienza a ser dominante.

Con respecto al problema de la fotodisociación, hemos explorado la sensibilidad de los resultados frente a variaciones en el funcional. Utilizando un proyector sobre coordenadas en la región asintótica (\mathcal{P}_x) hemos observado que los pulsos óptimos fuerzan el movimiento vertical mas horizontal del paquete de ondas, por lo que el mecanismo de absorción de energía tiene que ser muy rápido e igualmente se favorecen distribuciones traslaciones de fragmentos muy calientes. Este resultado es consecuencia asimismo de imponer un tiempo final del orden de una centena de femtosegundos ($T = 100$ fs.).

Por el contrario, al usar un proyector sobre los estados del continuo, \mathcal{P}_s , el pulso óptimo sólo fuerza la transición vertical del paquete de ondas: la disociación vía \mathcal{P}_s

es más económica, pues requiere el uso de campos menos intensos, y el gasto de un menor número de fotones. También es menos restrictivo desde el punto de vista físico, aunque computacionalmente es mucho más exigente, pues requiere el cálculo de *todos* los estados ligados del sistema, y su proyección sobre la función de ondas a cada paso de la iteración del algoritmo. Por eso, en el caso de moléculas con barreras disociativas mucho más profundas, resulta conveniente definir el funcional en término de \mathcal{P}_x , e imponer un tiempo final para el proceso mucho más largo, para no forzar demasiado el mecanismo de disociación.

Finalmente, hemos observado cierta capacidad para controlar la distribución traslacional de los fragmentos: dependiendo del uso de componentes de altas frecuencias se puede desplazar la distribución hacia temperaturas más altas, mientras que dependiendo del signo del campo estático se puede controlar relativamente la anchura de la distribución.

Limitaciones del estudio

El estudio metodológico llevado a cabo en este capítulo se reduce a un sistema sencillo y considera solamente una fracción de los métodos hoy en día disponibles. Evidentemente, el número de algoritmos propuestos crece con el tiempo y un estudio más o menos completo requeriría mucho más espacio del empleado, además de implicar constantes puestas al día. Sin embargo, merece mención el gran desarrollo reciente de algoritmos evolutivos, que buscan el máximo global del sistema utilizando procedimientos tales como mutaciones o intercambio de información entre distintos pulsos, sin resolver explícitamente la ecuación de control para el pulso óptimo. Aunque en principio estos algoritmos requieren mucho más tiempo de computación, sus propiedades no han sido consideradas en este capítulo.

Con respecto a la validez de los esquemas físicos representados por los pulsos óptimos, hay que dejar constar que éstos se han obtenido para un potencial Morse con muy pocos estados ligados. Los resultados pueden en parte escalararse para poder aplicar los esquemas al caso de potenciales mucho más estables, con gran cantidad de estados ligados, pero debido a que los pulsos óptimos hacen uso de campos estáticos muy fuertes, puede resultar difícil la aplicación experimental de los métodos. Además, no se ha considerado el efecto del encendido de los campos estáticos, que puede implicar alteraciones importantes en la dinámica cuasi impulsiva del sistema. Finalmente, los resultados pueden estar condicionados por la elección del momento dipolar, que proporciona un gran peso a la absorción próxima a la barrera repulsiva del potencial, característica que ha condicionado en gran medida los resultados de la fotodisociación.

En la región de tiempo-frecuencias considerada en este capítulo, resulta especialmente

difícil desarrollar modelos teóricos que permitan predecir, incluso cualitativamente, las propiedades dinámicas del sistema. El primer problema consiste en elegir una representación adecuada para observar esta dinámica sin integrar directamente la ecuación de Schrödinger. Nosotros no hemos intentado tal aproximación en este capítulo. Tampoco hemos analizado numéricamente la estabilidad de los resultados ante variaciones en los parámetros del potencial o de los campos. Por tanto, son necesarios estudios más generales para poder extender la validez de los esquemas propuestos.

Capítulo 3

Control de una reacción de isomerización

Estudio del efecto perturbativo del entorno

En el capítulo anterior hemos analizado numéricamente los métodos de control óptimo explorando la diversidad de resultados que proporcionan, teniendo en cuenta distintos algoritmos o parámetros necesarios en la formulación de los mismos. El estudio no pretendía ser exhaustivo, sino más bien exponente de una filosofía en la que la variedad de esquemas y consiguientes soluciones proporcionan una deseable flexibilidad. Evidentemente, la falta de unicidad en la solución de un problema pone en marcha nuevos interrogantes y exige la *comparación crítica de la calidad o validez de las distintas soluciones posibles o al menos del conjunto de soluciones encontradas*.

En el capítulo precedente la comparación se establecía bajo el criterio del rendimiento final: como se trata de extremar un funcional, la mejor solución puede ser aquella que proporciona el valor más elevado de éste, o sea, aquella donde el rendimiento es el mayor de los máximos (o máximo global). Éste puede ser en efecto un criterio válido, pero no es necesariamente el mejor. Otras alternativas pasan por analizar la estabilidad o robustez de las distintas soluciones. En el Capítulo 4 se explorará la estabilidad *intrínseca* de las soluciones, entendiendo por esta palabra la sensibilidad de los rendimientos ante variaciones de los parámetros que definen los distintos pulsos óptimos. En este capítulo se explorará una estabilidad *extrínseca*, al analizar la sensibilidad de los rendimientos ante variaciones no en los pulsos, sino en el propio Hamiltoniano del sistema, que se somete a una perturbación externa. Pocos son los trabajos metodológicos de índole matemática que existen en la bibliografía orientados en esta dirección, pero cabe mencionar algunos estudios muy genéricos del grupo de Rabitz [87]-[89], que tratan de introducir en los

algoritmos de control, información sobre la estabilidad del sistema (efecto de la indefinición de ciertos parámetros, o de la inclusión de perturbaciones) de forma que las rutas de control intentan evitar las regiones del Hamiltoniano más inestables. Sin embargo se puede decir que estos estudios han proporcionado pocas indicaciones de validez general o metodológica.

En esta sección, nuestro enfoque no será general, sino orientado a una aplicación concreta. El ejemplo físico que sirve de estímulo a este estudio consiste en el control de una reacción de isomerización. La metodología presentada consiste en obtener distintos pulsos óptimos que implican la realización de diferentes mecanismos que llevan al sistema hacia la reacción deseada, y explorar posteriormente la estabilidad de estos mecanismos al someter el sistema al efecto de una perturbación que modela el efecto del baño o entorno del sistema. Aunque tanto el sistema como el baño se modelan de forma bastante simple y genérica, el objeto concreto es representar una reacción de transferencia protónica en fase condensada, guiada mediante pulsos ultracortos en el infrarrojo. La interacción con la radiación es muy intensa y la interacción con el baño se introduce en un gran rango de frecuencias e intensidades, (generalmente muy altas) que no aceptan para su estudio un tratamiento perturbativo.

Estado de la cuestión

Antes de introducir nuestros resultados, es hora de comentar algunos trabajos bibliográficos emparentados con el nuestro en enfoque o sistema tratado. El estudio de las reacciones de isomerización (incluida la transferencia protónica) es un tema de reconocida importancia. Gran parte de este estudio se ha centrado en los mecanismos de reacción vía túnel, en presencia o no de disolvente.

En lo que respecta a la Tesis, el control del proceso se realiza en una escala de tiempo mucho más corta, por lo que el mecanismo por túnel es poco importante. En la escala de femto y picosegundos, se han propuesto dos esquemas principalmente: Por un lado Quack y Marquardt [103] han extendido el esquema *pump-dump* de Rice y Tannor para considerar la preparación de isómeros. El esquema se basa en el uso de un pulso bombeo, que prepara un paquete de ondas en un estado electrónico excitado del isómero reactivo, donde no hay barrera de potencial entre las dos configuraciones; dicho paquete evoluciona dinámicamente a partir de la *ventana de Franck-Condon*, de forma que eligiendo un tiempo de retardo adecuado, se proyecta mediante el pulso emisión (*dump*) sobre la configuración de productos del isómero.

Por otro lado, Manz y col. [101]-[105],[107] han propuesto controlar la reacción de isomerización en el estado electrónico fundamental, utilizando una serie de pulsos de

área π , que transfieren la población (directamente o a través de estados intermedios) hasta un estado estacionario deslocalizado (de energía por encima de la barrera de potencial) que se desexcita mediante otra serie de pulsos π hasta alcanzar el estado deseado en la región de productos. El principal inconveniente del esquema es la necesidad de trabajar a tiempos largos y con campos muy intensos, debido a que el elemento de matriz del momento dipolar entre estados estacionarios alejados energéticamente suele ser muy pequeño. Una forma de reducir la intensidad consiste en utilizar pulsos de frecuencia variable, que adaptan la frecuencia del pulso al tránsito entre niveles contiguos [106].

Los esquemas que proponemos nosotros, tal como se deducen de un estudio y generalización de los resultados que proporcionan los algoritmos de control óptimo, hacen uso de propiedades presentes en los dos esquemas anteriores: aunque utilizamos pulsos en el infrarrojo que llevan a cabo la reacción en el estado electrónico fundamental, como en el esquema de Manz, la transferencia de población se realiza utilizando como intermediario un paquete de ondas que evoluciona con energía por encima de la barrera de potencial, y no un estado propio del Hamiltoniano. El esquema implica tanto tiempos de duración como intensidades claramente menores que en el esquema de Manz, pero ello es posible, en gran medida, gracias a que la barrera de isomerización de la reacción considerada es muy baja.

En este capítulo utilizamos la metodología de control, tal como fue propuesta en la Introducción, para obtener los pulsos óptimos y los mecanismos físicos subyacentes, y posteriormente analizamos el efecto perturbativo del baño. Con respecto a los trabajos que utilizan algoritmos de control óptimo en fase condensada, podemos hacer constar los siguientes: En el grupo de Wilson [81]-[84] se han realizado grandes esfuerzos para incluir los efectos del baño en la dinámica óptima utilizando aproximaciones semi-clásicas y perturbativas, tanto para el láser como para el baño, y trabajando directamente en el espacio fásico. Fujimura y col. [71],[175] han incluido baños en la aproximación Markoviana, creando efectos de desfase únicamente. Nuestro trabajo difiere claramente de éstos porque el campo de los láseres óptimos es demasiado intenso como para permitir el uso de técnicas perturbativas. Korolkov y otros [96],[107] consiguieron extender los efectos del baño más allá del límite Markoviano y trataron la radiación asimismo no perturbativamente. Los esquemas que desarrollaron difieren claramente de los nuestros porque trabajan en un límite de tiempos mucho mayor, de forma que se centran en la excitación de estados propios del sistema mediante pulsos de *tipo* π , mientras que nuestro trabajo se concentra en pulsos ultracortos que generan paquetes de ondas. Finalmente, en un enfoque próximo al nuestro, Cao y otros [135] han mostrado recientemente que un pulso con barrido de frecuencias hacia el azul puede asegurar la absorción en el UV de forma eficaz y robusta en el seno de un baño. El sistema y el rango de frecuencias de ese trabajo

difieren claramente del nuestro, que se centra en el control de una reacción de isomerización utilizando pulsos de frecuencia constante que operan en el infrarrojo (o sea, que no utilizan estados electrónicos excitados).

Organización del capítulo

En el *epígrafe 1* se introduce el sistema físico objeto de estudio: un potencial de doble pozo con una barrera de isomerización muy baja, y que por tanto tiene pocos niveles localizados. Este potencial puede representar, *grosso modo*, un proceso de transferencia protónica no simétrico. En el *epígrafe 2* utilizamos la flexibilidad que permiten las herramientas de control óptimo para obtener un conjunto de pulsos óptimos, basados en un sólo pulso Gaussiano o en dos pulsos Gaussianos (que representan de forma clara un esquema tipo *pump-dump*). Correlacionando la información espectral de los pulsos y los observables dinámicos del sistema, estudiamos la forma mediante la cual se realiza físicamente el proceso. En el *epígrafe 3* introducimos la presencia del baño en el Hamiltoniano y exploramos numéricamente qué sucede en el sistema guiado por los diferentes pulsos óptimos. Así analizamos el efecto de cada una de las variables de la perturbación: amplitud de la perturbación, frecuencia del baño y sensibilidad respecto a la fase, sobre cada pulso óptimo, para considerar la estabilidad de los diferentes esquemas. Finalmente en el *epígrafe 4* hacemos una recapitulación de los resultados obtenidos y una prospección de posibles extensiones del trabajo.

3.1 El sistema físico

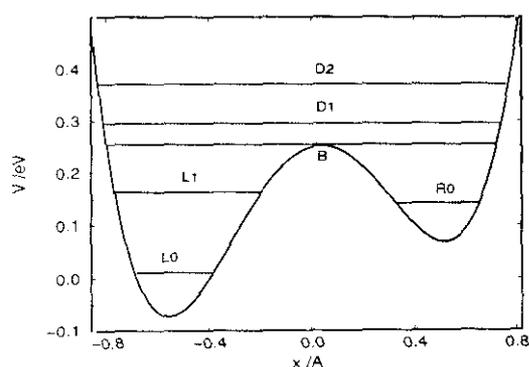


Figura 3.1: Potencial de doble pozo en el que se conduce la reacción de isomerización, del estado inicial $|L_0\rangle$ al estado final $|R_0\rangle$.

El sistema físico de partida representa de forma bastante general una reacción de transferencia protónica. En la figura 3.1 se muestra la curva de energía potencial señalando alguno de los niveles de energía. Dos de las autofunciones del potencial, $|L_0\rangle$ y $|L_1\rangle$, se pueden localizar en el pozo de la izquierda, que representa la configuración más estable y que consideraremos como el estado inicial, mientras que la configuración final, representada en el pozo de la derecha, sólo contiene un estado localizado, que denominamos $|R_0\rangle$. Por encima de la barrera de isomerización el sistema posee infinitos estados ligados pero no localizados en ninguno de los pozos, que denominamos como $|D_n\rangle$. La energía del

primero de estos estados es justo la energía de la barrera y por ello lo distinguimos del resto con la etiqueta $|B\rangle$. El potencial se define a partir de la fórmula:

$$V_s(x) = D + f_c^0 \frac{\omega_s x}{2} - \left(\frac{\omega_s x}{2}\right)^2 + \frac{1}{4D} \left(\frac{\omega_s x}{2}\right)^4, \quad (3.1)$$

donde $f_c^0 = 10^{-1}$ una $\text{\AA}/\text{fs}$, $\omega_s = 1392.6 \text{ cm}^{-1}$ y $D = 0.25 \text{ eV}$ (2089 cm^{-1}). Las energías de los primeros estados son: $E_{L_0} = 100 \text{ cm}^{-1}$, $E_{R_0} = 1194 \text{ cm}^{-1}$, $E_{L_1} = 1366 \text{ cm}^{-1}$, $E_B = 2133 \text{ cm}^{-1}$, $E_{D_1} = 2470 \text{ cm}^{-1}$ y $E_{D_2} = 3106 \text{ cm}^{-1}$. Los valores de los parámetros del potencial representan aproximadamente la energética de la reacción de transferencia protónica en el malonaldehído, aunque en este caso el potencial es simétrico y nosotros hemos inducido una asimetría para distinguir las condiciones iniciales de las finales.

El Hamiltoniano del sistema incluye el acoplamiento con la radiación vía dipolo eléctrico y la perturbación con el baño, de forma que la ecuación de Schrödinger del sistema es:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V_s(x) + \mu E(t) + V_b \right] \psi(x, t), \quad (3.2)$$

donde se toma como masa reducida la del protón, y el momento dipolar se elige simplemente como la coordenada de reacción, $\mu = x$, que está centrada en la cima de la barrera; los factores debidos a la carga dipolar se encuentran escalados en la amplitud del campo eléctrico. Los pulsos elegidos se obtienen optimando una serie de parámetros que definen la forma funcional del pulso, que fijamos como una combinación lineal de pulsos Gaussianos,

$$E(t) = \sum_i A_i \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{t - t_{0,i}}{\sigma_i} \right)^2 \right] \cos(\omega_i t + \varphi_i). \quad (3.3)$$

Como el sistema no tiene centro de simetría, todas las transiciones entre los distintos estados están permitidas. Entre los estados de más baja energía, los acoplamientos más fuertes (o los elementos de matriz del momento dipolar mayores) implican a los estados $|L_0\rangle$ con $|L_1\rangle$; $|L_1\rangle$ con $|B\rangle$ y $|D_1\rangle$; $|B\rangle$ con $|D_1\rangle$ y $|R_0\rangle$, y $|D_1\rangle$ con $|R_0\rangle$ y $|D_2\rangle$.

Con respecto a la perturbación del baño, utilizamos un modelo muy simple en el que una sólo frecuencia representa la densidad espectral. El acoplamiento se elige por tanto de la forma siguiente,

$$V_b = A_b \frac{\omega_b x}{2} \cos(\omega_b t + \phi_b). \quad (3.4)$$

Analizamos el efecto que dicha perturbación produce sobre el sistema en un gran rango de condiciones, de forma que hacemos variar la amplitud de la perturbación, A_b , entre un

10% y un 75% del valor de f_c^0 , mientras que la frecuencia del baño se hace variar entre 20 y 333 cm^{-1} y la fase del baño varía entre 0 y 2π promediándose *a posteriori* el rendimiento de la reacción con respecto a los diferentes valores de ϕ_b (puesto que el baño no puede encontrarse en una fase relativa particular con respecto al sistema). De esta forma, aunque el baño se modela de forma muy simple, y en particular es una perturbación coherente, al sumar (de forma *incoherente*) las probabilidades de los distintos procesos, creemos que el análisis global resultante del comportamiento del sistema frente a un abanico muy amplio de condiciones, puede dar cuenta aproximadamente del efecto de un baño más realista, como las condiciones en el seno de un fluido.

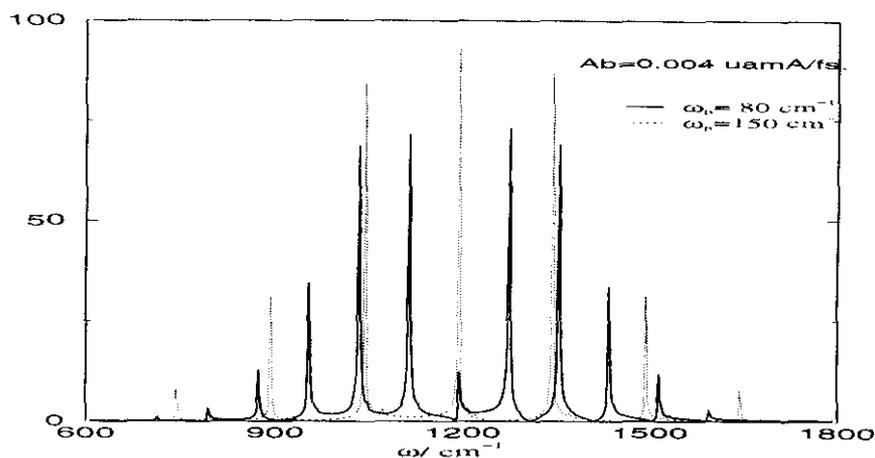


Figura 3.2: Espectro de frecuencias del sistema acoplado con un baño de frecuencia única.

La perturbación está *acoplada* a la coordenada de reacción en el término lineal $\frac{\omega_b x}{2} (f_c^0 + A_b \cos(\omega_b t + \phi_s))$ de manera que modula mediante una onda monocromática la altura de la barrera, que puede oscilar al menos un 10% con respecto a su valor de equilibrio (o en ausencia de perturbación). Estas condiciones representan, por tanto, un régimen de perturbación muy fuerte, en el que difícilmente sería aceptable un tratamiento de perturbaciones de primer orden. Desde un punto de vista estático, el efecto neto del baño sobre los estados del sistema consistirá en provocar una pérdida de definición sobre sus energías, ya que por acoplamiento, cada nivel puede ganar o ceder energía mediante absorción o emisión de fonones. Esta incertidumbre en la energía permite que los estados $|B\rangle$ y $|D_1\rangle$ solapen entre sí, pero no altera el número de estados localizados en cada pozo. En la figura 3.2 representamos el "espectro" del sistema acoplado con el baño, para dos valores distintos de la frecuencia ω_b y determinada amplitud, A_b . Para ello hemos propagado el estado inicial, que es una autofunción del Hamiltoniano del sistema, utilizando el Hamiltoniano global. Los picos en el espectro representan la absorción de varios fonones. Su resolución se debe a que la propagación se ha realizado a tiempos muy

largos. En realidad, como el proceso reactivo en la mayor parte de las simulaciones en este capítulo dura entre 200 y 400 fs (de acuerdo con la elección del tiempo final en nuestro problema) la resolución de estas energías sería mucho menor, y cada uno de los picos sería una banda de anchura en torno a los 100 cm^{-1} .

3.2 Obtención de los pulsos óptimos

En este capítulo nos interesa fundamentalmente encontrar pulsos óptimos con una forma funcional determinada por la ecuación (3.3). Por tanto, la misión de los algoritmos de control óptimo consiste en encontrar el conjunto de parámetros $\{\xi_i\} = \{\omega_i, \sigma_i, t_{0,i}, A_i\}$ tal que la probabilidad de encontrar al sistema en el pozo derecho a tiempo final, $|\langle R_0 | \psi(T) \rangle|^2$, es un máximo local del funcional. Definimos éste a partir del proyector $\mathcal{P}_\varphi \equiv |R_0\rangle\langle R_0|$, mientras que no penalizamos ninguna trayectoria ($\mathcal{D} \equiv 0$) y la intensidad del láser está sólo muy débilmente penalizada ($\lambda \ll 1$). De acuerdo con el formalismo variacional desarrollado en el Capítulo 1, cada parámetro del pulso, ξ_i , en el máximo, debe cumplir la ecuación:

$$\xi_i = \int_0^T \Im \left(\langle \chi(t) | \frac{\mu}{\hbar} | \psi(t) \rangle \right) \frac{\partial \varepsilon(t)}{\partial \xi_i} dt \quad (3.5)$$

donde \Im representa la parte imaginaria. $\psi(t)$ y $\chi(t)$ son funciones de ondas que cumplen la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (3.2) con condiciones iniciales

$$|\psi(0)\rangle = |L_0\rangle \quad (3.6)$$

$$|\chi(T)\rangle = |R_0\rangle\langle R_0 | \psi(T)\rangle. \quad (3.7)$$

La ecuación (3.5), que proporciona los parámetros óptimos, se puede solucionar utilizando un método de búsqueda en la dirección del gradiente (o del gradiente conjugado). Sin embargo, imponiendo la restricción de la forma funcional del pulso no puede emplearse el método de Krotov–Tannor, pues para conocer la variación en el parámetro hay que integrar la variación del pulso en todo el rango de tiempo, de forma que no puede introducirse información de *feedback* inmediato.

Sabemos que la ecuación (3.5) acepta múltiples soluciones que son máximos locales del funcional. En primer lugar porque el algoritmo depende de parámetros externos relacionados con parámetros controlables experimentalmente, y que inducen respuestas distintas, como vimos en el capítulo anterior. Así, nosotros trabajaremos con distintos tiempos finales (T) y distintos juegos de parámetros, dependiendo del número de Gaussianas que introduzcamos para definir la forma funcional del pulso (ecuación (3.3)) lo que corresponde a la búsqueda dirigida de un tipo de mecanismo físico (por ejemplo, excitación tipo *pulsos* π o esquema tipo *pump-dump*). Además, fijando los parámetros externos el

resultado todavía puede depender de las condiciones iniciales (el pulso prueba) de manera que la flexibilidad del método permite que la propia búsqueda del pulso óptimo esté dirigida previamente de acuerdo a la intuición del investigador. Finalmente, en el caso de prescindir de la restricción de la forma funcional del pulso, también es posible utilizar algún método distinto para resolver la ecuación óptima.

Tabla 3.1: Parámetros que definen los pulsos óptimos^(a)

	200 fs			400 fs				1 ps
	ISP	WLP	PDP	APD	SPD	PLD	LPD	PS
ω_i/cm^{-1}	1209	1192	1200	1226	1192	1209	2047	1093
			1246	1265	1450	1253	970	
σ_i/fs	40.0	63.3	40.0	37.8	40.3	40.0	128.4	320.0
			70.0	72.4	40.1	120.0	56.1	
$t_{0,i}/\text{fs}$	100.0	100.3	60.0	60.0	90.1	90.0	127.9	500.0
			110.0	305.2	309.9	200.0	343.7	
$A_i/10^7 \frac{V}{\text{cm}}$	3.92	2.80	2.84	2.76	3.13	2.97	3.63	1.2
			1.26	1.17	2.10	0.57	1.91	

^(a)En todo el capítulo los pulsos óptimos se definen a partir de los mismos acrónimos, explicados en el texto.

Aplicando la estrategia anterior hemos obtenido todo un conjunto de pulsos óptimos, cuyas características figuran en la Tabla 3.2. Los rendimientos de la reacción y los acrónimos utilizados para representar los distintos pulsos, se introducen a continuación:

ISP representa un pulso Gaussiano muy intenso y ultracorto, de frecuencia central aproximadamente¹ en resonancia con las transiciones $|L_0\rangle \rightarrow |L_1\rangle$, $|L_1\rangle \rightarrow |D_1\rangle$ y $|D_1\rangle \rightarrow |R_0\rangle$, además de otros tránsitos entre estados deslocalizados. Asegura un rendimiento, $P_{R_0}(T) = 0.747$.

WLP representa un pulso Gaussiano menos intenso y de duración más larga que el anterior (dentro del límite impuesto por $T = 200$ fs.) y con la misma frecuencia central; $P_{R_0}(T) = 0.725$.

PDP representa un esquema con dos pulsos Gaussianos tipo bombeo y emisión (*pump-dump*) que también actúa en un intervalo de tiempo de 200 fs. El esquema es asimétrico en la anchura e intensidad de los láseres (el pulso bombeo es menos ancho pero más intenso que el pulso emisión) pero ambos pulsos tienen igual frecuencia en

¹Dentro de la precisión espectral implicada por la anchura del pulso.

resonancia con el tránsito $|L_0\rangle \rightarrow |L_1\rangle$. El rendimiento de la reacción es $P_{R_0}(T) = 0.825$.

APD representa un esquema *pump-dump* asimétrico, similar al anterior, pero que actúa a tiempo más largo, pues $T = 400$ fs., por lo que los dos pulsos solapan mucho menos en el tiempo. $P_{R_0}(T) = 0.753$.

SPD es un esquema *pump-dump* a tiempo $T = 400$ fs., pero más simétrico en cuanto a la anchura e intensidad de los pulsos, aunque las frecuencias de los pulsos son distintas, aunque permiten las mismas transiciones dentro de la resolución espectral de los pulsos. $P_{R_0}(T) = 0.836$.

PLD representa un esquema *pump-dump*, pero en el que el último pulso es significativamente más ancho y menos intenso que el primero. Las frecuencias centrales de ambos pulsos son parecidas a las anteriores. $P_{R_0}(T) = 0.836$.

LPD es un esquema *pump-dump* donde el pulso bombeo es significativamente más ancho que el pulso emisión; la frecuencia del primero está en resonancia con el tránsito $|L_0\rangle \rightarrow |B\rangle$ y la del segundo con el tránsito $|B\rangle \rightarrow |R_0\rangle$. $P_{R_0}(T) = 0.696$.

PS representa un pulso resonante con el tránsito directo $|L_0\rangle \rightarrow |R_0\rangle$, cuya anchura media es próxima al picosegundo. $P_{R_0}(T) = 0.410$.

Es conveniente advertir que la nomenclatura sólo es aceptable en su función de distinguir los distintos pulsos óptimos obtenidos, ya que incluso un pulso denominado ancho o poco intenso debe enmarcarse en el contexto de pulsos ultracortos (en el régimen del femtosegundo) y muy intensos (de intensidad mayor que 10 GW/cm^2).

En la figura 3.3 se muestra la evolución temporal de las poblaciones de los niveles del potencial, en cuatro casos que sirven de prototipo para los distintos pulsos. Se trata ahora de comentar los mecanismos físicos subyacentes a los procesos reactivos.

3.2.1 Esquemas óptimos basados en un sólo pulso

Empezaremos con los esquemas basados en un sólo pulso Gaussiano. A tiempos cortos ($T = 200$ fs.) encontramos dos pulsos óptimos, el denominado ISP (muy corto e intenso) y el denominado WLP (temporalmente más ancho y no tan intenso). En ambos casos la dinámica muestra aparentemente un mecanismo en dos pasos, primero con absorción de energía por encima de la barrera, seguida de la emisión de fotones. Siguiendo una estrategia análoga a la desarrollada en el capítulo anterior, hemos estimado que en el primer paso se absorben en promedio dos o tres fotones, que provocan la excitación transitoria

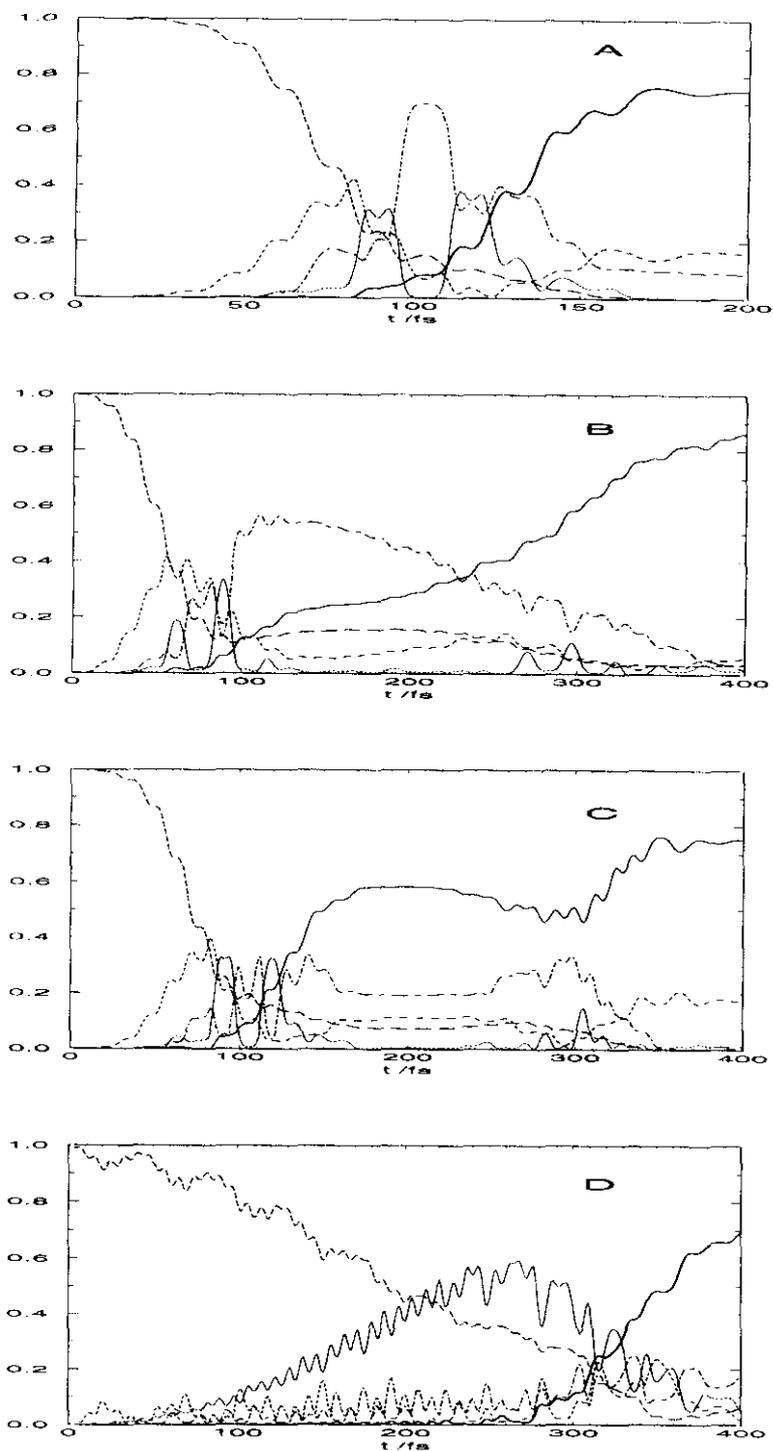


Figura 3.3: Evolución dinámica de las poblaciones de los niveles vibracionales del sistema bajo la acción de los pulsos óptimos: (A) ISP; (B) APD; (C) SPD; (D) LPD. La población de los diferentes niveles se representa mediante las siguientes líneas: de trazo largo para el estado $|L_0\rangle$; continua para el estado $|R_0\rangle$; de trazo corto para el estado $|L_1\rangle$; punteada para el estado $|B\rangle$ y de punto y trazo para el conjunto de estados deslocalizados $|D_n\rangle$.

de niveles fuera de resonancia con la frecuencia del pulso (a tiempos muy cortos aún no hay resolución en energía como para excitar un único estado en resonancia) siguiendo la secuencia $|L_0\rangle \rightarrow |L_1\rangle \rightarrow |B\rangle \rightarrow |D\rangle \rightarrow |B\rangle \rightarrow |D\rangle$. Después de alcanzar los estados deslocalizados, se emiten uno o dos fotones que conducen finalmente al estado $|R_0\rangle$ localizado en el pozo (o configuración) de los productos. Así, un único pulso basta para crear un paquete de ondas e inducir su "colapso" por emisión a un (aproximadamente) único estado estacionario final; los estados poblados transitoriamente permiten que el dipolo instantáneo, $\langle\psi(t)|\mu|\psi(t)\rangle$, proyecte fundamentalmente en el pozo de la derecha, por lo que los fotones siguientes conducen a los productos, y no de vuelta al estado inicial. Cuando la intensidad del pulso es mayor (como en el caso ISP), el número de fotones que se absorben (y también el número de fotones que se emiten al final) aumenta, y la excitación alcanza varios estados sobre la barrera, estableciéndose un régimen de *beating* entre los estados pares e impares sobre la barrera (incluyendo a $|B\rangle$). Ésto se puede visualizar en la figura 3.3(a). La intensidad del pulso es el parámetro que permite elegir el estado final seleccionado, ya sea éste el $|D_1\rangle$ o el $|R_0\rangle$. La solución es por tanto reminiscente de un mecanismo tipo pulsos π , donde, debido a la intensidad de los campos implicados, el efecto Stark dinámico tiene un papel muy importante. Una de las consecuencias derivadas de este mecanismo es el Teorema del área [168], que exige que la integral del pulso sea un múltiplo de π . Así, cuando se disminuye la intensidad del láser, tal como ocurre en el caso denominado WLP, hay que aumentar la anchura temporal del pulso. En este caso, además, la frecuencia central es ligeramente inferior: ello puede ser debido a que el efecto Stark (y por tanto la separación efectiva entre niveles) es menor, o bien para facilitar mediante resonancia, la absorción de dos fotones que permiten el tránsito de $|L_0\rangle$ a $|D_1\rangle$. En cualquier caso, el parámetro más sensible que interviene en el proceso es la amplitud de los pulsos. Como el comportamiento de la dinámica en este caso es parecido al caso ISP, no mostramos la evolución de las poblaciones de los distintos niveles vibracionales.

Si se buscan pulsos óptimos a tiempos incluso más cortos (por ejemplo $T = 100$ fs.) la dinámica que se observa sigue las pautas generales indicadas anteriormente, aunque normalmente no se pueden alcanzar los mismos rendimientos en la reacción, incluso cuando se aumenta la intensidad de los pulsos. Esto es debido fundamentalmente a que el proceso final de emisión de fotones compite con procesos aún predominantes de absorción, de forma que en general se observa un aumento lineal de la energía media del sistema hasta que el pulso se apaga. Por ello, la probabilidad de alcanzar el estado $|R_0\rangle$ es máxima a tiempos muy cortos, menores que 50 fs.

También hemos comprobado la eficacia de pulsos más largos, con frecuencias centradas en la diferencia de energía entre $|L_0\rangle$ y $|R_0\rangle$, de forma que el mecanismo subyacente sea la reacción por efecto túnel. Sin embargo, en el rango de tiempos en que hemos explorado este

mecanismo (menor o igual que un picosegundo, como en el pulso que hemos denominado PS) los rendimientos de la reacción por efecto túnel son claramente inferiores a los de los pulsos óptimos mencionados antes.

3.2.2 Esquemas óptimos basados en dos pulsos

En un siguiente paso hemos buscado pulsos óptimos cuya forma fuese una combinación lineal de dos pulsos Gaussianos. En el caso en el que el tiempo final es $T = 200$ fs, la forma del pulso obtenido, denominado PDP (pulso bombeo y emisión) se asemeja realmente a una sola Gaussiana, pero con una asimetría provocada por una larga cola a tiempos finales. Por ello no es de extrañar que el mecanismo por el que opera el pulso guarda gran similitud con el mecanismo explicado (y mostrado en la figura 3.3(a)) para el pulso ISP. La diferencia radica en que ahora el pulso *bombeo* es una versión del pulso ISP pero bastante menos intensa, que selecciona como estado final el estado $|D_1\rangle$; el pulso *emisión* acopla resonantemente los estados $|D_1\rangle$ y $|R_0\rangle$, facilitando el tránsito al estado final deseado. Como ambos pulsos solapan temporalmente, el proceso de emisión de fotones comienza cuando aún se están produciendo las transiciones no resonantes entre los estados situados energéticamente sobre la barrera. El esquema PDP permite un incremento del 10% en el rendimiento de la reacción con respecto a los esquemas basados en un único pulso Gaussiano.

Al aumentar el tiempo final a $T = 400$ fs, surgen nuevas posibilidades y ya se puede hablar en propiedad de esquemas basados en dos pulsos, puesto que la acción de ambos puede comenzar a diferenciarse temporalmente. En el caso APD (pulso asimétrico de bombeo y emisión) simplemente se aumenta la separación temporal entre los pulsos de bombeo y de emisión, que mantienen las características del caso PDP. La demora permite evitar la competencia de otros procesos mientras se produce la emisión. La evolución de las poblaciones vibracionales para este caso concreto se muestra en la figura 3.3(b). En el caso SPD (esquema pump-dump simétrico), la amplitud del pulso de bombeo es intermedia entre el caso que hemos considerado intenso y el que hemos denominado débil (ejemplificados en los pulsos ISP y WLP). Este pulso excita preferentemente los estados $|R_0\rangle$, $|D_1\rangle$ y $|L_1\rangle$, mientras que el pulso de emisión provoca la cascada de población de los dos últimos hacia el estado final. Sin embargo, el pulso bombeo es ya responsable de un rendimiento de 0.583 en la reacción. El papel del pulso de emisión es por tanto secundario, implicando una mejora del 30% del rendimiento, para alcanzar el valor final de 0.753. La dinámica de este caso se muestra en la figura 3.3(c).

Igualmente, eligiendo de partida pulsos prueba apropiados, hemos buscado pulsos óptimos basados en campos menos intensos pero resonantes tanto en el papel de bombeo

como de emisión. En el esquema PLD (en el que el pulso emisión es menos intenso pero de mayor duración) el pulso bombeo es esencialmente igual que el pulso bombeo del caso SPD, mientras que la intensidad del pulso de emisión es un orden de magnitud menor, aunque se mantiene encendido durante todo el proceso. De acuerdo con la frecuencia central, el pulso emisión debería permitir la absorción de un fotón de $|L_0\rangle$ a $|L_1\rangle$ al comienzo, y facilitar la emisión de un fotón de $|D_1\rangle$ a $|R_0\rangle$ a tiempos finales. Tanto el comportamiento dinámico como el resultado final se parecen mucho al caso SPD. Finalmente, en el caso LPD, es el pulso bombeo el de larga duración, y éste se mantiene en resonancia con el estado $|B\rangle$ de la barrera. El pulso emisión, más corto, permite el tránsito desde este estado al estado final, $|R_0\rangle$. En este caso, cuya dinámica se muestra en la figura 3.3(d), la evolución de las poblaciones es mucho más sencilla, pues apenas se observan efectos transitorios o de campos fuertes. Esto se debe a que el acoplamiento entre el estado inicial y el estado $|B\rangle$, aunque en resonancia, es menos fuerte que con el estado $|L_1\rangle$, y además su frecuencia no permite resonancias accidentales que faciliten la competencia de procesos multifotónicos.

Resumiendo, desde un punto de vista general, los esquemas basados en dos pulsos ofrecen desde luego un mayor repertorio de soluciones que los esquemas basados en un sólo punto, y el número de soluciones óptimas también aumenta, lo que es muy normal, dado que el espacio de parámetros tiene una dimensión doble. Sin embargo hemos observado que la sensibilidad de los esquemas ante los distintos parámetros es prácticamente la misma, excepto en el caso de la fase relativa entre los pulsos, φ_l , que ahora entra en juego. Con respecto a este parámetro el esquema de bombeo y emisión es bastante sensible, ya que para determinadas elecciones de la fase, el pulso de emisión puede inducir la absorción de energía², en vez de la emisión perseguida. Hemos observado que cuando se emplean pulsos largos tanto en la función de bombeo como en la función de emisión, esta sensibilidad del esquema ante la fase relativa decrece. Por ejemplo, el rendimiento de la reacción puede variar entre 0.86 y 0.10 en el caso APD, variando φ_l , mientras que para el esquema LPD el rendimiento varía entre 0.70 y 0.43.

3.3 Efecto del baño sobre la dinámica reactiva óptima

Toda vez que ya hemos hecho recuento de diversos pulsos óptimos, analizando los mecanismos por los que operan y apreciando qué parámetros de los láseres son más importantes, ahora trasladaremos el sistema al seno de nuestro baño para analizar cómo se ve afectado el rendimiento de la reacción bajo el efecto perturbativo del baño, en forma de oscilación de baja frecuencia que distorsiona el potencial del sistema. En la Tabla 3.3

²Véase el papel de la fase del láser en las condiciones genéricas de control, comentadas en el Capítulo 1.

se muestran los resultados del rendimiento de los distintos pulsos (en porcentaje) para diferentes valores de la frecuencia espectral del baño, ω_b , y de la amplitud de la oscilación, A_b . (Para cada valor de ω_b se muestran en varias filas los resultados dependiendo de los valores de la amplitud, $A_b = 0.10, 0.25, 0.40$ y $0.75 f_c^0$ en este orden respectivamente.) Cada rendimiento es en realidad un promedio sobre la fase inicial del baño, ϕ_b , de forma que se han realizado de 12 a 48 simulaciones con valores de ϕ_b comprendidos entre 0 a 2π y el rendimiento de la reacción que se muestra es el promedio del resultado de todas estas simulaciones.

3.3.1 Comparación general de la estabilidad de los pulsos óptimos

Si comenzamos leyendo la Tabla 3.3 de izquierda a derecha, podemos establecer una primera comparación de la resistencia de los distintos pulsos a la acción del baño. Siguiendo en detalle la dinámica del sistema bajo la acción del láser y del baño, hemos apreciado que la perturbación interfiere de manera más notable con el proceso de emisión que con el de absorción. Además, los esquemas más sensibles a la fase relativa de los pulsos, o sea, en los que la coherencia entre dos procesos tiene una función importante (el esquema bombeo y emisión por ejemplo) tienen más probabilidades de verse afectados por la perturbación. También hemos observado que la perturbación provoca mayores efectos cuanto más dura el proceso y sobre todo cuánto menos intenso son los pulsos, dado que la pequeña oscilación inducida por el baño altera fundamentalmente el paisaje del potencial en las regiones próximas a los pozos y a la barrera, no tanto a mayores energías, a las que se accede por absorción múltiple de fotones.

Bastan estas directrices generales para poder comenzar a clasificar aproximadamente los pulsos de acuerdo con la estabilidad general que presentan frente a la perturbación del baño. Así,

1. los esquemas basados en un sólo pulso Gaussiano son más estables que los basados en dos pulsos (fundamentalmente cuando el pulso de emisión -o *dump*- sea responsable en gran medida del rendimiento final, o cuando el esquema sea muy sensible a la fase relativa entre los pulsos);
2. los pulsos de duración más corta son preferibles a los pulsos de mayor duración; esto es, en este criterio el parámetro clave es la anchura del pulso, σ ;
3. los pulsos muy intensos que conducen al sistema a absorber un gran número de fotones y por tanto a acceder a regiones de mayor energía potencial, son más estables que los pulsos menos intensos;
4. los pulsos más sensibles son aquellos basados en mecanismos donde la resonancia

Tabla 3.2: Rendimiento de la reacción (en porcentaje) inducida por los distintos pulsos óptimos en presencia del baño, para distintos valores de la frecuencia espectral, ω_b , y de la amplitud, A_b , del baño^(a).

ω_b	200 fs			400 fs				1 ps
	ISP	WLP	PDP	APD	SPD	PLD	LPD	PS
($A_b = 0$)	74.7	72.5	82.5	86.1	75.3	83.6	69.6	41.0
20	69.0	62.2	72.7	34.2	49.0	56.7	27.8	13.0
	47.4	32.7	39.8	27.9	39.0	31.2	9.5	3.2
	30.5	19.5	24.3	13.9	23.5	22.1	13.9	6.9
	19.7	12.6	13.3	9.3	11.5	14.9		3.2
40	69.1	62.4	73.0	39.7	50.3	60.4	29.6	9.1
	47.6	33.1	40.8	26.2	34.1	33.2	11.1	2.5
	30.4	19.5	25.4	13.9	20.6	23.7	13.9	2.1
	18.9	10.5	13.7	7.8	12.3	12.3		2.2
80	69.3	63.3	74.2	65.2	59.4	70.2	45.0	15.1
	48.2	33.9	43.9	13.6	22.8	30.1	4.1	5.5
	30.2	17.8	25.5	11.1	19.5	19.7	11.1	5.0
	17.6	9.6	11.9	7.0	14.1	14.0		11.8
100	69.4	63.8	75.0	76.2	65.9	74.7	52.7	21.0
	48.9	34.2	46.0	35.4	31.5	34.9	10.2	13.5
	30.1	16.9	24.3	7.2	17.2	14.8	7.2	6.6
	17.1	11.1	11.4	13.5	11.5	12.4		8.7
120	69.6	64.3	76.0	80.9	71.2	78.6	57.5	18.8
	49.2	34.6	48.2	56.1	50.0	49.4	18.3	6.9
	30.1	16.2	23.4	22.2	28.3	15.3	22.2	19.5
	16.4	12.1	10.8	4.4	11.7	10.2		10.2
150	69.9	65.1	76.8	81.3	73.5	80.3	59.9	5.0
	50.1	35.9	51.6	61.4	59.3	61.8	23.4	24.2
	30.3	15.7	24.2	35.7	33.9	31.0	35.7	15.4
	17.3	15.9	10.3	14.9	12.4	10.8		16.0
200	70.5	66.4	78.1	82.0	70.8	78.0	60.1	40.3
	52.4	40.4	56.1	56.2	47.8	52.9	26.2	32.3
	31.8	17.2	28.3	19.4	20.3	24.9	19.4	13.9
	16.2	15.4	8.5	11.5	15.1	11.3		9.8
333	72.2	69.3	78.3	58.6	65.8	73.3	60.5	40.4
	60.5	54.7	59.4	5.0	34.6	41.4	32.0	37.9
	43.6	36.0	35.9	3.5	16.7	18.8	3.5	35.2
	16.5	15.5	11.7	9.2	13.6	9.4		29.1

^(a) $A_b = 0.10, 0.25, 0.40$ y $0.75 f_c^0$, que se muestran en este orden y en distintas filas para cada valor de ω_b . Además hemos añadido una primera fila con los resultados en ausencia de baño.

tiene un papel predominante o basados en efecto túnel, ya que las variaciones en la energía potencial y el consiguiente aumento en la incertidumbre de las energías de los niveles vibracionales degradará la calidad de la resonancia y pueden inhibir el efecto túnel.

Con estos criterios ya podemos comprender la clasificación jerárquica de mayor a menor estabilidad (entendiendo cuantitativamente la estabilidad como la relación entre el rendimiento en presencia de baño -promediando las distintas condiciones- y el rendimiento de la reacción en ausencia de baño) que podemos inferir de la tabla, encabezada por el pulso ISP y seguida por los esquemas SPD, PDP, WLP, PLD, APD y finalmente LPD y PS. Que esquemas basados en dos pulsos, como el SPD, ocupen tan destacado lugar en la clasificación, se debe a que en realidad el pulso bombeo, muy corto e intenso, es el principal responsable de la reacción en este caso.

3.3.2 *Efecto de la frecuencia y amplitud de la perturbación*

Pasemos ahora a leer la Tabla 3.3 en columnas, de manera que podamos extraer información detallada sobre la dependencia de los diversos mecanismos con respecto a la frecuencia del baño y a la amplitud de la perturbación. En la figura 3.4(a) mostramos esta dependencia para el caso de tres esquemas: el ISP, APD y el SPD, manteniendo la amplitud de la perturbación, A_b , relativamente baja. En el caso ISP observamos un ligero aumento del rendimiento (denotando mayor estabilidad por tanto) al aumentar ω_b . Un comportamiento semejante se podría observar en la dinámica de los pulsos WLP, PDP o a mayor amplitud de la perturbación, si bien en esta última situación el efecto de la estabilización a mayores frecuencias del baño es más acusado. Para los esquemas SPD, PLD o APD, el comportamiento es manifiestamente distinto. En estos casos el rendimiento de la reacción oscila para diferentes valores de ω_b , presentando máximos a valores moderados y altos de la frecuencia. Este efecto es más sobresaliente para el esquema APD, y en la figura 3.4(b) mostramos el comportamiento que se observa a diferentes amplitudes y frecuencias del baño. Para valores muy bajos de A_b , la región de estabilidad (máximos del rendimiento en función de la frecuencia) ocupa un gran rango de valores de ω_b , pero a medida que aumentamos la amplitud de la perturbación, ésta comienza a escindirse y reducirse a zonas más delimitadas en el espectro del baño que se van convirtiendo en máximos más acusados y en oscilaciones cuando A_b es muy elevado. Hemos denominado *ventanas espectrales* a estas regiones. Este comportamiento también se ha observado en los casos SPD y PLD.

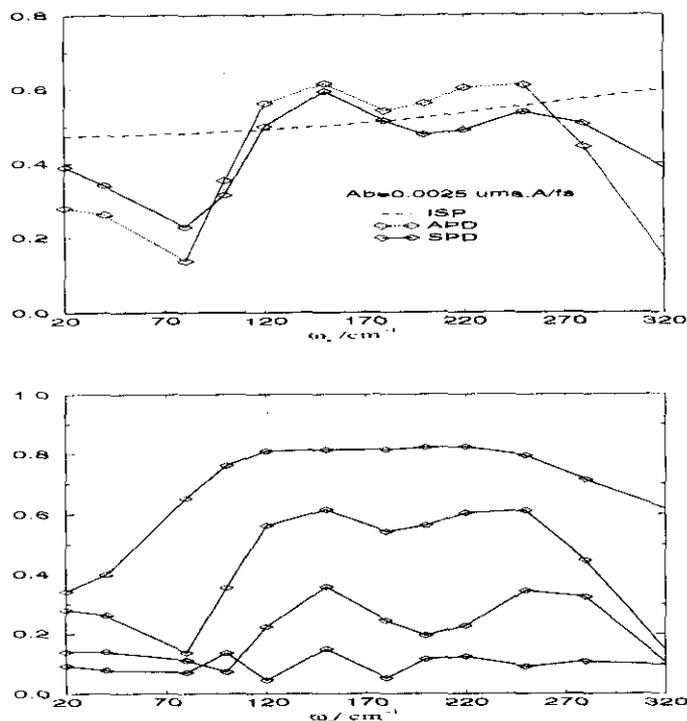


Figura 3.4: Influencia de la amplitud de la perturbación y de la frecuencia espectral del baño sobre el rendimiento de la reacción. En (A) se muestra cómo varía este en función de la frecuencia del baño (ω_b) cuando se utilizan los pulsos óptimos *ISP*, *APD* y *SPD*, manteniendo fijo $A_b = 0.25 f_c^0$. En (B) se muestra el efecto que provocan tanto ω_b como la amplitud del acoplamiento entre el baño y el sistema (A_b), ejemplificado para el caso *APD*, y utilizando (de arriba abajo) los siguientes valores de $A_b = 0.10, 0.25, 0.40$ y 0.75 en unidades de f_c^0 .

3.3.3 Efecto de la fase inicial de la perturbación

Finalmente nos centraremos en el efecto que produce la fase inicial de la oscilación de la barrera de potencial, ϕ_b , sobre el rendimiento de la reacción. Los otros parámetros del acoplamiento con el baño, ω_b y A_b , pueden ser más o menos controlados experimentalmente, eligiendo el tipo de baño o su temperatura; sin embargo, la fase de la perturbación es un parámetro desconocido e incontrolable. Más aún, en un verdadero baño, tal como el seno de un líquido, existen mecanismos que rompen la coherencia de la dinámica al producir variaciones aleatorias en la fase durante el transcurso del proceso, tales como las colisiones. Por tanto, desearíamos encontrar pulsos óptimos que dirijan la reacción de la forma menos sensible respecto a la fase ϕ_b .

Analizando los resultados del rendimiento de la reacción sin promediar sobre las distintas fases, hemos observado que en general los esquemas son menos sensibles a este parámetro cuando la amplitud del acoplamiento es pequeña y cuando la frecuencia de la oscilación es grande. Para cuantificar de forma aproximada la sensibilidad de los diferentes esquemas hemos obtenido el promedio y la desviación media de los rendimientos de

la reacción para todos los valores de ω_b y de ϕ_b , manteniendo fija la amplitud. Dado que a distintas fases (fijando ω_b) los rendimientos oscilan mucho más rápidamente que para distintas frecuencias (fijando ϕ_b), la estadística refleja principalmente la dispersión de los datos debido al parámetro ϕ_b .

Tabla 3.3: Dependencia del rendimiento de la reacción (en porcentaje) para los distintos pulsos óptimos en función de variaciones en la fase de la perturbación.

	$A_c = 0.1f_c^0$	$A_c = 0.25f_c^0$	$A_c = 0.4f_c^0$
ISP	70 ± 6	50 ± 13	33 ± 15
WLP	65 ± 11	40 ± 17	20 ± 25
PDP	76 ± 5	51 ± 17	28 ± 16
APD	69 ± 20	42 ± 23	20 ± 16
SPD	70 ± 13	44 ± 15	24 ± 16
PLD	74 ± 10	46 ± 16	24 ± 15
LPD	52 ± 17	21 ± 13	6 ± 5

Estos resultados se muestran en la tabla 3.3.3. La principal característica que se refleja es el aumento de la sensibilidad de los esquemas con respecto a ϕ_b al aumentar la amplitud de la oscilación, si bien para valores muy altos de A_b , el efecto global del decaimiento en el rendimiento de la reacción provoca que la propia dispersión tienda a disminuir en valores absolutos (pero no en valores relativos). Igualmente, la clasificación general de "estabilidad" que establecimos en la sección anterior, teniendo en cuenta los valores promediados del rendimiento de reacción, apenas se ve alterada cuando incluimos información sobre la sensibilidad respecto a la fase.

También hemos observado un fenómeno curioso que no se manifiesta en la estadística anterior. A determinadas frecuencias del baño, la reacción parece ser muy poco sensible respecto a ϕ_b . Hemos denominado *nodos de fase* a estas regiones. En los esquemas ISP, WLP y PDP (donde los rendimientos son mayores al aumentar ω_b), estos nodos aparecen a frecuencias altas o moderadas. En los casos APD, SPD y PLD, los nodos se manifiestan de forma clara en las regiones que hemos denominado *ventanas espectrales*.

En la figura 3.5 mostramos la variación de los rendimientos obtenidos con los pulsos óptimos ISP y APD, para cada fase ϕ_b y frecuencia ω_b , manteniendo fija la amplitud ($A_b = 0.001$ uma Å/fs). Las líneas verticales separan distintas frecuencias, que hacemos variar en aumento de izquierda a derecha, mientras que entre dos líneas se muestran resultados en todo el rango de fases, de 0 a 2π , con ω_b constante. Además hemos incluido unas líneas que siguen la evolución del rendimiento a distintas frecuencias, para un valor

fijo de la fase (0 ó π). En el esquema ISP, observamos un *nodo de fase* alrededor de 200 cm^{-1} , si bien la dinámica es razonablemente independiente de ϕ_b en todo el rango de condiciones que se han analizado. En el caso APD, a bajas frecuencias el rendimiento de la reacción depende acusadamente de la fase relativa del baño, por lo que es de esperar que cualquier mecanismo decoherente haga poco servible el esquema. Sin embargo, alrededor de $\omega_b \approx 200\text{ cm}^{-1}$, observamos una región donde coinciden *ventana espectral* y *nodo de fase*, y además, no sólo la estabilidad sino también la eficacia del pulso es mayor.

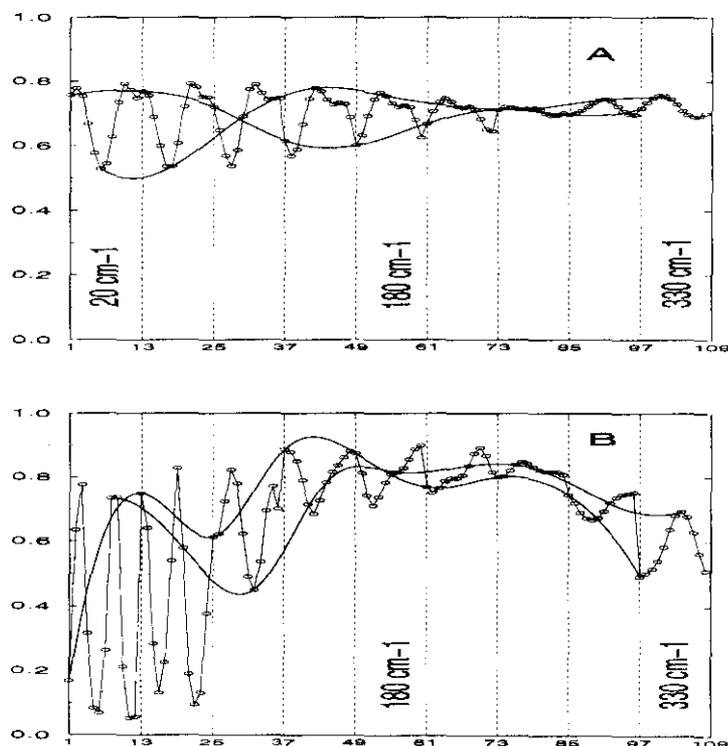


Figura 3.5: Influencia de la fase inicial de la perturbación periódica originada por el baño sobre el rendimiento de la reacción. En (A) se muestra el caso ISP y en (B) el caso APD. Se ha fijado en ambos casos la amplitud del acoplamiento, $A_b = 0.10$. De izquierda a derecha se muestra la variación de los resultados en función de ω_b , y entre líneas verticales, para cada valor de ω_b se muestra cómo varían éstos para los diferentes valores de ϕ_b , entre 0 y 2π . Además hemos superpuesto dos líneas que siguen la variación del rendimiento con $\phi_b = 0$ y $\phi_b = \pi$ fijos, para distintos valores de la frecuencia del baño.

Estos resultados, al igual que los anteriormente comentados, hacen que la elección del pulso óptimo sometido a la perturbación del baño dependa igualmente de las características de este último: aunque son más estables (pero a veces menos eficaces) los pulsos más cortos e intensos, los esquemas de bombeo y emisión demuestran ser los más ventajosos para determinados valores de la frecuencia del baño.

3.4 *Recapitulación*

En la primera parte de este capítulo hemos obtenido diferentes pulsos óptimos para controlar la reacción de isomerización. Sin embargo, la dinámica del sistema implica siempre la absorción de energía por encima de la barrera de potencial, seguido de la deslocalización espacial del paquete de ondas creado y de la desexcitación por emisión estimulada de fotones en la configuración de productos de la reacción. Esta dinámica puede ser dirigida bien por un sólo pulso o por una combinación de dos pulsos. En el segundo de los casos siempre se logra aumentar el rendimiento de la reacción, pero al coste de introducir una nueva variable en el problema: la sensibilidad respecto a la fase relativa de los dos pulsos. La anchura de éstos también puede variarse, pero a cambio de aumentar la intensidad de los mismos, de acuerdo con el requerimiento de conservar (aproximadamente) el área de los pulsos. También hemos observado en los esquemas *pump-dump* en los que al menos uno de los pulsos tiene una anchura temporal claramente mayor que el otro, cierta disminución en la sensibilidad de los rendimientos con respecto a variaciones en la fase relativa entre los pulsos.

En la segunda parte del capítulo hemos estudiado la resistencia de los esquemas ante el efecto perturbativo del entorno. Hemos observado que este efecto interfiere de forma más clara con el proceso de emisión que con el proceso de absorción, lo cual es lógico pues sólo el primero es un proceso selectivo, que debe proyectar el paquete de ondas sobre un único estado final. En cualquier caso, para minimizar los efectos de la perturbación, los campos deben ser más intensos que la amplitud de la oscilación perturbadora durante todos los procesos de absorción, cruce de la barrera y emisión, conclusión que está de acuerdo con los resultados de Korolkov y otros [107].

Hemos observado que las estrategias basadas en mecanismos sensibles a la posición de la resonancia (como los basados en la transferencia dirigida hacia una autofunción deslocalizada del Hamiltoniano) o a la fase entre los pulsos (como los esquemas *pump-dump*) son en general menos estables que los esquemas basados en un sólo pulso Gaussiano, especialmente si éste es muy corto e intenso. Con respecto a la fase inicial de la perturbación, hemos observado mayor sensibilidad cuando la frecuencia es muy baja y el acoplamiento entre el baño y el sistema es mayor, lo cual de nuevo es lógico, pues a altas frecuencias la periodicidad de la oscilación se pone en evidencia y la información sobre la fase inicial pierde importancia. Haciendo un balance entre rendimiento y estabilidad, una conclusión preliminar es que la opción del pulso óptimo depende de las condiciones del baño: para frecuencias bajas y acoplamientos muy fuertes, son recomendables pulsos muy cortos, intensos y basados en un sólo pulso Gaussiano; sin embargo, para determinados valores (moderadamente altos) de la frecuencia del baño, existen regiones en las que los esquemas

de dos pulsos Gaussianos son muy poco sensibles a variaciones en la frecuencia y en la fase de la perturbación, por lo que proporcionan los mayores rendimientos en la reacción de isomerización.

Limitaciones del estudio

En este capítulo hemos mostrado un nuevo esquema para controlar reacciones de isomerización, a partir del estudio y consiguiente generalización de los mecanismos físicos por los que operan los pulsos obtenidos mediante técnicas de control óptimo. Este esquema se basa en la preparación de un paquete de ondas en la superficie de energía potencial del estado fundamental, que transfiere la población por encima de la barrera de energía que separa los reactivos de los productos. Como crítica del procedimiento de estudio y de los resultados obtenidos, y a la vez, como sugerencia para estudios futuros, sirvan las siguientes consideraciones:

La interpretación de los mecanismos no se ha fundado en ningún modelo analítico. Resulta efectivamente difícil analizar cómo se producen las transiciones múltiples que observamos entre los distintos niveles, teniendo en cuenta la ventana tiempo-energía de las simulaciones. Probablemente la representación de estados de Floquet sería la más adecuada para elaborar una teoría sobre el proceso [176].

El esquema inferido se basa en el uso de uno o dos pulsos Gaussianos ultracortos, por tanto puede resultar difícil extrapolar este esquema cuando la barrera de potencial y el número de estados localizados aumenta. En este caso puede resultar necesario utilizar más pulsos y estados intermedios antes de alcanzar los estados deslocalizados, recobrando en parte el esquema de Manz y colaboradores. Por otro lado, es probable que dicho esquema, que requiere más tiempo de evolución, sea muy sensible a la perturbación del baño.

Finalmente el estudio de la perturbación del baño ha consistido en la introducción de numerosas aproximaciones, por lo que se trata en realidad de una perturbación genérica que sólo bajo ciertas condiciones puede representar el seno de un líquido. Estas condiciones se manifiestan en las regiones en las que la dinámica es poco sensible a la frecuencia y fase inicial de la perturbación, de manera que se puede pensar que introduciendo mecanismos explícitamente decoherentes y una densidad espectral en los modos del baño, los resultados no variarían considerablemente de los obtenidos con nuestras aproximaciones. En cualquier caso, se trata de una consideración que debe ser comprobada.

Capítulo 4

Control de la transferencia adiabática de población entre estados vibracionales

Análisis de la estabilidad de las estrategias

En este capítulo vamos a analizar procesos de selección de niveles vibracionales pertenecientes al mismo estado electrónico mediante técnicas de Raman estimulado. La búsqueda de la estrategia óptima se realizará en unas condiciones (duración e intensidad de los procesos) que permiten enmarcar a las soluciones obtenidas, dentro de los métodos adiabáticos. Igualmente permiten generalizar el sistema de estudio, pues al poder discernir las transiciones entre un número muy reducido de niveles, la topología específica de la superficie de energía potencial pierde importancia y el objeto formal del estudio pasa a ser el sistema de N -niveles.

El enfoque de nuestro estudio se realizará desde una triple perspectiva. Por un lado se utilizarán técnicas adiabáticas, cuyo propósito es encontrar en la representación más adecuada (de *estados vestidos* [177]) *estados de transferencia*, que conectan el estado inicial con el final. Las técnicas se basan en el análisis de la estructura de los autovalores y autofunciones del Hamiltoniano global del sistema, incluyendo el acoplamiento con el láser. En realidad, se trata de una forma de control en la que mediante efectos de tipo Stark dinámico, se intenta manipular la energía de los estados propios del sistema para que se produzcan las transiciones deseadas mediante cruce de resonancias.

Por otro lado, se realizará un análisis de *control local*, para discernir a cada instante de tiempo cómo debe ser la amplitud del campo que permita la transición deseada.

Finalmente, se utilizarán técnicas de *control óptimo* para obtener la estrategia que maximiza el rendimiento final del proceso. Para este último caso tendremos que desarrollar

algoritmos apropiados para la estructura del funcional y del Hamiltoniano tratados en este capítulo, que no están basados en matrices de operadores, sino en matrices y vectores de los coeficientes de la base.

Observaremos que en las condiciones adecuadas, los tres métodos o enfoques permiten obtener los mismos tipos de soluciones, que son extensiones de un método bautizado como *Stimulated Raman Adiabatic Passage*, o paso adiabático mediante Raman estimulado, o más fácilmente, **STIRAP**. La concordancia en la solución obtenida mediante distintos procedimientos refleja la gran estabilidad de este método, cuyo estudio desde campos muy distintos, aunque reciente, implica ya una muy considerable bibliografía [138],[139]. Sin embargo, siempre ha resultado difícil proponer esquemas de validez semejante para sistemas de complejidad creciente. Ello se debe a que el estudio siempre se ha realizado desde la perspectiva de las técnicas adiabáticas, que no permiten fáciles generalizaciones al cambiar la estructura del Hamiltoniano. En el caso de sistemas acoplados secuencialmente, sólo existe una propuesta de generalización válida para sistemas con un número impar de niveles [178], el llamado *Alternating-STIRAP* (A-STIRAP), que propone que todos los pulsos responsables de las transiciones pares (entre los niveles $|2\rangle \rightarrow |3\rangle$, $|4\rangle \rightarrow |5\rangle$, etc.) deben preceder a los pulsos responsables de las transiciones impares (entre los niveles $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$, $|3\rangle \rightarrow |4\rangle$, etc.).

En cambio, cuando se utilizan métodos de control local, veremos que la condición básica que permite obtener el esquema STIRAP es el bloqueo de la población del estado intermedio, que se puede imponer a todos los estados intermedios cuando es necesario aumentar el número de acoplamientos entre el nivel inicial y el final deseado. Surge así un nuevo y poderoso esquema, bautizado como *Straddling-STIRAP* (S-STIRAP), en el que los pulsos que conectan todas las transiciones entre los estados intermedios deben ser más intensos, y estar encendidos durante todo el proceso en el que operan el pulso bombeo y el pulso Stokes, que de nuevo deben seguir una secuencia en orden inverso [179].

Igualmente hay que imponer restricciones a los algoritmos de control óptimo, cuya mayor generalidad implica igualmente una mayor variedad de respuestas o esquemas óptimos. Así, observaremos que podemos obtener tanto el A-STIRAP como el S-STIRAP dependiendo de las restricciones que se incluyan en el funcional. También analizaremos las condiciones iniciales que nos llevan a un esquema o a otro, y la estabilidad de los distintos esquemas. El análisis numérico nos llevará a discernir dos mecanismos completamente diferentes en la forma de operar del propio método S-STIRAP, según el número de niveles del sistema sea par o impar. Finalmente, analizaremos mediante técnicas adiabáticas la razón por la que este comportamiento es tan distinto, confrontando los diversos esquemas. Por tanto, el capítulo se abre y se cierra en la representación de los estados vestidos, que

es el marco teórico usual para comprender la evolución de un sistema bajo la acción de láseres muy intensos y de frecuencia constante [177]. Entre medias se proponen métodos de control que sirven para guiar la intuición y así poder averiguar nuevos escenarios, que finalmente deben analizarse en la representación de estados vestidos.

4.1 *Procesos impulsivos frente a procesos adiabáticos: preámbulo*

En los capítulos anteriores se han aplicado técnicas de control óptimo para averiguar la forma de los pulsos -tanto parametrizada como sin restricciones- que maximizan la probabilidad de encontrar al sistema en un estado final deseado. Éste podía consistir en un estado vibracional determinado, o un estado del continuo implicando la ruptura de la molécula. En todos los casos para caracterizar el sistema era indispensable el uso de paquetes de ondas, esto es, superposiciones de niveles discretos (o incluso del continuo) de la molécula. Esta situación es propia de la escala de tiempo-energía explorada en los procesos anteriores, próxima al límite impulsivo. Una de las desventajas de los esquemas impulsivos consiste en la sensibilidad que presentan ante pequeñas variaciones en la forma de los pulsos, parámetro difícil de controlar experimentalmente.

En este capítulo y en el próximo, sin embargo, vamos a considerar métodos de selección de estados denominados *adiabáticos*, que operan en el límite opuesto, de forma que su sensibilidad radica más bien en la frecuencia de los láseres, variable conjugada del tiempo. Además, en este capítulo trabajaremos en una escala de tiempo-energía en la que el sistema puede definirse de forma muy simple en función de un número discreto y muy pequeño de niveles vibracionales, esto es, en un régimen en el que no se forman paquetes de ondas.

Para alcanzar el denominado límite adiabático existen unos requerimientos imprescindibles, en función del tiempo de duración y de la intensidad de la interacción, que deben concurrir en el proceso. Para cuantificarlos resultará muy útil definir una magnitud, denominada *frecuencia de Rabi*, Ω_0 , que proporciona una medida de la intensidad de la interacción, en unidades de frecuencia. Se define a partir de la relación $\Omega_0 = \frac{\mu_{if} A_l}{\hbar}$, donde μ_{if} es el momento dipolar de transición entre los estados inicial y final de la molécula¹ y A_l es la intensidad máxima del láser. En un sistema de dos niveles discretos acoplados mediante un láser, la solución de Rabi [118], establece que se produce una inversión total de población entre los dos estados cuando se cumple la condición $\Omega T = n\pi$, donde n es cualquier número entero, si la frecuencia del láser está en resonancia con la transición. Aunque la fórmula de Rabi sólo es válida para interacciones constantes de duración infinita, admite generalización mediante el Teorema del Área [168], que establece que si la

¹El momento dipolar será nuclear o electrónico (o de otro tipo) dependiendo de la situación del estado final, y por tanto del tipo de transición que consideremos.

integral $\int_0^T \Omega(t)dt = n\pi$, se obtiene el máximo en la transferencia de población entre los dos niveles acoplados. (En la expresión anterior se generalizó adecuadamente la frecuencia de Rabi para incluir en su definición la amplitud del láser dependiente del tiempo, $A(t)$.) El Teorema del Área define las propiedades de la transición entre dos niveles originada por lo que se denominan pulsos de tipo π , cuya frecuencia central acopla de forma resonante los dos estados. Sin embargo, también permite establecer un mínimo imprescindible (independiente del tipo de pulsos o del esquema empleado) para que se produzca la inversión de poblaciones: el área mínima debe ser π . Los métodos adiabáticos operan en condiciones donde este área es generalmente mucho mayor que π .

Además de la transición de tipo π , entre dos niveles es posible el paso adiabático si la frecuencia de la transición se hace variar de forma que cruza la resonancia entre los dos estados. Se produce así un mecanismo de tipo Landau-Zener [110],[111]. Para lograr invertir la población son necesarios ciertos requerimientos en la intensidad, duración y velocidad de barrido de frecuencias (*chirping*) del pulso [180]. Generalmente se requieren áreas muy superiores a π , aunque Cao [135] ha demostrado que se puede lograr la inversión en el límite que impone el Teorema del Área. Además, esta forma de proceder hace innecesario que la frecuencia del láser esté sintonizada exactamente en resonancia con la transición.

Cuando el proceso de excitación involucra más estados, de forma que es necesario acoplar niveles intermedios para alcanzar el estado final deseado (pero aún podemos seguir hablando de niveles discretos, y no de paquetes de ondas) se pueden extender las estrategias anteriores. En realidad, los esquemas propuestos por Larsen y Bloembergen [119] y por el grupo de Paramonov y Manz [101],[102], [120]-[122] se basan precisamente en una extensión, bajo criterios de control óptimo, de los pulsos de tipo π . Por otro lado, los esquemas propuestos por el grupo de Bandrauk [91]-[94] proponen mecanismos secuenciales que operan tanto en infrarrojo como en Raman con pulsos de frecuencia variable. También nosotros hemos propuesto y analizado un mecanismo de transferencia de tipo Landau-Zener, que opera en Raman estimulado en condiciones fuera de resonancia [181]. Sin embargo no nos ocuparemos en este capítulo de dichos procesos, sino de un esquema diferente, denominado STIRAP, que pone en juego extraordinarias propiedades no intuitivas de transferencia de población.

4.2 Paso adiabático mediante Raman estimulado: los estados vestidos

Experimentalmente el método STIRAP consiste en la transferencia de población de un estado inicial $|1\rangle$ a un estado final, $|3\rangle$, que no están acoplados directamente sino a través

de un estado intermedio, $|2\rangle$ (situado generalmente en un estado electrónico excitado) excitando primero al sistema con el láser Stokes (que acopla el estado intermedio con el estado final) y después con el láser de bombeo (que acopla el estado inicial con el estado intermedio), esto es, empleando una secuencia de láseres en orden inverso.

Para comprender cómo funciona este mecanismo anti-intuitivo, debemos realizar un análisis del Hamiltoniano, sobre todo desde la representación adiabática (que algunos denominan representación de estados vestidos o *dressed states*), que introduciremos a continuación.

4.2.1 El sistema de tres niveles en configuración Λ

En la figura 4.1 se representa el sistema físico en el que funciona el mecanismo STIRAP, descrito anteriormente. Los estados $|1\rangle$, $|2\rangle$ y $|3\rangle$ que se muestran en la figura son funciones propias del Hamiltoniano en ausencia de radiación, $H_0|\phi_i\rangle = \hbar\omega_i|\phi_i\rangle$. Este sistema suele denominarse sistema o configuración Λ (*Lambda*). Para que el modelo de tres niveles represente fielmente la dinámica del sistema, la intensidad de los pulsos debe cumplir ciertas restricciones: la intensidad tiene que ser suficiente para que la evolución sea adiabática, pero no puede sobrepasar cierto límite, para poder despreciar los procesos multifotónicos y poder omitir en la representación del Hamiltoniano el resto de niveles del sistema. El método STIRAP es también muy sensible a la condición de resonancia, pero esta resonancia se refiere al proceso Raman que involucra dos fotones, esto es, se debe cumplir que la diferencia de energías entre el estado inicial y el final debe ser igual a la diferencia de energías entre las frecuencias centrales de los pulsos: $\omega_3 - \omega_1 = \omega_p - \omega_s$.

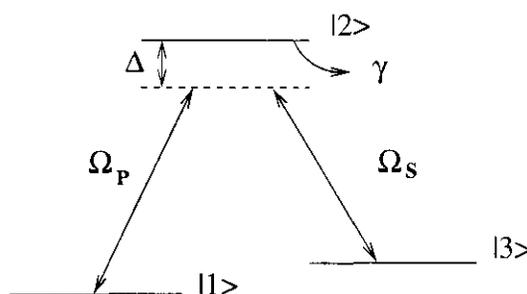


Figura 4.1: Sistema en configuración Λ .

Con respecto a esta resonancia, el método STIRAP es igual de sensible que los esquemas basados en secuencias de pulsos π . Igualmente, en condiciones normales, ω_p y ω_s deben ser suficientemente distintas para que cada pulso actúe de forma independiente en la transición que le corresponde, de forma que sólo se consideran dos procesos radiativos estimulados: la absorción de un fotón del pulso bombeo para acceder al estado $|2\rangle$, y la emisión estimulada de un fotón del pulso Stokes, para acceder al estado $|3\rangle$. En estas condiciones, que definen la llamada aproximación RWA, o de onda rotatoria [169] (*Rotating Wave Approximation*), se puede elegir la fase de los coeficientes de la base, de forma

que éstos roten con la energía de las funciones propias en el campo de los láseres. Así se obtiene la siguiente matriz Hamiltoniana global del sistema en la base de estados $|\phi_i\rangle$:

$$H(t) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -\Omega_p(t) & 0 \\ -\Omega_p(t) & 2\Delta & -\Omega_s(t) \\ 0 & -\Omega_s(t) & 0 \end{pmatrix}, \quad (4.1)$$

donde $\Delta = \omega_2 - \omega_1 - \omega_p = \omega_2 - \omega_3 - \omega_s$ es la desintonización con respecto a la resonancia en cada transición (de un sólo fotón); $\Omega_p = \mu_{12}A_pS_p(t)$ y $\Omega_s = \mu_{23}A_sS_s(t)$ son las frecuencias de Rabi correspondientes (donde A_α es la amplitud máxima de cada láser y $S_\alpha(t)$ la forma del pulso correspondiente). Además, en el Hamiltoniano anterior las unidades se han elegido de forma que $\hbar = 1$ (tal como ocurre por ejemplo con las unidades atómicas), unidades que adoptaremos en todo el resto del capítulo.

4.2.2 La representación de estados vestidos

En vez de utilizar la representación de los estados propios del sistema en ausencia de radiación, para comprender el mecanismo del método STIRAP resulta conveniente utilizar la base de los llamados *estados vestidos*, que diagonalizan en cada instante de tiempo el Hamiltoniano completo del sistema². Llamemos $\{\Phi_i(t)\}$ al conjunto de funciones que diagonalizan el Hamiltoniano completo; en este caso se cumple que $H(t)|\Phi_i(t)\rangle = \omega_i^A(t)|\Phi_i(t)\rangle$, donde $\omega_i^A(t)$ son los valores propios de los estados vestidos y suelen denominarse *cuasienergías*. Como tanto los estados propios del Hamiltoniano del sistema aislado H_0 , $\{\phi_i\}$, como los estados vestidos, son representaciones completas del espacio de Hilbert, existe una transformación lineal que conecta ambas bases, y que, lógicamente, se tendrá que definir para cada instante del tiempo: $\phi = R(t)\Phi$. De forma que desarrollando

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{i=1}^3 A_i(t)|\Phi_i(t)\rangle,$$

la ecuación de Schrödinger para la función de ondas definida en la nueva base será:

$$i\frac{\partial}{\partial t}A(t) = (H^A(t) - iR^{-1}\frac{\partial R}{\partial t})A(t), \quad (4.2)$$

donde A es el vector de coeficientes y $H^A(t) = R^{-1}(t)H(t)R(t)$ es la matriz Hamiltoniana en la representación de los estados vestidos, que por construcción de la base es diagonal ($H_{ij}^A(t) = \langle\Phi_i(t)|H(t)|\Phi_j(t)\rangle = \omega_i^A(t)\delta_{ij}$). El segundo término del lado derecho de la

²Aunque inicialmente el nombre de estados vestidos se aplicaba únicamente a los estados propios del Hamiltoniano completo, incluyendo el campo cuantizado de la radiación [177], desde hace tiempo el nombre se ha extendido al caso en el que se trata a este último de forma semiclásica, y sólo se diagonaliza el Hamiltoniano del sistema más el acoplamiento radiativo.

ecuación (4.2) define los llamados acoplamientos no adiabáticos, que dan cuenta del hecho de que el Hamiltoniano $H^A(t)$ no conmuta consigo mismo en distintos instantes del tiempo y de que por tanto el láser puede causar transiciones entre dos estados vestidos en distintos momentos. (En cambio no puede acoplar a los dos estados en el mismo instante, dado que son ortogonales.) La aproximación adiabática consiste en despreciar estos acoplamientos no adiabáticos. Esto equivale a considerar que la variación temporal de los estados vestidos es mucho más lenta que la variación de sus autovalores, o sea, que los términos no diagonales que genera $\frac{\partial R}{\partial t}$ (la ruptura de la ortogonalidad a tiempos distintos) son mucho menores que los términos diagonales, $\{\omega_i^A(t)\}$. Matemáticamente, el criterio adiabático se suele expresar como [159]:

$$\left| \langle \Phi_n(t) | \frac{d}{dt} \Phi_m(t) \rangle \right| \ll |\omega_n^A(t) - \omega_m^A(t)|. \quad (4.3)$$

Si aceptamos esta aproximación, ahora la integración de la ecuación de Schrödinger es mucho más sencilla, puesto que genera simplemente términos de fase (exponenciales complejas que implican la fase dinámica) que multiplican los estados vestidos:

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{n=i}^3 A_n(0) |\Phi_n(t)\rangle \exp \left[-i \int_0^t dt' \omega_n^A(t') \right], \quad (4.4)$$

donde $A_n(0) = \langle \Phi_n(0) | \Psi(0) \rangle$ son las poblaciones iniciales (en ausencia de radiación) de los estados vestidos. La aproximación adiabática equivale a considerar que la radiación no provoca acoplamientos entre los estados vestidos. La consecuencia inmediata de esta implicación es que, si el estado inicial del sistema es un sólo estado vestido, el estado no cambiará sujeto a la interacción con el láser. Luego la radiación nos "transportará" desde el estado inicial del sistema, a los estados finales del sistema que tengan proyección sobre el estado vestido cuando el pulso se haya apagado. Éste es el fundamento del paso adiabático.

4.2.3 El mecanismo STIRAP

La técnica de transferencia de población por paso adiabático mediante Raman estimulado (STIRAP) [138],[139] se basa en la preparación de un estado vestido que solapa completamente con el estado $|1\rangle$ del sistema al principio y que solapa completamente con el estado $|3\rangle$ cuando los pulsos se apagan sin proyectar con el estado intermedio $|2\rangle$ durante toda la evolución. Para preparar dicho *estado de transferencia* debemos obtener los autovalores y autofunciones del Hamiltoniano completo 4.1. Si nos concentramos en el caso en que $\Delta = 0$ (en realidad el STIRAP funciona igualmente cuando no hay resonancia entre las transiciones intermedias, pero la expresión de los autovalores y autofunciones es ligeramente más complicada) los autovalores del Hamiltoniano son [115]: $\omega_+(t) = \Omega_T(t)$,

$\omega_0(t) = 0$ y $\omega_-(t) = -\Omega_T(t)$, donde $\Omega_T(t) = \sqrt{\Omega_p^2(t) + \Omega_s^2(t)}$ y los subíndices dan cuenta del orden de los autovalores. Recordemos que el Hamiltoniano RWA de partida no tiene elementos diagonales (si $\Delta = 0$) por lo que las energías de los estados propios del Hamiltoniano "desnudo" son $\{0, 0, 0\}$ es decir, estados triplemente degenerados. Al diagonalizar, los valores propios se separan entre sí. El mecanismo físico que explica este resultado matemático es el efecto Stark dinámico. Los estados vestidos correspondientes tienen la siguiente forma [115]:

$$\begin{aligned} |\Phi_+(t)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\sin \theta |1\rangle + |2\rangle + \cos \theta |3\rangle] \\ |\Phi_0(t)\rangle &= \cos \theta |1\rangle - \sin \theta |3\rangle \\ |\Phi_-(t)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\sin \theta |1\rangle - |2\rangle + \cos \theta |3\rangle], \end{aligned} \tag{4.5}$$

donde los ángulos dinámicos se definen a partir de [115]:

$$\tan \theta = \frac{\Omega_p(t)}{\Omega_s(t)} \tag{4.6}$$

Fijémonos ahora exclusivamente en el estado vestido cuya cuasi-energía se mantiene siempre igual a cero. Introduciendo la definición de los ángulos en la expresión (4.5) obtenemos:

$$|\Phi_0(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega_p^2 + \Omega_s^2}} (\Omega_s(t)|1\rangle - \Omega_p(t)|3\rangle) \tag{4.7}$$

Si inicialmente el pulso bombeo es mucho menor que el pulso Stokes, $\Omega_p(-\infty) \ll \Omega_s(-\infty)$ entonces $|\Psi(-\infty)\rangle = |1\rangle \approx |\Phi_0(-\infty)\rangle$. Si después hacemos que el pulso Stokes decaiga antes que el pulso bombeo, manteniendo en todo momento las condiciones adiabáticas, entonces obtendremos al final, $\Omega_p(-\infty) \gg \Omega_s(-\infty)$, por lo que $|\Psi(\infty)\rangle = |\Phi_0(\infty)\rangle \approx |3\rangle$. De esta forma logramos el deseado paso adiabático desde el estado inicial $|1\rangle$ al estado final $|3\rangle$ sin nunca poblar el estado intermedio $|2\rangle$. Precisamente por esta condición al estado vestido cuyo autovalor es $\omega_0^A = 0$ se le denomina *estado atrapado (trapped state)*, e igualmente *estado oscuro (dark state)*, porque cuando el sistema se prepara inicialmente en dicho estado, si la evolución es adiabática, entonces el sistema no emite fluorescencia. También por esta razón el mecanismo denominado STIRAP es un procedimiento extraordinariamente robusto para transferir población.

La condición de adiabaticidad (ec. (4.3)) puede expresarse en función de los parámetros del láser cuando consideramos un promedio temporal de (4.3) en vez de su valor en cada instante de tiempo, porque

$$\frac{1}{\tau} \int dt \left| \langle \Phi_{\pm} | \frac{\partial}{\partial t} \Phi_0 \rangle \right| = \frac{1}{\sqrt{2}\tau} \int dt \left| \frac{d\theta}{dt} \right| \approx \frac{\pi}{2\sqrt{2}\tau}, \tag{4.8}$$

donde τ es la separación temporal entre los dos pulsos, mientras que

$$\frac{1}{\tau} \int dt |\omega_0(t) - \omega_{\pm}(t)| \approx |\Omega_T(0)|, \quad (4.9)$$

de forma que la condición de adiabaticidad se puede expresar como [113],[114]

$$\Omega_T \tau \gg 1. \quad (4.10)$$

Resumiendo, mediante una secuencia en orden inverso, esto es, con el pulso Stokes precediendo al pulso bombeo, se logra preparar al sistema inicialmente en un *estado de transferencia* que transporta al sistema desde el nivel vibracional fundamental, al nivel excitado, sin poblar nunca el nivel intermedio.

4.2.4 Propuestas para sistemas con más niveles: el esquema A-STIRAP

Han sido varios los intentos de generalizar el método STIRAP para diferentes sistemas. Sin embargo, el método empleado para formular este procedimiento, basado en el análisis de los estados vestidos y de las cuasi-energías del Hamiltoniano, resulta difícil de generalizar, por lo que se han *ensayado* extensiones más o menos próximas del método STIRAP, analizando *a posteriori* la estructura del Hamiltoniano emergente para la elección dada de los pulsos (y por tanto no realizando este análisis *a priori*, es decir, a partir de las frecuencias de Rabi sin asumir ninguna elección).

El único esquema que ha demostrado tener una validez bastante general fue en principio propuesto por Shore y col. [178] para sistemas atómicos en configuración M , esto es, donde los estados $|1\rangle$, $|3\rangle$ y $|5\rangle$ son degenerados, mientras que los estados $|2\rangle$ y $|4\rangle$ son también degenerados, pero tienen mayor energía (se encuentran, por ejemplo, en un estado electrónico excitado). Este sistema es muy usual cuando se pretende excitar selectivamente ciertos sub-niveles rotacionales atómicos. En este caso, los pulsos bombeo y Stokes tienen idéntica frecuencia, pero se distinguen debido a su distinta polarización: las reglas de selección permiten así discernir las transiciones entre los estados $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ y $|3\rangle \rightarrow |4\rangle$ de las transiciones entre los estados $|2\rangle \rightarrow |3\rangle$ y $|4\rangle \rightarrow |5\rangle$: de las dos primeras es responsable el pulso bombeo, mientras que de las dos últimas es responsable el pulso Stokes.

En este sistema concreto, Shore *et al* [178] demostraron que aplicando el mismo esquema STIRAP, esto es, con el pulso Stokes precediendo al pulso bombeo, se logra transferir completamente la población del nivel $|1\rangle$ al nivel $|5\rangle$, sin poblar prácticamente los niveles $|2\rangle$ y $|4\rangle$. El nivel $|3\rangle$, sin embargo, se puebla considerablemente ($P_3(T/2) = |\langle 3|\Psi(T/2)\rangle|^2 = 1/3$) a tiempos intermedios, pero el esquema exige que esta

población sea sólo transitoria, ya que el método STIRAP implica también en este caso la preparación de un estado de transferencia que conecta directamente el estado $|1\rangle$ a tiempo inicial, con el estado $|5\rangle$ a tiempo final.

Este esquema permite generalizarse para cualquier sistema (atómico o molecular) con un número impar de niveles, cuando las transiciones no son degeneradas. Entonces se requiere un pulso por cada transición, y la generalización inmediata, denominada *Alternating STIRAP* (A-STIRAP) implica que todos los pulsos que conectan los niveles pares con los impares ($|2\rangle \rightarrow |3\rangle$, $|4\rangle \rightarrow |5\rangle$, etc.) deben preceder a los pulsos que conectan los niveles impares con los pares ($|1\rangle \rightarrow |2\rangle$, $|3\rangle \rightarrow |4\rangle$, etc.). Evidentemente, como el método implica temporalmente la población de los niveles impares intermedios ($|3\rangle$, $|N-2\rangle$, etc.), el esquema sólo resulta eficaz experimentalmente cuando estos niveles residen en el estado electrónico fundamental, de forma que los tiempos de decaimiento son menores.

4.3 Ecuaciones genéricas del control de flujo de poblaciones

En la sección [1.2.1] establecíamos las condiciones necesarias para que se produjese el tránsito de población entre dos superficies de energía potencial, bien a través de la absorción o de la emisión de un fotón. En esta sección trasladaremos las ecuaciones al caso de un Hamiltoniano de N -niveles. Primero nos centraremos en el sistema Λ , que da pie a comparar la solución que proponen las ecuaciones de control local, con el método STIRAP, y después trataremos el sistema de 4 y 5 niveles acoplados secuencialmente. Los resultados de esta sección fueron obtenidos por primera vez por Malinovsky y Tannor [179], si bien nosotros proponemos algunas modificaciones en las ecuaciones, que de todas formas conducen al mismo esquema.

4.3.1 Control local en el sistema Λ

La ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo correspondiente al Hamiltoniano RWA 4.1 es:

$$\begin{pmatrix} \dot{a}_1(t) \\ \dot{a}_2(t) \\ \dot{a}_3(t) \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & i\Omega_p(t) & 0 \\ i\Omega_p(t) & 0 & i\Omega_s(t) \\ 0 & i\Omega_s(t) & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ a_3(t) \end{pmatrix}. \quad (4.11)$$

Para cumplir las condiciones propias del método STIRAP, la fase de los pulsos se debe elegir en cada instante de tiempo, de forma que causen un aumento monótonico en la población del estado $|3\rangle$ y a la vez bloquear el paso de población al estado $|2\rangle$. Las dos condiciones se pueden imponer a la vez y veremos que son suficientes para determinar completamente la dinámica del sistema, o sea, la forma de los pulsos requerida.

A partir de la ecuación de Schrödinger (4.11), se pueden desarrollar las ecuaciones

dinámicas del flujo de poblaciones (que no amplitudes de probabilidad), obteniéndose:

$$\begin{aligned}\frac{d|a_1(t)|^2}{dt} &= -\Omega_p(t) \text{Im}\{a_1^*(t)a_2(t)\}, \\ \frac{d|a_2(t)|^2}{dt} &= -[\Omega_p(t) \text{Im}\{a_2^*(t)a_1(t)\} + \Omega_s(t) \text{Im}\{a_2^*(t)a_3(t)\}], \\ \frac{d|a_3(t)|^2}{dt} &= -\Omega_s(t) \text{Im}\{a_3^*(t)a_2(t)\}.\end{aligned}\quad (4.12)$$

La condición para bloquear el flujo de población al nivel $|2\rangle$ equivale a imponer que $\frac{d|a_2(t)|^2}{dt} = 0$, y esto se puede obtener mediante la siguiente elección de las frecuencias de Rabi:

$$\begin{aligned}\Omega_p &= -\Omega_0(t) \text{Im}\{a_3^*(t)a_2(t)\} \\ \Omega_s &= \Omega_0(t) \text{Im}\{a_1^*(t)a_2(t)\}.\end{aligned}\quad (4.13)$$

La magnitud $\Omega_0(t)$ es una función envolvente cuya forma se puede elegir con sentido físico, para satisfacer condiciones razonables, como el encendido y apagado suave de los pulsos. Sin embargo, su signo es crucial: la elección debe determinar que se cumplan a la vez las dos condiciones $\frac{d|a_1(t)|^2}{dt} < 0$ y $\frac{d|a_3(t)|^2}{dt} > 0$. El signo determina el cumplimiento de ambas condiciones a la vez, debido a que la población del estado intermedio está bloqueada. De acuerdo con la elección de los pulsos en la ecuación (4.13), para permitir que el sistema realice el tránsito Raman en el sentido $|1\rangle \rightarrow |3\rangle$ es necesario que $\Omega_0(t)$ sea una función definida positiva.

En los resultados que se muestran a continuación (obtenidos siguiendo la referencia [179]) se ha elegido la envolvente con la forma,

$$\Omega_0(t) = \frac{\Omega_0}{\cosh^2(t - t_d)}, \quad (4.14)$$

donde Ω_0 es un factor constante que proporciona la amplitud de los láseres, y que por tanto está relacionada con la velocidad en el tránsito de poblaciones que se obtenga (la velocidad de crecimiento monótonico); t_d es el tiempo en el que se centra la transición. Para obtener los resultados que se muestran en la figura 4.2 se ha elegido $\Omega_0 = 6$ y $t_d = 6$, en unidades escaladas con la anchura del pulso.

Otra característica de los métodos de control local es la necesidad de definir un pulso "semilla", que transfiere parte de población a los estados excitados, antes de comenzar el proceso de control local propiamente dicho. Esto es así porque las ecuaciones de control local (4.13) exigen que las amplitudes de probabilidad de todos los estados, $a_i(t)$, sean distintas de cero. El pulso semilla se elige para transferir una pequeña cantidad de población a los estados excitados al principio de la dinámica. Debido a la condición de bloqueo de población del nivel $|2\rangle$, la población que alcanza este nivel permanecerá ya fija en el resto del proceso.

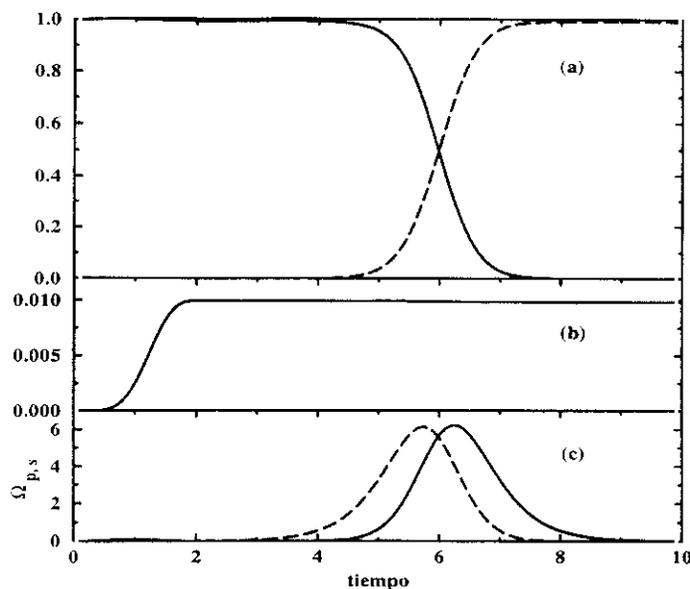


Figura 4.2: Transferencia de población localmente óptima en el sistema Λ . En (a) se muestra $P_1(t)$ (línea continua) y $P_3(t)$ (línea discontinua); en (b) se muestra $P_2(t)$ y en (c) los pulsos óptimos, $\Omega_p(t)$ (línea continua) y $\Omega_s(t)$ (línea discontinua). Puede observarse cómo a partir del procedimiento de control local la secuencia de pulsos óptimos surge automáticamente en orden inverso.

En la figura 4.2 se puede observar cómo los pulsos emergentes del proceso de control, $\Omega_p(t)$ y $\Omega_s(t)$, surgen en el orden inverso tan característico del STIRAP. En realidad este resultado ya es previsible a partir de las ecuaciones que requieren el bloqueo en la población del nivel $|2\rangle$ (ecuaciones (4.13)): Dado que el pulso Stokes depende de la amplitud de probabilidad $a_1^*(t)$, es lógico que sea mayor al inicio, mientras que el pulso bombeo depende de la amplitud de probabilidad $a_3^*(t)$, que será mayor a tiempos finales. Así pues, la condición de bloqueo de población exige la inversión en el orden de los pulsos.

4.3.2 Control local en sistemas de N -niveles acoplados secuencialmente: el esquema S -STIRAP

Para un sistema en configuración Λ , el resultado del control local es exactamente el esquema STIRAP. Pero una de las ventajas del método de control es que el procedimiento es muy fácilmente generalizable a sistemas más complicados. Siguiendo a Malinovsky y Tannor [179], en esta sección buscamos la forma de los pulsos para sistemas de N -niveles acoplados secuencialmente, que siguen la siguiente ecuación de Schrödinger:

$$\begin{pmatrix} \dot{a}_1(t) \\ \dot{a}_2(t) \\ \dot{a}_3(t) \\ \vdots \\ \dot{a}_{N-1}(t) \\ \dot{a}_N(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & i\Omega_1(t) & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ i\Omega_1(t) & i\Delta_1 & i\Omega_2(t) & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & i\Omega_2(t) & i\Delta_2 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & i\Delta_{N-1} & i\Omega_{N-1}(t) \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & i\Omega_{N-1}(t) & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ a_3(t) \\ \vdots \\ a_{N-1}(t) \\ a_N(t) \end{pmatrix}. \quad (4.15)$$

En la configuración genérica, suponemos que todas las transiciones son distintas, por lo que debe emplearse un pulso distinto en cada transición. Al igual que en el sistema STIRAP, nos centraremos en el caso en el que todas las transiciones son resonantes, esto es, que $\Delta_j = 0$ y sólo mostraremos explícitamente los resultados de aplicar el método de control local para el sistema de 4-niveles.

En dicho sistema, las ecuaciones dinámicas para el flujo de poblaciones son:

$$\begin{aligned} \frac{d|a_1(t)|^2}{dt} &= -\Omega_1(t) \text{Im}\{a_1^*(t)a_2(t)\}, \\ \frac{d|a_2(t)|^2}{dt} &= -[\Omega_1(t) \text{Im}\{a_2^*(t)a_1(t)\} + \Omega_2(t) \text{Im}\{a_2^*(t)a_3(t)\}], \\ \frac{d|a_3(t)|^2}{dt} &= -[\Omega_2(t) \text{Im}\{a_3^*(t)a_2(t)\} + \Omega_3(t) \text{Im}\{a_3^*(t)a_4(t)\}], \\ \frac{d|a_4(t)|^2}{dt} &= -[\Omega_3(t) \text{Im}\{a_4^*(t)a_3(t)\}]. \end{aligned} \quad (4.16)$$

La extensión de la estrategia anterior consiste en bloquear la población de los dos niveles intermedios, esto es, buscar pulsos que cumplen las dos ecuaciones: $\frac{d|a_2(t)|^2}{dt} = 0$ y $\frac{d|a_3(t)|^2}{dt} = 0$. Evidentemente, estas restricciones tienen mayor importancia desde el punto de vista físico cuando los dos niveles intermedios pertenecen a estados electrónicos excitados, y por tanto son poco estables. La estrategia para encontrar los pulsos que satisfacen las dos condiciones de bloqueo de la población de los niveles intermedios, consiste en completar los términos de coherencia, $\text{Im}\{a_j^*a_{j+1}\}$, que le faltan a cada pulso en la Ec. (4.16), eligiendo además el orden de los factores en el término imaginario de forma que los sumandos de la Ec. (4.16) se anulen. Los pulsos más generales que cumplen las dos condiciones tienen la forma³:

$$\begin{aligned} \Omega_1(t) &= \Omega_0 \text{Im}\{a_3^*(t)a_2(t)\} \text{Im}\{a_3^*(t)a_4(t)\}, \\ \Omega_2(t) &= \Omega_0 \text{Im}\{a_2^*(t)a_1(t)\} \text{Im}\{a_3^*(t)a_4(t)\}, \\ \Omega_3(t) &= \Omega_0 \text{Im}\{a_3^*(t)a_2(t)\} \text{Im}\{a_1^*(t)a_4(t)\}. \end{aligned} \quad (4.19)$$

³De hecho la forma de los pulsos y de las ecuaciones puede simplificarse. Toda vez que en el Hamiltoniano no hay elementos diagonales es fácil comprobar que los coeficientes impares son estrictamente reales, y los pares son puramente imaginarios, por tanto las ecuaciones de balance de probabilidad se

Aunque los resultados que se muestran a continuación no difieren significativamente de los obtenidos por Malinovsky *y col.*, la forma de los pulsos que proponemos en esta sección (tanto las ecuaciones (4.19) como las ecuaciones (4.18)) son ligeramente diferentes a las propuestas en la referencia [179]. Eligiendo la forma y signo de Ω_0 igual que en el caso del sistema Λ (que garantiza en nuestro caso el incremento monotónico de población del nivel $|4\rangle$ en detrimento del nivel $|1\rangle$) se obtienen los pulsos óptimos y la dinámica que se muestra en la figura 4.3.

De nuevo se puede observar la secuencia en orden inverso de los pulsos 1 y 3 (correspondientes a los pulsos bombeo y Stokes) pero ahora el pulso intermedio abarca los dos anteriores siendo además su amplitud mucho mayor. En realidad, es fácil anticipar este resultado a partir de las propias ecuaciones de control local. Si nos fijamos en las ecuaciones más simplificadas para los pulsos "localmente" óptimos (Eqs. (4.18)), observamos que el pulso bombeo depende del módulo complejo de la amplitud de probabilidad de los estados $|3\rangle$ y $|4\rangle$; el primero se mantiene muy pequeño durante todo el proceso, mientras que el segundo crece (hasta ser próximo a la unidad) a tiempos finales, por lo que el pulso será mayor al final del proceso de transferencia de población (donde la duración del proceso viene fijada por la envolvente, $\Omega_0(t)$). Al contrario, el pulso Stokes depende del módulo de la amplitud de probabilidad de los estados $|1\rangle$ y $|2\rangle$; el primero será mayor a tiempos iniciales y el segundo es siempre pequeño, por lo que este pulso será mayor al principio del proceso. Finalmente, el pulso intermedio o pulso *straddling*, depende del módulo de las amplitudes de probabilidad de los estados $|1\rangle$ y $|4\rangle$, que implican la activación del pulso desde el inicio hasta el final del proceso de transferencia; además, puesto que no intervienen los coeficientes de los estados intermedios, la intensidad del pulso será mucho

simplifican como sigue:

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt}|a_1(t)|^2 &= -\Omega_1(t)c_1(t)c_2(t), \\
 \frac{d}{dt}|a_2(t)|^2 &= \Omega_1(t)c_2(t)c_1(t) + \Omega_2(t)c_2(t)c_3(t), \\
 \frac{d}{dt}|a_3(t)|^2 &= -[\Omega_2(t)c_3(t)c_2(t) + \Omega_3(t)c_3(t)c_4(t)], \\
 \frac{d}{dt}|a_4(t)|^2 &= \Omega_3(t)c_4(t)c_3(t),
 \end{aligned}
 \tag{4.17}$$

donde $c_j(t)$ son números reales correspondientes a la parte real o a la imaginaria (según sea j impar o par) de las amplitudes de probabilidad. Dado el dominio de definición de las amplitudes de probabilidad, se puede considerar, alternativamente, que $c_j(t)$ son el módulo de las amplitudes. Para asegurar que el flujo de población a los niveles intermedios sea igual a cero, sólo es necesario que los pulsos cumplan las ecuaciones:

$$\begin{aligned}
 \Omega_1(t) &= \Omega_0 c_3(t) c_4(t), \\
 \Omega_2(t) &= -\Omega_0 c_1(t) c_4(t), \\
 \Omega_3(t) &= \Omega_0 c_1(t) c_2(t).
 \end{aligned}
 \tag{4.18}$$

mayor que la de los pulsos bombeo y Stokes.

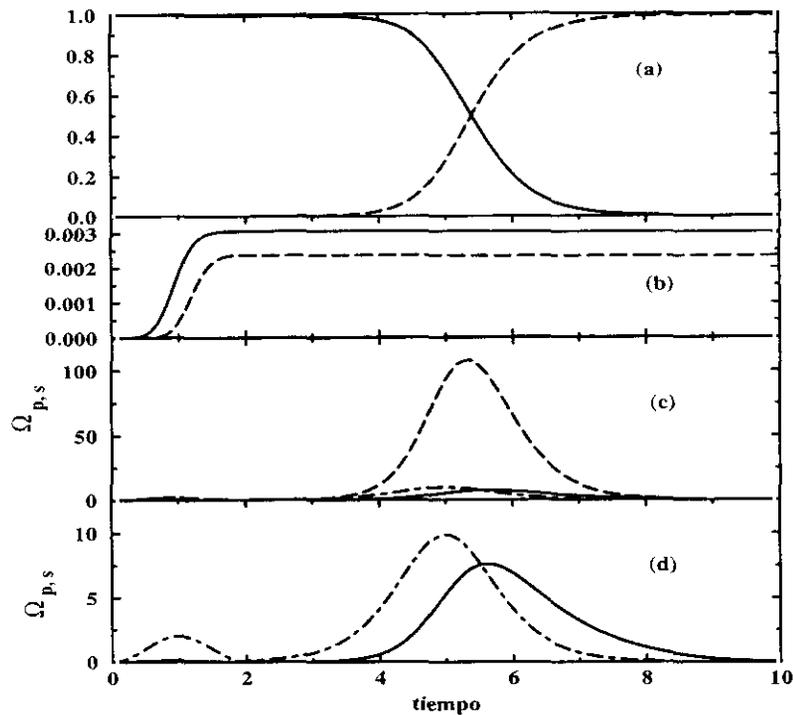


Figura 4.3: Transferencia de población localmente óptima en un sistema de 4-niveles acoplados secuencialmente. En (a) se muestran $P_1(t)$ (línea continua) y $P_4(t)$ (línea discontinua); en (b) se muestran $P_2(t)$ (línea continua) y $P_3(t)$ (línea discontinua); en (c) se muestran los pulsos óptimos, destacando la amplitud de $\Omega_{ST}(t)$. Finalmente en (d) se muestran en detalle $\Omega_p(t)$ (línea sólida) y $\Omega_S(t)$ (línea discontinua), que de nuevo aparecen en orden inverso. En esta escala puede observarse igualmente el *pulso semilla* que opera al principio del proceso.

Utilizando la prescripción dada anteriormente, resulta sencillo obtener los pulsos localmente óptimos para cualquier sistema de N -niveles acoplados secuencialmente. Así, al aplicar la misma estrategia a un sistema de 5-niveles, la solución que propone el control local implica de nuevo una secuencia de pulsos análoga a la del sistema de 4-niveles, esto es: el pulso bombeo y el pulso Stokes operan en orden inverso, mientras que los pulsos responsables de las transiciones entre estados intermedios abarcan a ambos pulsos bombeo y Stokes, con una intensidad que tiende a ser de un orden de magnitud mayor⁴. Las ecuaciones de los pulsos permiten de nuevo predecir este comportamiento, que por tanto implica un esquema general subyacente. A este esquema, cuya validez fue comprobada en variados sistemas secuenciales de N -niveles, se le ha bautizado con el nombre de

⁴Dependiendo de la cantidad de población que se fija en los estados intermedios; si ésta aumenta, menor tiene que ser la relación entre las frecuencias de Rabi de los pulsos intermedios y los pulsos bombeo y Stokes.

Straddling-STIRAP (S-STIRAP). Al realizar un análisis de la estabilidad del método y de sus estados vestidos, nosotros demostraremos, sin embargo, que el esquema subyacente es distinto dependiendo de que el número de niveles sea par o impar.

4.4 Control Óptimo del flujo de poblaciones entre niveles discretos

Puede resultar curioso el hecho de que existan tan pocos trabajos anteriores al presente, que traten de obtener estrategias de control del flujo de población entre niveles discretos, comparables al método STIRAP [182]. Ello es así, seguramente, porque tanto los esquemas de control local como los de control global, tienden a proporcionar esquemas impulsivos, dada la importancia central que ocupa el momento dipolar instantáneo en los procedimientos de control. Además, en el caso de los métodos de control óptimo, se añade el problema de la penalización sobre la intensidad del pulso⁵, λ , que tiende a discriminar los métodos que implican un gran gasto de fotones, como es el caso de los esquemas adiabáticos frente a los pulsos de tipo π , por ejemplo. Al disminuir el valor de esta penalización, los métodos tienden a diverger, pues el pulso óptimo depende del inverso de λ . Además, la ventaja principal del método STIRAP consiste en la estabilidad del método, y esta variable del método es muy difícil de cuantificar e introducir en el funcional, de forma que no es de extrañar a priori que los métodos de control óptimo puedan proporcionar pulsos óptimos muy distintos del esquema STIRAP. Así, Band [183] ha demostrado analíticamente que bajo ciertas condiciones no es posible que un algoritmo basado en métodos variacionales (obteniendo ecuaciones cuánticas análogas a las de Euler-Lagrange) pueda proporcionar pulsos óptimos del tipo STIRAP. Sin embargo, su demostración exige demasiadas restricciones y no valida sus conclusiones de forma general. En esta sección veremos bajo qué condiciones pueden obtenerse métodos de características STIRAP y sus diversas extensiones, cuando el número de niveles intervinientes aumenta. Una de las ventajas de los métodos de control óptimo frente a los métodos de control local, cuyas soluciones hemos visto en la anterior sección, consiste en que estos últimos no permiten controlar ningún parámetro del láser que aparezca en los términos diagonales del Hamiltoniano, como por ejemplo, la desintonización (en la representación RWA), mientras que los métodos de control óptimo no tienen a priori ninguna restricción. Aunque en principio posible, la optimización de los parámetros presentes en la diagonal puede implicar dificultades en forma de singularidades (o falta de límite superior en el funcional) que dificultan o impiden el encontrar un máximo al funcional. En cualquier caso, en esta sección no se han explorado estas posibilidades.

⁵Véase el capítulo 1 para más detalle.

4.4.1 Ecuaciones generales de control óptimo para un sistema de niveles discretos

En esta sección derivaremos las ecuaciones generales de control óptimo, definidas para un sistema de N -niveles con cualquier tipo de acoplamiento, pero en las que se supone que:

1. Cada láser es responsable de una sólo transición entre cada par de estados.
2. El Hamiltoniano del sistema se define en la aproximación RWA.

Partamos pues del caso más general posible, aquel en el que el Hamiltoniano es un matriz, $H \doteq H_{ij}$, definida en la base de N funciones vibracionales, $\{\phi_i\}$, conectadas entre sí por medio de $N - 1$ pulsos, cuya interacción se define a partir de las frecuencias de Rabi, $\Omega_n(t)$. La Teoría de Control Óptimo exige definir un funcional, que estará constituido por tres partes (funcionales a su vez):

- el funcional de la probabilidad de alcanzar determinado estado, k , a tiempo final, T , $\mathcal{O}_\varphi = \langle \mathcal{P}_\varphi \rangle = a_k^*(T)a_k(T)$, que se pretende maximizar;
- el funcional dependiente del tiempo (o de la trayectoria) que se pretende penalizar, de forma a minimizar la población de *ciertos* estados intermedios durante el proceso o de sus derivadas, $\mathcal{D}(t) = \theta \langle \mathcal{P}_t(t) \rangle$, donde en general, $\mathcal{P}_t(t) = \mathcal{P}_t(\{a_i\}, \{\Omega_n\}, t)$, y θ es un parámetro de penalización (que en principio podría ser una función definida positiva dependiente del tiempo);
- y el funcional de la intensidad o flujo de energía del pulso, $\mathcal{I} = \sum_n \int_0^T dt \lambda_n \Omega_n^2(t)$, donde λ_n son parámetros de penalización de la intensidad.

La suma de las distintas piezas conduce al funcional total, expresado en la forma:

$$\mathcal{O} = a_k^*(T)a_k(T) - \int_0^T dt \left(\theta \langle \mathcal{P}_t(t) \rangle + \sum_n \lambda_n \Omega_n^2(t) \right). \quad (4.20)$$

El problema consiste ahora en encontrar el conjunto de pulsos, $\Omega_n(t)$, tal que \mathcal{O} sea máximo, cumpliendo, claro está, la restricción de que los coeficientes de la base, $a_i(t)$, deben obedecer la ecuación de Schrödinger, $i\dot{a}_i(t) = H_{ij}(t)a_j(t)$. Las restricciones se pueden incluir en el funcional utilizando la técnica de multiplicadores de Lagrange. En nuestro caso los multiplicadores de Lagrange son el vector de coeficientes $b_i(t)$, y el funcional sin restricciones tiene la forma

$$\mathcal{O}' = \mathcal{O} - \int_0^T dt \{ b_i^*(t) [i\dot{a}_i^*(t) - H_{ij}(\{\Omega_n(t)\}) a_j(t)] + c.c. \}, \quad (4.21)$$

donde el signo *c.c.* denota el conjugado complejo. Integrando por partes la ecuación (4.21) y derivando con respecto a las distintas variables, que son independientes en \mathcal{O}' , obtenemos, en el máximo (realmente en el punto singular), las siguientes ecuaciones:

$$\frac{\delta \mathcal{O}'}{\delta a_i^*(T)} = 0 \implies b_i(T) = a_i(T) \delta_{ik}; \quad (4.22)$$

$$\frac{\delta \mathcal{O}'}{\delta a_i^*(t)} = 0 \implies \dot{b}_i(t) = H_{ij} b_j(t) + \theta \frac{\partial l(t)}{\partial a_i^*(t)}; \quad (4.23)$$

$$\frac{\delta \mathcal{O}'}{\delta \Omega_n(t)} = 0 \implies \Omega_n(t) = \frac{1}{2\lambda} \left[2 \operatorname{Im} \{ b_i^*(t) \frac{\partial H_{ij}}{\partial \Omega_n(t)} a_j(t) \} + \frac{\partial l(t)}{\partial \Omega_n(t)} \right]. \quad (4.24)$$

Las ecuaciones (4.22)-(4.23) proporcionan la ecuación dinámica y condiciones iniciales que obedecen los coeficientes del multiplicador de Lagrange, que es realmente una ecuación de Schrödinger con término no homogéneo, mientras que la ecuación (4.24) proporciona los pulsos óptimos.

4.4.2 Control óptimo de la transferencia de población en el sistema Λ

Restringiremos ahora nuestra atención al sistema de tres niveles en configuración Λ , sistema en el que conocemos un esquema de transferencia óptimo, desde el punto de vista de los métodos adiabáticos y del control local: el método STIRAP. Igualmente nos ceñiremos al caso en el que los láseres se sintonizan en resonancia con las dos transiciones, $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ (bombeo), y $|2\rangle \rightarrow |3\rangle$ (Stokes).

En la sección [4.2.1] se definió el Hamiltoniano (RWA) de dicho sistema, al que corresponde la siguiente ecuación de Schrödinger que deben seguir las amplitudes de probabilidad de los tres niveles,

$$\begin{pmatrix} \dot{a}_1(t) \\ \dot{a}_2(t) \\ \dot{a}_3(t) \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & i\Omega_p(t) & 0 \\ i\Omega_p(t) & 0 & i\Omega_s(t) \\ 0 & i\Omega_s(t) & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ a_3(t) \end{pmatrix}. \quad (4.25)$$

Para construir el funcional, fijamos como objetivo maximizar la población que se transfiera al nivel $|3\rangle$ a tiempo T . La clave para poder obtener pulsos óptimos semejantes al esquema STIRAP consiste en imponer restricciones a la dinámica, en este caso, minimizar la población transferida al estado intermedio, $|2\rangle$, durante todo el proceso⁶. A esta condición le corresponde el funcional dependiente del tiempo, $P_t(t) = a_2^*(t)a_2(t)$.

⁶Hay que advertir, sin embargo, que ésta no es la única condición posible. Por ejemplo, minimizando el flujo de población al estado intermedio, $\frac{d}{dt}|a_2(t)|^2$, también se pueden obtener pulsos semejantes al método STIRAP.

La ecuación (4.22) adopta en nuestro caso particular la forma $b_i(T) = a_i(T)\delta_{i3}$. Además, dado que $P_i(t)$ no depende de las frecuencias de Rabi, $\Omega_{p,s}$, obtenemos que

$$\frac{\delta l}{\delta a_i^*} = a_i^*(t)\delta_{i2} ,$$

para el término no homogéneo de la ecuación dinámica del movimiento de los coeficientes de Lagrange, cuya ecuación (Ec. (4.23)) adopta la forma particular,

$$\begin{pmatrix} \dot{b}_1(t) \\ \dot{b}_2(t) \\ \dot{b}_3(t) \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & i\Omega_p(t) & 0 \\ i\Omega_p(t) & 0 & i\Omega_s(t) \\ 0 & i\Omega_s(t) & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1(t) \\ b_2(t) \\ b_3(t) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ \theta a_2(t) \\ 0 \end{pmatrix} . \quad (4.26)$$

Finalmente, la variación de \mathcal{O}' con respecto a variaciones infinitesimales de primer orden en $\Omega_{p,s}(t)$ nos proporciona las ecuaciones de control:

$$\frac{\partial \mathcal{O}'}{\partial \Omega_p} = -Im(b_1^*(t)a_2(t) + b_2^*(t)a_1(t)) - \frac{1}{2}\lambda\Omega_p \quad (4.27)$$

$$\frac{\partial \mathcal{O}'}{\partial \Omega_s} = -Im(b_2^*(t)a_3(t) + b_3^*(t)a_2(t)) - \frac{1}{2}\lambda\Omega_s . \quad (4.28)$$

En vez de utilizar estas ecuaciones para obtener fórmulas cerradas de los pulsos óptimos, las emplearemos directamente como derivadas de los campos, para poder usar el *método del gradiente* con el que encontrar los pulsos óptimos. La ventaja de utilizar este método (en vez del método de Krotov–Tannor, cuyas ecuaciones se pueden obtener igualmente) consiste en que podemos tratar el caso $\lambda = 0$ (sin penalizar la intensidad de los pulsos) con la misma metodología, evitando la singularidad de las ecuaciones de los pulsos óptimos (cómparese la Ec.(4.24) y las Ecs.(4.27)-(4.28)). Evidentemente, cuando se trabaja en condiciones de $\lambda = 0$, no se puede asegurar que el funcional tenga un verdadero máximo (puede no estar acotado), aunque numéricamente esto no presenta dificultades, al poder establecer criterios para poder finalizar la simulación acotando el funcional sin alcanzar un verdadero máximo.

Ahora mostraremos cómo la resolución numérica de las ecuaciones de control nos conduce a una solución clasificable como de tipo STIRAP (esto es, una secuencia de pulsos en orden inverso). Para ello inicializamos el algoritmo utilizando como pulso inicial o pulso semilla, pulsos con la forma funcional

$$\Omega_{p,s}(t) = \Omega_0 / \cosh^2\left(t - \frac{T \pm \tau}{2}\right) , \quad (4.29)$$

donde Ω_0 es la frecuencia de Rabi máxima, τ el retardo entre los pulsos, y se utilizan unidades adimensionales (escaladas con respecto a la anchura del pulso, tal como se hizo

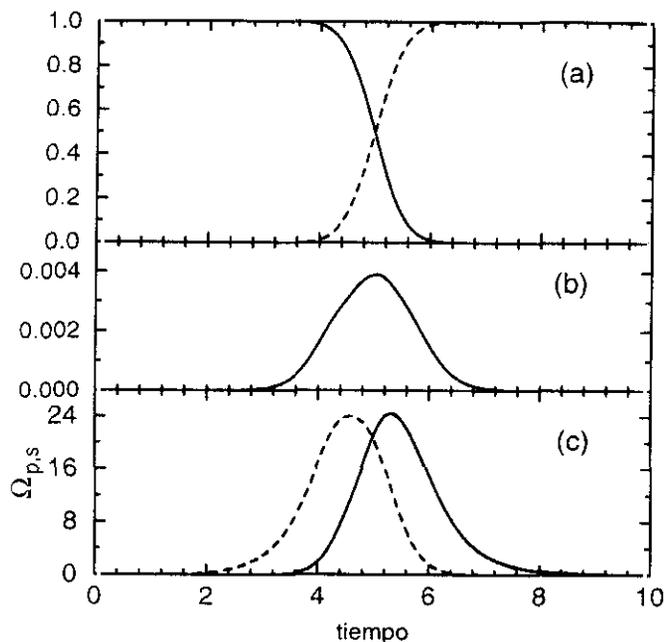


Figura 4.4: Transferencia de población mediante control óptimo en el sistema Λ . En (a) se muestra $P_1(t)$ (línea continua) y $P_3(t)$ (línea discontinua); en (b) se muestra $P_2(t)$ y en (c) se muestran los pulsos óptimos, $\Omega_p(t)$ (línea continua) y $\Omega_s(t)$ (línea discontinua).

en la sección [1.2.1]). Utilizando como condiciones iniciales: $\Omega_0 = 10$, $\tau = 0$ (los dos pulsos solapan completamente), $\theta = 1$ y $\lambda = 0$, hemos obtenido los pulsos $\Omega_{p,s}(t)$ (y la consiguiente dinámica del sistema) que se muestran en la figura 4.4 después de 1000 iteraciones. Las características de los pulsos y de la dinámica son típicas del procedimiento STIRAP.

En realidad, siendo estrictos, el resultado no son pulsos óptimos, dado que el algoritmo no había convergido, y fue finalizado a conveniencia, pero para obtener buenos resultados no hacen falta tantas iteraciones. Cabe destacar, además, que resultados muy parecidos pueden obtenerse a partir de una amplia gama de parámetros: la intensidad de los pulsos puede penalizarse ligeramente ($\lambda \leq 0.1$) y el parámetro θ puede variarse en más de 3 órdenes de magnitud. Igualmente se puede partir de pulsos iniciales en secuencia directa (esto es, con el pulso bombeo precediendo al pulso Stokes): aunque la forma de los pulsos varíe⁷, de nuevo es posible advertir la secuencia en orden inverso. Esta aparente gran estabilidad del método, comprobada numéricamente, nos invita a analizar la topología del funcional.

⁷Lo que resulta comprensible: puesto que no se penaliza la intensidad de los pulsos, el algoritmo de control óptimo no tiende a borrar la forma inicial de éstos, sino a deformarla hasta lograr que los máximos de los pulsos mantengan la secuencia en orden inverso.

La topología del funcional

Para analizar la topología del funcional, introducimos lo que denominamos *plano fase*, donde se representa la probabilidad de alcanzar el estado deseado, $|3\rangle$, a tiempo final, en función de dos parámetros del láser: aquellos que consideramos que tienen mayor importancia física para *clasificar* el tipo de solución. (En general, en vez de la probabilidad de alcanzar el estado final, se puede representar el valor del funcional, \mathcal{O}' .)

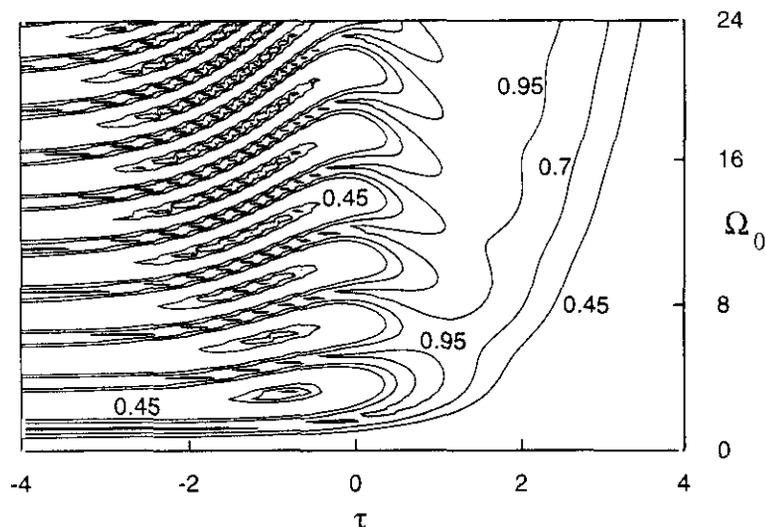


Figura 4.5: Transferencia de población en el sistema A en función de la frecuencia de Rabi, Ω_0 , y del tiempo de retardo, τ .

En el caso del sistema A, los parámetros a escoger son evidentemente la frecuencia de Rabi máxima y el retardo entre los pulsos. En la figura 4.5 se muestra el plano fase correspondiente al sistema A, utilizando la forma de los pulsos que viene dada en la ecuación (4.29). (Hemos comprobado, sin embargo, que la forma particular de los pulsos no altera sustancialmente la topología del plano fase, sobre todo en la región de transferencia adiabática.) Las líneas de contorno de la figura representan valores de 0.3, 0.6 y 0.9 en la probabilidad de alcanzar el estado $|3\rangle$ a tiempo T . El signo del retardo se ha elegido de manera que retardos positivos implican la secuencia de orden inverso característica del método STIRAP.

El estudio del plano fase nos proporciona a la vez dos tipos de información:

Por un lado cuantifica la estabilidad o insensibilidad de los esquemas que se representan, ante variaciones de los parámetros. En nuestro caso podemos apreciar visualmente cómo existe una amplia región casi continua, en la zona de secuencias inversas, donde el rendimiento del proceso es muy elevado. Ésta es la región donde el proceso STIRAP tiene lugar. Aumentando el retardo el rendimiento decae rápidamente, pues es impres-

cindible que ambos pulsos solapen. Sin embargo, en la región de secuencias en orden directo ($\tau < 0$) la topología presenta constantemente oscilaciones o islas que implican máximos locales de muy poca estabilidad, que dan lugar a las soluciones de tipo π , en la región en la que los pulsos ya no solapan ($\tau \leq -4$). Es fácil apreciar en esta zona que los máximos se suceden en intervalos regulares, de forma que se cumple el teorema del Área, que implica que $\int_0^T dt \Omega(t)$ debe ser múltiplo -impares- de π para que la transferencia sea máxima. También podemos apreciar en el plano fase, cómo la transferencia adiabática de tipo STIRAP, sólo comienza a exhibirse plenamente cuando el área es mayor que aproximadamente 7π , en concordancia con los requerimientos adiabáticos del proceso.

Por otro lado, el plano fase permite estimar las condiciones iniciales (pulsos iniciales) que conducen a los distintos tipos de solución. Debido a que el plano fase es de hecho una representación del funcional, \mathcal{O} , tal como se definió anteriormente (para el caso $\theta = \lambda = 0$), si reducimos la optimización al espacio de dos parámetros, Ω_0 y τ , el algoritmo de control óptimo no es sino una receta para buscar los máximos del plano fase, siguiendo la línea del gradiente. Por eso, inspeccionando la figura 4.5 podemos predecir aproximadamente qué pulsos iniciales nos conducirán a qué tipo de solución.

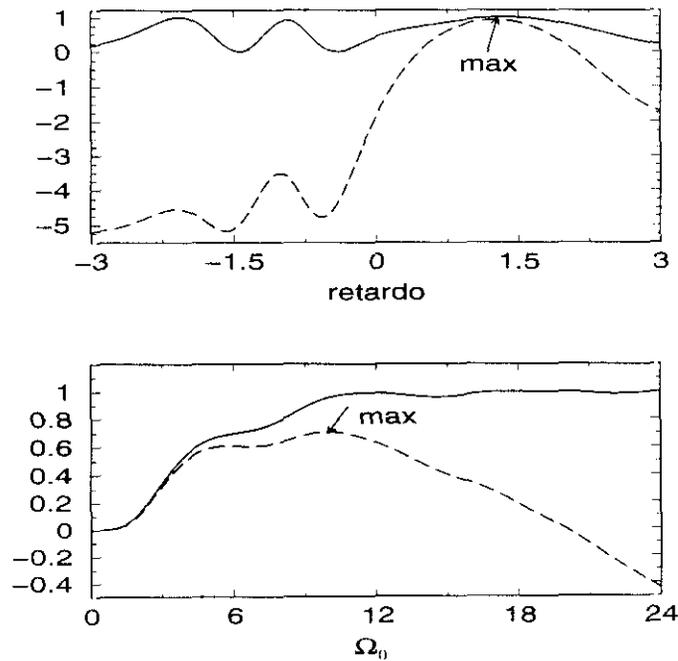


Figura 4.6: Efecto de los parámetros de penalización en el perfil del funcional \mathcal{O} en función del retardo (arriba) y de la frecuencia de Rabi (abajo). En el primer caso fijamos $\Omega_0 = 10$ y representamos \mathcal{O} con $\theta = 0$ (línea continua) y $\theta = 2$ (línea discontinua). La figura demuestra cómo penalizando la población del estado intermedio reforzamos el gradiente en la dirección de secuencias de orden inverso. En el segundo caso fijamos $\tau = -1$ y representamos \mathcal{O} con $\lambda = 0$ (línea continua) y $\lambda = 0.01$ (línea discontinua). Se demuestra cómo penalizando la intensidad del campo se pueden eliminar los máximos del funcional en la región de altas intensidades.

Como se discutió anteriormente, en el funcional se pueden añadir parámetros de penalización. Estos parámetros cambian el paisaje del funcional, y por tanto, también los gradientes que conducen al máximo. Eligiendo adecuadamente el parámetro θ podemos eliminar prácticamente todas las soluciones del plano fase en la región de secuencias en orden directo, de forma que aumentamos el área de condiciones iniciales que conducen a la solución STIRAP. Penalizando la intensidad de los pulsos, por contra, hacemos disminuir \mathcal{O} para valores altos de Ω_0 y por tanto eliminamos las soluciones de la zona superior del pulso, acotando de forma clara los máximos del funcional en la región STIRAP. En la figura 4.6 mostramos el efecto que producen ambos parámetros en la topología del funcional.

Una de las desventajas del método del gradiente es su dificultad para encontrar máximos estables, dada la complejidad de la topología del funcional, especialmente en la zona de islas. Pero no sólo: en la región STIRAP existe una secuencia de máximos y puntos silla (máximos en la dirección de τ , pero mínimos en la dirección de Ω_0) que, aunque implican todos ellos buenos rendimientos en el proceso, impiden sondear pulsos óptimos más intensos. Esto no ocurre, por ejemplo, utilizando técnicas de control local, puesto que los algoritmos exigen fijar la población del estado intermedio en valores muy pequeños, que automáticamente implican la aparición de pulsos intensos. Sin embargo, nosotros hemos advertido que al permitir una optimización no restringida al espacio de parámetros (simplemente discretizada en la malla temporal de la propagación) basta con penalizar ligeramente la población del estado intermedio para que a través del método del gradiente podamos obtener pulsos donde la intensidad no es un factor limitante. En el apéndice C presentamos un argumento de tipo heurístico para intentar comprender cómo la secuencia en orden inverso puede emerger de las ecuaciones matemáticas de control óptimo, con los convenientes sesgos.

4.4.3 Control óptimo en el sistema de 5 niveles acoplados secuencialmente

En esta sección analizaremos las respuestas que los algoritmos de control óptimo aportan al proceso de transferencia de población adiabática en un sistema de 5 niveles acoplados secuencialmente. En realidad, gran parte de las características de este sistema son extrapolables a Hamiltonianos con acoplamientos secuenciales, con un número *impar* de niveles, por lo que el caso $n = 5$ es el prototipo o paradigma del estudio más general.

Como vimos en este capítulo, se han formulado varios esquemas para optimar el proceso. Desde el punto de vista de los estados vestidos, Shore y otros [178] propusieron el esquema denominado A-STIRAP, mientras que a partir de técnicas de control local,



Malinovsky y Tannor [179] propusieron el esquema S-STIRAP. En esta sección veremos que las técnicas de control óptimo permiten obtener tanto uno como otro esquema, dependiendo de las condiciones iniciales y de la construcción del funcional. Igualmente, en casos intermedios, las soluciones que emergen del control óptimo permiten aproximar las características de los dos esquemas.

Para facilitar la clasificación de las soluciones, y también para simplificar la búsqueda, en una primera aproximación hemos reducido la optimización a un espacio de parámetros, restringiendo la forma de los pulsos de acuerdo con las siguientes funciones:

$$\Omega_{p,s}(t) = \Omega_0 / \cosh^2\left(t - \frac{T \pm \tau}{2}\right), \quad (4.30)$$

para los pulsos bombeo y Stokes (tal como en la ecuación (4.29)), mientras que para los pulsos intermedios (o *straddling pulses*) hemos elegido la forma

$$\Omega_{st1,2}(t) = R_\Omega \Omega_0 / \cosh^2\left(t - \frac{T \mp \tau_s}{2}\right), \quad (4.31)$$

donde R_Ω es la relación entre la frecuencia de Rabi máxima de los pulsos intermedios y la frecuencia de Rabi máxima de los pulsos bombeo y Stokes; τ_s es el tiempo de retardo entre el primer y el segundo pulso intermedio, de manera que en este caso, el signo positivo implica una secuencia de orden directo entre los pulsos intermedios (Ω_{st1} precede a Ω_{st2}). Mediante esta opción en la forma de los pulsos, se puede reducir la optimización al espacio de cuatro parámetros, que permiten reproducir ora una solución clasificable como del tipo S-STIRAP

- $\Omega_0 \tau \gg 1, \tau > 0, R_\Omega > 1, \tau_s \approx 0$;

ora una solución clasificable como del tipo A-STIRAP

- $\Omega_0 \tau \gg 1, \tau > 0, R_\Omega \approx 1, \tau_s \approx \tau > 0$.

El resultado S-STIRAP

Para obtener pulsos óptimos del tipo S-STIRAP es necesario sesgar el funcional penalizando la población de *todos* los estados intermedios. Recuérdese que el esquema S-STIRAP surgió en el ámbito de los algoritmos de control local, al *imponer* que la población de los estados intermedios fuese muy pequeña y constante. En el caso de los algoritmos de control óptimo, un efecto parecido se puede obtener incluyendo en el funcional un término con la forma $\theta \int_0^T dt (a_2^*(t)a_2(t) + a_3^*(t)a_3(t) + a_4^*(t)a_4(t))$. Este requerimiento en modo

alguno invalida el método, puesto que se basa en argumentos físicos que no anticipan *a priori* el tipo de respuesta o solución, al menos no de forma evidente.

Sin embargo, para obtener la solución S-STIRAP no es necesario penalizar la intensidad de los distintos pulsos (aunque si se favorece la intensidad de los pulsos intermedios, utilizando un parámetro λ negativo para éstos, y no para los pulsos bombeo y Stokes, el esquema S-STIRAP surge de forma más acusada) ni tampoco utilizar condiciones iniciales (pulsos iniciales) que impliquen pulsos del tipo S-STIRAP.

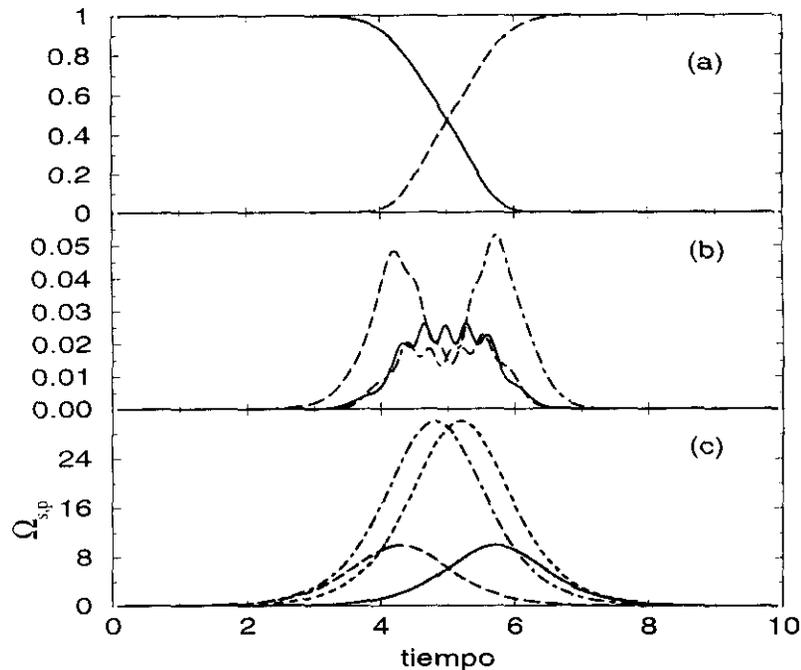


Figura 4.7: Transferencia de población mediante control óptimo en un sistema de 5-niveles, caracterizando el esquema S-STIRAP. En (a) se muestra $P_1(t)$ (línea continua) y $P_5(t)$ (línea discontinua); en (b) se muestra $P_2(t)$ (línea de trazos), $P_3(t)$ (línea continua) y $P_4(t)$ (línea de punto y trazo). Finalmente en (c) se muestran los pulsos óptimos $\Omega_1(t)$ (línea continua), $\Omega_2(t)$ (línea de trazo corto), $\Omega_3(t)$ (línea de punto y trazo) y $\Omega_4(t)$ (línea de trazo largo).

En la figura 4.7 se muestran los pulsos óptimos y la dinámica del sistema que dirigen, obtenidos a partir de optimar los parámetros $\{\Omega_0, \tau, R_\Omega, \tau_s\}$ utilizando pulsos iniciales con parámetros: $\Omega_0^{in} = 8$, $\tau^{in} = 0$, $R_\Omega^{in} = 1$ y $\tau_s^{in} = 0$; y con las siguientes penalizaciones, $\theta = 1$, $\lambda = 0$. Los resultados exhiben las características propias del esquema S-STIRAP. La intensidad de los pulsos intermedios es aproximadamente 3 veces mayor que la intensidad de los pulsos bombeo y Stokes ($R_\Omega^{opt} \approx 3$), que proceden en secuencia en orden inverso ($\tau^{opt} \approx 1.4 > 0$). Además, se puede advertir que el segundo pulso intermedio (que conecta los niveles $|3\rangle$ y $|4\rangle$) precede ligeramente al primer pulso intermedio, que conecta los niveles $|2\rangle$ y $|3\rangle$, o sea, $\tau_s^{opt} \approx -0.4 \leq 0$. Este hecho asegura que el primer pulso intermedio esté encendido durante todo el tiempo en el que el pulso bombeo (que está retardado) lo está

y que igualmente el segundo pulso intermedio esté encendido durante todo el tiempo en el que el pulso Stokes lo está.

Cuando el parámetro R_Ω tiende hacia valores más altos, o en el caso de que la optimización utilice de partida pulsos más anchos para los pulsos intermedios, entonces el parámetro τ_s deja de afectar al resultado final, y por tanto el valor óptimo de τ_s es muy próximo al valor inicial. Cuando, por contra, R_Ω tiende a la unidad, ya no se puede asegurar el carácter abarcante de los pulsos intermedios, y por tanto la solución óptima tiende hacia la solución A-STIRAP, y $\tau_s \approx \tau$. Sin embargo, penalizando la población de todos los estados intermedios, la situación primera ocurre en prácticamente todas las situaciones, casi independientemente de la secuencia de pulsos de partida. Igualmente hemos realizado una optimización sin restricciones a una forma funcional determinada. Sin embargo los resultados no se logran mejorar en la mayoría de los casos; de hecho los algoritmos tienden a quedarse atrapados en máximos locales, próximos a la secuencia de partida, y por ello estructuralmente más cercanos a la solución A-STIRAP.

El resultado A-STIRAP

Para obtener un mecanismo de tipo A-STIRAP a través de la optimización global resulta conveniente penalizar la población de los estados intermedios $|2\rangle$ y $|4\rangle$, *pero no* la población del estado intermedio $|3\rangle$. Debido a que esta solución es muy próxima al mecanismo STIRAP (recuérdese que originalmente se formuló como una aplicación del STIRAP a un sistema en configuración M), resulta más conveniente proceder mediante la optimización sin restricciones. Esto es así porque el gradiente en dirección hacia valores de τ positivos es muy fuerte, bastante más que el gradiente en dirección positiva de R_Ω , por lo que el algoritmo puede quedar atrapado en soluciones próximas a la inicial, si R_Ω^{in} es suficientemente pequeño. En realidad, éste es el parámetro crítico que inicialmente dirige la búsqueda, desde las primeras iteraciones, en la dirección de un esquema u otro. Para valores pequeños de R_Ω^{in} , τ_s tiende a ser ligeramente negativo, como hemos visto, de forma que se pueda cumplir la condición imprescindible del esquema S-STIRAP (que los pulsos intermedios abarquen a los pulsos inicial y final). Sin embargo, si inicialmente o en las primeras iteraciones R_Ω decrece por debajo de ciertos valores críticos (que varían dependiendo del valor del resto de las penalizaciones y parámetros), entonces resulta imposible que se cumpla la condición abarcante de los pulsos intermedios, y τ_s tiende a ser positivo para permitir que el esquema S-STIRAP converja en el esquema A-STIRAP.

En la figura 4.8 mostramos la secuencia de pulsos óptimos y la correspondiente evolución dinámica de la población de los distintos niveles, obtenidos a partir del algoritmo de control óptimo, sin restricciones, con parámetros iniciales: $\Omega_0^{in} = 12$, $\tau^{in} = 0$, $R_\Omega^{in} = 1$

y $\tau_s^{in} = 0$, mientras que los valores óptimos obtenidos son, aproximadamente: $\Omega_0^{op} \approx 13$, $\tau^{op} \approx \tau_s^{op} \approx 0.5$, y $R_\Omega^{op} \approx 1$.

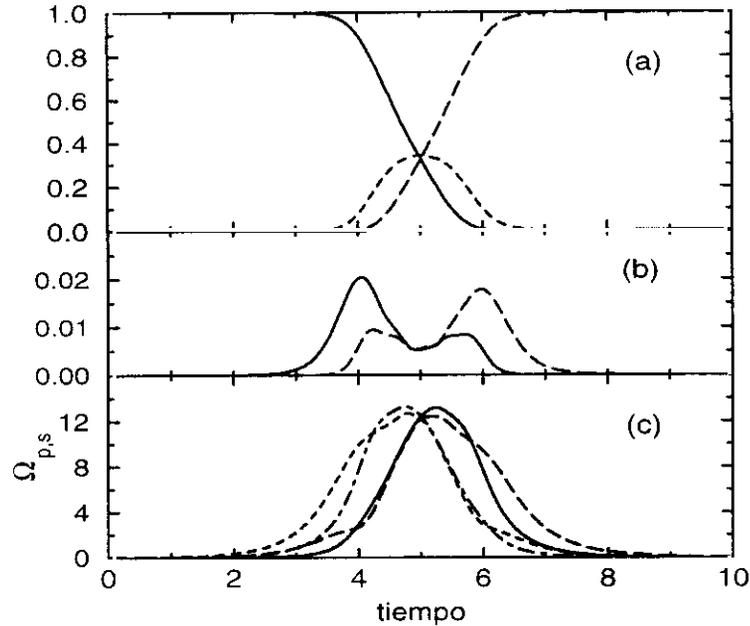


Figura 4.8: Transferencia de población mediante control óptimo en el sistema de 5-niveles, caracterizando el esquema A-STIRAP. En (a) se muestra $P_1(t)$ (línea continua), $P_3(t)$ (línea de trazo corto) y $P_5(t)$ (línea de trazo largo); en (b) se muestra $P_2(t)$ (línea continua) y $P_4(t)$ (línea discontinua). Finalmente en (c) se muestran los pulsos óptimos $\Omega_1(t)$ (línea continua), $\Omega_2(t)$ (línea de trazo corto), $\Omega_3(t)$ (línea de punto y trazo) y $\Omega_4(t)$ (línea de trazo largo).

4.4.4 Control óptimo en el sistema de 4 niveles acoplados secuencialmente

Ahora estudiaremos el proceso de transferencia de población en un sistema de 4 niveles. Las características de este sistema son en gran medida generalizables a cualquier sistema con un número par de niveles, acoplados secuencialmente. En este sentido, el sistema representa un prototipo distinto, pero que ocupa un papel semejante, al caso de 5 niveles estudiado anteriormente.

Mostraremos que las técnicas de control óptimo proporcionan una solución cuyas características son semejantes al método S-STIRAP formulado para el sistema de 5-niveles e igualmente obtenido mediante técnicas de control local.

Al igual que en el caso anterior, para facilitar la búsqueda y clasificación de las soluciones óptimas, en primera instancia se realizó una optimización restringida a los parámetros que definen la forma de los pulsos. Para los pulsos bombeo y Stokes se eligió la misma

forma que en las ecuaciones (4.29) y (4.30). Sin embargo, para el pulso intermedio se eligió la forma:

$$\Omega_{st}(t) = R_{\Omega}\Omega_0 / \cosh(t - \frac{T}{2}), \quad (4.32)$$

que implica que el pulso intermedio es más ancho temporalmente que los pulsos inicial y final, facilitando la posibilidad de que su envolvente abarque a la de los otros pulsos. Tanto en este sentido como en la elección del número de parámetros: Ω_0 , τ y R_{Ω} , la búsqueda del esquema óptimo estaba inicialmente orientada hacia el tipo de solución: el esquema S-STIRAP.

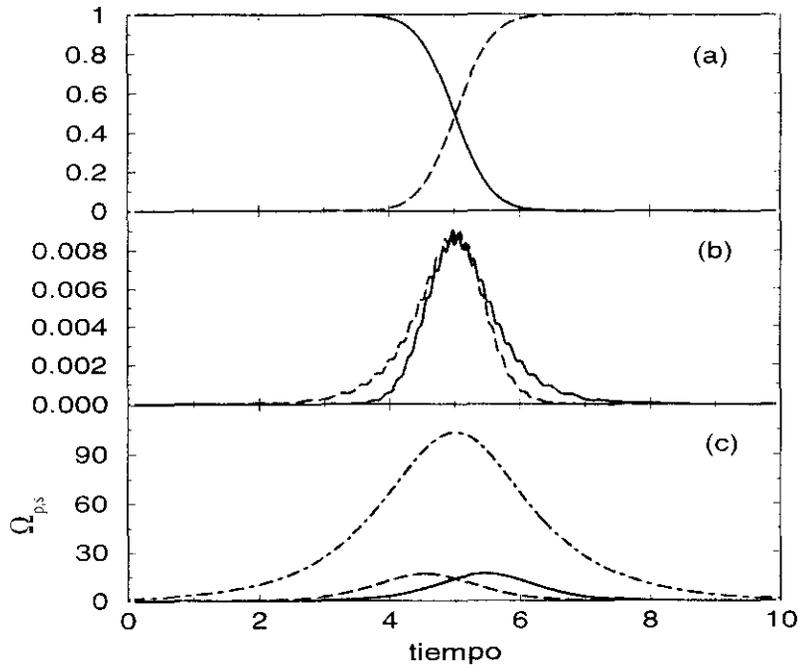


Figura 4.9: Transferencia de población mediante control óptimo en el sistema de 4-niveles, caracterizando el esquema S-STIRAP. En (a) se muestra $P_1(t)$ (línea continua) y $P_3(t)$ (línea discontinua); en (b) se muestra $P_2(t)$ (línea continua) y $P_4(t)$ (línea discontinua); en (c) se muestran los pulsos óptimos $\Omega_1(t)$ (línea continua), $\Omega_2(t)$ (línea de trazo largo) y $\Omega_3(t)$ (línea de punto y trazo).

En la figura 4.9 se muestran los resultados de la optimización, utilizando las siguientes condiciones iniciales: $\Omega_0^{in} = 6$, $\tau^{in} = 0$ y $R_{\Omega}^{in} = 1$, que no implican ningún sesgo añadido. Los parámetros de penalización se han fijado como: $\theta = 1$ y $\lambda = 0$, de forma que penalizamos la población de los dos niveles intermedios, pero no la intensidad de los pulsos. Como podemos observar, el resultado óptimo implica un aumento considerable en la intensidad de los pulsos bombeo y Stokes, $\Omega_0^{op} \approx 16.8$, cuya secuencia de nuevo emerge en orden inverso $\tau^{op} \approx 0.9$ y un aumento prácticamente espectacular en la intensidad del pulso intermedio, pues $R_{\Omega}^{op} \approx 6$. Con estos parámetros la población de los niveles intermedios es inferior a 0.01 durante todo el proceso.

En realidad el mismo esquema emerge igualmente cuando la forma del pulso intermedio no se elige inicialmente más ancha que la de los otros pulsos. Los parámetros de penalización pueden variarse igualmente en un rango relativamente amplio ($\theta \in [1, 10]$ y $\lambda \in [0, 10^{-2}]$). Aunque se obtengan pulsos de tipo S-STIRAP, el parámetro R_Ω (y consiguientemente la población de los estados intermedios) depende en gran medida de parámetros iniciales de los pulsos.

4.5 Análisis de los esquemas en la representación de los estados vestidos

En las secciones anteriores mostramos cómo los algoritmos de control óptimo podían proporcionarnos esquemas identificables como S-STIRAP o A-STIRAP, dependiendo del valor de los parámetros utilizados en la optimización y del número de niveles del Hamiltoniano. Sin embargo, la optimización no proporciona mayores pistas sobre el mecanismo subyacente en la transferencia de población llevada a cabo según los distintos métodos. La dinámica de las distintas poblaciones vibracionales es el único observable que permite proporcionar algunas indicaciones. En el sistema de 5-niveles, la evolución temporal de la población del nivel $|3\rangle$ muestra un comportamiento completamente distinto dependiendo del esquema. Sin embargo, este observable no proporciona ninguna indicación al respecto de una posible diferencia en el comportamiento del esquema S-STIRAP para el caso de 4- y 5-niveles.

Como en el sistema de 3-niveles en configuración Λ , el comportamiento global de los esquemas, analizado a partir de la topología del plano fase, puede proporcionar más información sobre las características de éstos. En esta sección estudiaremos la estabilidad de los distintos esquemas, esto es, el grado de sensibilidad de los mecanismos respecto a variaciones en los parámetros que los definen, utilizando la información que proporciona el plano fase, y además analizaremos la dinámica de los sistemas utilizando la representación de los estados vestidos. Observaremos primero las diferencias presentes entre los métodos S-STIRAP y A-STIRAP en el sistema de 5-niveles. Seguidamente demostraremos la clara diferencia en el mecanismo por el que opera el método S-STIRAP en el caso de 4- y de 5-niveles.

4.5.1 Confrontación de los esquemas S-STIRAP y A-STIRAP

Las características dinámicas y el comportamiento global de los métodos S-STIRAP y A-STIRAP varían sólo con respecto al poblamiento del nivel $|3\rangle$. Primero observaremos las implicaciones de esta diferencia en la estabilidad de los esquemas y después analizaremos cómo se refleja en los estados vestidos. Veremos que en esta representación la dinámica

puede seguirse fielmente en un sólo estado adiabático que se prepara inicialmente, $|\Phi_0\rangle$. Como el estado preparado sólo solapa con tres de los niveles, podemos entender que los esquemas de tipo STIRAP en Hamiltonianos de 5-niveles deben comportarse como sistemas efectivos de 3-niveles. La distinta participación del nivel $|3\rangle$ en la dinámica de $|\Phi_0\rangle$ diferencia los comportamientos del S-STIRAP y del A-STIRAP.

Topología del plano fase

En la sección [4.4.3] utilizamos cuatro parámetros para clasificar los esquemas tipo STIRAP en el sistema de 5-niveles: la frecuencia de Rabi máxima de los pulsos Stokes y bombeo, Ω_0 , el tiempo de retardo entre los pulsos Stokes y bombeo, τ , la cociente entre la frecuencias de Rabi máxima de los pulsos intermedios y la de los pulsos Stokes/bombeo, R_Ω y finalmente el tiempo de retardo entre los pulsos intermedios, τ_s . Las condiciones que determinan el esquema A-STIRAP ($\tau_s \approx \tau$ y $R_\Omega \approx 1$) fijan dos parámetros, por lo que las propiedades globales del método pueden analizarse en función de Ω_0 y τ exclusivamente. Éstos serán los parámetros que elijeremos para calcular el plano fase que nos servirá para comparar los dos esquemas. En el caso S-STIRAP podemos fijar $\tau_s \approx 0$, pero el parámetro R_Ω sigue siendo libre. Para analizar la estabilidad de la solución óptima obtenida en [4.4.3] fijaremos el parámetro en el valor óptimo hallado, $R_\Omega = 3$.

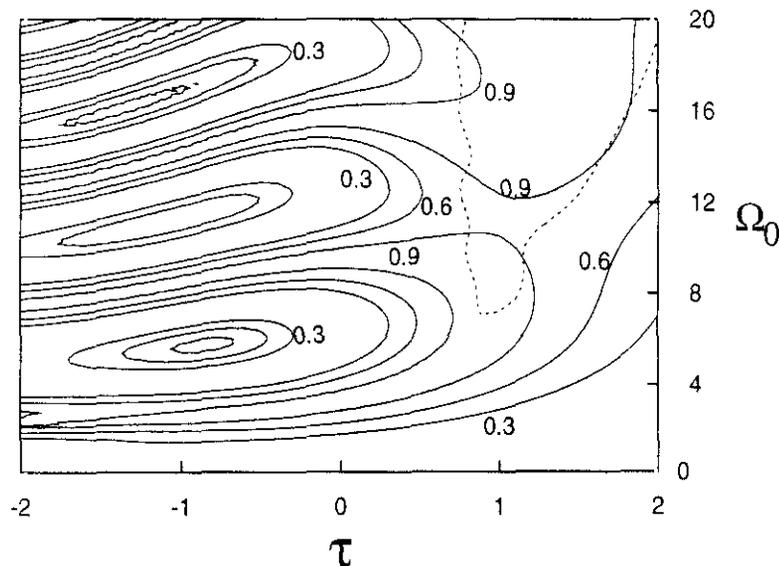


Figura 4.10: Transferencia de población en el sistema de 5-niveles de acuerdo con el esquema S-STIRAP, en función de la frecuencia de Rabi Ω_0 y del tiempo de retardo, τ .

En las figuras 4.10 y 4.11 se representa la población del nivel $|5\rangle$ a tiempos finales en función de Ω_0 y de τ , para los esquemas S-STIRAP y A-STIRAP respectivamente. Las líneas de contorno reflejan probabilidades de 0.3, 0.6 y 0.9. Además, mediante una línea

discontinua acotamos la región donde la media de la población desviada temporalmente a todos los estados intermedios es menor. Definimos a esta magnitud como

$$\langle P_{int}(t) \rangle = \frac{1}{N\sigma} \sum_i^N \int dt P_i(t),$$

donde $N = 3$ es el número de estados intermedios, σ es la anchura del pulso y $P_i(t)$ son las poblaciones de los estados intermedios. En el caso S-STIRAP la línea discontinua acota una población media de 0.06, mientras que en el caso A-STIRAP la línea acota una población media mayor, de 0.12. Evidentemente, en este último la participación de los distintos niveles es muy poco simétrica, ya que la contribución del nivel $|3\rangle$ a $\langle P_{int}(t) \rangle$ es prácticamente del 90%. Por tanto, el esquema A-STIRAP sólo resulta eficaz si el tiempo característico de fluorescencia (o decaimiento) de este nivel es muy superior al tiempo de duración del proceso. Si descontamos la contribución de dicho nivel, la línea discontinua de contorno sería parecida a la de la figura 4.10.

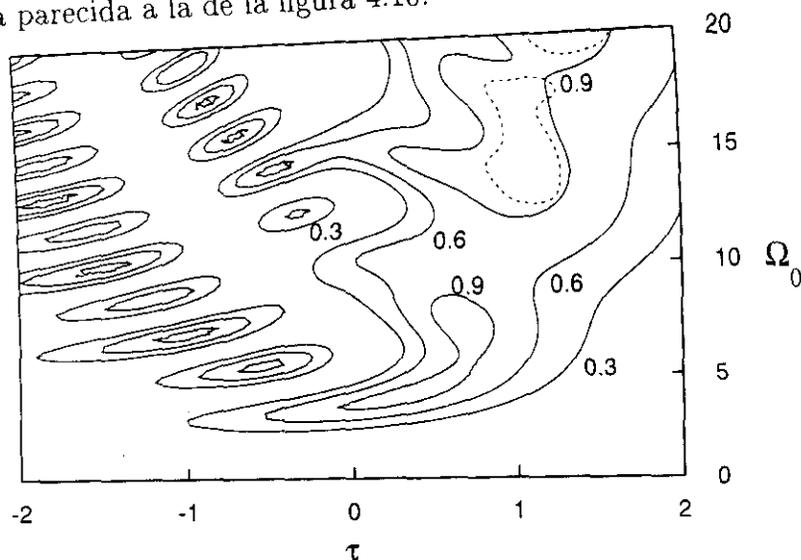


Figura 4.11: Transferencia de población en el sistema de 5-niveles de acuerdo con el esquema A-STIRAP, en función de la frecuencia de Rabi Ω_0 y del tiempo de retardo, τ .

La intersección entre las regiones donde el rendimiento del proceso de transferencia es máximo y la población media desviada es mínima, representa la zona donde el esquema funciona mejor: este área es una medida de la estabilidad del método. De la comparación de las figuras podemos inferir que el esquema S-STIRAP es más robusto que el esquema A-STIRAP, incluso prescindiendo de considerar la población media. En ambos casos la topología del plano fase se parece mucho a la del caso STIRAP, en la región de secuencias de orden inverso. Pero en el caso S-STIRAP, la correspondencia entre ambos esquemas es prácticamente perfecta en todo el dominio de definición del plano fase. Esta correspondencia refleja las características comunes entre los tres métodos, que serán analizadas en el siguiente apartado.

El modelo de tres niveles efectivos

A partir de la comparación de las figuras 4.5, 4.10 y 4.11 resulta evidente que la transferencia de población en el sistema de 5-niveles (tanto en los esquemas S-STIRAP y A-STIRAP) comparte algunas propiedades con el esquema STIRAP: el uso de una secuencia de pulsos en orden inverso y la existencia de un estado atrapado en el que se prepara el sistema a tiempo inicial. Esto implica que de alguna manera es posible reducir el sistema de 5-niveles a un sistema efectivo de 3-niveles. Resulta, de hecho, que hay dos maneras diferentes de realizar esta reducción, representadas por los esquemas S-STIRAP y A-STIRAP, que dan lugar a distintas formas de poblar el nivel $|3\rangle$ a tiempos intermedios.

El Hamiltoniano del sistema de 5-niveles utilizando todos los pulsos sintonizados en resonancia con sus respectivas transiciones, tiene la forma:

$$H(t) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & \Omega_p(t) & 0 & 0 & 0 \\ \Omega_p(t) & 0 & \Omega_1(t) & 0 & 0 \\ 0 & \Omega_1(t) & 0 & \Omega_2(t) & 0 \\ 0 & 0 & \Omega_2(t) & 0 & \Omega_s \\ 0 & 0 & 0 & \Omega_s(t) & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.33)$$

Es fácil encontrar los autovalores o cuasi-energías del Hamiltoniano. Cuando se utiliza la secuencia S-STIRAP ($\Omega_1 = \Omega_2 = \Omega_{ST}, \Omega_{ST} \gg \Omega_{p,s}$), los autovalores son:

$$\omega_0^A = 0; \quad (4.34)$$

$$\omega_{1,2}^A = \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\Omega_s^2 + \Omega_p^2)/2};$$

$$\omega_{3,4}^A = \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \Omega_{ST},$$

mientras que para la secuencia A-STIRAP ($\Omega_1 = \Omega_s, \Omega_2 = \Omega_p$) son:

$$\omega_0^A = 0; \quad (4.35)$$

$$\omega_{1,2}^A = \pm \frac{1}{2} \sqrt{\Omega_s^2 + \Omega_p \Omega_s + \Omega_p^2};$$

$$\omega_{3,4}^A = \pm \frac{1}{2} \sqrt{\Omega_s^2 - \Omega_p \Omega_s + \Omega_p^2}.$$

El estado vestido correspondiente al autovalor ω_0^A es el estado atrapado, cuya forma

$$|\Phi_0\rangle = \{ \Omega_s; 0; -\frac{\Omega_s \Omega_p}{\Omega_{ST}}; 0; \Omega_p \} / \Omega_e^s, \quad (4.36)$$

es

con $\Omega_e^s = \sqrt{\Omega_s^2 + \Omega_p^2}$, en el caso S-STIRAP, mientras que en el caso A-STIRAP tiene la forma

$$|\Phi^0\rangle = \{ \Omega_s^2 ; 0 ; -\Omega_s \Omega_p ; 0 ; \Omega_p^2 \} / \Omega_e^a, \quad (4.37)$$

con $\Omega_e^a = \sqrt{\Omega_s^4 + \Omega_s^2 \Omega_p^2 + \Omega_p^4}$. Resulta evidente que en ambos casos este estado se prepara a tiempos iniciales por medio de la secuencia de láseres en orden inverso Stokes/bombeo. Si la evolución es adiabática, entonces el estado del sistema vendrá caracterizado en todo momento por $|\Phi_0(t)\rangle$, y por tanto sólo los niveles $|1\rangle$, $|3\rangle$ y $|5\rangle$ estarán poblados. La diferencia estriba, no obstante, en cómo se puebla el nivel $|3\rangle$. Cuando las frecuencias de Rabi de los pulsos Stokes y bombeo son iguales ($\Omega_s(t_c) = \Omega_p(t_c)$) la población en este nivel alcanza un máximo, que será

$$P_3^{max} = 1/3$$

en el caso A-STIRAP, mientras que en el caso S-STIRAP es sólomente

$$P_3^{max} = \frac{\Omega_p^2(t = t_c)}{2\Omega_{ST}^2(t = t_c)},$$

valor que tiende asintóticamente a cero cuando R_Ω tiende a infinito.

La reducción del sistema de 5-niveles a un sistema de 3-niveles se ha logrado en la región $\tau > 0$, donde las secuencias de los pulsos están en orden inverso. En esta región la diferencia entre los esquemas S-STIRAP y A-STIRAP se debe sólo a la distinta población del nivel $|3\rangle$, nivel que no existe en el caso STIRAP. En la región de secuencias en orden directo ($\tau < 0$) no existe semejanza en el comportamiento del sistema de 5-niveles y el sistema de 3-niveles. Sin embargo la concordancia entre los planos fase de los esquemas STIRAP y S-STIRAP sigue siendo asombrosa en esta región. Ello se debe al efecto de los pulsos intermedios, que son mucho más intensos que los pulsos bombeo y Stokes. Debido a esto, podemos realizar un procedimiento de eliminación adiabática de todos los niveles intermedios: $\dot{a}_2 \approx \dot{a}_3 \approx \dot{a}_4 \approx 0$ obteniendo ecuaciones para un sistema aproximado de dos niveles, $|1\rangle$ y $|5\rangle$, acoplados mediante un pulso efectivo en resonancia con la transición. La dinámica de este sistema sigue evidentemente la fórmula de Rabi, dando lugar a las oscilaciones periódicas del rendimiento del proceso, que se observan en el plano fase en la región $\tau < 0$. Por ello el comportamiento es semejante al observado en el caso de 3-niveles. Este proceso en nada tiene en cuenta el proceso coherente mediante el cual se bloquea la población de los estados $|2\rangle$ y $|4\rangle$ y se prepara un estado atrapado, en la región $\tau > 0$, y por tanto no se puede aplicar en esta región.

4.5.2 *El comportamiento S-STIRAP dependiendo del número de niveles*

A partir de los datos de la optimización local y de la optimización global hemos identificado un nuevo esquema de transferencia de población, el S-STIRAP, cuya validez no parece limitada al número de niveles del Hamiltoniano: la secuencia de pulsos y la dinámica de las poblaciones son semejantes en los sistemas de 4- y 5-niveles. Sin embargo, observaremos que el comportamiento global del esquema es completamente diferente en uno y otro caso, reflejando una diferencia que se mantiene dependiendo de que el número de niveles sea par o impar. En el sistema de 5-niveles las propiedades del esquema son las del paso adiabático característico en STIRAP. Pero en el sistema de 4-niveles no existe verdaderamente un estado atrapado y el Hamiltoniano puede reducirse a un sistema de 2-niveles, exhibiendo las oscilaciones características de la solución de Rabi.

Topología del plano fase

En el método S-STIRAP existen tres parámetros característicos que definen las propiedades del sistema: la frecuencia de Rabi Ω_0 , el tiempo de retardo τ y la relación entre las frecuencias de los pulsos intermedios y Ω_0 , R_Ω . En la sección anterior mostramos el comportamiento de la población del nivel $|5\rangle$ a tiempo final en el dominio $\Omega_0 - \tau$ para el sistema de 5-niveles, fijando R_Ω en el valor que se obtuvo tras la optimización. Esa figura (Fig. 4.10) debe contrastarse con la figura 4.12, donde se muestra el plano fase correspondiente al sistema de 4-niveles, fijando igualmente R_Ω en su valor óptimo, $R_\Omega = 6$.

En esta figura, las líneas de contorno representan probabilidades de 0.9 y 0.1 de alcanzar el estado $|4\rangle$ a tiempo final. La línea discontinua acota la región donde la población media de los estados intermedios ($|2\rangle$ y $|3\rangle$) es del orden de 0.01. Las características más sobresalientes de la solución son el comportamiento simétrico del rendimiento de la transferencia con respecto al tiempo de retardo y el comportamiento oscilatorio con respecto a la frecuencia de Rabi. Estas dos características son completamente distintas a las observadas en el sistema de 5-niveles, donde la secuencia de orden inverso (τ) aseguraba una transferencia adiabática, y por tanto independiente de Ω_0 , una vez alcanzado el régimen

correspondiente ($\Omega_e \tau \gg 1$).

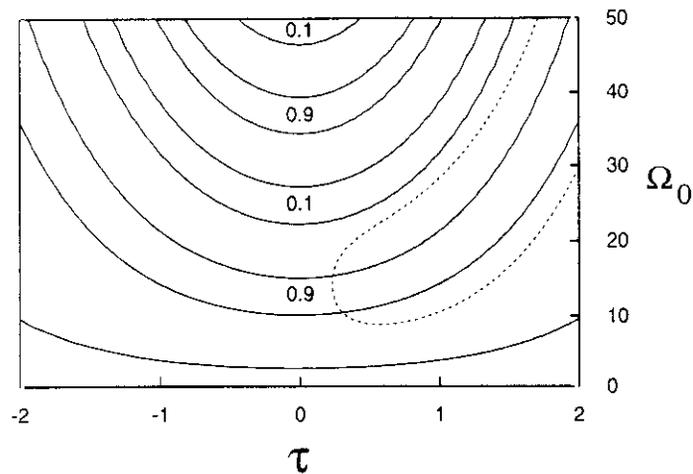


Figura 4.12: Transferencia de población en el sistema de 4-niveles de acuerdo con el esquema S-STIRAP, en función de la frecuencia de Rabi Ω_0 y del tiempo de retardo, τ .

Para obtener la figura hemos cambiado ligeramente la forma de los pulsos intermedios, al igual que en la ecuación (4.32)

$$\Omega_{st}(t) = R_\Omega \Omega_0 / \cosh(t - \frac{T}{2}), \quad (4.38)$$

haciéndolos más anchos que los pulsos bombeo y Stokes (Ec.(4.30)). La elección permite que los pulsos intermedios abarquen a los pulsos bombeo y Stokes en todo el dominio de tiempos de retardo, facilitando la visualización de la simetría del plano fase. En realidad las características del método no dependen de la forma de los pulsos, pero el resultado se deteriora claramente cuando no se cumple esta condición, lo que sucede bien cuando R_Ω no es suficientemente grande, bien cuando $|\tau|$ es muy grande.

Las diferencias observadas al comparar los respectivos planos fase se evidencian igualmente si representamos la dependencia del rendimiento de la transferencia en función del parámetro R_Ω . Esto se representa en la figura 4.13, donde fijamos los restantes parámetros en condiciones donde el esquema funciona perfectamente. Para el sistema de 5-niveles (a) representamos con línea continua la población final del nivel $|5\rangle$, con línea discontinua de trazo corto el promedio temporal de las poblaciones de los niveles $|2\rangle$ y $|4\rangle$ y con línea discontinua de trazo largo el promedio temporal de la población del nivel $|3\rangle$. Hemos fijado los restantes parámetros en los valores $\Omega_0 = 5$ y $\tau = 1.5$. Para el sistema de 4-niveles (b) representamos con línea continua la población final del nivel $|4\rangle$ y con línea discontinua el promedio temporal de la población de los niveles intermedios. Los restantes parámetros se han fijado en los valores $\Omega_0 = 8$ y $\tau = 1$.

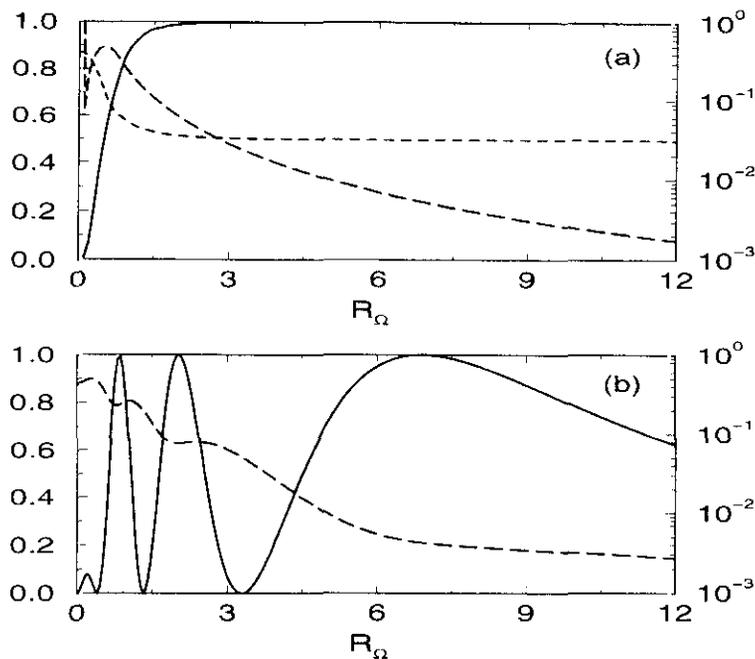


Figura 4.13: Transferencia de población en el esquema S-STIRAP en función de R_Ω y según el número de niveles. En (a) se muestra el caso de 5-niveles. El rendimiento del proceso (línea continua) no depende de R_Ω en la región adiabática, mientras que $\langle P_3(t) \rangle$ (línea de trazo corto) es pequeño y permanece constante y $\langle P_2(t) + P_4(t) \rangle$ (línea de trazo largo) tiende exponencialmente a cero. En (b) se muestra el caso de 4-niveles. El rendimiento del proceso (línea continua) oscila en función de R_Ω , mientras $\langle P_2(t) + P_4(t) \rangle$ tienden a cero en una secuencia escalonada.

En el caso de 5-niveles se puede observar que el resultado final no depende de variaciones en R_Ω , cuando el régimen adiabático se ha alcanzado. La condición de adiabaticidad fija también la población media en el nivel $|3\rangle$. Los niveles $|2\rangle$ y $|4\rangle$, que en condiciones perfectamente adiabáticas no estarían poblados en absoluto, son ligeramente excitados debido a los términos no-adiabáticos. Sin embargo esta población depende del inverso de la frecuencia de Rabi de los pulsos intermedios, por lo que ésta decrece al aumentar R_Ω . En el caso de 4-niveles el rendimiento oscila en función de R_Ω , siendo estas oscilaciones más acusadas para valores bajos de R_Ω . La población de los niveles intermedios desciende al aumentar este parámetro, estabilizándose alrededor de los máximos de la transferencia. Pese al carácter oscilatorio de la solución, cerca de las condiciones óptimas el esquema es bastante robusto.

El modelo de dos niveles efectivos

En el apartado anterior mostramos las diferentes características que exhibe el comportamiento global del método S-STIRAP en el sistema de 4- y de 5-niveles. Podemos comprender el comportamiento de este último estableciendo paralelismos con el método

STIRAP, y analizando la dinámica en la representación de los estados vestidos. Ahora, para comprender la dinámica en el sistema de 4-niveles proponemos reducir el Hamiltoniano a un sistema de 2-niveles, utilizando el procedimiento de eliminación adiabática de los estados intermedios.

El Hamiltoniano de 4-niveles, utilizando todos los pulsos sintonizados en resonancia con sus respectivas transiciones, tiene la forma:

$$H(t) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & \Omega_p(t) & 0 & 0 \\ \Omega_p(t) & 0 & \Omega_{ST}(t) & 0 \\ 0 & \Omega_{ST}(t) & 0 & \Omega_s(t) \\ 0 & 0 & \Omega_s(t) & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.39)$$

Resulta evidente que no existe ningún autovalor del Hamiltoniano que sea igual a cero ($\omega_i^A \neq 0$) por lo que no puede existir ningún estado atrapado en el sistema. La dinámica, por tanto, no puede ser del tipo STIRAP. Por esto mismo, los estados vestidos o adiabáticos no permiten dilucidar el comportamiento dinámico del sistema. Para mostrar las propiedades de la solución, proponemos en cambio reducir las dimensiones del Hamiltoniano. Para ello, primero realizamos el cambio de base

$$a'_i = U a_i, \quad (4.40)$$

donde

$$U = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

que nos conduce al siguiente Hamiltoniano:

$$H'(t) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}}\Omega_p(t) & \frac{1}{\sqrt{2}}\Omega_p(t) & 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{2}}\Omega_p(t) & -\Omega_{ST}(t) & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}}\Omega_s(t) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\Omega_p(t) & 0 & \Omega_{ST}(t) & \frac{1}{\sqrt{2}}\Omega_s(t) \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}}\Omega_s(t) & \frac{1}{\sqrt{2}}\Omega_s(t) & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.41)$$

Si R_Ω es suficientemente grande (y esta es la condición que implica que los pulsos intermedios abarcan a los pulsos bombeo y Stokes) entonces $\Omega_{ST}(t) \gg \Omega_p(t), \Omega_s(t)$ en todo momento, y podemos suponer que $\dot{a}'_2 \approx \dot{a}'_3 \approx 0$, en cuyo caso

$$a'_2(t) = -\frac{\Omega_p}{\sqrt{2}\Omega_{ST}} a_1(t) + \frac{\Omega_s}{\sqrt{2}\Omega_{ST}} a_4(t);$$

$$a_3'(t) = -\frac{\Omega_p}{\sqrt{2}\Omega_{ST}}a_1(t) - \frac{\Omega_s}{\sqrt{2}\Omega_{ST}}a_4(t) .$$

Sustituyendo los valores de $a_2'(t)$ y $a_3'(t)$ en la ecuación de Schrödinger, obtenemos las ecuaciones reducidas de un sistema de dos niveles:

$$\begin{aligned} i\ddot{a}_1(t) &= \frac{\Omega_p\Omega_s}{\Omega_{ST}} a_4(t) , \\ i\ddot{a}_4(t) &= \frac{\Omega_p\Omega_s}{\Omega_{ST}} a_1(t) . \end{aligned} \tag{4.42}$$

El sistema de ecuaciones (4.42) implica oscilaciones en la transferencia de población entre los niveles $|1\rangle$ y $|4\rangle$ en función de la frecuencia de Rabi efectiva, $\Omega_e(t) = \frac{\Omega_p(t)\Omega_s(t)}{\Omega_{ST}(t)}$. De acuerdo con el Teorema del Área [168], los máximos de la población final del nivel $|4\rangle$ se obtendrán cuando $\int \Omega_e(t)dt = (2n + 1)\pi$. Suponiendo que la forma del pulso efectivo tenga aproximadamente área unidad, la condición anterior implica que $\Omega_e \sim (2n + 1)\pi$, con $n \geq 0$, para que la transferencia sea máxima. Fijando R_Ω como en la figura 4.12 obtenemos la condición $\Omega_0 \sim (2n + 1)\pi R_\Omega$ que explica el perfil oscilatorio de la figura. Alternativamente, fijando Ω_0 obtenemos la condición $R_\Omega \sim \frac{1}{2n+1} \frac{1}{\pi\Omega_0}$. Esta última explica la sucesión de oscilaciones convergentes que se muestra en la figura 4.13(b). El máximo más amplio se debe al caso $n = 1$. Para valores mayores de n los máximos se aproximan entre sí, encontrándose a valores más pequeños de R_Ω , hasta que los pulsos intermedios no pueden abarcar a los pulsos bombeo y Stokes (lo que en nuestro caso ocurre para $n \geq 4$), y por tanto las ecuaciones de dos niveles dejan de reproducir la verdadera dinámica del sistema.

Resulta también evidente a partir de la definición de $\Omega_e(t)$, que la transferencia de población es independiente del orden de la secuencia. En la práctica la población de los estados intermedios puede reducirse aún más cuando se adopta una secuencia en orden inverso. Además, como $\Omega_e = \frac{\Omega_0}{R_\Omega}$ es menor que Ω_0 , la transferencia de población es más robusta que en el simple sistema de 3-niveles en la región de pulsos π , ya que en estos últimos la frecuencia de la oscilación depende de Ω_0 , mientras que en el primero depende de Ω_e .

4.6 Recapitulación

En este capítulo hemos desarrollado las técnicas de control para el problema de la excitación en sistemas describibles en función de un número discreto y muy pequeño de niveles. Hemos podido caracterizar esquemas de transferencia de población en el régimen

adiabático utilizando las ecuaciones de control local, al imponer el bloqueo del flujo de población a los estados intermedios. También hemos obtenido estos esquemas utilizando ecuaciones de control óptimo, al imponer un término de coste en el funcional, proporcional a la población desplazada a los estados intermedios. Finalmente hemos analizado el comportamiento global de los esquemas obtenidos, midiendo la sensibilidad que presentan ante variaciones en la frecuencia de Rabi y en el tiempo de retardo entre los pulsos.

En el sistema de 3-niveles en configuración A el esquema de transferencia óptimo es idéntico al conocido método denominado STIRAP.

En el sistema de 4-niveles acoplados secuencialmente hemos identificado un nuevo esquema de transferencia, que hemos denominado S-STIRAP, y que consta de las siguientes características: el pulso responsable de la última transición precede temporalmente al pulso responsable de la primera transición, mientras que el pulso que origina la transición en la que sólo intervienen estados intermedios tiene una intensidad mayor, y está encendido durante todo el proceso, por tanto abarcando el dominio temporal de los pulsos primero y último.

En el sistema de 5-niveles, las técnicas de control local permitieron reproducir un esquema óptimo de características estructuralmente análogas al método S-STIRAP. Mediante técnicas de control óptimo, además del esquema anterior, se pudo reproducir el método A-STIRAP, donde todos los pulsos que originan las transiciones entre estados pares a impares preceden a todos los pulsos responsables de las transiciones entre estados impares a pares.

El análisis del comportamiento global de los métodos S-STIRAP y A-STIRAP en el sistema de 5-niveles, mostró la mayor estabilidad del primero, además de incluir la ventaja de que todos los niveles intermedios son poco poblados durante el transcurso del proceso, mientras que con el método A-STIRAP el nivel $|3\rangle$ adquiere una población de $1/3$ a tiempos intermedios. Sin embargo, la forma de operar de ambos esquemas es muy parecida, implicando la preparación de un estado atrapado, equivalente al caso STIRAP.

Sin embargo, el análisis del comportamiento global del método S-STIRAP en el sistema de 4-niveles reveló características completamente distintas. El rendimiento del proceso no dependía del orden de la secuencia y oscilaba en función de la frecuencia de Rabi. Este comportamiento es debido a que el esquema opera análogamente a un sistema de 2-niveles. Los estados intermedios se desacoplan de forma efectiva utilizando láseres intermedios muy intensos, y la población se transfiere del estado inicial al final mediante un acoplamiento efectivo en resonancia.

En todo el capítulo se ha restringido el estudio al uso de láseres de frecuencia constante

sintonizados en resonancia con las transiciones correspondientes. El efecto que provoca el retardo entre los láseres puede reproducirse mediante láseres donde la frecuencia varía, si bien en el último caso se abren nuevas posibilidades. Igualmente, el efecto de los láseres más intensos puede reproducirse parcialmente utilizando láseres desintonizados con respecto a la resonancia, que desacoplan los estados intermedios. En principio, las técnicas de control óptimo permiten optimizar todos los parámetros del Hamiltoniano, incluyendo los términos diagonales. Es ésta una posibilidad que se abre en el futuro. De hecho, existen evidencias de que el uso de la desintonización puede mejorar las posibilidades del esquema S-STIRAP en sistemas con un número par de niveles. Muy recientemente, Vitanov y col. [187] han demostrado que sintonizando el láser intermedio en una frecuencia muy particular, el rendimiento del método no depende de la frecuencia de Rabi, una vez alcanzado el régimen adiabático. Como el láser intermedio es muy intenso, mediante efectos Stark dinámicos provoca que la diferencia de energía entre estos estados aumente. La propuesta de Vitanov consiste precisamente en sintonizar los láseres inicial y final en resonancia con la frecuencia correspondiente a los estados intermedios incluyendo el efecto Stark promedio, y no en resonancia con los estados en ausencia de radiación, de forma que se prepara un estado de transferencia donde el paso adiabático transcurre de manera muy semejante a la que sucede a través del estado atrapado. Aunque el rendimiento del nuevo proceso ya no depende de Ω_0 , aún falta por estudiar cuál es su dependencia respecto a la sintonización de los láseres empleados.

Capítulo 5

Control de la transferencia adiabática de población entre estados electrónicos

En este capítulo vamos a abordar nuevamente los procesos de selección de estados vibracionales específicos de moléculas. Esta vez nuestro objetivo serán estados vibracionales pertenecientes a estados electrónicos excitados, sólo alcanzables mediante absorción de dos fotones (o un número par de fotones, debido a la misma paridad de los estados electrónicos inicial y final). La situación molecular de partida consistirá en tres estados electrónicos acoplados por dos láseres, que supondremos "aislados" del resto de los estados electrónicos de la molécula: el primer láser acopla el estado electrónico fundamental con un estado electrónico intermedio, mientras que el segundo láser acopla dicho estado electrónico intermedio con el estado electrónico excitado que se desea poblar. En este escenario propondremos un nuevo mecanismo de transferencia de población, completamente general, que exige el cumplimiento de tres condiciones esenciales:

1. Los dos láseres deben actuar con retardo entre sí
2. La intensidad de los láseres debe ser tal que induzca transiciones Raman entre los distintos niveles vibracionales de cada estado electrónico
3. las dos transiciones deben estar claramente desintonizadas respecto a la resonancia con el estado electrónico intermedio.

Dadas estas tres condiciones, que definen los requerimientos experimentales del método, nosotros mostraremos que el proceso de transferencia de población que se sigue conduce a un sólo nivel vibracional en el estado electrónico excitado, independientemente de que el proceso de excitación de dos fotones esté fuera de resonancia con el nivel final deseado.

Además el método se mostrará muy poco sensible a las particularidades topológicas y energéticas de las tres curvas de energía potencial implicadas. El principal problema consiste en encontrar tres estados electrónicos suficientemente separados en sistemas reales bajo las condiciones en las que el método funciona.

Las señas de identidad del método son dos características que lo hacen fácilmente identificable:

- La transferencia de población se realiza en una secuencia dinámica en tres etapas, que se suceden temporalmente: (1) procesos Raman Stokes en el estado electrónico inicial; (2) absorción de dos fotones hasta el estado electrónico final y (3) procesos Raman antiStokes en el estado electrónico final, y donde la población que se transfiere al estado electrónico intermedio es siempre pequeña.
- En el balance final de la transferencia se cumple una regla de selección: el estado vibracional final seleccionado tiene el mismo número cuántico vibracional que el estado vibracional de partida.

Pero antes de explicar y mostrar mediante técnicas numéricas y analíticas cómo funciona el nuevo método, sucintamente presentado, repasaremos rápidamente el panorama de métodos propuestos para la preparación de moléculas en estados electrónicos excitados y esbozaremos los antecedentes del nuevo método y su contexto respecto a la tesis presente.

Perspectiva sobre los métodos de preparación de moléculas en estados específicos

Desandando el camino y regresando rápidamente al capítulo 1, describíamos allí las técnicas de *control local* que permitían, vía manipulación de la fase del pulso láser, controlar la absorción de un fotón o la emisión estimulada de éste o bien provocar un efecto Raman (Stokes o anti-Stokes) sobre el paquete de ondas inmerso en un campo de fotones. Sin embargo esta técnica es muy poco selectiva, debido a que la absorción de un fotón, por ejemplo, no conduce necesariamente a un único estado vibracional excitado, o sea, la técnica permite manipular las transiciones verticales de los paquetes de ondas, pero no dirige la dinámica de éstos en cada superficie. El siguiente paso consistió en desarrollar las técnicas de *control óptimo* o *control global*, que permiten intervenir de forma más eficaz en la dinámica del sistema, al coste de requerir un dominio completo del pulso láser, tanto en su modulación de frecuencias, como de fase o de amplitud. Los pulsos óptimos que se obtienen suelen implicar una gran estructura interna, destacando picos muy localizados de carácter impulsivo que surgen debido a la dependencia directa de la forma del pulso

con el momento dipolar instantáneo, o sea, con el solapamiento entre los paquetes de ondas en las superficies inicial y final. Esto suele implicar una escasa estabilidad de los pulsos ante variaciones en los parámetros de los láseres o los parámetros moleculares, y una gran dificultad para generalizar los esquemas de excitación a diversas situaciones, aparte de los grandes requerimientos experimentales exigidos en la manipulación de la fase o la amplitud de los distintos componentes del pulso [133],[146]-[152],[153].

Sin embargo la tecnología de control se ha utilizado en otros escenarios. Uno de ellos es el método de Brumer y Shapiro [140]-[145]. Generalmente dicho método permite seleccionar un estado final de un conjunto de estados degenerados, haciendo interferir dos rutas que permiten acceder a los estados finales (por ejemplo, una transición directa con una transición de tres fotones, etc.) vía la manipulación de la fase entre los dos pulsos (interferencia constructiva o destructiva). En todos los casos propuestos el inconveniente del esquema es su dependencia con la fase, que debe mantenerse muy estable durante todo el tiempo de la interacción. Como los esquemas se basan en la teoría de perturbaciones, (véase sin embargo la extensión de estos métodos propuesta por Charron y col. [191]-[194]), implican usualmente unos tiempos de interacción muy largos, en los que es difícil mantener la coherencia. Incluso en esquemas de *control incoherente* válidos para acceder a estados finales en el continuo [145],[188]-[190], los rendimientos absolutos de los procesos son siempre relativamente bajos.

Los métodos de control óptimo también se pueden aplicar imponiendo restricciones en la forma funcional de los pulsos (véase el capítulo 3), para evitar particularidades estructurales no deseadas en la solución. Recientemente Korolvok y Paramonov [195] han optimado el tránsito de población entre dos estados electrónicos del radical *OH*, utilizando pulsos de tipo Gaussiano. Aunque el método es muy selectivo y proporciona excelentes rendimientos, utiliza pulsos extremadamente intensos (del orden de $10^{14}W/cm$) en el régimen del sub-picosegundo, y el mecanismo subyacente es característicos de *pulsos de tipo π* . Por ello, además de la competencia con otros procesos multifotónicos, los resultados se ven condicionados por el Teorema del Área [168] y el método no puede considerarse muy estable.

Una forma de impedir la secuencia de absorción-emisión propia del acoplamiento resonante entre dos estados electrónicos, consiste en utilizar pulsos de frecuencia variable. Wilson y col. demostraron que es posible la transferencia incluso en el límite de pulsos de área π [135]. Para evitar los procesos Raman o la emisión de vuelta al estado electrónico inicial, conviene utilizar barridos de frecuencia positivos. Sin embargo el procedimiento genera paquetes de ondas en el estado electrónico excitado, no estados vibracionales específicos.

Existen, además, otros métodos que implican propiedades adiabáticas. En el capítulo 4 revisamos el proceso denominado STIRAP, que se basa en el paso de población del estado inicial al final, mediante Raman resonante estimulado, a través de un estado intermedio, nunca poblado. Por el nivel de parentesco que guardan con los métodos explorados en este capítulo, conviene recordar brevemente sus características más sobresalientes:

1. La secuencia temporal de los pulsos debe proceder en orden inverso.
2. La intensidad de estos láseres debe asegurar la evolución adiabática de la población.
3. El estado final se selecciona mediante resolución energética, por resonancia en el proceso Raman.

Aunque el método STIRAP se ha diseñado como una técnica Raman, sus principios se pueden extender exactamente igual a la absorción de dos fotones seleccionando un estado vibracional en un estado electrónico excitado¹. Los principales inconvenientes del método son de dos tipos. Por un lado es necesario encontrar un sistema donde se pueda aplicar. Para ello se requiere que exista un nivel intermedio fuertemente acoplado a la vez con ambos niveles inicial y final. Cuando no se encuentra un estado que sirva eficazmente de vínculo, se puede extender la ruta haciendo uso de más estados intermedios acoplados secuencialmente entre sí, aunque ello implique en general preparar un láser por cada transición.

Por otro lado los requerimientos del método exigen sintonizar con gran precisión las frecuencias de los láseres y disponer de fuentes láser de gran intensidad y coherencia. Usualmente en el método STIRAP se opera con láseres en el régimen del nanosegundo (o láseres de onda continua, que interactúan con haces moleculares durante tiempos del orden del micro- o nanosegundo). En este caso la dificultad estriba en disponer de fuentes suficientemente coherentes en ese intervalo y mantener la coherencia en la interacción. Si el estado a seleccionar se encuentra en una configuración electrónica excitada, puede ser muy conveniente trabajar en tiempos mucho más cortos, para evitar la competencia con otros fenómenos siempre presentes. Al disminuir la escala de tiempo, la condición de adiabaticidad $\Omega_e \tau \gg 1$ (para más detalles véase el capítulo 4) exige un aumento proporcional en la frecuencia de Rabi. En cada una de las variables (tiempo y energía) aparece un límite natural del método STIRAP. A tiempos muy cortos la resolución temporal no es suficiente para discernir los estados entre los que supuestamente se realiza la transferencia:

¹En realidad cuando el último nivel no se encuentra en el estado electrónico fundamental, la palabra STIRAP = Paso Adiabático mediante Raman Estimulado, no debería emplearse, aunque la metodología fuese la misma.

se prepara un paquete de ondas en vez del estado atrapado. Con pulsos muy intensos se inducen nuevas transiciones; específicamente, si el paso adiabático implica la absorción de dos fotones, este proceso competirá con transiciones Raman. En último término, en ambos límites la descripción de la dinámica del sistema en función de un número muy pequeño de estados vibracionales distinguibles deja de ser válida, y con ella, la validez de los métodos tipo STIRAP debe ser juzgada bajo diferentes premisas.

En este capítulo nos encontramos con uno de los dos escenarios referidos anteriormente, y en esta situación, la revalorización de un método aparentemente semejante al STIRAP, ha sido propuesta recientemente por Garraway y Suominen [196]. En un breve artículo, estos autores descubrieron mediante simulación numérica que es posible el tránsito de población en la molécula de Na_2 desde el estado molecular $X^1\Sigma_g^+$ al estado molecular $2^1\Pi_g$, a través del estado $A^1\Sigma_u^+$, usando dos pulsos láseres con anchura media del orden de varios picosegundos, e intensidades superiores al teravatio por centímetro cuadrado. En estas condiciones los procesos Raman compiten con los procesos de absorción de dos fotones y por tanto no se pueden cumplir los requerimientos de partida del método STIRAP. Por lo demás, las características de los pulsos son muy parecidas, consistiendo básicamente en:

1. una secuencia de pulsos en orden inverso,
2. cuyas intensidades ponen en juego procesos Raman en competencia con la ruta del paso adiabático,
3. donde las transiciones al estado electrónico intermedio están claramente desintonizadas en una dirección determinada: la transición entre el estado inicial y el intermedio tiene que sintonizarse hacia el azul de la resonancia.

Garraway y Suominen acuñaron el término APLIP, *Adiabatic Passage by Light Induced Potentials* (o sea, Paso Adiabático a través de Superficies Inducidas por la Luz) para identificar el nuevo método, sugiriendo una explicación cualitativa del modo de operar en función del efecto del campo intenso de los láseres que modifica los estados moleculares creando verdaderos potenciales inducidos por la luz (LIP = *Light Induced Potential*) [196]. Sin embargo, su trabajo no ofrece ninguna conexión entre las propiedades de los pulsos y los potenciales inducidos por la luz, por lo que no resulta fácil comprender el papel que juegan el retardo entre los pulsos y la desintonización respecto al estado electrónico intermedio.

En este punto podemos cerrar la digresión histórica y comparar los métodos STIRAP, APLIP y el método más general propuesto al principio del capítulo. El método STIRAP es el prototipo de paso adiabático entre niveles. Para su interpretación requerimos el

uso de conceptos tales como estados adiabáticos o vestidos, donde se bloquea el flujo de población al estado intermedio (por tanto creándose un estado atrapado) en el límite adiabático, que transcurre en la coordenada temporal. El método APLIP parece una versión del STIRAP para campos muy intensos, implicando por ello nuevas propiedades. Veremos que resulta muy provechoso extender el uso de estados adiabáticos, que en este caso son potenciales adiabáticos o vestidos (LIP), y extender las propiedades adiabáticas tanto a la coordenada temporal como a la coordenada espacial, necesarias en APLIP para reproducir la transferencia selectiva de población entre estados electrónicos. Sin embargo veremos que no se pueden transponer todos los conceptos del esquema STIRAP al esquema APLIP y en particular no existe un verdadero estado atrapado. Para explicar el mecanismo de transferencia en el caso APLIP es necesaria la concurrencia de más factores, que implican características tanto energéticas como de la coherencia del proceso. Por ello mismo el esquema APLIP permite una generalización en nuevos escenarios de transferencia, escenarios que proponemos en este capítulo.

Organización del capítulo

En la primera sección de este capítulo presentaremos el marco general teórico en el que se encuadra el método APLIP. Como la excitación de un estado específico se basa en el paso adiabático de un paquete de ondas creado por el campo intenso de la luz, desarrollaremos criterios adiabáticos muy simplificados que enmarcan la región energética en la que transcurre el proceso.

En la segunda sección mostraremos las características dinámicas del método utilizando un ejemplo. Para ello integraremos numéricamente la ecuación de Schrödinger, y compararemos el diferente comportamiento de los observables en el método APLIP y en el método STIRAP. En todos los resultados numéricos para sistemas físicos que se obtienen en este capítulo hemos resuelto la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo discretizada en una malla, mediante el propagador Split-Operator para tres superficies acopladas, desarrollado en el capítulo 1.

En la tercera sección utilizaremos los mismos ejemplos para explorar la sensibilidad del esquema APLIP ante variaciones en los principales parámetros de los láseres y en parámetros de los potenciales, mostrando así la inmensa estabilidad del método, si bien en situaciones no realistas.

Una vez presentados los hechos, en la cuarta sección proponemos una interpretación esquemática del funcionamiento del método APLIP. Mediante este esquema explicamos cómo *todos* los requerimientos esbozados por Garraway y Suominen conducen a una diná-

mica de los paquetes de ondas que cualitativamente reproduce el comportamiento observado numéricamente, además de explicar cómo surge la regla de selección característica de la excitación APLIP.

En la quinta sección relajamos los requerimientos propuestos por Garraway y Suominen y mostramos cómo los requerimientos más generales propuestos al principio del capítulo conducen igualmente a la selección de un estado vibracional en el estado electrónico excitado. Asimismo probamos numéricamente el comportamiento dinámico y la estabilidad de los distintos escenarios posibles en nuestra generalización.

El ciclo de la interpretación se cierra en la sexta sección cuando calculamos numéricamente para un ejemplo el constructo teórico en el que se fundamenta el esquema interpretativo, mostrando la validez de éste.

En la séptima sección comienza el ciclo donde formalizamos el esquema APLIP tratando de desarrollar modelos teóricos para reproducir y tal vez cuantificar el proceso. En esta sección se propone una representación cuasiadiabática de potenciales inducidos por la luz, que hace especial incidencia en el papel que desempeña la coherencia del proceso.

En la octava sección se desarrolla la formalización en la base de niveles vibracionales, utilizando en primer lugar una representación cuasiadiabática y finalmente presentando un modelo de dimensiones reducidas, en el que se pueden proponer criterios que deben satisfacer la transferencia adiabática de paquetes de ondas.

En la novena sección presentamos un experimento por simulación, que pretende mostrar la posible realización experimental del método en un sistema real: la molécula de Na_2 .

Finalmente en la décima sección se realiza un resumen de las principales conclusiones, presentando además una prospección sobre futuros desarrollos del método.

5.1 El método APLIP: marco general y energética del proceso

5.1.1 La aproximación de onda rotatoria

Consideremos el escenario que se requiere en el nuevo método esbozado: La molécula debe disponer de tres estados electrónicos acoplados mediante dos láseres y suficientemente aislados del resto del universo, esto es, que no interactúan ni con otros estados electrónicos de la misma molécula, ni con otras moléculas.

La ecuación fundamental que determina la dinámica de la función de ondas sujeta a un Hamiltoniano que depende de coordenadas nucleares (x) y electrónicas (q) es la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, $i\frac{\partial}{\partial t}|\Psi(q, x, t)\rangle = H|\Psi(q, x, t)\rangle$. Desarrollando la

función de ondas en término de los tres estados electrónicos que participan en la dinámica, $|\Xi_\alpha(q; x)\rangle$, obtenemos:

$$|\Psi(q, x, t)\rangle = \sum_{\alpha=1}^3 \psi_\alpha(x, t) |\Xi_\alpha(q; x)\rangle, \quad (5.1)$$

donde $\psi_\alpha(x, t) = \langle\langle \Psi(q, x, t) | \Xi_\alpha(q; x) \rangle\rangle$, son las funciones de ondas (que nosotros llamaremos indistintamente paquetes de ondas²) y el doble braket implica que la integral se realiza sobre las coordenadas electrónicas exclusivamente.

A través de la aproximación de Born-Oppenheimer podemos aprovechar esta expansión (o factorización) para separar el Hamiltoniano en componentes electrónicos y componentes nucleares. La resolución de la ecuación de Schrödinger electrónica independiente del tiempo (pues en la expansión de la función de ondas la función electrónica $\Xi_\alpha(q; x)$ no depende del tiempo) proporciona la estructura de niveles de energía electrónicos, que depende paramétricamente de las coordenadas nucleares, $V_\alpha(x)$. Nuestro propósito es resolver la ecuación de Schrödinger nuclear dependiente del tiempo resultante, que proporciona las ecuaciones dinámicas de las tres funciones de ondas $\psi_i(x, t)$ cada una de ellas bajo la acción del campo electrónico promedio correspondiente, y acopladas entre sí mediante los campos de los dos láseres:

$$i\hbar \begin{pmatrix} \dot{\psi}_1(t) \\ \dot{\psi}_2(t) \\ \dot{\psi}_3(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T + V_1(x) & \mu_{12}(x)(E_1(t) + E_2(t)) & 0 \\ \mu_{21}(x)(E_1(t) + E_2(t)) & V_2(x) & \mu_{23}(x)(E_1(t) + E_2(t)) \\ 0 & \mu_{32}(x)(E_1(t) + E_2(t)) & V_3(x) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1(t) \\ \psi_2(t) \\ \psi_3(t) \end{pmatrix}, \quad (5.2)$$

donde $\mu_{\beta\alpha}(x) = \langle\langle \Xi_\beta | \mu | \Xi_\alpha \rangle\rangle$ son las funciones dipolares que acoplan los distintos estados electrónicos a través del campo láser, cuya forma se tomará en general como $E_i(t) = A_i S_i(t) \cos \omega_i t$, donde A_i es la amplitud máxima, $S_i(t)$ la forma -normalizada- del pulso láser y ω_i la frecuencia central. En el Hamiltoniano nuclear sólo hemos considerado el movimiento de un modo vibracional de la molécula (la coordenada x). Por tanto el modelo se ajusta a moléculas diatómicas donde la rotación está "congelada" durante el transcurso del proceso de interés, bien por actuar en una escala de tiempo distinta, bien por estar impedida, por ejemplo en el caso de moléculas en matrices congeladas.

Los campos electrónicos promediados $V_i(x)$, que llamaremos curvas o superficies de energía potencial, son responsables de los *movimientos horizontales* -donde se conserva la

²Si bien apropiadamente el término paquete de ondas exige propiedades de localización espacial a la función de ondas

energía- de los paquetes de ondas, mientras que los campos láseres son responsables de las *transiciones verticales* que transfieren población, y por tanto cambian la norma, de las funciones $\psi_i(x, t)$. Más aún, esbozando argumentos de simetría molecular (respecto a la paridad) se supondrá que los estados electrónicos $V_1(x)$ y $V_3(x)$ no están acoplados directamente. Finalmente, tampoco se tendrán en cuenta los procesos de fluorescencia que desactivan la excitación de los estados altamente energéticos. Para aceptar esta aproximación es necesario considerar que los tiempos de decaimiento por fluorescencia son mucho mayores que el tiempo requerido para preparar al sistema en el estado deseado. Todos los puntos considerados hasta ahora son esenciales en la validez del método, ya que en todo el capítulo no se comprobará, ni numérica ni analíticamente, la corrección de estas aproximaciones, si bien la mayoría de las aproximaciones no implican ninguna restricción severa del método. Sin embargo, en el régimen energético-temporal en el que actúa el método, las consecuencias de no incluir los efectos de la rotación ni de otras transiciones multifotónicas, correlacionadas por ejemplo con la autoionización, deberían explorarse con mayor detalle.

Hasta aquí, el escenario y las distintas aproximaciones adoptadas permiten considerar las siguientes transiciones verticales:

- transición de $\psi_1(x, t)$ a $\psi_2(x, t)$ o viceversa por absorción o emisión estimulada del primer láser, $E_1(t)$, a través del momento dipolar μ_{12}
- transición de $\psi_1(x, t)$ a $\psi_3(x, t)$ o viceversa por absorción o emisión estimulada del segundo láser, $E_2(t)$, a través del momento dipolar μ_{23}
- transición de $\psi_2(x, t)$ a $\psi_3(x, t)$ o viceversa por absorción o emisión estimulada del primer láser, $E_1(t)$, a través del momento dipolar μ_{12}
- transición de $\psi_2(x, t)$ a $\psi_1(x, t)$ o viceversa por absorción o emisión estimulada del segundo láser, $E_2(t)$, a través del momento dipolar μ_{23} .

En total, por tanto, son posibles 16 transiciones. El siguiente paso consiste en reducir el número de transiciones que el esquema debe tener en cuenta. Para poder explicar cómo funciona el nuevo método (y para poder desarrollar cualquier modelo analítico) utilizaremos la aproximación de onda rotatoria (RWA). Mediante ésta podemos asignar a cada láser una sola transición y además despreciar las probabilidades de aquellos procesos más alejados de la resonancia. Suponiendo que los estados electrónicos están suficientemente separados energéticamente, y llamando D_e^α a la energía electrónica en la configuración de equilibrio, o sea, el mínimo de la curva de energía potencial, $D_e^\alpha = V_\alpha(x_0)$, el criterio de resonancia viene dado aproximadamente por la condición $\hbar\omega_l \approx |D_e^\beta - D_e^\alpha|$. Por

tanto la condición necesaria para que las dos transiciones sean "discernibles" implica que $\hbar\omega_1 \approx |D_e^{(2)} - D_e^{(1)}|$, que $\omega_2 \approx |D_e^{(3)} - D_e^{(2)}|$ y además que ω_1 sea muy diferente de ω_2 . En un apartado posterior daremos un criterio cuantitativo respecto al significado de *aproximado* y *alejado* de la resonancia.

En nuestro caso, la aproximación de onda rotatoria consiste en despreciar *todas* las transiciones verticales excepto las 4 siguientes:

1. transición de $\psi_1(x, t)$ a $\psi_2(x, t)$ o viceversa por absorción o emisión estimulada del primer láser, $E_1(t)$, a través del momento dipolar μ_{12} y
2. transición de $\psi_2(x, t)$ a $\psi_3(x, t)$ o viceversa por absorción o emisión estimulada del segundo láser, $E_2(t)$, a través del momento dipolar μ_{23} .

La validez de la aproximación de onda rotatoria es imprescindible para que el mecanismo APLIP funcione. Si no podemos asignar una única transición a cada láser, entonces en cada tránsito compiten los dos láseres y no puede definirse propiamente un retardo entre ellos. Por tanto, el primer requerimiento del método deja de cumplirse.

Las aproximaciones anteriores pueden construirse sobre bases matemáticas conduciendo a la obtención del denominado Hamiltoniano RWA. Para ello definimos la siguiente transformación unitaria, que permite desplazar la energía de los potenciales de acuerdo al número de fotones que se absorben/emiten para realizar las transiciones:

$$\begin{cases} \psi_1 = \tilde{\psi}_1 \\ \psi_2 = \tilde{\psi}_2 e^{-i\omega_1 t} \\ \psi_3 = \tilde{\psi}_3 e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} \end{cases} \quad (5.3)$$

Como $\cos(\omega_1 t) = \frac{1}{2}(e^{i\omega_1 t} + e^{-i\omega_1 t})$, el acoplamiento del láser añade una fase a las funciones $\tilde{\psi}_i$. Mientras que en esta representación algunos componentes "rotan" a la frecuencia del campo, otros componentes van en contra de la rotación, por lo que acumulan fase a gran velocidad, o sea, oscilan a frecuencias $\pm 2\omega_{1,2}$ y $\pm(\omega_2 \pm \omega_1)$ muy superiores a la evolución del paquete de ondas, por lo que su efecto promedia a cero rápidamente.

Al eliminar todos estos componentes el Hamiltoniano resultante (RWA) queda

$$H_{RWA} = \begin{pmatrix} V_1(x) & \frac{1}{2}\Omega_1(x, t) & 0 \\ \frac{1}{2}\Omega_1(x, t) & V_2(x) - \hbar\omega_1 & \frac{1}{2}\Omega_2(x, t) \\ 0 & \frac{1}{2}\Omega_2(x, t) & V_3(x) - \hbar(\omega_1 + \omega_2) \end{pmatrix}, \quad (5.4)$$

donde hemos llamado $\Omega_1(x, t) = \mu_{12}(x)A_1S_1(t)$, $\Omega_2(x, t) = \mu_{23}(x)A_2S_2(t)$ a las frecuencias de Rabi, que dependen del tiempo y de la coordenada espacial. Finalmente, suprimiendo las tildes de las funciones de ondas y definiendo

- los potenciales desplazados: $U_1(x) = V_1(x)$, $U_2(x) = V_2(x) - \hbar\omega_1$ y $U_3(x) = V_3(x) - \hbar(\omega_1 + \omega_2)$,
- la desintonización del tránsito de un fotón: $\Delta_1 = D_e^{(2)} - \hbar\omega_1$
- y la desintonización del proceso de absorción de dos fotones: $\Delta_2 = D_e^{(3)} - \hbar(\omega_1 + \omega_2)$

obtenemos la ecuación de Schrödinger siguiente:

$$i\hbar \begin{pmatrix} \dot{\psi}_1(t) \\ \dot{\psi}_2(t) \\ \dot{\psi}_3(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T + U_1(x) & \frac{1}{2}\Omega_1(x, t) & 0 \\ \frac{1}{2}\Omega_1(x, t) & T + U_2(x) & \frac{1}{2}\Omega_2(x, t) \\ 0 & \frac{1}{2}\Omega_2(x, t) & T + U_3(x) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1(t) \\ \psi_2(t) \\ \psi_3(t) \end{pmatrix}. \quad (5.5)$$

La mayoría de las simulaciones de este capítulo implican la integración numérica de la ecuación (5.5).

Resumiendo, a través de la aproximación RWA, hemos podido simplificar el Hamiltoniano, de forma que los dos láseres son responsables únicamente de una transición y hemos podido asimismo definir los potenciales desplazados, $U_1(x)$, $U_2(x)$ y $U_3(x)$. El tránsito entre potenciales desplazados por acción de los láseres puede ahora tratarse como un cruce de estados. Podemos hacer uso de forma natural de la representación adiabática, que es la base que diagonaliza los términos potenciales del Hamiltoniano cuando se incluyen los términos no diagonales del acoplamiento radiativo. Los elementos de la diagonal son superficies inducidas por la luz, que se evitan entre sí (cruces evitados) debido al efecto Stark dinámico que provocan los acoplamientos con los campos electrogrmanéticos de los láseres. Obviamente esta representación sólo es conveniente cuando la interacción entre la radiación y la materia es de un orden de magnitud parecido a los campos promedios de los electrones en la proximidad de un cruce evitado.

Si nos ceñimos a las condiciones del método APLIP según Garraway y Suominen [196], el escenario esbozado implica que la transición entre $V_1(x)$ y $V_2(x)$ esté desplazada hacia el azul de la resonancia, esto es, que $\omega_1 > D_e^{(2)}$ (en todo el capítulo se ha supuesto que el cero de energías se elige en $D_e^{(1)}$). Aunque en principio en los requerimientos del método no hemos exigido que el proceso de absorción de dos fotones esté en resonancia (tal como ocurre en el método STIRAP), supondremos que ésta es la situación más favorable³, por lo que eligiaremos las frecuencias de acuerdo con $D_e^{(3)} = \hbar(\omega_1 + \omega_2)$. En estas condiciones $\Delta_2 = 0$ y $\Delta_1 < 0$. En la representación de los potenciales desplazados el proceso se visualiza como dos estados con una barrera de potencial que impide el paso entre los dos

³El rango de tolerancia de esta condición se valorará posteriormente.

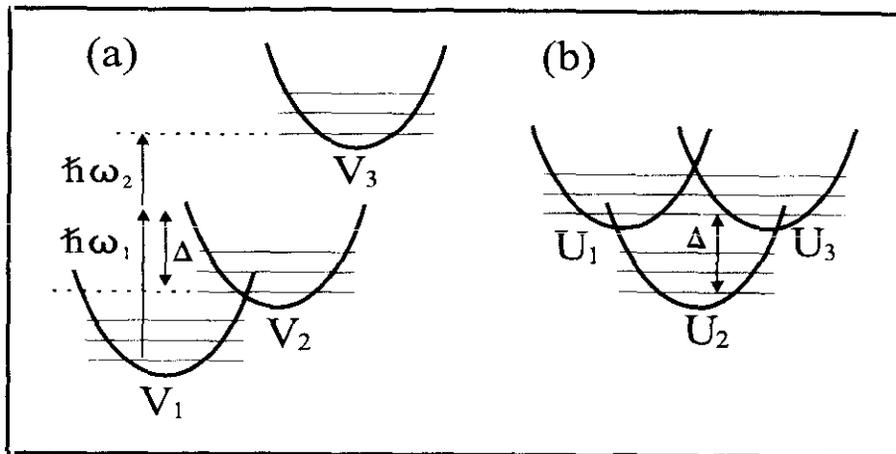


Figura 5.1: Correspondencia entre los potenciales de la molécula, $V_i(x)$ y los potenciales desplazados energéticamente por acción de los pulsos, $U_i(x)$.

mínimos y un estado intermedio que se encuentra a menor energía, tal como se muestra en la figura 5.1.

5.1.2 Condiciones de adiabaticidad

Para cuantificar la energía implicada en la interacción resulta muy conveniente utilizar la magnitud denominada frecuencia de Rabi de la transición, $\Omega_l(x, t) = \mu_l(x)E_l(t)/\hbar$. Para estimar su orden de magnitud podemos definir $\Omega_l^0 \approx A_l\mu_l^0$, donde A_l es la amplitud máxima del pulso y $\mu_l^0 = \mu_l(x_0)$ es el momento dipolar a la distancia de equilibrio. Igualmente definimos la frecuencia de Rabi máxima promedio como $\Omega_e^0 = (\Omega_1^{02} + \Omega_2^{02})^{\frac{1}{2}}$. En STIRAP, $\mu_l = \langle \phi_f(x) | \mu_l | \phi_i(x) \rangle$ es el momento dipolar de la transición entre dos estados vibracionales concretos. Las frecuencias de Rabi nos permiten componer un marco general donde clasificar los procesos coherentes de acuerdo con los requerimientos dinámicos (de carácter adiabático) que implican. Y ello nos permitirá comparar en una primera aproximación los métodos STIRAP y APLIP. Finalmente, el establecimiento de parámetros adiabáticos nos proporcionará una estimación cualitativa para valorar el rango de parámetros donde los distintos métodos son eficaces.

La primera condición que deben cumplir *todos* los métodos es la validez de la aproximación RWA. Ello se puede reflejar en función de las frecuencias de Rabi mediante las

condiciones:

$$\Omega_1^0 < \omega_1, \quad \Omega_2^0 < \omega_2, \quad \Omega_e^0 < |\omega_1 - \omega_2|. \quad (5.6)$$

Fundamentalmente, la última desigualdad asegura que las transiciones originadas por los dos láseres puedan considerarse independientes⁴ de forma que se pueda definir un retardo entre los pulsos.

En el caso del STIRAP es necesario que se cumpla la condición básica de adiabaticidad (en el tiempo),

$$\Omega_e^0 \tau \gg 1,$$

donde τ es aproximadamente la duración de los pulsos. En STIRAP la transición al estado intermedio también puede realizarse fuera de resonancia. Aunque la eficacia y las propiedades del método se reducen cuando la desintonización aumenta [197], para establecer una conexión entre los métodos STIRAP y APLIP podemos considerar el caso límite en el que $\Delta \gg \Omega_e^0$. En este caso, se puede demostrar fácilmente que la frecuencia de Rabi efectiva del proceso no resonante es [127],[181], $\Omega_e^{NR} = \frac{\Omega_e^0{}^2}{\Delta}$ por lo que la condición de adiabaticidad para que el paso de población sea adiabático queda como

$$\Omega_e^0{}^2 \tau \gg \Delta.$$

El límite superior de los métodos tipo STIRAP queda establecido aproximadamente por la condición

$$\Omega_e^0 < \omega_{vib},$$

donde ω_{vib} es el cuanto vibracional, que se debe cumplir para evitar que los fenómenos Raman compitan con el paso adiabático. Por el contrario, un requerimiento de partida en el método APLIP (tanto en el caso propuesto por Garraway y Suominen como en el caso más general) es la necesidad de que los procesos Raman tengan lugar, por lo que en este caso se impondrá como límite inferior que

$$\Omega_e^0 > \omega_{vib}.$$

Para obtener una condición de adiabaticidad en la que intervengan los parámetros más importantes de los láseres que definen el método es necesario adoptar un modelo sobre la forma en la que tiene lugar el paso adiabático entre los estados electrónicos. y esto lo llevaremos a cabo en el siguiente apartado utilizando el modelo de Landau-Zener, cuyas propiedades adiabáticas permiten cuantificar *grosso modo* el rango de validez del método APLIP y compararlo con los criterios adiabáticos establecidos para los métodos tipo STIRAP.

⁴En realidad, esta aseveración no tiene validez general cuando el proceso global implica la absorción de dos fotones, tal como señalaremos posteriormente.

5.1.3 El modelo de Landau-Zener

Cuando dos estados electrónicos se *cruzan*, esto es, son degenerados en determinada configuración nuclear, existe una probabilidad de que la función de ondas vibracional se transfiera de uno a otro. El modelo de Landau-Zener proporciona la probabilidad de encontrar a la partícula en cada uno de los estados, en una zona asintóticamente alejada del punto de cruce, suponiendo que ésta se comporta como una partícula clásica puntual, moviéndose en una sólo dimensión a velocidad constante, y que el acoplamiento entre los dos estados electrónicos es asimismo constante.

La probabilidad asintótica de tránsito entre los dos estados V_1 y V_2 viene dada por la fórmula de Landau-Zener:

$$P_{1 \rightarrow 3} = 1 - \exp\left(-\pi \frac{\Omega_{ef}^2}{\lambda}\right), \quad (5.7)$$

donde $\lambda = \left| \frac{v_c}{2\hbar} \frac{d(V_2 - V_1)}{dx} \right|$. v_c es la velocidad de la partícula en el punto de corte, x_c , y la derivada, que nos proporciona la pendiente con que se cortan las dos superficies (la diferencia en los gradientes), se evalúa igualmente en este punto.

La adaptación de este modelo a nuestro problema requiere aceptar aproximaciones excesivamente severas, como son suponer que la dinámica del paquete de ondas pueda reducirse a la de una partícula puntual clásica, al menos en las cercanías del punto de cruce entre superficies y suponer que el acoplamiento es constante. Sin embargo, el modelo:

- justifica el papel de la desintonización que provoca el no poblamiento del estado electrónico intermedio debido a factores puramente energéticos,
- proporciona un criterio adiabático para justificar la calidad del tránsito entre estados electrónicos en función de la frecuencia de Rabi, la duración del pulso y la barrera de energía que impide el tránsito entre los potenciales,
- no permite comprender qué "fuerza" lleva a la partícula de un estado a otro, lo que está relacionado con la incapacidad para explicar el papel del retardo entre pulsos o el del signo de la desintonización, y
- no proporciona ninguna pista sobre la dinámica vibracional de esta partícula, pues se supone puntual.

Para poder aplicar la fórmula de Landau-Zener al método APLIP tenemos que considerar que en este método se pretende realizar el tránsito de población desde el potencial $V_1(x)$ al potencial $V_3(x)$, evitando poblar en todo momento el potencial $V_2(x)$. La forma de lograr esto se puede visualizar fácilmente a partir de los potenciales desplazados.

Eligiendo una desintonización adecuada podemos separar energéticamente al potencial desplazado $U_2(x)$, evitando que se cruce con $U_1(x)$ o con $U_3(x)$, mientras que trabajando en condiciones próximas a la resonancia en el proceso de tránsito de dos fotones ($\Delta_2 \approx 0$) se logra que $U_1(x)$ y $U_3(x)$ se crucen a una determinada distancia, a partir de una energía umbral que proporciona la barrera entre los potenciales, E_{bar} . En la figura 5.2 se muestra cómo la elección de las desintonizaciones permite que se produzca el proceso deseado en el caso en el que los tres potenciales son osciladores armónicos simétricamente desplazados. En este caso se ha elegido una desintonización hacia el rojo ($\Delta_1 > 0$), ya que de hecho esta elección facilita evitar los cruces no deseados. En cualquier caso es necesario que $|\Delta| > E_{bar}$.

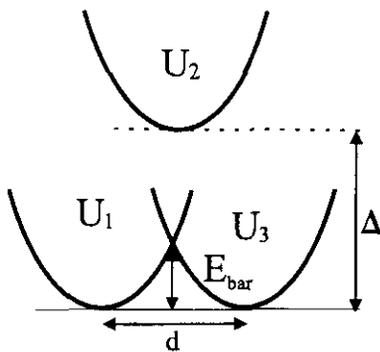


Tabla 5.1: Parámetros adiabáticos de los esquemas STIRAP, STIRAP no resonante y APLIP.

$$\begin{aligned}\xi_S &= \Omega_0 \tau \\ \xi_{NR} &= \Omega_0 \frac{\Omega_0}{\Delta} \\ \xi_A &= \Omega_0 \tau \frac{\Omega_0^3}{E_{bar} \Delta^2}\end{aligned}$$

Figura 5.2: Modelo SDHO de osciladores armónicos desplazados simétricamente.

Para evaluar la eficacia del cruce entre $U_1(x)$ y $U_3(x)$ podemos utilizar ahora la fórmula (5.7). La frecuencia de Rabi se refiere al proceso de absorción de dos fotones, y viene dada muy aproximadamente⁵ por $\Omega_{ef} \approx \Omega_0^2 / \Delta$. Por otro lado podemos evaluar el parámetro de la velocidad de cruce como

$$\lambda = \left| \frac{d}{dx} (U_3 - U_1) \frac{v_c}{2\hbar} \right| \approx \left| \frac{1}{2\hbar} \frac{d(U_3 - U_1)}{dx} \frac{dx}{dt} \right| \approx \frac{1}{2\hbar} \frac{\Delta U}{\Delta t} \approx \frac{E_{bar}}{\hbar \tau}, \quad (5.8)$$

Por tanto la condición de adiabaticidad para que se produzca el cruce completo de población de $U_1(x)$ a $U_3(x)$ implica el cumplimiento de la desigualdad:

$$\Omega^4 \tau \geq \Delta^2 \frac{E_{bar}}{\hbar}.$$

Para caracterizar el grado de "adiabaticidad" de un proceso se puede definir un parámetro adimensional correspondiente al requerimiento adiabático del mismo. En la tabla 5.1 se

⁵De hecho esta fórmula sólo es válida cuando la diferencia entre niveles vibracionales en cada estado electrónico, $\omega_{vib} \gg |\Delta| \gg \Omega_0$. En un apartado posterior de este capítulo se dará una expresión adecuada para estados vibracionales, que sólo requiere que se cumpla la segunda condición $|\Delta| \gg \Omega_0$.

resumen los parámetros adiabáticos para los distintos métodos considerados: STIRAP, STIRAP fuera de resonancia y APLIP. Una consecuencia de la desigualdad obtenida para este último es que si $U_1(x) \approx U_3(x)$, esto es, la topología y las configuraciones de equilibrio de los dos potenciales son muy parecidos, entonces $E_{bar} \approx 0$ y cualquier pulso -independientemente del valor de su frecuencia de Rabi- es suficiente para producir la transferencia adiabática de población. En realidad, mostraremos posteriormente que en este límite, el método APLIP converge en el método STIRAP, y por tanto está sujeto a los mismos requerimientos adiabáticos de dicho método.

El modelo de Landau-Zener aplicado al APLIP se basa en una representación muy clásica de la dinámica, donde la interacción entre el láser y la molécula se reduce a aspectos energéticos

- que explican el desplazamiento vertical de las superficies desplazadas para facilitar el cruce deseado
- y proporcionan a través de la intensidad del láser la energía suficiente para remontar la barrera de potencial en el tiempo que dura la interacción.

Sin embargo, el modelo no proporciona ninguna explicación sobre el mecanismo mediante el cual la partícula se dirige hacia la configuración del cruce ni proporciona ninguna indicación sobre la dinámica vibracional. Para comprender el mecanismo por el que opera el APLIP hay que detenerse en la coherencia de la interacción y observar las variaciones que el campo intenso ejerce sobre los gradientes del potencial, originados por el efecto Stark dinámico. En esta representación la intensidad del láser no proporciona la energía para superar la barrera, sino que su efecto consiste en disminuir gradualmente la altura de ésta, hasta suprimirla a cierto tiempo, permitiendo el paso del paquete de ondas.

En la próxima sección mostraremos cómo se produce el tránsito del paquete de ondas en el método APLIP a partir de la solución numérica de la ecuación de Schrödinger.

5.2 El método APLIP: fenomenología del proceso y comparación con el esquema STIRAP

En el principio de este capítulo hemos definido el nuevo método en función de los requerimientos que se imponían en los láseres. Igualmente derivamos las ecuaciones dinámicas que describen el comportamiento del sistema bajo la acción de los láseres, en la región donde el método funciona, implicando esto simplificaciones en el Hamiltoniano. Ahora integraremos dichas ecuaciones para mostrar el comportamiento dinámico del sistema (las características de los observables) bajo la acción de los pulsos.

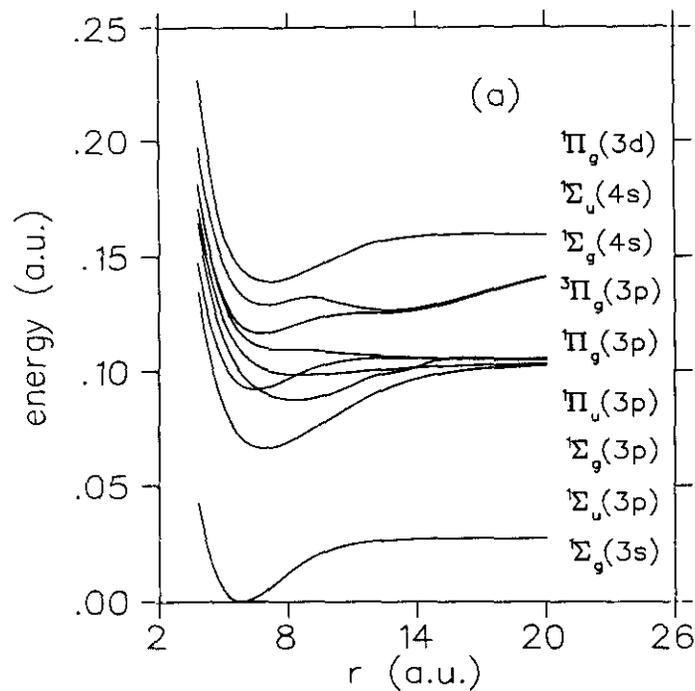


Figura 5.3: Primeros estados excitados singletes de la molécula de Na_2 .

El propósito de esta sección es ilustrar el comportamiento dinámico que implica el nuevo método y compararlo con el caso STIRAP, para poder pretender que se trata de un fenómeno distinto. Sin embargo no se pretende que los resultados mostrados sean realizables experimentalmente, esto es, que las simulaciones representen condiciones realistas. Para ilustrar el método hemos elegido condiciones similares a las utilizadas por Garraway y Suominen [196] tanto en el sistema molecular como en los parámetros de los pulsos láseres. Con respecto al primero hemos elegido los potenciales electrónicos $X^1\Sigma_g^+(3s)$, $A^1\Sigma_u^+(3p)$ y $B^1\Pi_g(4s)$ de la molécula de Na_2 trabajando en la aproximación de Franck-Condon. Los curvas de potencial son resultados *ab initio* calculados por I.Schmidt [198]. Con respecto a las condiciones en las que probamos el método hemos elegido los siguientes parámetros de los láseres:

Parámetros de los láseres:

$$\Omega_0 = 0.1 \text{ u.a. } (\approx 5 \cdot 10^8 \text{ V/cm})$$

$$\Delta_1 = -0.025 \text{ u.a. } (\approx 5500 \text{ cm}^{-1})$$

$$\Delta_2 = 0$$

$$\tau = 11 \text{ ps (tiempo de retardo entre los pulsos)}$$

$$\sigma = 11 \text{ ps (anchura media del pulso)}$$

Como el método es adiabático, es muy poco sensible a la forma de los pulsos. Esta hipótesis ha sido de hecho comprobada en varias simulaciones. Los resultados que se

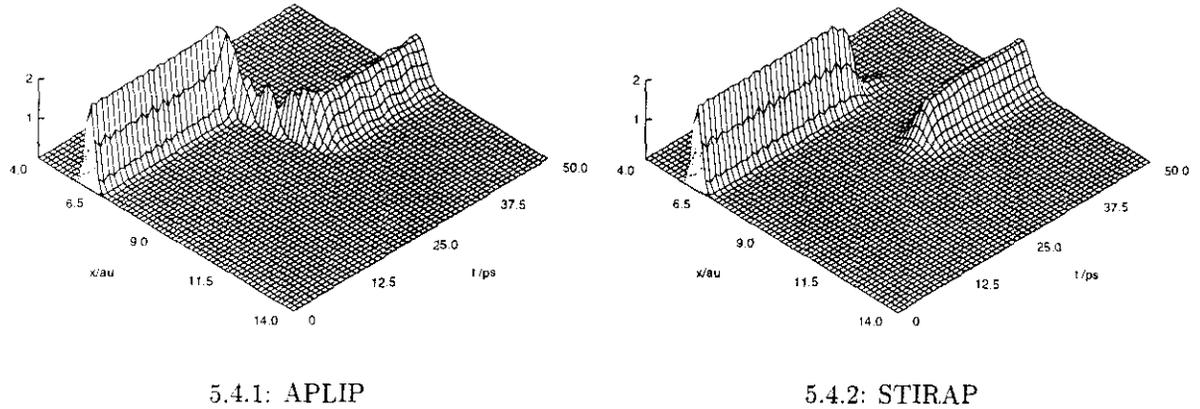


Figura 5.4: Dinámica del paquete de ondas para el caso APLIP (a) y STIRAP (b).

muestran corresponden a pulsos con la forma $\cosh^{-2}((t - t_0)/\sigma)$, donde t_0 es el tiempo en el que el pulso láser alcanza el máximo de intensidad. Al igual que en el capítulo 4 hemos definido el retardo entre los pulsos de manera que el signo positivo indica que el pulso $E_2(t)$ precede temporalmente al pulso $E_1(t)$. La duración total del proceso es de 50 ps. Asimismo comparamos la dinámica APLIP con la dinámica STIRAP. Para representar este último proceso utilizamos los mismos potenciales electrónicos y los mismos estados inicial y final. Sin embargo sintonizamos los dos láseres en resonancia con el nivel $v' = 15$ del estado electrónico intermedio, que es el nivel vibracional cuyo acoplamiento es máximo con las funciones $v = 0$ y $v'' = 0$. Por lo demás utilizamos los mismos pulsos pero con la frecuencia de Rabi, $\Omega_0 = 5 \cdot 10^{-4} u.a.$, o sea, implicando una amplitud en el láser 200 veces menor que en el caso APLIP.

En la figura 5.4 se muestra la evolución del observable posicional: esto es, la dinámica de las densidades de probabilidad $|\psi_1(x, t)|^2$ y $|\psi_3(x, t)|^2$ para los casos APLIP y STIRAP. En ambos casos la densidad de población en el estado electrónico $A^1\Sigma_u^+$ es prácticamente cero en todo momento. A tiempo $t = 0$ el paquete de ondas se encuentra en el estado fundamental centrado en el mínimo del potencial $X^1\Sigma_g^+$.

En el caso APLIP observamos las siguientes etapas en la evolución del sistema: (1) bajo la acción de los dos láseres pero con $\Omega_1(t_<) \ll \Omega_2(t_<)$ el paquete de ondas $\psi_1(x, t)$ se desplaza de la posición de equilibrio hacia la barrera exterior del potencial $X^1\Sigma_g^+$; (2) a un tiempo intermedio, con $\Omega_1(t_0) \approx \Omega_2(t_0)$, $\psi_1(x, t)$ comienza a desaparecer para emerger $\psi_3(x, t)$ en la zona de la barrera anterior del potencial $B^1\Pi_g$; (3) a tiempos posteriores,

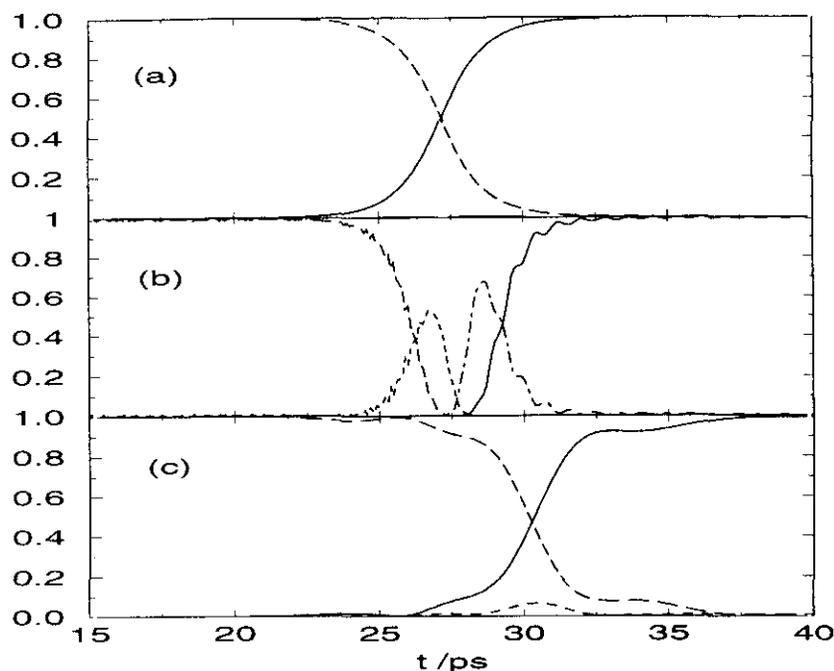


Figura 5.5: Dinámica del paquete de ondas seguida en la representación de niveles vibracionales. En (a) se muestran las poblaciones de los estados electrónicos para el caso APLIP: X (línea discontinua) y B (línea continua); el estado intermedio A no se excita a efectos prácticos. En (b) se muestran las poblaciones de los niveles vibracionales de dichos estados. La línea discontinua de trazo largo representa la población del estado inicial $v = 0$, mientras que la de trazo corto representa la población del resto de niveles vibracionales del estado X ; la línea continua representa la población del estado final, $v'' = 0$ y la de punto y trazo la población del resto de niveles vibracionales del estado B . Finalmente, en (c) se representa la población de los niveles implicados en la dinámica del STIRAP: el estado inicial, $v = 0$ del estado electrónico fundamental (línea discontinua de trazo largo); el estado final, $v'' = 0$ del estado excitado B (línea continua) y el estado intermedio, $v' = 15$, del estado electrónico excitado, A .

cuando $\Omega_1(t_<) \gg \Omega_1(t_>)$, el paquete de ondas $\psi_3(x, t)$ se desplaza hacia la posición de equilibrio del estado electrónico final. Resumiendo, los paquetes de ondas transfieren población *verticalmente* y evolucionan *horizontalmente* en cada potencial. Sin embargo podemos apreciar que la forma del paquete de ondas apenas se distorsiona en la dinámica, esto es, el número de nodos de la función permanece constante.

En el caso STIRAP no existe evolución en la coordenada espacial y sólo se advierte una etapa en la dinámica: la transferencia *vertical* de población entre los dos estados electrónicos. Por tanto, el sistema puede representarse en todo momento a partir de una sola autofunción vibracional en cada estado electrónico, multiplicada por un coeficiente que proporciona la amplitud de probabilidad.

Si en vez de visualizar el proceso en la base posicional (la malla en la que resolvemos la ecuación de Schrödinger) utilizamos la base de las autofunciones vibracionales de cada estado electrónico molecular, entonces la representación de la dinámica sería la que se

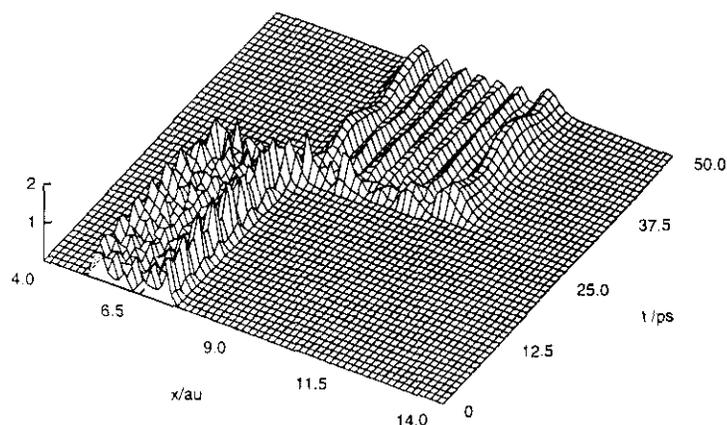


Figura 5.6: Transferencia de la función de ondas $v = 6 \rightarrow v'' = 6$ mediante el esquema APLIP.

exhibe en las figura 5.5 para los casos APLIP y STIRAP. Nuestro observable son ahora las poblaciones vibracionales. Como podemos apreciar, mientras que en STIRAP sólo son poblados tres estados durante todo el proceso (y la población vibracional $v' = 15$ del estado electrónico intermedio es en todo momento residual) en APLIP intervienen muchos más niveles vibracionales, siguiendo una secuencia dinámica claramente identificable, que evidentemente se corresponde con la evolución de los paquetes de ondas: primero aumenta la energía vibracional en la primera superficie, ya que el paquete de ondas se desliza de la posición de equilibrio a la zona de la barrera de potencial exterior, después se produce el tránsito de una superficie a otra y finalmente se reduce la energía vibracional en la superficie final, pues el paquete de ondas se desliza de la zona de la barrera interior hacia la nueva posición de equilibrio. Por tanto existen tres etapas dominadas por tres procesos:

1. un proceso Raman Stokes en el estado electrónico inicial,
2. seguido de un proceso de absorción de dos fotones que conlleva la transferencia adiabática de población entre los estados electrónicos,
3. y finalmente seguido de un proceso Raman antiStokes en el estado electrónico final.

La última característica dinámica que distingue claramente a los procesos APLIP y STIRAP (que corresponden por tanto a dos fenómenos diferentes) tiene que ver con la *restricción* que el método APLIP impone a la transferencia de población entre niveles

vibracionales: puesto que la forma del paquete de ondas se conserva en las tres etapas, la transferencia tiene lugar conservando el número cuántico vibracional, esto es, sólo son posibles transiciones $v \rightarrow v'' = v$. Esta reducción en las posibilidades de excitación del método tiene sin embargo, grandes ventajas asociadas: el nivel vibracional final excitado se selecciona *a priori* y esta selección no está condicionada por peculiaridades energéticas (la necesidad de resonancia en el proceso bifotónico impuesta en STIRAP) ni topológicas en los curvas de potencial. En la figura 5.6 mostramos la dinámica de los paquetes de ondas cuando el estado inicial es el $v = 6$. Evidentemente el estado final seleccionado es igualmente $v'' = 6$. El proceso transcurre en las mismas etapas que en el caso $v = 0$ y en la simulación hemos utilizado los mismos parámetros en los pulsos láseres.

Al igual que los resultados de la referencia [196], los resultados que hemos mostrado en esta sección no son realistas en las condiciones en las que se ha realizado el proceso APLIP, ya que la aproximación RWA -definida en el Hamiltoniano (5.5)- no se cumple. Además, los resultados se calculan en un rango de intensidades que extralimita la validez del modelo de partida, por cuanto no se tienen en cuenta otros fenómenos multifotónicos o de ionización atómica que competirían a dichas intensidades.

5.3 Análisis numérico de la estabilidad del método

En el apartado anterior hemos observado qué comportamiento dinámico caracteriza los observables del proceso APLIP en comparación con los del proceso STIRAP. La diferencia de comportamientos proviene evidentemente de las diferentes condiciones experimentales que implican. En el escenario explorado en las simulaciones del apartado anterior estas diferencias eran fundamentalmente dos: la desintonización negativa del primer pulso y la mayor intensidad de los pulsos.

En el primer epígrafe de esta sección continuaremos con el mismo escenario, o sea, aplicando el método en las mismas condiciones (iguales potenciales y parámetros de los láseres) para explorar numéricamente la estabilidad del método, entendida ésta como el grado de sensibilidad del rendimiento del proceso ante variaciones en los parámetros de los láseres.

En un segundo epígrafe exploraremos la estabilidad del método ante variaciones energéticas y geométricas en los potenciales entre los que se produce la transferencia. La importancia de este factor estriba en el conocimiento relativamente pobre que se tiene sobre los estados electrónicos excitados de muchas moléculas. Sin embargo, si el método es muy estable, entonces el relativo desconocimiento de los parámetros moleculares no estropea la calidad del experimento.

5.3.1 Estabilidad del método ante variaciones en los parámetros de los láseres

Utilizando los mismos potenciales *ab initio* del Na_2 : $X^1\Sigma_g^+(3s)$, $A^1\Sigma_u^+(3p)$ y $B^1\Pi_g(4s)$, y las mismas condiciones que en la sección anterior: $\Omega_0 = 0.1 \text{ u.a.}$, $\Delta_1 = -0.025 \text{ u.a.}$, $\Delta_2 = 0$, $\tau = 11 \text{ ps}$, $\sigma = 11 \text{ ps}$ y $|\psi_1(x, 0)\rangle = |\phi_1^{(1)}(x)\rangle$ (o sea, la función de ondas inicial es la autofunción vibracional $v = 0$ del estado electrónico fundamental), hemos explorado la sensibilidad del método APLIP ante variaciones en uno cada uno de los siguientes parámetros de los láseres: Ω_0 , Δ_1 , Δ_2 y v , manteniendo fijos el resto de los parámetros.

Con respecto a la sensibilidad respecto al parámetro Ω_0 , el estudio nos permite a la vez comparar una de las diferencias características entre los métodos APLIP y STIRAP, la mayor intensidad que se requiere en los láseres del primero. En la figura 5.7 mostramos el rango de frecuencias de Rabi en el que funcionan los dos métodos. Las líneas de trazo continuo representan la probabilidad de transición al estado final deseado a tiempo final, $|\langle\phi_0^{(3)}(x)|\psi_3(x, T)\rangle|^2$ (donde $|\phi_0^{(3)}(x)\rangle$ es la autofunción vibracional $v'' = 0$). Las circunferencias representan la población final en el estado electrónico $B^1\Pi_g$, $|\langle\psi_3(x, T)|\psi_3(x, T)\rangle|^2$. Con trazo discontinuo se representa el promedio temporal de población desviada al estado electrónico intermedio $A^1\Sigma_u^+$, $\frac{1}{\sigma} \int_0^T dt |\langle\psi_2(x, t)|\psi_2(x, t)\rangle|^2$, cuya escala logarítmica se representa a la derecha de la figura.

Como puede apreciarse, a amplitudes intermedias los dos mecanismos no convergen, sino que existe una caída abrupta en la eficacia de los métodos. En APLIP a intensidades más bajas el paquete de ondas sigue transfiriéndose al estado molecular deseado, pero el paquete se deforma y el proceso ya no es selectivo (se pierde la adiabaticidad espacial; no la temporal). Esto se debe a que el parámetro adiabático que regula la calidad de la transferencia, $\xi_A = \Omega\tau \frac{\Omega^3}{\Delta^2 E_{\text{bar}}}$ disminuye rápidamente cuando Ω lo hace y el resto de parámetros se mantienen constantes. A intensidades muy elevadas tanto la eficacia como la selectividad decaen, debido a que la frecuencia de Rabi se hace proporcionalmente mucho mayor que la desintonización, cuyo papel, que en parte es el desacoplamiento de los potenciales por consideraciones energéticas (para más detalle véase la sección [5.4]), deja de cumplirse. También por ello la población del estado electrónico intermedio aumenta varios órdenes de magnitud.

En STIRAP la selectividad del proceso va siempre ligada a su eficacia. Los límites de validez del esquema están claramente establecidos por los criterios adiabáticos: $1 \ll \xi_S < \omega_{\text{vib}}$. El límite inferior de hecho es típicamente mayor que 10 (área del pulso mayor que 3π). Como el momento dipolar $\langle\phi_{15}^{(2)}|\mu|\phi_0^{(1)}\rangle \approx \langle\phi_{15}^{(2)}|\mu|\phi_0^{(3)}\rangle \approx 0.1$, y $\sigma \approx 10 \text{ ps} \approx 40 \cdot 10^4 \text{ u.a.}$, el umbral inferior de la transferencia se produce con pulsos de amplitud superior a $2 \cdot 10^{-4} \text{ u.a.}$ El límite superior viene fijado por el cuanto vibracional, que en la molécula

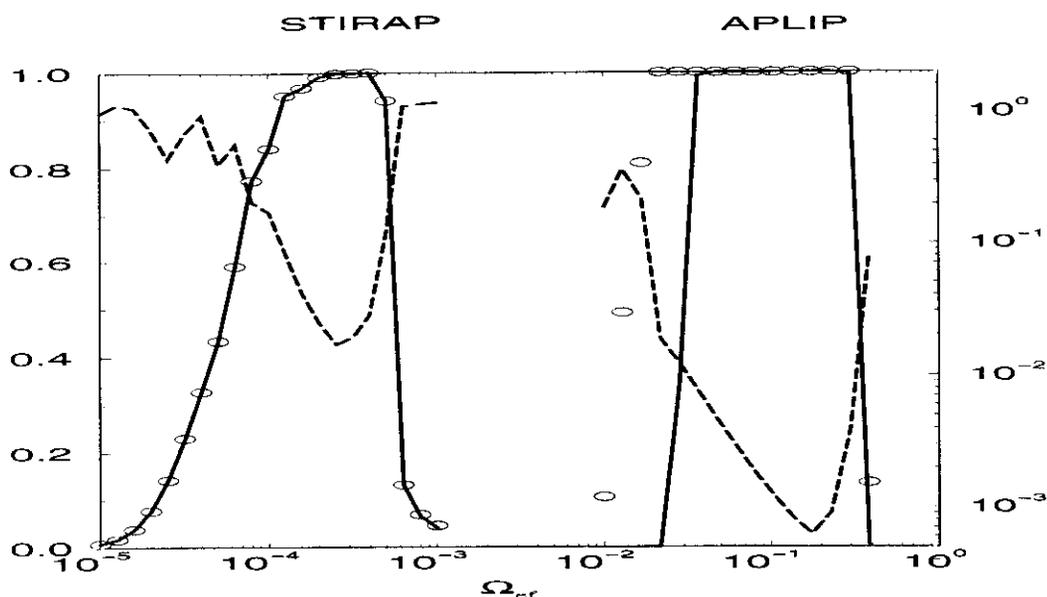


Figura 5.7: Tránsito de STIRAP a APLIP en función de la intensidad de los láseres. Con línea continua se representa el rendimiento final del proceso y con una circunferencia la población final en el estado electrónico B . Con línea discontinua se representa la probabilidad media de excitar el estado electrónico A durante la dinámica (en escala logarítmica a la derecha de la figura). Como puede apreciarse los dos métodos no convergen a intensidades intermedias, en parte por los distintos requerimientos en cuanto a sintonización de los láseres se refiere (ver texto).

de Na_2 es aproximadamente $7 \cdot 10^{-3}$ u.a.

En ambos métodos apenas se puebla el estado intermedio en sus rangos de aplicabilidad, aunque ésto sea aún más acusado en el caso APLIP. En el ejemplo desarrollado existe una diferencia de casi tres órdenes de magnitud en la amplitud de los láseres aplicables en ambos métodos. Esta diferencia es especialmente grande en nuestro caso, debido a que los mínimos de las potenciales inicial y final se encuentran desplazados más de 5 \AA (4.5 veces la semianchura de la función de ondas inicial) y las constantes de fuerza de ambos osciladores difieren muy considerablemente. En el siguiente epígrafe observaremos que la diferencia se puede reducir hasta producirse la convergencia entre los dos métodos, cuando ambos potenciales son geométrica y topológicamente muy próximos.

En la figura 5.8 se muestra la dependencia del método APLIP con respecto a la desintonización (Δ_1), la desintonización del proceso bifotónico (Δ_2) y el número cuántico vibracional de la función de ondas inicial (v). Se conservan los símbolos de la figura anterior para la distinta información representada. La figura demuestra el inmenso rango de variación posible de los parámetros sin que se afecte la calidad de la transferencia del paquete de ondas. Este rango es de casi 20000 cm^{-1} para la desintonización y de 5000 cm^{-1} para la desintonización con respecto a la transición $v = 0 \rightarrow v'' = 0$. Los límites de

validez del método con respecto a la desintonización se pueden determinar aproximadamente en relación con el parámetro adiabático ξ_A . Al aumentar Δ_1 manteniendo el resto de parámetros constantes, ξ_A disminuye, disminuyendo la calidad de la transferencia, por lo que se resiente la selectividad del proceso. Al disminuir mucho Δ_1 , la desintonización deja de cumplir su papel.

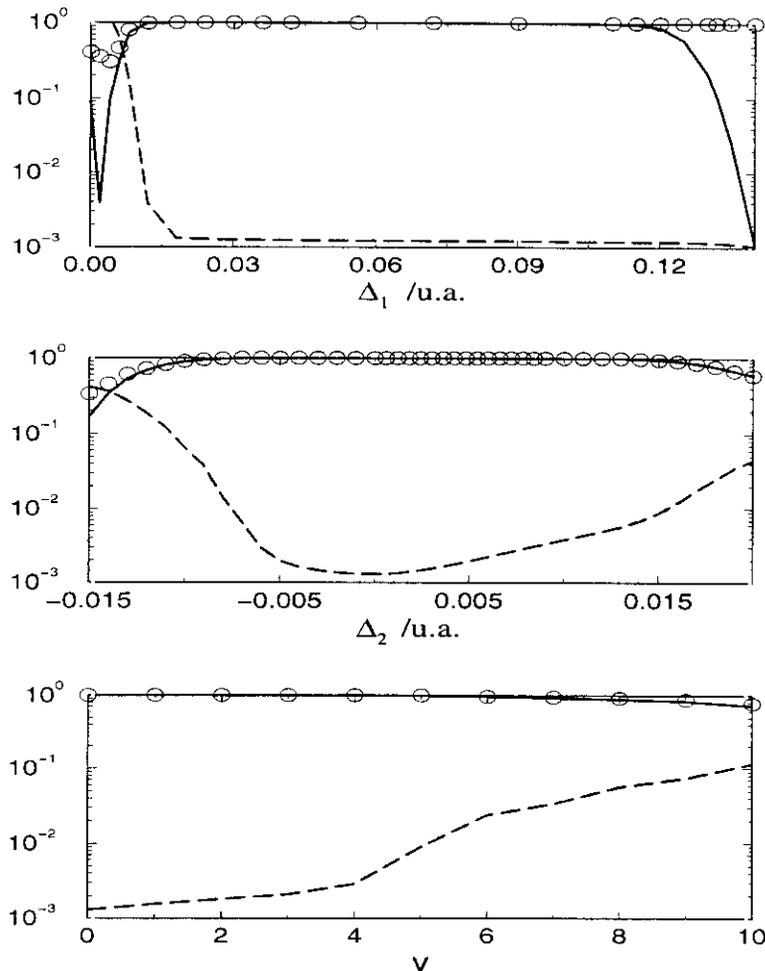


Figura 5.8: Sensibilidad del mecanismo APLIP con respecto a variaciones en (a) la desintonización, Δ_1 , (b) la desintonización de dos fotones, Δ_2 , y (c) el número cuántico vibracional inicial v (en este caso $v'' = v$ debido a la adiabaticidad espacial del proceso). En línea continua se representa el rendimiento final, con circunferencias la población en el estado electrónico B a tiempo final y con línea discontinua la probabilidad media de excitar el estado electrónico intermedio durante el proceso.

Finalmente, tal como se muestra en la variación con respecto al número cuántico inicial, podemos observar que las mismas condiciones en los láseres permiten la transferencia de distintas funciones vibracionales. En la figura 5.8(abajo) se muestra una transferencia casi perfecta para los primeros once niveles vibracionales. Esto implica que el esquema APLIP potencialmente *puede transferir superposiciones coherentes de estados* manteniendo la

contribución relativa de los distintos componentes.

Sin embargo hay que resaltar que la intensidad de los pulsos que se han utilizado no permite conceder credibilidad a los resultados, ya que la aproximación de onda rotatoria (RWA) deja de cumplirse. En condiciones realistas veremos que para la molécula de Na_2 las posibilidades del APLIP son más limitadas.

5.3.2 Estabilidad del método ante variaciones en los potenciales

En este epígrafe examinaremos la estabilidad del método ante variaciones en los potenciales. El examen se dirige fundamentalmente a las diferencias entre $U_1(x)$ y $U_3(x)$, ya que la geometría y la topología de $U_2(x)$ apenas intervienen en la transferencia. Esto es así porque en las frecuencias de Rabi de las transiciones, $\Omega_\alpha(x, t)$, intervienen *todos los estados tanto ligados como disociativos del potencial intermedio*. O sea, en la frecuencia de Rabi efectiva intervienen *todos* los factores Franck-Condon, lo que resulta una gran ventaja frente al método STIRAP, en el que es necesario encontrar un único nivel vibracional intermedio que sirva de vínculo en la transferencia entre el nivel inicial y el final. Por ello, aunque para realizar el examen de la estabilidad en este epígrafe tenemos que adoptar determinada forma para $U_2(x)$, los resultados no reflejan una dependencia de la calidad de la selección del estado final con la variabilidad de este potencial, sino solamente con la diferencia entre el potencial inicial y el potencial final.

Para realizar el examen nos serviremos de potenciales armónicos desplazados. Siguiendo el modelo SDHO (osciladores armónicos simétricamente desplazados) tomamos $U_i(x) = \frac{m\omega_i^2}{2}(x - x_0^{(i)})^2$, donde $x_0^{(1)} < x_0^{(2)} < x_0^{(3)}$ son los mínimos de los potenciales, con $U_2(x)$ simétricamente desplazado de $U_1(x)$ y $U_3(x)$ y $x_0^{(3)} - x_0^{(1)} = d$ (véase la figura 5.2). Elegimos la masa, la frecuencia y $x_0^{(1)}$ tal que $U_1(x)$ es aproximadamente igual al estado electrónico fundamental del Na_2 cerca del mínimo (si bien los potenciales del Na_2 son muy anarmónicos, por lo que la semejanza termina ahí).

Primero estudiaremos el comportamiento del poblamiento del estado seleccionado en función de la distancia d entre los potenciales $U_1(x)$ y $U_3(x)$, fijando la constante de fuerza de los tres potenciales igual a la de $U_1(x)$. Los resultados se muestran en la figura 5.9. Para comparar el comportamiento del STIRAP y del APLIP hemos explorado la sensibilidad de ambos métodos ante variaciones de Ω_0 para distintos valores de d . En APLIP hacemos $\Delta_2 = 0$, pero variamos Δ_1 de acuerdo con los valores de Ω_0 y de E_{bar} . En particular hacemos $\Delta_1 = \Omega_0/4$ mientras se cumple que $\Delta_1 \gg E_{bar}$. Con respecto al STIRAP, para cada distinta configuración de los potenciales elegimos el nivel intermedio v' cuyo solapamiento es máximo con $v = 0$ y con $v'' = 0$.

A partir de la figura resulta evidente que las regiones donde actúan el STIRAP y

el APLIP tienden a converger para valores pequeños de la distancia entre potenciales. Cuando $d = 0$ y $U_1(x) = U_3(x)$ no existe ninguna transición entre ambos métodos. De hecho en esta situación la transferencia puede tener lugar con $\Delta_1 = 0$ en APLIP e incluso con desintonizaciones positivas. En la sección [5.7] demostramos analíticamente por qué ambos métodos convergen en este límite. Resaltamos que para obtener este comportamiento no es en absoluto necesario que $U_2(x)$ sea igual a $U_1(x)$ o a $U_3(x)$.

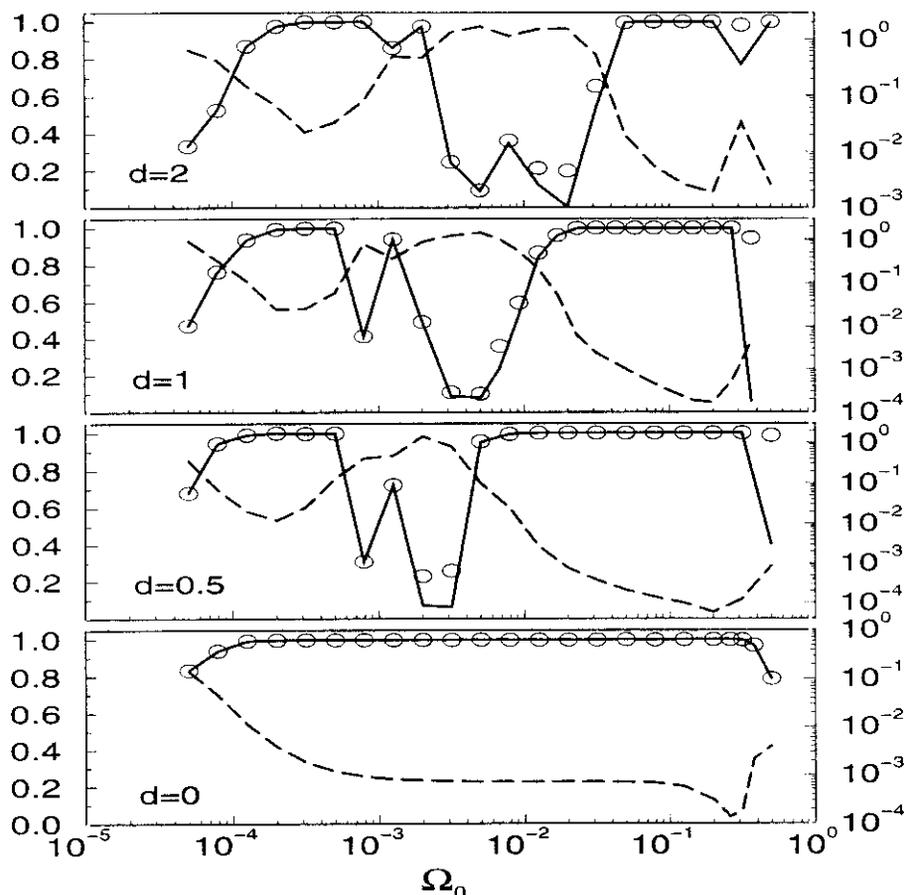


Figura 5.9: Estabilidad de la transferencia de población mediante APLIP en función de la frecuencia de Rabi y de la distancia entre potenciales, d , asumiendo un modelo SDHO. Las líneas de trazo continuo representan la probabilidad de transición al estado final deseado a tiempo final, las circunferencias representan la población final en el estado electrónico más excitado y con trazo discontinuo se representa el promedio temporal de población desviada al estado electrónico intermedio, cuya escala logarítmica se representa a la derecha de la figura.

Utilizando el modelo SDHO podemos trasladar la dependencia del parámetro adiabático ξ_A de E_{bar} a d , ya que $E_{bar} = \frac{m\omega^2 d^2}{8}$, entonces $\xi_A = \Omega_0 \tau \frac{\Omega_0^3}{E_{bar} \Delta_1^2} = \frac{8\tau}{m\omega_1^2 \Delta_1^2} \frac{\Omega_0^4}{d^2}$. Para cada uno de los valores de d en la figura 5.9 existe un valor umbral de Ω_0 a partir del cual la transferencia tiene lugar. Podemos fijar arbitrariamente este valor cuando el rendimiento es mayor que 0.95 por ejemplo. Esto define la "adiabaticidad" de la transferencia,

y nos permite establecer una relación entre $\Omega_0^{(\xi)}$ y d , con el resto de los parámetros fijos, que de acuerdo con nuestro parámetro de adiabaticidad será $(\Omega_0^{(\xi)})^4 \propto d^2$, que está aproximadamente en concordancia con los datos de la figura 5.9.

Finalmente hemos sondeado la estabilidad del método permitiendo que las frecuencias de los distintos osciladores difieran. Para realizar la simulación utilizamos pulsos con la misma forma y duración que anteriormente fijando $U_1(x)$ y variando ω_3 en función de ω_1 . Tomamos $d = 1.5$, $\Omega = 0.08$ y $\Delta = -0.03$. La selectividad y eficacia del proceso permanece prácticamente en el 100% en el intervalo $[\omega_3 = \omega_1/3, \omega_3 = 3\omega_1]$, si bien hemos observado que éstas decaen más rápidamente cuando ω_3 es mayor que ω_1 , esto es, aparentemente resulta más costoso desde el punto de vista adiabático *comprimir* el paquete de ondas, que *expandirlo*. Para realizar las simulaciones hemos fijado $\omega_2 = (\omega_1 + \omega_3)2$, pero la frecuencia del potencial intermedio interviene de forma menos acusada en la dinámica. De hecho hemos observado que el paso adiabático puede realizarse igualmente a través de potenciales disociativos; simplemente, cuando $U_2(x)$ difiere en gran medida de los potenciales inicial y final, se necesitan pulsos más intensos debido a que todos los factores Franck-Condon pueden ser muy pequeños.

5.4 Interpretación esquemática del funcionamiento del método APLIP

En esta sección proponemos un esquema pictórico que permite comprender por qué los requerimientos impuestos por Garraway y Suominen ([196]) en el método APLIP (retardo positivo, desintonización negativa) implican las características dinámicas que hemos podido observar en la sección anterior (secuencia en tres etapas: Raman Stokes, absorción de dos fotones y Raman antiStokes, además de la conservación del número cuántico). El esquema se visualiza de forma natural en la representación posicional, haciendo uso de los potenciales desplazados. A través de argumentos cualitativos pretendemos explicar cómo la secuencia de corrimientos inducidos por los láseres originados por el efecto Stark dinámico, conducen a la transferencia de población característica del método APLIP. La cuantificación de este esquema implica el uso de la representación adiabática, donde se diagonaliza la matriz de los potenciales moleculares y el acoplamiento con los láseres, dando lugar al concepto de *potencial inducido por la luz* (LIP). Garraway y Suominen fueron los primeros en proponer el marco de estos potenciales para interpretar el fenómeno, si bien ellos se basaron únicamente en los resultados numéricos, por lo que no pudieron inferir el papel que jugaban los distintos parámetros. Precisamente el análisis de éstos últimos nos permitirá a nosotros el proponer nuevos escenarios de transferencia adiabática, generalizando el esquema anterior.

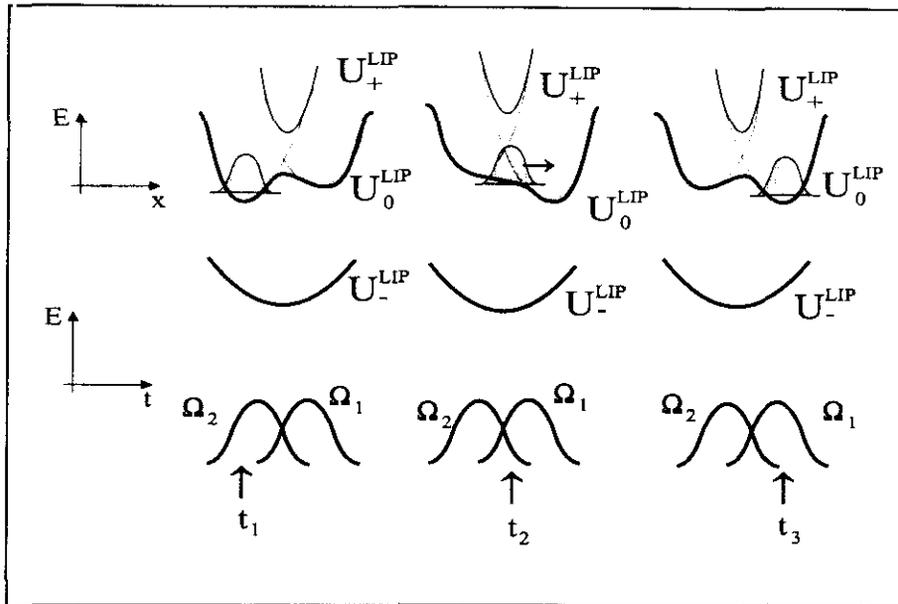


Figura 5.10: Esquema del funcionamiento del método APLIP según la representación de coordenadas.

En la figura 5.10 se muestra el esquema del proceso. Cuando los dos láseres comienzan a operar (pero $\Omega_2(t) \gg \Omega_1(t)$) los potenciales desplazados, $U_i(x)$, se asemejan a las curvas de trazo discontinuo mostradas en (a). En trazo continuo se muestran *aproximadamente* los potenciales adiabáticos o $U_i^{LIP}(x, t)$. Adoptaremos los subíndices $\{1, 2, 3\}$ para indicar los potenciales $U_i(x)$, y los subíndices $\{+, 0, -\}$ para indicar los potenciales $U_i^{LIP}(x, t)$, siguiendo la nomenclatura definida en STIRAP para los estados adiabáticos.

Puesto que la elección de la desintonización ($\Delta_1 < 0$) implica que $U_2(x)$ se encuentra energéticamente muy por debajo de $U_1(x)$ y $U_3(x)$, supondremos en primera instancia y para facilitar la visualización del proceso que $U_-^{LIP}(x, t) \approx U_2(x)$. Por otro lado, el acoplamiento de dos fotones entre $U_1(x)$ y $U_3(x)$ permite suponer la forma aproximada que se muestra en la figura 5.10 para las curvas U_+^{LIP} y U_0^{LIP} . Como la función de ondas inicial se encuentra en $\psi_1(x, t)$, el potencial inducido por la luz inicialmente poblado es el $U_0^{LIP}(x, t)$.

El primer punto importante de la argumentación consiste en suponer que

en la representación adiabática de potenciales inducidos por la luz, la dinámica transcurre siempre en el mismo potencial, esto es, no hay transiciones verticales, sino sólo movimientos horizontales del paquete de ondas.

El segundo punto importante de la argumentación consiste en "separar" el efecto Stark que produce cada láser alternativamente sobre $U_1(x)$ y $U_3(x)$ de acuerdo con la siguiente

norma:

el efecto Stark dinámico promedio provoca una separación entre los potenciales implicados, proporcionalmente a la frecuencia de Rabi de la transición,

y en recombinar *a posteriori* la acción de los dos efectos para observar cómo ha quedado afectado el estado adiabático en el que nos encontramos, o sea, $U_0^{LIP}(x, t)$.

Entonces, como al principio $\Omega_2(t) \gg \Omega_1(t)$, la energía de $U_3(x)$ aumentará, provocando un aumento en la barrera de potencial que impide el paso del paquete de ondas del pozo de la izquierda al pozo de la derecha en el potencial $U_0^{LIP}(x, t)$, tal como se muestra en la figura 5.10(a).

Sin embargo, con el transcurso del tiempo $\Omega_2(t)$ va disminuyendo, por lo que el efecto Stark sobre $U_3(x)$, y consiguientemente la energía de $U_3(x)$, disminuye, mientras que $\Omega_1(t)$ va aumentando, por lo que el efecto Stark y la energía de $U_1(x)$ aumentan. La suma de estos dos efectos implica la anulación de la barrera de potencial interno en $U_0^{LIP}(x, t)$, para cierto tiempo. En este momento el paquete de ondas puede transitar de la posición de equilibrio inicial a la posición de equilibrio final, mientras que el aumento consiguiente en la energía de $U_1(x)$ por efecto Stark conlleva de nuevo la aparición de la barrera, por lo que el paquete de ondas queda atrapado en el nuevo mínimo.

Es la combinación del retardo (con determinado signo) y desintonización (con determinado signo) la que produce el efecto Stark que determina el sentido de la "fuerza" que mueve al paquete de ondas en la dirección del paso adiabático. Recordemos que éste era un elemento que faltaba en el modelo de Landau-Zener. Como hemos observado, en la representación adiabática los láseres no proporcionan la energía para que la partícula remonte la barrera, sino que más bien el efecto Stark de los láseres provoca la desaparición de la barrera. Una vez reconocido cómo se produce el proceso, es fácil comprender la secuencia dinámica. El paquete de ondas se dirige de un pozo a otro en $U_0^{LIP}(x, t)$. Al principio esto provoca la dirección de la partícula hacia la barrera exterior de $U_1(x)$ y por tanto, por solapamiento Franck-Condon, la excitación de niveles vibracionales de mayor energía, lo que en la representación energética constituye un proceso Raman Stokes. A tiempos intermedios se produce el cruce de la barrera, que energéticamente constituye un proceso de absorción de dos fotones y a tiempos finales el paquete de ondas se dirige de la barrera interior de $U_3(x)$ hacia la nueva posición de equilibrio, lo que en la representación energética constituye un proceso Raman antiStokes. La secuencia del proceso se ilustra claramente en la figura 5.10, que explica las tres etapas que caracterizan el fenómeno APLIP.

Utilizando el mismo esquema es posible llegar a secuencias dinámicas similares utili-

zando otros juegos de signos para la desintonización y el retardo. En la próxima sección evaluaremos qué combinaciones son posibles y qué diferencias se producen en la evolución dinámica. Más difícil resulta valorar o justificar el efecto del valor absoluto de la desintonización. La cuantificación de esta magnitud requiere en último término solucionar numéricamente el problema, aunque en la sección [5.7] intentaremos formalizar algo más la teoría como paso anterior al resultado puramente numérico. Ahora sólo esbozaremos algunas ideas. Mediante el modelo de Landau-Zener en cierta manera justificamos la magnitud necesaria para la desintonización a fin de evitar el cruce directo entre los potenciales desplazados $U_1(x)$ y $U_2(x)$. Resultó que Δ_1 debería ser mayor que la barrera de potencial interna (E_{bar}) en el potencial inducido por la luz $U_0^{LIP}(x, t)$. A partir de ahí se elaboraron criterios adiabáticos correlacionando Ω_0 y Δ_1 . En realidad en el esquema propuesto anteriormente subyace la misma idea: la desintonización debe ser tal que $U_2(x)$ sólo intervenga de forma efectiva en procesos de dos fotones (Raman o absorción), pero nunca en el proceso de un fotón. El paquete de ondas no debe realizar una transición hacia $U_2(x)$. Sin embargo en la representación adiabática es posible llevar a cabo este propósito de varias maneras, ejemplificadas en dos límites:

- En un límite, $\Delta_1 \gg \Omega_0$ y el tránsito está impedido básicamente por factores energéticos. El papel del retardo y del signo de la desintonización intervienen en un orden de magnitud inferior para dirigir el movimiento horizontal del paquete de ondas y para reducir todavía más la población que se desplaza al estado electrónico intermedio.
- En otro límite $\Omega_0 \gg \Delta_1, U_i(x)$ y el sistema se comporta en primer orden como si fuera un sistema de tres niveles tipo escalera, por lo que los estados adiabáticos del STIRAP nos sirven de guía. Por eso el tránsito vertical está impedido fundamentalmente por factores coherentes relacionados con el signo (positivo) del retardo. La desintonización interviene en un orden de magnitud diferente para dirigir el movimiento horizontal del paquete de ondas y reducir todavía más la población en el estado intermedio. Sin embargo el signo de la desintonización puede resultar esencial para preparar inicialmente al sistema en el potencial $U_0^{LIP}(x, t)$ que en este límite se comporta aproximadamente como el estado adiabático $|\Phi_0(t)\rangle$ en STIRAP.

Como veremos posteriormente, el fenómeno APLIP tiene lugar fundamentalmente en una situación intermedia entre ambos límites, por lo que los dos factores, energético y coherente, actúan a la vez, aunque en distinta proporción. El factor coherente se formaliza mejor en la representación posicional, que analizaremos con detalle en la sección [5.7], mientras que el factor energético se formaliza mejor en la representación de niveles vibracionales que analizaremos en la sección [5.8.3].

Finalmente aún falta por explicar otra característica de APLIP: la conservación del número cuántico vibracional. Para entender este fenómeno tenemos que recurrir al Teorema Adiabático de la Mecánica Cuántica [159]. Podemos considerar que el proceso APLIP "crea" un Hamiltoniano global, $H_{APLIP}(x, t) \approx T + U_{LIP}(x, t)$, que conecta el Hamiltoniano inicial del sistema, $H_1(x) = T + U_1(x)$, con el Hamiltoniano final del sistema, $H_3(x) = T + U_3(x)$, de forma que $H_{APLIP}(x, t \rightarrow -\infty) = H_1(x)$ y $H_{APLIP}(x, t \rightarrow \infty) = H_3(x)$. Si la dinámica transcurre adiabáticamente cada función de ondas en $H_1(x)$ se conecta biunívocamente con cada función de ondas en $H_3(x)$ conservándose el número cuántico vibracional. A este proceso le denominaremos *adiabaticidad espacial*, que se añade a la *adiabaticidad temporal* que se requiere igualmente en el proceso STIRAP. En cierta manera, en la representación adiabática el sistema se mantiene todo el tiempo en una autofunción vibracional de $H_{APLIP}(x, t)$, ya que si inicialmente el sistema se prepara en la autofunción $\phi_j^{(1)}(x)$, se cumple que la autofunción $\Phi_j^{APLIP}(x, t)$ del Hamiltoniano $H_{APLIP}(x, t)$ cumple los dos límites temporales: $\phi_j^{(1)}(x) \xrightarrow{0 \leftarrow t} \Phi_j^{APLIP}(x, t) \xrightarrow{t \rightarrow T} \phi_j^{(3)}(x)$. Cuando la dinámica es adiabática en estos dos sentidos, la función de ondas se adapta en cada instante de tiempo a la forma de $U_{APLIP}(x, t)$; sin embargo, en la representación de los Hamiltonianos del sistema, esta función implica diferentes poblamientos de estados vibracionales. Si la dinámica sólo es adiabática en la coordenada temporal, entonces aún puede producirse la transferencia de $U_1(x)$ a $U_3(x)$ aunque la selectividad del proceso se pierda.

5.5 La propuesta de nuevos escenarios

En la sección anterior mostramos cómo una elección particular de retardo y desintonización en los pulsos conduce al paquete de ondas desde el potencial inicial $U_1(x)$ al potencial final $U_3(x)$. Sin embargo existen otras tres combinaciones de signos posibles. En esta sección utilizaremos la misma representación esquemática para mostrar cuál de estas combinaciones puede funcionar y cuáles no. En particular proponemos los cuatro siguientes escenarios:

- Escenario (a): retardo positivo y desintonización negativa
- Escenario (b): retardo positivo y desintonización positiva
- Escenario (c): retardo negativo y desintonización negativa
- Escenario (d): retardo negativo y desintonización positiva,

de los cuales sólo el primero y el último funcionan dando lugar a un método más general de transferencia de paquetes de ondas. Además mostraremos posteriormente mediante

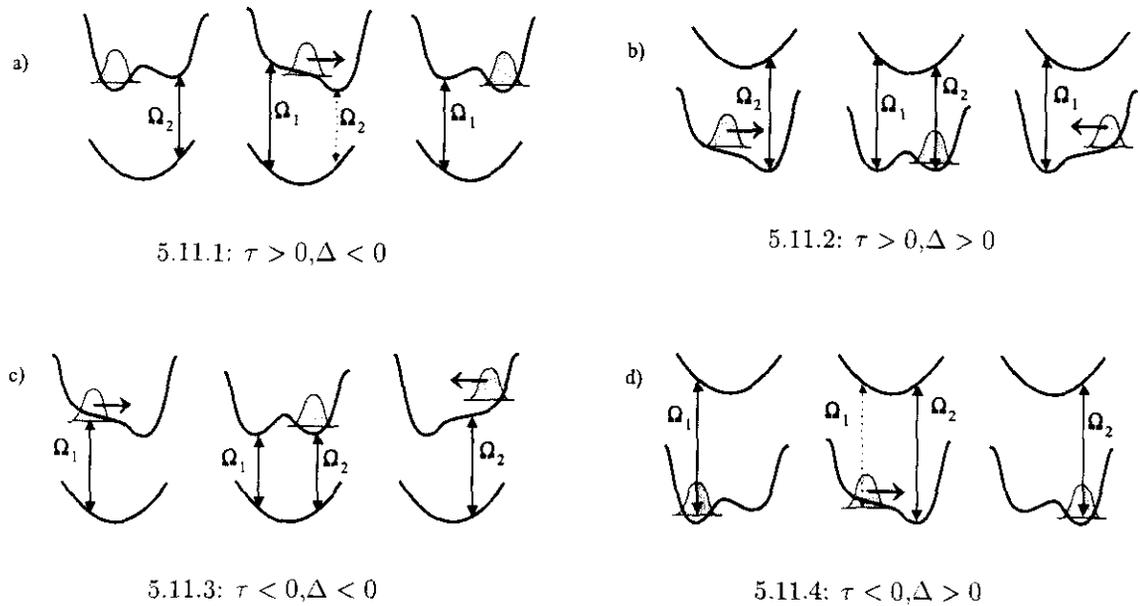


Figura 5.11: Escenarios propuestos para la transferencia de paquetes de ondas.

simulación numérica que la dinámica de la transferencia no transcurre exactamente de la misma manera en los dos escenarios operativos, y sondearemos la estabilidad de los dos procedimientos con respecto a la frecuencia de Rabi y a la desintonización de los láseres.

5.5.1 Dinámica del paso adiabático del paquete de ondas

En la figura 5.11 se muestran los cuatro escenarios en acción. El escenario (a) se corresponde al esquema explicado con más detalle en la figura 5.10. Para simplificar el dibujo sólo hemos representado el potencial inducido por la luz donde transcurre la dinámica, y el potencial $U_2(x)$ que dependiendo de su posición provoca efectos Stark que aumentan o disminuyen la energía de los potenciales $U_1(x)$ y $U_3(x)$. Resumiendo, el proceso transcurre de la siguiente manera: el pulso $\Omega_2(t)$ es más intenso a tiempos iniciales aumentando la barrera, sin embargo a tiempos intermedios, cuando $\Omega_1(t)$ es ya ligeramente mayor que $\Omega_2(t)$ (por lo que representamos al primero con una flecha continua y al segundo con flecha discontinua) la barrera se suprime y el paquete de ondas puede pasar de $U_1(x)$ a $U_3(x)$, donde permanece atrapado.

Veamos ahora el escenario (b), en el que tanto el retardo como la desintonización son negativos. Esto último provoca que el potencial adiabático inicialmente poblado es el $U_-^{LIP}(x, t)$. Al principio $\Omega_2(t) > \Omega_1(t)$ y el efecto Stark promedio resultante provocará la separación en la energía entre $U_2(x)$ y $U_3(x)$, produciendo en este caso una disminución en la energía de $U_3(x)$, por lo que la barrera desaparece y el paquete de ondas puede

transferirse. A tiempos intermedios, como $\Omega_1(t) = \Omega_2(t)$, ambos corrimientos Stark son iguales y no hay efecto neto sobre $U_-^{LIP}(x, t)$. A tiempos finales $\Omega_1(t) > \Omega_2(t)$ y el corrimiento Stark provoca la disminución de la energía de $U_1(x)$, por lo que la barrera interna de $U_-^{LIP}(x, t)$ vuelve a desaparecer y el paquete de ondas se transfiere de nuevo retornando al estado electrónico de partida.

En el escenario (c) el retardo es negativo (o sea, el pulso $E_1(t)$ precede al pulso $E_2(t)$) y la desintonización también, luego el potencial desplazado $U_2(x)$ aparece sobre $U_1(x)$ y $U_3(x)$. El potencial adiabático inicialmente poblado será el $U_0^{LIP}(x, t)$. La reproducción de la escena dinámica en este caso conduce al mismo resultado que en el escenario (b).

Finalmente en el escenario (d) el retardo es negativo y la desintonización es positiva. Inicialmente está poblado el potencial adiabático $U_-^{LIP}(x, t)$. La secuencia dinámica describe el paso adiabático del paquete de ondas de $U_1(x)$ a $U_3(x)$. La diferencia principal con respecto al caso (a) se debe a que el láser $E_1(t)$ actúa al principio, cuando el paquete de ondas se encuentra en el potencial $U_1(x)$. Aunque la dirección del corrimiento Stark no dirige al paquete de ondas hacia la barrera, éste puede inducir procesos Raman Stokes, como veremos posteriormente. Desde otro punto de vista, el hecho de que el potencial inducido por la luz en el que transcurre la dinámica sea el $U_-^{LIP}(x, t)$ y no el $U_0^{LIP}(x, t)$, como en el escenario (a), puede tener implicaciones en los observables de la dinámica. Por ejemplo, podemos utilizar el factor geométrico para explicar el bloqueo de población al potencial intermedio, si el sistema se prepara inicialmente en $U_0^{LIP}(x, t)$, puesto que en este caso en el punto de cruce el sistema se comporta como el STIRAP (tal como se muestra en la figura 5.12.2. Sin embargo, si el sistema está preparado en $U_0^{LIP}(x, t)$ sólo podemos hacer uso de factores energéticos para impedir la transición no deseada. De hecho, si $|\Delta_1|$ es igual en ambos escenarios, el factor energético es más favorable cuando la desintonización se realiza hacia el rojo de la resonancia, ya que si los potenciales están desplazados los factores Franck–Condon serán mayores con niveles vibracionales muy excitados en el potencial intermedio, lo que supone, a nivel práctico, un aumento añadido en la desintonización efectiva que percibe el sistema, tal como queda reflejado en la figura 5.12.1.

A partir de una representación esquemática de la dinámica hemos inferido qué escenarios permiten el paso adiabático y cuáles no. Ahora es necesario comprobar si estas conclusiones son ciertas. Para ello integraremos las ecuaciones de Schrödinger utilizando la aproximación RWA y tomando como potenciales tres osciladores armónicos de igual frecuencia y simétricamente desplazados, tal que $\omega_{vib} = 7.2 \cdot 10^{-4}$ u.a. y la distancia entre los mínimos de $U_1(x)$ y $U_3(x)$ es $d = 1.5$ u.a. En esta situación la energía de la barrera es $E_{bar} \approx 3 \cdot 10^{-3}$ u.a. Elegimos pulsos con la forma $\Omega_0 \cosh^{-2}((t - t_0)/\sigma)$ con anchura

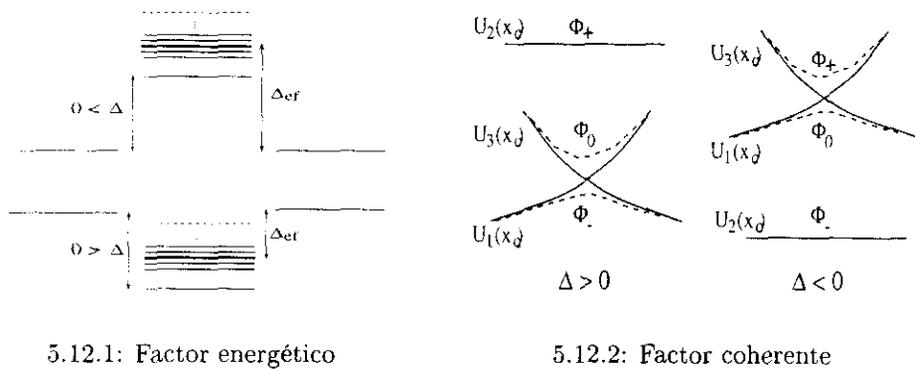


Figura 5.12: Efecto de la desintonización en APLIP.

temporal $\sigma = 5.5 ps$ y frecuencia de Rabi $\Omega_0 = 0.08 u.a.$ La duración total del proceso es $T = 25 ps$ y trabajamos en condiciones de resonancia Raman. Finalmente, los parámetros cuyo signo determina el escenario son: $\tau = \pm 5.5 ps.$ y $\Delta_1 = \pm 0.03 u.a.$ Los resultados de las cuatro simulaciones se muestran en la figura 5.13.

Tanto el caso (a) como el caso (d) implican el tránsito de población hacia el estado deseado, pero en (a) la población que se desvía al estado electrónico intermedio es prácticamente nula; además la secuencia de tres etapas: Raman Stokes, absorción de dos fotones y Raman antiStokes sucede en un intervalo de tiempo muy reducido, debido al uso de láseres en secuencia inversa: $\Omega_2(t)$ provoca corrimientos Stark en el potencial $U_3(x)$ pero en dicho momento el paquete de ondas se encuentra en $U_1(x)$, por lo que su estado apenas se ve influido. En las primeras etapas del proceso los láseres preparan al sistema en vez de actuar directamente sobre él. Por contra, en el escenario (d), al encender primero el láser $E_1(t)$ se inicia inmediatamente el proceso Raman Stokes. Más sorprendente resulta el hecho de que se logre bloquear la población que se desvía al estado electrónico intermedio en valores relativamente bajos ($P_2^{max}(t) \approx 0.2$), pese a que Ω_0 es claramente mayor que Δ_1 . A ello puede contribuir la presencia del segundo láser, aun cuando $\Omega_2(t) \ll \Omega_1(t)$. Aunque la dinámica sea distinta, en ambos casos se corresponde en gran medida con el esquema predecido.

Igualmente la dinámica de los casos (b) y (d) se corresponde con lo esperado. Fundamentalmente se producen dos cruces: primero de $U_1(x)$ a $U_3(x)$ y finalmente el cruce en dirección contraria. Además, en los dos procesos no se conserva el número cuántico vibracional.

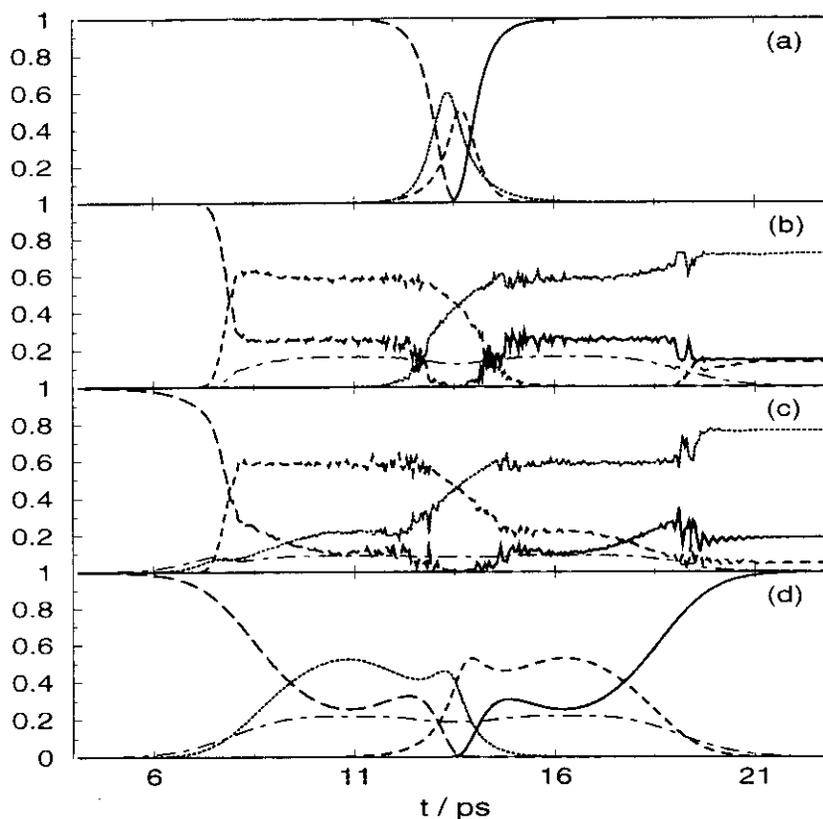


Figura 5.13: Dinámica del proceso general APLIP en función del esquema de transferencia adoptado. Las condiciones de la simulación figuran en el texto. La línea continua representa el rendimiento del proceso de selección, la línea discontinua de trazo largo representa la población del estado inicial, la línea punteada representa la población de todos los niveles vibracionales excitados del primer potencial y la línea discontinua de trazo corto representa la población de todos los niveles vibracionales excitados del potencial final. Por último, con línea de puntos y trazos se representa la población total en el potencial intermedio.

5.5.2 Estabilidad del paso adiabático del paquete de ondas

En este epígrafe mostraremos numéricamente la estabilidad de los dos escenarios que conducen el paquete de ondas al estado deseado, ante variaciones de la frecuencia de Rabi y de la desintonización. Para ello hemos utilizado los mismos potenciales y pulsos que en el epígrafe anterior, pero para sondear la estabilidad frente a Ω_0 hemos fijado $\Delta_1 = \pm 0.03$ (el signo dependiendo del caso) y para sondear la estabilidad frente a Δ_1 hemos fijado $\Omega_0 = 0.06$.

Los resultados del experimento numérico se muestran en la figura 5.14. A partir de los datos de la figura podemos inferir que la estabilidad de ambos métodos es parecida (quizá algo mayor en el escenario (d)) pero el umbral en el que el método comienza a funcionar aparece mucho antes en el escenario (d). Esto implica que se requieren frecuencias de Rabi y sobre todo valores absolutos de la desintonización mucho menores cuando se trabaja

con retardos negativos y desintonizaciones hacia el rojo de la resonancia con el estado electrónico intermedio. Aparentemente este escenario no requiere bloquear la población en este estado electrónico, por lo que Δ_1 puede ser mucho menor que Ω_0 . Por ello mismo $\langle P_2(t) \rangle$ es varios órdenes de magnitud inferior cuando se trabaja con retardos positivos sintonizando al azul de la resonancia con el estado intermedio. Ambos métodos obedecen de forma aproximada a los criterios adiabáticos elaborados en la sección [5.1.3]: cuando Ω_0 disminuye o Δ_1 aumenta, con el resto de parámetros fijos, la transferencia pierde selectividad.

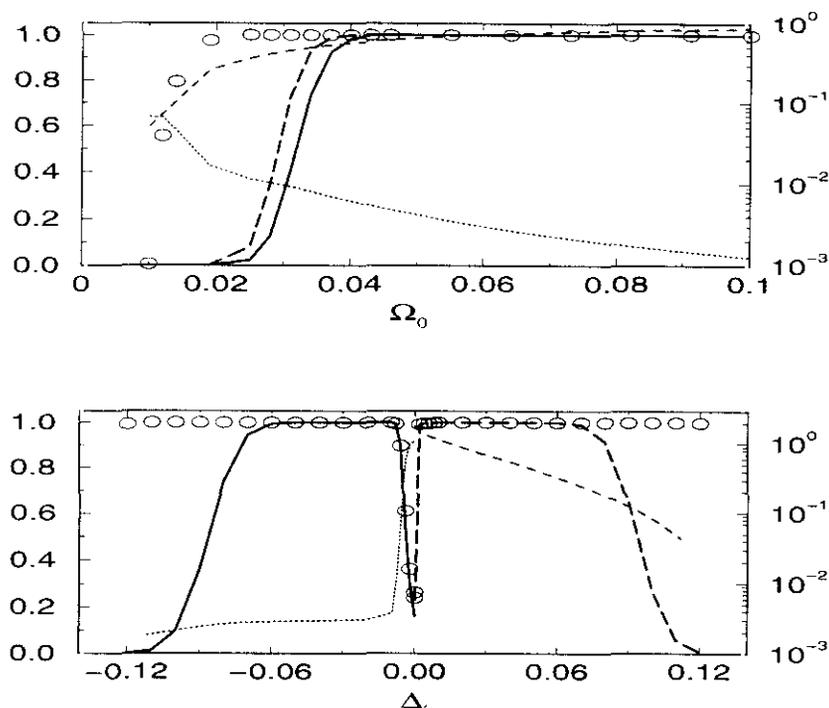


Figura 5.14: Estabilidad de los dos esquemas de transferencia válidos en APLIP, en función de la frecuencia de Rabi y de la desintonización, en unidades atómicas. El rendimiento del proceso se muestra con línea continua para el escenario (a) y con línea discontinua de trazo largo para el escenario (d). $P_3(T)$ se representa con círculos. Como los resultados no difieren apreciablemente en ambos casos, sólo se muestran las poblaciones del escenario (a). Finalmente $\langle P_2(t) \rangle$ se representa con línea punteada en el escenario (a) y con línea discontinua en el escenario (d). En ambos casos los datos se representan en escala logarítmica que se lee a la derecha de la figura.

Hemos visto que existen dos estrategias que producen el paso adiabático del paquete de ondas. La ventaja fundamental del escenario propuesto por Garraway y Suominen es que suprime prácticamente la posibilidad de fluorescencia a partir del estado electrónico intermedio. Igualmente hemos comprobado que la transferencia puede tener lugar en este escenario utilizando como estado intermedio un potencial disociativo. Por ello en lo que resta del capítulo nos centraremos fundamentalmente en esta estrategia, aunque la otra

posibilidad permite un rango de parámetros más amplio y entra en juego con valores de Δ_1 y Ω_0 más bajos, lo que puede resultar de gran importancia al aplicar el método experimentalmente.

5.6 Los potenciales inducidos por la luz

En las secciones [5.4]-[5.5] hemos interpretado y extendido el mecanismo APLIP basándonos en un esquema de la dinámica en función de potenciales inducidos por la luz. Para "predecir" la forma de estos potenciales suponíamos que el potencial $U_2(x)$ no intervenía directamente en la dinámica y analizábamos el sentido del corrimiento Stark inducido por cada láser de forma independiente. En realidad, cada láser actúa sobre $U_2(x)$ y por tanto, al modificar este potencial, actúa de forma indirecta sobre la transición correspondiente al otro láser. En este apartado calcularemos numéricamente los potenciales adiabáticos, diagonalizando la matriz potencial de la ecuación de Schrödinger del sistema, para comparar hasta qué punto las predicciones del esquema se corresponden con los resultados esperables en la representación adiabática.

En la sección [5.1.1] desarrollamos la ecuación de Schrödinger en la aproximación de onda rotatoria, que regula el comportamiento del mecanismo APLIP (ecuación (5.5)). Utilizando unidades atómicas ($\hbar = 1$) y separando la matriz cinética de la matriz potencial, la ecuación queda:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \psi_1(t) \\ \psi_2(t) \\ \psi_3(t) \end{pmatrix} = \left[-\frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} I + \begin{pmatrix} U_1(x) & \frac{\Omega_1(x,t)}{2} & 0 \\ \frac{\Omega_1(x,t)}{2} & U_2(x) & \frac{\Omega_2(x,t)}{2} \\ 0 & \frac{\Omega_2(x,t)}{2} & U_3(x) \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} \psi_1(t) \\ \psi_2(t) \\ \psi_3(t) \end{pmatrix}, \quad (5.9)$$

donde I representa la matriz unitaria. En forma condensada podemos escribir el Hamiltoniano como $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U}$, donde utilizamos tildes para indicar matrices de operadores. Para diagonalizar la matriz potencial necesitamos construir una matriz de rotación $R(x, t)$ definida en cada punto de la malla de coordenadas y tiempo, tal que $R^{-1}\hat{U}R = \hat{U}_{LIP}$, matriz diagonal cuyos elementos son precisamente los potenciales inducidos por la luz.

En esta representación la ecuación de Schrödinger (5.5) queda:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Phi(x, t) = (R^{-1}\hat{T}R + \hat{U}_{LIP} - iR^{-1} \frac{\partial R}{\partial t}) \Phi(x, t), \quad (5.10)$$

donde $\Phi(x, t) = R^{-1}\psi(x, t)$ son los paquetes de ondas "adiabáticos". La representación de potenciales inducidos se basa en suponer que

- $R^{-1}(x, t)\hat{T}R(x, t) \approx R^{-1}(x, t)R(x, t)\hat{T} = \hat{T}$, o sea, que la dependencia con la coordenada de $R(x, t)$ es suficientemente lenta en comparación con los movimientos del

paquete de ondas de forma que el operador cinético sólo induce movimientos horizontales, lo que nosotros llamamos *adiabaticidad espacial*,

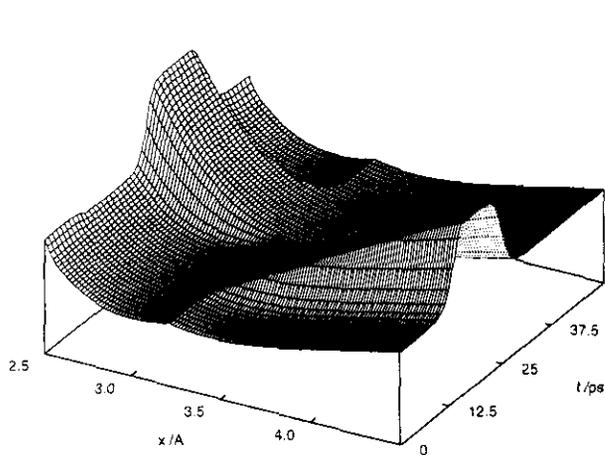
- $R^{-1} \frac{\partial R}{\partial t} \ll \hat{U}_{LIP}$, o sea, que la dependencia temporal de $R(x, t)$ es suficientemente lenta en comparación con los movimientos del paquete de ondas, no induciendo transiciones verticales, lo que llamamos *adiabaticidad temporal*.

Suponiendo que las aproximaciones son válidas, éstas implican que si el sistema se prepara inicialmente en un único potencial inducido por la luz, el paquete de ondas evolucionará todo el tiempo en este potencial, o sea, en esta representación no hay transiciones entre potenciales. Sin embargo, esto no implica que la energía se conserve, puesto que ahora el potencial inducido por la luz depende explícitamente del tiempo, $U_i^{LIP}(x, t)$. Evidentemente la validez de la representación depende igualmente de la intensidad del acoplamiento. Si $\Omega_\alpha(x, t) \ll U_i(x)$ en todo momento, entonces nunca se llegan a crear los potenciales inducidos por la luz. Esta es la situación propia en el esquema STIRAP. Este esquema implica el parámetro $\tau > 0$ (y como opción Δ pueda ser mayor o menor que cero), y por tanto reproduce (en pequeña escala) el escenario (a) o (b) de la transferencia de paquetes de ondas. Sin embargo, como la frecuencia de Rabi es menor que el cuanto vibracional, $\Omega_0 \ll \omega_{vib}$, el efecto del acoplamiento nunca llega a provocar la mezcla de estados vibracionales, ni por tanto una variación apreciable en los potenciales.

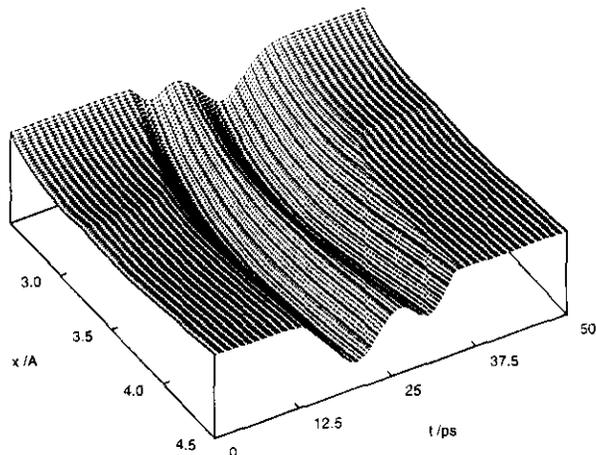
En la figura 5.15 se muestran los potenciales inicialmente preparados obtenidos mediante diagonalización numérica de la matriz \hat{U} . Como ejemplo se utilizaron los siguientes estados electrónicos del Na_2 : $X^1\Sigma_g^+(3s)$, $A^1\Sigma_u^+(3p)$ y $B^1\Pi_g(4s)$. Con respecto a las frecuencias de Rabi, $\Omega_\alpha(x, t)$, se utilizaron los mismos parámetros que en la simulación del mecanismo APLIP en la sección [5.2].

En (a) se representa el potencial U_0^{LIP} , inicialmente poblado cuando el retardo implica una secuencia en orden inverso ($\tau > 0$) y la desintonización se realiza hacia el azul de la resonancia ($\Delta < 0$), esto es, las condiciones propuestas por Garraway y Suominen [196]. U_0^{LIP} consta de un doble pozo; el paquete de ondas está situado inicialmente en el pozo de la izquierda (correspondiente a $U_1(x)$) pero a tiempos intermedios la barrera de potencial desaparece permitiendo el paso del paquete de ondas hacia el pozo de la derecha (correspondiente a $U_3(x)$).

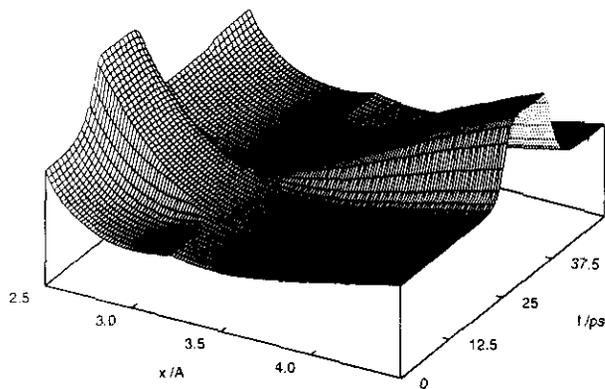
Cuando se sintoniza hacia el rojo de la resonancia ($\Delta > 0$) sin embargo, la topología del potencial inducido por la luz cambia completamente, tal como se muestra en (b). Ello se debe en primer lugar a que el potencial preparado es el $U_-^{LIP}(x, t)$. La evolución de este potencial en la coordenada temporal muestra las oscilaciones de Rabi características del estado adiabático $\Phi_-(t)$ en STIRAP. Incluso cuando la desintonización es en valor absoluto



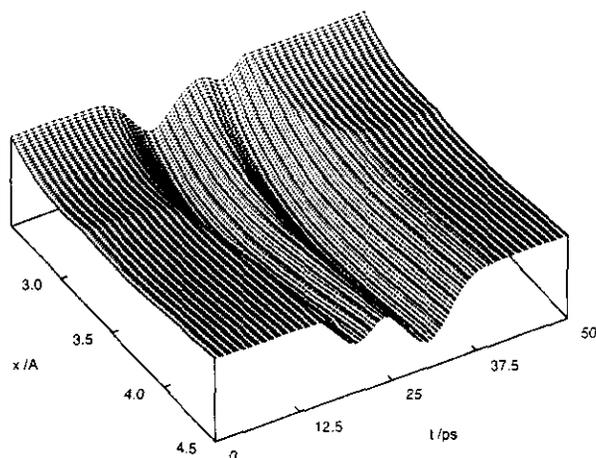
5.15.1: $\tau > 0, \Delta < 0$



5.15.2: $\tau > 0, \Delta > 0$



5.15.3: $\tau < 0, \Delta < 0$



5.15.4: $\tau < 0, \Delta > 0$

Figura 5.15: Potenciales inducidos por la luz (LIP) en función del tiempo para los diferentes esquemas de transferencia del paquete de ondas.

relativamente grande, el potencial $U_2(x)$ participa algo en la construcción de $U_-^{LIP}(x, t)$. En la coordenada espacial, al principio este potencial se asemeja al doble pozo, compuesto por $U_1(x)$ y $U_3(x)$. Sin embargo a tiempos intermedios se abre la barrera permitiendo el paso del paquete de ondas de $U_1(x)$ a $U_3(x)$, barrera que se vuelve a abrir una vez más conduciendo de vuelta al potencial $U_1(x)$. En cualquier caso, resulta difícil imaginar la evolución "horizontal", en la coordenada x , en este potencial.

El caso (c) implica una secuencia de pulsos en orden directo, y una desintonización hacia el azul de la resonancia. De acuerdo con el esquema desarrollado anteriormente, este escenario tampoco implica la transferencia de población deseada. Aunque inicialmente el potencial adiabático preparado es $U_0^{APLIP}(x, t)$, ahora en este potencial no se anula la barrera a tiempos intermedios: sólo el tránsito $U_3(x) \xrightarrow{T \rightarrow 0} U_1(x)$ estaría permitido si se produjese una inversión temporal.

Finalmente en el caso (d) se invierten los signos de τ y Δ respecto al caso (a) y la transferencia -de acuerdo con nuestro esquema- estará permitida. Sin embargo, como el potencial inicialmente poblado es el $U_-^{APLIP}(x, t)$, la topología del potencial se parece mucho más a la del escenario (b) que a la del escenario (a): de hecho responden a un comportamiento muy parecido en la coordenada temporal. En este potencial existen igualmente componentes de $U_2(x)$, que implican el poblamiento de este estado electrónico a tiempos intermedios. Para discernir las diferencias dinámicas hay que prestar atención a la dependencia con x . En nuestro esquema separamos los corrimientos Stark provocados por cada láser, y en cierta manera "olvidamos" que ambos láseres están encendidos, aunque el retardo provoca que el corrimiento no sea el mismo. Sin embargo, a partir de los potenciales inducidos por la luz podemos observar que realmente el corrimiento induce la caída en la energía de $U_-^{APLIP}(x, t)$ a tiempos intermedios, en ambos pozos. La diferencia con respecto al escenario (b) es que la barrera de potencial no se suprime en este primer momento, y sólo lo hace al aumentar de nuevo la energía justo a la mitad del proceso. Por ello mismo el paquete de ondas sólo cruza una sola vez de $U_1(x)$ a $U_3(x)$ produciendo el paso adiabático deseado.

5.7 Formalización en la representación de coordenadas

En la sección anterior reducimos la ecuación de Schrödinger (5.5) de tres potenciales acoplados a una sola ecuación en el límite adiabático: $i\dot{\Phi}_i^A(x, t) = (T + U_i^{LIP}(x, t))\Phi_i^A(x, t)$, donde $\Phi_i^A(x, 0) = \psi_1(x, 0)$ en el instante inicial, y $U_i^{LIP}(x, t)$ es el potencial inducido por la luz en el que se encuentra a tiempo inicial la función de ondas. Algunas de las propiedades de estos potenciales fueron precedidas a partir de un esquema pictórico de la dinámica, y finalmente su topología fue obtenida de forma numérica para una serie de ejemplos.

En este apartado intentamos desarrollar un modelo analítico. El modelo sólo predice -y no completamente- el comportamiento en un escenario de transferencia de paquetes de ondas: el esbozado primeramente por Garraway y Suominen [196].

Al contrario que en el caso STIRAP, en APLIP no es posible realizar una teoría analítica de la transferencia diagonalizando directamente la matriz de potenciales \hat{U} . Por tanto no es posible encontrar un estado atrapado a través del que transcurre la dinámica. De hecho, debido a la dependencia en la coordenada de la energía de los potenciales, que implican desintonizaciones en el proceso de absorción de dos fotones, dicho estado atrapado se obtendría de resolver una ecuación cúbica y sería distinto para cada valor de x y t . Sin embargo, debido a la similitud entre el paso adiabático de paquetes de ondas en APLIP y el paso adiabático de la población de un nivel en STIRAP, en nuestro modelo se propone una representación *cuasiadiabática* basada en la matriz que diagonaliza el Hamiltoniano STIRAP (para más detalles consúltese el capítulo 4):

$$R = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \cos \Theta & \sqrt{2} \cos \Theta & \sin \Theta \\ 1 & 0 & -1 \\ \cos \Theta & -\sqrt{2} \sin \Theta & \cos \Theta \end{pmatrix}, \quad (5.11)$$

donde el ángulo $\Theta(x, t)$ se define a partir de $\tan \Theta(x, t) = \frac{\Omega_1(x, t)}{\Omega_2(x, t)}$. En general en esta sección asumiremos la aproximación de Franck–Condon, por lo que la frecuencias de Rabi, y el ángulo Θ , dependerán solamente del tiempo. En todo caso el modelo es igualmente válido imponiendo una dependencia espacial en Θ . La matriz de rotación $R(t)$ genera una transformación de semejanza que diagonaliza los acoplamientos no diagonales del Hamiltoniano RWA del proceso APLIP, y define una nueva representación en la que las funciones de ondas vibracionales se transforman en *paquetes de ondas cuasiadiabáticos*, $\Phi(x, t) = R^{-1}(t)\psi(x)$:

$$\begin{aligned} \Phi_+(x, t) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sin \Theta \psi_1(x) + \psi_2(x) + \cos \Theta \psi_3(x) \right); \\ \Phi_0(x, t) &= \cos \Theta \psi_1(x) - \sin \Theta \psi_3(x); \\ \Phi_-(x, t) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sin \Theta \psi_1(x) - \psi_2(x) + \cos \Theta \psi_3(x) \right). \end{aligned} \quad (5.12)$$

Introduciendo la dependencia del ángulo en función de los láseres obtenemos

$$\Phi_0(t) = \frac{\Omega_2}{\Omega_e} \psi_1(t) - \frac{\Omega_2}{\Omega_e} \psi_3(t). \quad (5.13)$$

Podemos observar que eligiendo una secuencia en orden inverso de los pulsos, $\Phi_0(x, t \rightarrow -\infty)$ coincide con $\psi_1(x, t \rightarrow -\infty)$ por lo que inicialmente preparamos este estado. Al contrario, si utilizásemos una secuencia en orden directo, o sea, con $\Omega_1(t)$ precediendo a

$\Omega_2(t)$, entonces prepararíamos inicialmente una combinación lineal de $\Phi_+(x, t \rightarrow -\infty)$ y $\Phi_-(x, t \rightarrow -\infty)$.

La dinámica del sistema en la nueva base vendrá definida por la nueva ecuación de Schrödinger,

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Phi(x, t) = \left(R^{-1}(\hat{T} + \hat{U}^{CA}(t))R - iR^{-1} \frac{\partial R}{\partial t} \right) \Phi(x, t). \quad (5.14)$$

Igual que en [5.6] asumiremos para la representación cuasiadiabática la aproximación adiabática temporal: $R^{-1} \frac{\partial R}{\partial t} \Phi(x, t) \approx 0$, y la aproximación adiabática espacial: $R^{-1} \hat{T} R \approx \hat{T}$. (De hecho en la aproximación de Franck–Condon la última es una expresión exacta y no aproximada, puesto que $R(t)$ sólo depende del tiempo, y \hat{T} actúa sólo sobre las coordenadas.)

El componente principal de la dinámica corresponde a la parte potencial, obteniéndose la matriz cuasiadiabática

$$\hat{U}_{CA} = \hat{T}^{-1} \hat{U} \hat{T} = \begin{pmatrix} U_1 \frac{\sin^2 \Theta}{2} + U_3 \frac{\cos^2 \Theta}{2} + \frac{1}{2}(U_2 + \Omega_e) & \frac{\sqrt{2}}{4}(U_1 - U_3) \sin(2\Theta) & U_1 \frac{\sin^2 \Theta}{2} U_3 \frac{\cos^2 \Theta}{2} - \frac{1}{2}U_2 \\ \frac{\sqrt{2}}{4}(U_1 - U_3) \sin(2\Theta) & U_1 \cos^2 \Theta + U_3 \sin^2 \Theta & \frac{\sqrt{2}}{4}(U_1 - U_3) \sin(2\Theta) \\ U_1 \frac{\sin^2 \Theta}{2} U_3 \frac{\cos^2 \Theta}{2} - \frac{1}{2}U_2 & \frac{\sqrt{2}}{4}(U_1 - U_3) \sin(2\Theta) & U_1 \frac{\sin^2 \Theta}{2} + U_3 \frac{\cos^2 \Theta}{2} + \frac{1}{2}(U_2 - \Omega_e) \end{pmatrix} \quad (5.15)$$

donde $\Omega_e = \sqrt{\Omega_1^2(x, t) + \Omega_2^2(x, t)}$.

De acuerdo con el modelo cuasiadiabático, la secuencia de pulsos en orden inverso prepara un paquete de ondas, $\Phi_0(x, t)$, que se mueve inicialmente en el campo del potencial cuasiadiabático

$$U_0^{CA}(x, t) = \cos^2 \Theta(t)U_1(x) + \sin^2 \Theta(t)U_3(x) = \frac{\Omega_2^2(t)}{\Omega_e^2(t)}U_1(x) + \frac{\Omega_1^2(t)}{\Omega_e^2(t)}U_3(x). \quad (5.16)$$

Este potencial coincide inicialmente con $U_1(x)$ y a tiempos finales con $U_3(x)$. Por tanto, si no hay transiciones entre los potenciales cuasiadiabáticos $U_2(x)$ nunca interviene en la dinámica y el paquete de ondas se desplaza de $U_1(x)$ a $U_3(x)$. Las características topológicas de $U_0^{CA}(x, t)$ coinciden prácticamente con las de $U_0^{LIP}(x, t)$ en el escenario APLIP (a). (Compárese la figura 5.16 con la figura 5.6.) Sólo que en $U_0^{CA}(x, t)$ sólo hay información de la zona del potencial donde se encuentra el paquete de ondas. Otra diferencia muy importante radica en que $U_0^{CA}(x, t)$ no depende de Ω_0 ni de Δ_1 , o sea, no depende de los factores energéticos del proceso.

Sin embargo, la representación cuasiadiabática en la que se basa el modelo se diferencia de la representación adiabática de los potenciales inducidos por la luz, calculados

numéricamente, en que existen acoplamientos -o sea, transiciones verticales- entre los potenciales. Los términos $U_{0+}^{CA}(x, t)$ y $U_{0-}^{CA}(x, t)$ de la matriz \hat{U}^{CA} acoplan $\Phi_0^{CA}(x, t)$ con las funciones de ondas $\Phi_+^{CA}(x, t)$ y $\Phi_-^{CA}(x, t)$ que se mueven -horizontalmente- en los potenciales $U_+^{CA}(x, t)$ y $U_-^{CA}(x, t)$ que a su vez destruyen la transferencia, pues llevan al paquete de ondas en dirección contraria, de $U_3(x, t_<)$ a $U_1(x, t_>)$. Este acoplamiento vale

$$\mu_{0\pm}^{CA} = \frac{\sqrt{2}}{4} \sin(2\Theta)(U_1(x) - U_3(x)) = \frac{\sqrt{2}}{2}(U_1(x) - U_3(x)) \frac{\Omega_1(t)\Omega_2(t)}{\Omega_e^2(t)} \quad (5.17)$$

En las ecuaciones (5.16) y (5.17) hemos separado los factores espacial (diferencia de potenciales), temporal (secuencia de pulsos, que no depende de la amplitud de los láseres) y energético (desintonización de dos fotones) que intervienen en el paso adiabático del paquete de ondas. De forma sorprendente, en ninguna de estas dos ecuaciones interviene directamente el potencial $U_2(x)$ ni por tanto el papel de la desintonización Δ_1 . Afortunadamente, si hacemos $\Delta_2 = 0$, podemos ver que los factores espacial y temporal conspiran entre sí, haciendo que la probabilidad de tránsito entre potenciales cuasiadiabáticos sea muy pequeña. Esto es así porque

- a tiempos iniciales, $U_1(x) - U_3(x)$ es muy grande, pero $\Omega_1(t) \approx 0$,
- a tiempos intermedios $\Omega_1(t)\Omega_2(t)$ es máximo, pero el paquete de ondas está realizando el paso adiabático, por lo que $x \approx x_c$ y $U_1(x) \approx U_3(x)$,
- a tiempos finales de nuevo el factor espacial es muy grande, pero $\Omega_2(t) \approx 0$.

Independientemente de estas condiciones generales, podemos demostrar de forma exacta que si los potenciales inicial y final son iguales, $V_1(x) = V_3(x)$, y trabajamos en condiciones de resonancia bifotónica, entonces $U_1(x) = U_3(x)$ y $\mu_{\pm 0}^{CA}(x, t) = 0$. El potencial cuasiadiabático $U_0^{CA}(x, t)$ es de hecho adiabático. Ahora bien, en este límite $U_0^{CA}(x, t)$ es igual a $U_1(x)$ ó a $U_3(x)$ todo el tiempo, o sea, no existe dinámica en la coordenada espacial, y por ello el método APLIP converge en el método STIRAP. Ésta era la situación observada en la sección [5.3.2] en el caso $d = 0$, puesto que operábamos con osciladores

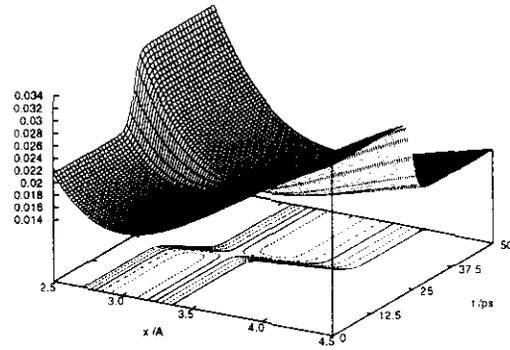


Figura 5.16: Potencial $U_0(x, t)$ de acuerdo con el modelo cuasiadiabático.

armónicos de igual frecuencia. A partir del modelo cuasiadiabático (que en este límite es adiabático) podemos observar que este resultado es independiente del potencial intermedio y de la desintonización Δ_1 .

Regresemos ahora al caso general, en el que $U_1(x)$ no tiene por qué ser necesariamente igual a $U_3(x)$, pero supongamos que de hecho el acoplamiento $\mu_{\pm 0}^{CA}(x, t)$ por las razones esbozadas anteriormente, es muy pequeño y podemos despreciar su efecto en primer orden. En este caso la ecuación de Schrödinger del sistema es aproximadamente

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Phi_0^{CA}(t) = \left[-\frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U_0^{CA}(x, t) \right] \Phi_0^{CA}(x, t) \quad (5.18)$$

Aunque no podamos integrar analíticamente esta ecuación, podemos calcular la evolución de las poblaciones de los estados electrónicos, $P_i(t) = \langle \psi_i(x, t) | \psi_i(x, t) \rangle$, de forma exacta (dentro de la validez de la aproximación).

Como no hay acoplamiento se cumple que:

$$\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle = 1$$

y además
$$\langle \Phi_0 | \Phi_{\pm} \rangle + \langle \Phi_{\pm} | \Phi_0 \rangle = 0$$

de donde obtenemos las ecuaciones

$$\begin{cases} P_1(t) \cos^2 \Theta + P_3(t) \sin^2 \Theta - P_{13}(t) \sin(2\Theta) = 1 \\ \sin(2\Theta)(P_1(t) - P_3(t)) + 2 \cos(2\Theta) P_{13}(t) = 0, \end{cases} \quad (5.19)$$

donde $P_{13}(t) = \Re\{\langle \psi_1(x, t) | \psi_3(x, t) \rangle\}$, es una medida de la coherencia del proceso. La ecuación que nos falta la obtenemos de la suma de probabilidades, $P_1(t) + P_3(t) = 1$. Despejando obtenemos la siguiente fórmula para la evolución temporal de las probabilidades:

$$\begin{cases} P_{13}(t) = -\sin(\Theta(t)) \cos(\Theta(t)) \\ P_1(t) = \cos^2 \Theta(t) \\ P_3(t) = \sin^2 \Theta(t). \end{cases} \quad (5.20)$$

Evidentemente el comportamiento de las poblaciones es exactamente el mismo que el que se obtiene en el método STIRAP, resultado de suponer el mismo bloqueo de la población del estado intermedio (en APLIP es un estado electrónico en vez de un único nivel vibracional) a través de una secuencia de láseres en orden inverso. Sin embargo la dinámica de las poblaciones nada nos dice respecto el distinto poblamiento de los niveles vibracionales. Para ello tenemos que integrar numéricamente la ecuación (5.18), obteniendo una secuencia dinámica en tres etapas (Raman Stokes, absorción de dos fotones, Raman antiStokes) similar a la del proceso APLIP, si bien en las simulaciones realizadas nosotros no obtuvimos una transferencia selectiva.

Finalmente falta por comprender el papel que desempeña la desintonización, Δ_1 , en el modelo. En realidad Δ_1 no aparece ni en el potencial ni en el acoplamiento, en la ecuación dinámica de $\Phi_0^{CA}(x, t)$. Por ello las conclusiones anteriores respecto a las poblaciones ($P_i(t)$) y a la topología del potencial cuasiadiabático inicialmente preparado son válidas cuando se utilizan pulsos en secuencia de orden inverso, independientemente del signo o valor absoluto de la desintonización, lo cual está en clara contradicción con los resultados obtenidos por simulación numérica. Sin embargo, el análisis que hemos realizado se basa en despreciar de partida el término del momento dipolar. Pero de acuerdo a las condiciones de adiabaticidad, este término sólo se puede despreciar si se cumple en todo momento que $|U_0^{CA}(x, t) - U_{\pm}^{CA}(x, t)| \gg \mu_{0\pm}^{CA}(x, t)$. Precisamente en la diferencia entre potenciales es donde aparece el papel de la desintonización, y el *factor coherente* predomina con mucho sobre el *factor energético*.

Consideremos el dibujo esquemático de la figura 5.17 para los potenciales cuasiadiabáticos. De acuerdo al modelo (y a las ecuaciones (5.15),(5.16)) dada una secuencia en orden inverso *siempre* se prepara inicialmente el potencial $U_0^{CA}(x, 0)$, cuyo comportamiento es independiente de la desintonización. Si $\Delta_1 < 0$ inicialmente $U_+^{CA}(x, t)$ tiene más energía que $U_0^{CA}(x, 0)$ y $U_-^{CA}(x, t)$ tiene menos energía que $U_0^{CA}(x, 0)$. Al inicializar los pulsos, ambos potenciales empezarán a alejarse energéticamente debido al corrimiento Stark, $\pm\Omega_e(t)/2$. Sin embargo, si $\Delta_1 > 0$, entonces inicialmente la energía de $U_-^{CA}(x, t)$ es mayor que la de $U_0^{CA}(x, 0)$, y al encender los pulsos los dos potenciales se cruzan, por lo que el paquete de ondas se transfiere de $\Phi_0^{CA}(x, t)$ a $\Phi_-^{CA}(x, t)$. El mismo cruce volverá a acontecer a tiempos finales cuando los efectos Stark decrezcan. Por ello el potencial cuasiadiabático $U_0^{CA}(x, 0)$ no puede considerarse en absoluto adiabático cuando la desintonización es positiva. Por eso mismo el verdadero potencial inducido por la luz inicialmente poblado en este escenario (véase la figura 5.6) al principio se asemeja a $U_0^{CA}(x, 0)$; a cierto tiempo intermedio *cambia* y se parece a $U_-^{CA}(x, 0)$, y finalmente vuelve a cambiar de carácter para asemejarse a $U_0^{CA}(x, 0)$ a tiempos finales.

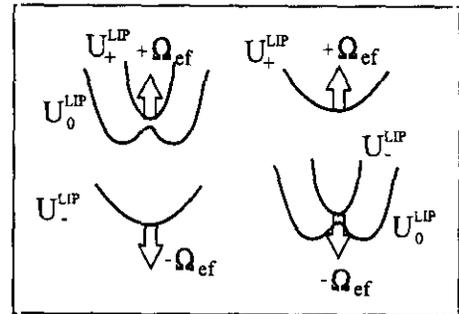


Figura 5.17: Efecto del signo de la desintonización según el modelo de potenciales cuasiadiabáticos.

5.8 Formalización en la representación de niveles vibracionales

En esta sección intentaremos formalizar la teoría del proceso APLIP en la representación de niveles vibracionales. Aunque en principio todas las representaciones que utilizan

bases completas son equivalentes, los observables dinámicos pueden obtenerse más directamente en unas representaciones que en otras. Igualmente, desde el punto de vista numérico, o de aproximaciones que implican la elección de un modelo particular para el proceso, los resultados pueden variar considerablemente dependiendo de la representación utilizada.

La representación de niveles vibracionales utiliza como base las autofunciones vibracionales de cada una de las superficies de energía potencial implicadas. Como cada conjunto de autofunciones forma en sí mismo una base completa, nuestra representación sobredimensiona el sistema, de forma que carece de las propiedades de independencia lineal o de ortogonalidad. Sin embargo esto sólo es cierto cuando la base es infinita. Cuando truncamos la base en un número N de niveles vibracionales por estado electrónico, la representación aproximadamente completa implica los $3N$ estados (N coeficientes por estado electrónico). Sin embargo la base carece de las propiedades de ortogonalidad. Por ello mismo el objetivo de esta sección no es tanto el desarrollo de modelos analíticos, sino el desarrollo de modelos más sencillos que permiten, bien predecir el comportamiento del sistema bajo ciertas aproximaciones, bien reproducir el comportamiento dinámico del mecanismo APLIP mediante integración numérica de un sistema de ecuaciones muy reducido.

El primer cometido de esta sección consiste en obtener la ecuación de Schrödinger RWA en esta representación. A partir de aquí seguiremos dos rutas:

(1) Por un lado buscaremos una representación cuasiadiabática, mediante una transformación de semejanza de tipo STIRAP, al igual que se hizo en la representación de coordenadas. De esta forma podemos comparar qué otros procesos compiten con el paso adiabático del sistema de 3 niveles. A través del análisis cuasiadiabático mostraremos en qué casos el Hamiltoniano es verdaderamente adiabático. Para determinado sistema (de osciladores armónicos simétricamente desplazados) preparado inicialmente en un estado atrapado, podemos integrar directamente la ecuación de Schrödinger del sistema. Sin embargo, la dinámica de este sistema no reproduce el mecanismo APLIP, sino el mecanismo STIRAP. Como en principio todas las representaciones son equivalentes, y hemos demostrado en secciones anteriores cómo el proceso APLIP tiene plena vigencia en el sistema anterior, y bajo las mismas conclusiones, este análisis nos conduce a una paradoja que demuestra que la representación de niveles cuasiadiabáticos no es adecuada para describir el proceso APLIP, pues algunas de las aproximaciones necesarias para formalizar el sistema no se cumplen.

(2) Por otro lado emplearemos un proceso de eliminación adiabática de los niveles vibracionales del estado electrónico intermedio. Este procedimiento sólo está justificado

cuando la desintonización es mucho mayor que la frecuencia de Rabi, o bien en el escenario de transferencia (a), en el que además se elige un retardo (positivo) que minimiza las transiciones al estado electrónico intermedio. Suponiendo que estas aproximaciones son válidas desarrollaremos un modelo de $2N$ niveles especialmente adecuado para definir la secuencia dinámica de tres etapas del proceso APLIP: excitación Raman Stokes, absorción de dos fotones y desexcitación Raman antiStokes. Mostraremos que este modelo permite -de nuevo bajo ciertas aproximaciones- reproducir el comportamiento dinámico APLIP para cualquier valor de N y que permite asimismo desarrollar criterios adiabáticos aproximados en función de los parámetros del modelo, suponiendo un mecanismo de transferencia de tipo Landau-Zener.

5.8.1 La representación de $3N$ niveles

Para obtener las ecuaciones dinámicas que rigen la evolución temporal del sistema en la representación de niveles vibracionales, primeramente desarrollamos cada paquete de ondas en la base de las autofunciones del Hamiltoniano vibracional correspondiente,

$$\psi_\alpha(x, t) = \sum_j d_j^{(\alpha)}(t) \phi_j^{(\alpha)}(x), \quad (5.21)$$

donde llamamos $\phi_j^{(\alpha)}(x)$ a la autofunción j 'sima de la superficie α mientras que $d_j^{(\alpha)}(t) = \langle \phi_j^{(\alpha)}(x, t) | \Xi_\alpha(q; x) | \Psi(q, x, t) \rangle$ es la amplitud de probabilidad de que el sistema se encuentre en dicho nivel vibracional. Para obtener las ecuaciones en la aproximación de onda rotatoria podemos seguir todo el procedimiento introduciendo la ec. (5.21) en la ecuación de Schrödinger general (ec. (5.2)) y realizando las aproximaciones sucesivas, o bien introducir directamente el desarrollo anterior (5.21) en la ecuación de Schrödinger (5.5) ya obtenida en la aproximación RWA. Es fácil demostrar que ambos procedimientos proporcionan las mismas expresiones finales, por lo que las aproximaciones implicadas son las mismas y las representaciones obtenidas tras la aproximación de onda rotatoria siguen siendo equivalentes. Nosotros adoptaremos el segundo y más rápido procedimiento. Teniendo en cuenta que (en unidades atómicas) $\left(-\frac{1}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_\alpha(x)\right) \phi_j^{(\alpha)} = (\omega_j^{(\alpha)} + D_\alpha) \phi_j^{(\alpha)}$, es fácil obtener las siguientes ecuaciones dinámicas para los coeficientes en cada superficie:

$$\begin{cases} i\dot{d}_j^{(1)} = (\omega_j^{(1)} + \omega_1 + D_1 - D_2)d_j^{(1)} + \sum_k \frac{\Omega_{jk}^{(1)}}{2} d_k^{(2)} \\ i\dot{d}_j^{(2)} = \sum_k \frac{\Omega_{jk}^{(1)}}{2} d_k^{(1)} + (\omega_j^{(2)}(\omega_j^{(2)} - D_2)d_j^{(2)} + \sum_k \frac{\Omega_{jk}^{(2)}}{2} d_k^{(3)}) \\ i\dot{d}_j^{(3)} = \sum_k \frac{\Omega_{jk}^{(2)}}{2} d_k^{(2)} + (\omega_j^{(3)} - \omega_2 + D_3 - D_2)d_j^{(3)}, \end{cases} \quad (5.22)$$

donde $\omega_{1,2}$ son las frecuencias centrales de los pulsos láseres $E_1(t)$ y $E_2(t)$, y las frecuencias de Rabi se definen como $\Omega_{ij}^{(1)} = \langle \phi_i^{(1)} \Xi_1 | \mu_1 E_1(t) | \phi_j^{(2)} \Xi_2 \rangle$ y $\Omega_{ij}^{(2)} = \langle \phi_i^{(3)} \Xi_3 | \mu_2 E_2(t) | \phi_j^{(2)} \Xi_2 \rangle$. Las D_α se pueden definir bien como las energías en el mínimo de cada superficie, bien como las energías del nivel vibracional fundamental.

5.8.2 Equivalencia con N sistemas Λ acoplados entre sí

Resulta poco adecuado analizar la dinámica a partir de las ecuaciones generales anteriores (5.22). Nuestro siguiente paso consistirá en establecer una correspondencia entre el sistema de $3N$ ecuaciones y N sistemas de tres niveles en configuración escalera⁶, cuyos estados diabáticos y adiabáticos se conocen analíticamente. Observemos que para poder realizar la correspondencia necesitamos despreciar todas las funciones del continuo y por tanto descartar el continuo como vehículo por el que pueda transcurrir el proceso APLIP. Para simplificar el tratamiento consideraremos en primer lugar el caso en el que las tres superficies son osciladores armónicos desplazados (DHO) con igual constante de fuerza y trabajaremos en condiciones de resonancia bifotónica entre los niveles vibracionales $v = 0$ y $v'' = 0$. Igualmente asumiremos la aproximación de Franck-Condon. En realidad la mayoría de estos requerimientos no son necesarios, aunque simplifican notablemente las expresiones finales. Además, en un sistema de osciladores armónicos como el descrito, el mecanismo APLIP funciona perfectamente, lo que nos servirá para contrastar la validez de la representación que obtendremos.

En condiciones de resonancia bifotónica podemos definir una sólo desintonización para los dos procesos, $\Delta = D_2 - \omega_0^{(1)} - \omega_1 = (\omega_2 + D_2) - \omega_0^{(3)} - D_3$, donde elegimos $D_2 = D_2^0$, esto es, la energía del nivel vibracional fundamental de la segunda superficie. Si los osciladores tienen la misma constante de fuerza, podemos definir la constante $\delta\omega = \omega_{n+1}^{(1)} - \omega_n^{(1)} = \omega_{n+1}^{(3)} - \omega_n^{(3)}$, igual a la separación entre niveles contiguos. En estas condiciones obtenemos la ecuación de Schrödinger para el sistema DHO en la representación de los niveles vibracionales:

$$\left\{ \begin{array}{l} i\dot{d}_j^{(1)} = (j\delta\omega - \Delta)d_j^{(1)} + \sum_k \frac{\Omega_{jk}^{(1)}}{2} d_k^{(2)} \\ i\dot{d}_j^{(2)} = \sum_k \frac{\Omega_{jk}^{(1)}}{2} d_k^{(1)} + (j\delta\omega)d_j^{(2)} + \sum_k \frac{\Omega_{jk}^{(2)}}{2} d_k^{(3)} \\ i\dot{d}_j^{(3)} = \sum_k \frac{\Omega_{jk}^{(2)}}{2} d_k^{(2)} + (j\delta\omega - \Delta)d_j^{(3)}. \end{array} \right. \quad (5.23)$$

Ahora definimos los subsistemas de tres niveles agrupando los coeficientes $\{d_n^{(1)}, d_n^{(2)}, d_n^{(3)}\}$ y diagonalizamos las cajas del Hamiltoniano pasando de la base diabática $\{\phi_n^{(1)}, \phi_n^{(2)}, \phi_n^{(3)}\}$

⁶O en configuración Λ , pues las ecuaciones de los dos sistemas de 3 niveles son exactamente iguales cuando no se tienen en cuenta los procesos de fluorescencia.

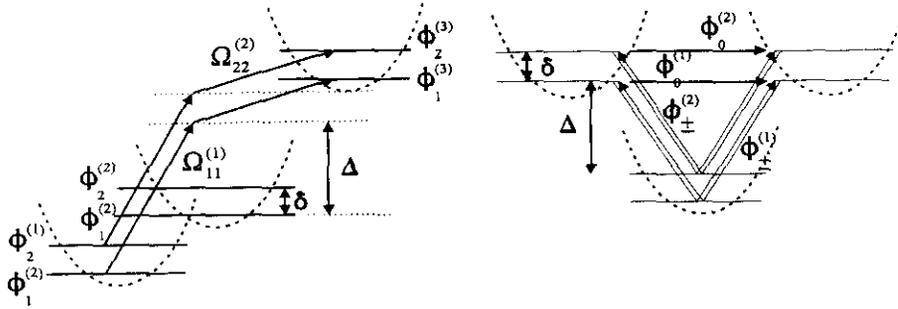


Figura 5.18: Equivalencia entre un sistema de tres curvas de energía potencial, $3N$ niveles vibracionales y N sistemas de tres niveles en escalera.

a una base *cuasiadiabática*, $\{\Phi_+^{(n)}, \Phi_0^{(n)}, \Phi_-^{(n)}\}$ en cuya representación la evolución del sistema se sigue en los coeficientes $\{a_+^{(n)}, a_0^{(n)}, a_-^{(n)}\}$. Las funciones y coeficientes cuasiadiabáticos no se localizan en una sólo superficie, sino que acompañan al proceso de tránsito de poblaciones entre éstas. Sin embargo, no son adiabáticos, pues sólo diagonalizan cada subsistema de tres niveles; pueden existir sin embargo acoplamientos entre estados correspondientes a distintos subsistemas. Para facilitar la comprensión del procedimiento, comenzaremos detallando el análisis para un sistema de 6-niveles (2 niveles por superficie) que haremos corresponder con dos subsistemas de 3 niveles en configuración escalera, tal como se representa en la figura 5.18.

Utilizaremos la siguiente nomenclatura: $p_{ij}^{ab} = \langle \phi_i^{(a)} | \phi_j^{(b)} \rangle$ para los factores Franck-Condon (donde el superíndice se refiere a la superficie y el subíndice al nivel vibracional), $\Omega_{ij}^{(1)} = p_{ij}^{12} \mu_1 A_1 S_1(t)$ para la frecuencia de Rabi correspondiente al tránsito entre niveles vibracionales originado por el primer láser, y $\Omega_{ij}^{(2)} = p_{ij}^{23} \mu_2 A_2 S_2(t)$ para la frecuencia de Rabi correspondiente al tránsito entre niveles vibracionales debida al segundo láser. $S_1(t)$ y $S_2(t)$ son funciones normalizadas que proporcionan la forma del pulso. Además, ordenaremos la matriz Hamiltoniana de 6-niveles de la forma

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \hat{H}_{11} & \hat{H}_{12} \\ \hat{H}_{21} & \hat{H}_{22} \end{pmatrix}, \quad (5.24)$$

donde \hat{H}_{11} es el Hamiltoniano del primer sistema Λ , \hat{H}_{22} es el Hamiltoniano del segundo sistema Λ y \hat{H}_{12} es la matriz de acoplamientos entre los sistemas. En esta sección utilizaremos tildes (circunflejas) para representar a todas las matrices o submatrices.

De acuerdo a esta nomenclatura y ordenamiento, el Hamiltoniano de 6-niveles será:

$$H = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & \Omega_{11}^{(1)} & 0 & 0 & \Omega_{12}^{(1)} & 0 \\ \Omega_{11}^{(1)} & -2\Delta & \Omega_{11}^{(2)} & \Omega_{12}^{(1)} & 0 & \Omega_{12}^{(2)} \\ 0 & \Omega_{11}^{(2)} & 0 & 0 & \Omega_{12}^{(2)} & 0 \\ 0 & \Omega_{21}^{(1)} & 0 & 2\delta\omega & \Omega_{22}^{(1)} & 0 \\ \Omega_{21}^{(1)} & 0 & \Omega_{21}^{(2)} & \Omega_{22}^{(1)} & 2(\delta\omega - \Delta) & \Omega_{22}^{(2)} \\ 0 & \Omega_{21}^{(2)} & 0 & 0 & \Omega_{22}^{(2)} & 2\delta\omega \end{pmatrix} \quad (5.25)$$

En este Hamiltoniano se encuentra toda la información contenida en la ecuación de Schrödinger (5.23). En particular, desde cada uno de los niveles del estado electrónico inicial son posibles transiciones a ambos niveles del estado electrónico intermedio, y desde cada uno de los niveles de este último son posibles transiciones a todos los niveles vibracionales del estado electrónico final, aunque evidentemente, no todas estas transiciones están en resonancia.

Ahora realizamos la diagonalización de cada subsistema cambiando la representación mediante la matriz unitaria $\hat{R} = \hat{R}_1 \oplus \hat{R}_2$, diagonalizada por bloques. Cada bloque es una matriz de la forma

$$\hat{R}_n = \begin{pmatrix} \sin \varphi_n \cos \theta_n & \cos \theta_n & \cos \varphi_n \sin \theta_n \\ \cos \varphi_n & 0 & -\sin \varphi_n \\ \sin \varphi_n \cos \theta_n & -\sin \theta_n & \cos \varphi_n \cos \theta_n \end{pmatrix}, \quad (5.26)$$

donde los ángulos se definen a través de las relaciones trigonométricas, $\tan \theta_n = \frac{\Omega_{nn}^{(1)}}{\Omega_{nn}^{(2)}}$ y $\tan 2\varphi_n = \frac{2\sqrt{(\Omega_{nn}^{(1)})^2 + (\Omega_{nn}^{(2)})^2}}{\Delta}$.

Aplicando la transformación unitaria \hat{R} al Hamiltoniano de 6-niveles (ec. (5.25)) obtenemos:

$$\hat{H}^{CD} = \begin{pmatrix} \hat{R}_1^{-1} & 0 \\ 0 & \hat{R}_2^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{H}_{11} & \hat{V}_{12} \\ \hat{V}_{21} & \hat{H}_{22} + \delta\omega\hat{I} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{R}_1 & 0 \\ 0 & \hat{R}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{H}^{(1)} & \hat{R}_1^{-1}\hat{V}_{12}\hat{R}_2 \\ \hat{R}_2^{-1}\hat{H}_{21}\hat{R}_1 & \hat{H}^{(2)} + \delta\omega\hat{I} \end{pmatrix}. \quad (5.27)$$

En esta representación *casi diagonal*, cada subsistema es una matriz diagonal, $\hat{H}^{(n)}$, cuyos autovalores son los mismos que en STIRAP: $\omega_+^{(n)}(t) = \Omega_e(t)$, $\omega_0^{(n)}(t) = 0$, $\omega_-^{(n)}(t) = -\Omega_e(t)$, donde n puede ser 1 ó 2. (Los autovalores de $H^{(2)}$ están además energéticamente desplazados por el cuanto vibracional $\delta\omega$. Los acoplamientos entre diferentes estados, $|\Phi_\alpha^{(n)}\rangle$, sólo pueden deberse a los elementos de la matriz Hamiltoniana que acopla los subsistemas en la representación *casi diagonal*, $\hat{H}_{12}^{CD} = \hat{R}_1^{-1}\hat{V}_{12}\hat{R}_2$ o análogamente \hat{H}_{21}^{CD} (cuyos elementos de matriz son iguales a los anteriores dado que no hay componentes imaginarios). Sustituyendo el $\cos(\theta_n) = \frac{\Omega_{nn}^{(2)}}{\Omega_{nn}^{(e)}}$ y el $\sin(\theta_n) = \frac{\Omega_{nn}^{(1)}}{\Omega_{nn}^{(e)}}$, con $\Omega_{nn}^{(e)} = \left((\Omega_{nn}^{(1)})^2 + (\Omega_{nn}^{(2)})^2 \right)^{\frac{1}{2}}$, obtenemos:

$$\widehat{H}_{12}^{CD} = \begin{pmatrix} \frac{\sin \varphi_1 \cos \varphi_2}{\Omega_{11}^{(\epsilon)}} (\Omega_{21}^{(2)} \Omega_{11}^{(2)} + \Omega_{12}^{(1)} \Omega_{11}^{(1)}) & \frac{\cos \varphi_1}{\Omega_{22}^{(\epsilon)}} (\Omega_{21}^{(1)} \Omega_{22}^{(2)} - \Omega_{12}^{(2)} \Omega_{22}^{(1)}) & -\frac{\sin \varphi_1 \sin \varphi_2}{\Omega_{11}^{(\epsilon)}} (\Omega_{21}^{(2)} \Omega_{11}^{(2)} + \Omega_{12}^{(1)} \Omega_{11}^{(1)}) \\ + \frac{\cos \varphi_1 \sin \varphi_2}{\Omega_{22}^{(\epsilon)}} (\Omega_{12}^{(2)} \Omega_{22}^{(2)} + \Omega_{21}^{(1)} \Omega_{22}^{(1)}) & & + \frac{\cos \varphi_1 \cos \varphi_2}{\Omega_{22}^{(\epsilon)}} (\Omega_{12}^{(2)} \Omega_{22}^{(2)} + \Omega_{21}^{(1)} \Omega_{22}^{(1)}) \\ \frac{\cos \varphi_2}{\Omega_{11}^{(\epsilon)}} (\Omega_{12}^{(1)} \Omega_{11}^{(2)} - \Omega_{21}^{(2)} \Omega_{11}^{(1)}) & 0 & -\frac{\sin \varphi_2}{\Omega_{11}^{(\epsilon)}} (\Omega_{12}^{(1)} \Omega_{11}^{(2)} - \Omega_{21}^{(2)} \Omega_{11}^{(1)}) \\ \frac{\cos \varphi_1 \cos \varphi_2}{\Omega_{11}^{(\epsilon)}} (\Omega_{21}^{(2)} \Omega_{11}^{(2)} + \Omega_{12}^{(1)} \Omega_{11}^{(1)}) & -\frac{\sin \varphi_1}{\Omega_{22}^{(\epsilon)}} (\Omega_{21}^{(1)} \Omega_{22}^{(2)} - \Omega_{12}^{(2)} \Omega_{22}^{(1)}) & -\frac{\cos \varphi_1 \sin \varphi_2}{\Omega_{11}^{(\epsilon)}} (\Omega_{21}^{(2)} \Omega_{11}^{(2)} + \Omega_{12}^{(1)} \Omega_{11}^{(1)}) \\ -\frac{\sin \varphi_1 \sin \varphi_2}{\Omega_{22}^{(\epsilon)}} (\Omega_{12}^{(2)} \Omega_{22}^{(2)} + \Omega_{21}^{(1)} \Omega_{22}^{(1)}) & & -\frac{\sin \varphi_1 \cos \varphi_2}{\Omega_{22}^{(\epsilon)}} (\Omega_{12}^{(2)} \Omega_{22}^{(2)} + \Omega_{21}^{(1)} \Omega_{22}^{(1)}) \end{pmatrix} \quad (5.28)$$

Ahora consideraremos el caso en el que elegimos las amplitudes de los láseres de tal forma que se cumpla que $\mu_1 A_1 = \mu_2 A_2 = \Omega_0$ (donde μ_α es el momento dipolar, considerado constante, debido a que trabajamos en la aproximación Franck-Condon), lo cual sólo implica que hacemos las dos transiciones de igual magnitud. Entonces $\Omega_{ij}^{(1)} = \Omega_0 S_1(t) p_{ij}^{12}$ y $\Omega_{ij}^{(2)} = \Omega_0 S_2(t) p_{ij}^{23}$.

Si nos concentramos en el estado $\Phi_0^{(1)}$, que es el estado inicialmente preparado por la secuencia de pulsos en orden inverso, este estado nos conducirá directamente desde $\phi_1^{(1)}(x)$ hasta $\phi_1^{(3)}(x)$ siguiendo el curso de un estado atrapado como en el método STIRAP, a no ser que los acoplamientos rompan este proceso. Los únicos acoplamientos directos distintos de cero son

$$\langle \Phi_+^{(2)} | H_{21}^{CD} | \Phi_0^{(1)} \rangle = \cos \varphi_2 (p_{12}^{12} p_{11}^{23} - p_{11}^{12} p_{21}^{23}) \frac{\Omega_0 S_1(t) S_2(t)}{\sqrt{(\Omega_{11}^{(1)}(t))^2 + (\Omega_{11}^{(2)}(t))^2}}$$

y

$$\langle \Phi_-^{(2)} | W_{21}^{CD} | \Phi_0^{(1)} \rangle = -\sin \varphi_2 (p_{12}^{12} p_{11}^{23} - p_{11}^{12} p_{21}^{23}) \frac{\Omega_0 S_1(t) S_2(t)}{\sqrt{(\Omega_{11}^{(1)}(t))^2 + (\Omega_{11}^{(2)}(t))^2}}. \quad (5.29)$$

Como resulta evidente, los acoplamientos no dependen del signo (la fase) elegido para las autofunciones vibracionales, ya que aparecen siempre dos veces en cada término. La forma de los acoplamientos permite complicar la ruta de la transferencia o incluso impedir el paso adiabático; sin embargo, no parece que pueda reproducir la secuencia dinámica característica de APLIP, no al menos si consideramos que cada acoplamiento entre bloques puede ser tratado de forma perturbativa y suponemos que los acoplamientos directos son más importantes que los términos de acoplamiento sucesivos:

Si la desintonización se realiza hacia el azul⁷ ($\Delta < 0$) y $|\Delta| \gg \Omega_0$, entonces los estados adiabáticos $\Phi_-^{(1)}$ y $\Phi_-^{(2)}$ están energéticamente desacoplados, y $\sin \varphi_{1,2} \approx 0$; si además

⁷Sin embargo, se obtendrían las mismas conclusiones y la misma escena dinámica si la desintonización fuera positiva.

suponemos que los acoplamientos provocan un tránsito casi perfecto de probabilidad entre los estados implicados, entonces la ruta de paso adiabático más favorable, después del caso STIRAP, viene descrita a través de la secuencia: $\Phi_0^{(1)} \rightleftharpoons \Phi_+^{(2)}$, donde la flecha hacia la derecha transcurre durante la primera mitad del proceso (básicamente cuando el segundo pulso actúa) de forma que, aproximadamente se correspondería con el siguiente tránsito entre niveles vibracionales: $\phi_1^{(1)}(t_<) \rightarrow \phi_2^{(3)}(t_<)$, mientras que durante la segunda mitad del proceso, bajo la influencia del primer pulso, los estados adiabáticos dejarían de corresponderse con los estados diabáticos descritos anteriormente, y la flecha hacia la izquierda se leería en la base de estados vibracionales como $\phi_1^{(3)}(t_>) \leftarrow \phi_2^{(1)}(t_>)$. Pero este modelo dinámico no se corresponde con la secuencia APLIP: primero se produce un paso de población hacia el nivel vibracional excitado del estado electrónico final, después un nuevo tránsito de vuelta hacia el nivel vibracional excitado del estado electrónico inicial, y finalmente el paso adiabático al nivel vibracional deseado. Resumiendo, esta representación no reproduce correctamente las transiciones Raman, donde todo tránsito implica la absorción de dos fotones. Evidentemente se pueden proponer otras rutas más complicadas, pero la simulación numérica ha puesto de manifiesto que el tránsito se lleva a cabo básicamente mediante dos rutas, la ruta STIRAP (un paso adiabático) y otra ruta de tres pasos adiabáticos anteriormente explicada. Además hay que indicar que las mismas conclusiones y la misma escena dinámica se reproduciría si la desintonización fuera positiva. En esta representación los niveles vibracionales del estado electrónico intermedio se desacoplan debido a factores exclusivamente energéticos.

Las ecuaciones que implican los acoplamientos con el estado de referencia en el paso adiabático, $\Phi_0^{(n)}$, son fácilmente generalizables para un sistema de $3N$ niveles (o N subsistemas Λ o de 3 niveles en configuración en escalera). Para ello basta con definir la matriz de transformación como producto externo de las submatrices que diagonalizan cada subsistema de 3 niveles, $\hat{R} = \hat{R}_1 \oplus \hat{R}_2 \oplus \dots \oplus \hat{R}_N$, y realizar la transformación de semejanza sobre el Hamiltoniano general, obteniendo un Hamiltoniano casi diagonal, $\hat{H}^{CD} = \hat{R}^{-1} \hat{H} \hat{R}$. Los elementos de matriz de este Hamiltoniano, que involucran a los estados $\Phi_0^{(n)}$, son fácilmente obtenibles:

$$\begin{aligned}
 \langle \Phi_0^{(n)} | H^{CD} | \Phi_0^{(m)} \rangle &= 0 \\
 \langle \Phi_0^{(n)} | H^{CD} | \Phi_+^{(m)} \rangle &= \Omega_0 \cos \varphi_m (p_{nm}^{12} p_{nn}^{23} - p_{nn}^{12} p_{mn}^{23}) \frac{S_1(t) S_2(t)}{\sqrt{(p_{nn}^{12} S_1(t))^2 + (p_{nn}^{23} S_2(t))^2}} \\
 \langle \Phi_0^{(n)} | H^{CD} | \Phi_-^{(m)} \rangle &= -\Omega_0 \sin \varphi_m (p_{nm}^{12} p_{nn}^{23} - p_{nn}^{12} p_{mn}^{23}) \frac{S_1(t) S_2(t)}{\sqrt{(p_{nn}^{12} S_1(t))^2 + (p_{nn}^{23} S_2(t))^2}}.
 \end{aligned} \tag{5.30}$$

La red de acoplamientos posible en N subsistemas hace todavía más difícil seguir un posible paso adiabático describable en términos del mecanismo APLIP. Pero fundamentalmente se pueden aplicar las mismas consideraciones que antes: todas las transiciones

directas entre subsistemas implican la absorción de dos fotones y nunca transiciones Raman, por lo que es muy difícil reproducir la secuencia APLIP.

Para mostrar dónde puede estar la clave por la que esta representación no es capaz de reproducir el mecanismo APLIP exploremos un caso todavía más específico, que nos servirá de contra ejemplo. Consideremos el Hamiltoniano de 6-niveles, pero ahora supongamos que el sistema obedece al modelo SDHO, esto es, de osciladores armónicos simétricamente desplazados y de igual frecuencia. En este caso la geometría del problema provoca simetrías en los factores Franck–Condon, de forma que $p_{11}^{12} = \langle \phi_1^{(1)} | \phi_1^{(2)} \rangle = \langle \phi_1^{(2)} | \phi_1^{(3)} \rangle = p_{11}^{23}$ e igualmente $p_{12}^{12} = \langle \phi_1^{(1)} | \phi_2^{(2)} \rangle = \langle \phi_2^{(2)} | \phi_1^{(3)} \rangle = p_{21}^{23}$, por lo que de acuerdo a las ecuaciones (5.29), el estado inicialmente preparado, $|\Phi_0^{(1)}\rangle$, no está acoplado al resto del sistema. Entonces la dinámica del sistema puede describirse enteramente en función de este estado adiabático, $|\Psi(x, t)\rangle = |\Phi_0^{(1)}(x, t)\rangle = \cos \theta |\phi_1^{(1)}(x, t)\rangle - \sin \theta |\phi_1^{(3)}(x, t)\rangle$.

Esta situación no es única del Hamiltoniano de 6-niveles. En el caso general de $3N$ -niveles en configuración SDHO, las propiedades de simetría de los factores Franck–Condon, $p_{nm}^{12} = p_{nm}^{23} = p_{mn}^{23} = p_{mn}^{12}$ (donde n puede ser igual a m) permiten obtener fácilmente, mediante generalización, una fórmula para todos los elementos de matriz del Hamiltoniano cuasi-diagonal:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0^{(n)} | H^{CD} | \Phi_0^{(m)} \rangle &= n\delta\omega \delta_{nm} \\ \langle \Phi_0^{(n)} | H^{CD} | \Phi_{+,-}^{(m)} \rangle &= 0 \\ \langle \Phi_{\pm}^{(n)} | H^{CD} | \Phi_{\pm}^{(m)} \rangle &= \pm \Omega_0 p_{nm}^{12} \sqrt{S_1(t)^2 + S_2(t)^2} \sin(\varphi_n + \varphi_m)(1 - \delta_{nm}) + (\omega_{\pm} + n\delta\omega)\delta_{nm} \\ \langle \Phi_{\pm}^{(n)} | H | \Phi_{\mp}^{(m)} \rangle &= \Omega_0 p_{nm}^{12} \sqrt{S_1(t)^2 + S_2(t)^2} \cos(\varphi_n + \varphi_m)(1 - \delta_{nm}), \end{aligned} \quad (5.31)$$

donde δ_{nm} es la usual delta de Kronecker y la fórmula es válida para $n \geq 0$ en este caso (o equivalentemente se puede desplazar la energía de todos los elementos de la diagonal en el término $\delta\omega$).

Este Hamiltoniano consta por tanto de n estados atrapados que trabajan en paralelo. Si inicialmente el sistema se encuentra en un estado propio o en una superposición coherente de niveles vibracionales del primer estado electrónico exclusivamente, $|\Psi(x, 0)\rangle = \sum_{n=0}^N a_n(0) |\phi_n^{(1)}(x)\rangle$, entonces utilizando una secuencia de pulsos en orden inverso, $|\Psi(x, 0)\rangle = \sum_{n=0}^N a_n(0) |\Phi_0^{(n)}(x, t)\rangle$ y cada uno de los niveles vibracionales de la superposición pasará adiabáticamente a tiempos finales al correspondiente nivel (con igual número cuántico vibracional) en el estado electrónico final, $|\Psi(x, T) \sum_{n=0}^N a_n(0) |\phi_n^{(3)}(x)\rangle$. La dinámica transcurre de forma similar a N sistemas STIRAP en paralelo⁸ y no procede

⁸En este caso la selección por conservación del cuanto vibracional coincide con la selección por resonancia, ya que los dos osciladores tienen la misma frecuencia y están en condiciones de resonancia bifotónica.

de acuerdo a la secuencia característica de APLIP.

En realidad este resultado sería el que se obtendría si $U_1(x) = U_3(x)$, tal como se vio en la sección anterior. Mientras que en la representación de coordenadas el acoplamiento depende de $U_1(x) - U_3(x)$ y por tanto es sensible a la distancia entre potenciales, en la representación de coordenadas sólo es sensible a la disimetría entre factores Franck-Condon, y por tanto, en todo sistema simétrico el acoplamiento se anula. Ahora queda por resolver dónde se encuentra la aproximación que anula la validez de la representación cuasi-adiabática de niveles vibracionales. Una posible respuesta se encuentra en la aproximación por *adiabaticidad temporal*. El término $\hat{R}^{-1}\hat{R} = \hat{R}_1^{-1}\hat{R}_1 \oplus \hat{R}_2^{-1}\hat{R}_2 \oplus \dots \oplus \hat{R}_N^{-1}\hat{R}_N$ no implica acoplamientos directos entre subsistemas, pero sí entre los estados $\Phi_0^{(n)}$ y $\Phi_{\pm}^{(n)}$ para un mismo nivel vibracional, que pueden posteriormente provocar acoplamientos entre subsistemas. Los resultados de esta sección muestran que es posible que la contribución de este término no deba despreciarse.

5.8.3 El modelo de $2N$ niveles vibracionales

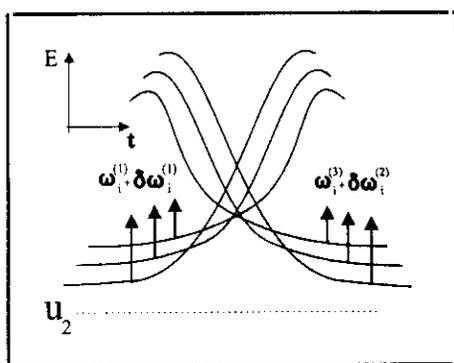


Figura 5.19: Esquema del proceso APLIP en la representación de niveles vibracionales.

Dos razones que pueden explicar el aparente fracaso de la reconstrucción del mecanismo APLIP mediante la representación de niveles vibracionales desarrollada en la sección anterior pueden encontrarse en la procurada correspondencia entre un sistema de $3n$ niveles vibracionales con un sistema de n subsistemas de 3 niveles en configuración escalera y en el uso de la base cuasiadiabática (que diagonaliza cada uno de estos subsistemas) a través de la que caracterizamos la dinámica. La correspondencia entre los sistemas atribuye un papel bastante simétrico al comportamiento de los dis-

tingtos niveles vibracionales. Es evidente que tal correspondencia es exacta cuando la base empleada es completa, sin embargo, cuando la base se trunca puede resultar conveniente emplear un número mayor de estados en la superficie intermedia, puesto que esta superficie se encuentra muy fuera de resonancia. Esto resulta todavía más evidente cuando el número de niveles vibracionales empleados es tan pequeño como en el Hamiltoniano de 6 niveles; es absolutamente arbitrario limitar a tan sólo dos niveles el conjunto de estados vibracionales que intervienen en la segunda superficie. Otro problema es la forma en la que estos estados contribuyen en la dinámica, puesto que la población en el estado molecular intermedio durante todo el proceso se mantiene muy baja. Por eso en esta sección diseñamos un procedimiento de *eliminación adiabática* de todos los niveles vibracionales

de la superficie intermedia, que pasan a actuar ahora como un conjunto de *estados virtuales*. De esta forma construimos un sistema de ecuaciones de $2n$ niveles, con el que pensamos modelar la dinámica del APLIP para cualquier valor de n . (Obviamente, $n = 1$ se correspondería con un procedimiento STIRAP fuera de resonancia.)

La idea del modelo persigue reproducir mediante el conjunto de ecuaciones más simple, el comportamiento dinámico predecible a partir del esquema de la dinámica representado en la sección [5.4]. En la figura 5.19 mostramos el esquema pictórico en la representación de niveles vibracionales, para las condiciones de retardo positivo y desintonización negativa. Se trata de trasladar el argumento esbozado para los potenciales adiabáticos, al caso de los niveles vibracionales. Para ello suponemos en primera instancia que los niveles del estado electrónico intermedio están desacoplados por factores energéticos (el valor absoluto de la desintonización) y analizamos los corrimientos en las energías producto del efecto Stark promedio: al encender el láser $E_2(t)$ *todos* los niveles vibracionales del potencial $U_3(x)$ experimentan un aumento de energía, *pero* los niveles más próximos al potencial $U_2(x)$ sufrirán una repulsión mayor, pues la frecuencia de Rabi efectiva es mayor, al estar más próximos a dichos niveles. Lo mismo le ocurrirá a los niveles del potencial $U_1(x)$ cuando se enciende $E_1(t)$. En este momento comienza el proceso Raman Stokes. A tiempos intermedios se produce el cruce entre niveles vibracionales de distintos potenciales, y una vez que la población ha realizado el tránsito y disminuye el efecto Stark de $E_2(t)$, la energía de los niveles vibracionales del potencial $U_3(x)$ tiende a converger produciendo cruces que en la representación energética se reconocen como procesos Raman antiStokes. Por tanto el modelo debe tener en cuenta dos factores fundamentales:

- el desacoplamiento efectivo de los niveles vibracionales del potencial $U_2(x)$
- y el efecto Stark que depende de la desintonización efectiva de los distintos niveles, lo que produce, cuando la desintonización es negativa, una mayor repulsión en los niveles vibracionales menos energéticos.

Primer paso: eliminación adiabática

Comencemos nuestro análisis partiendo del sistema de ecuaciones (5.22) donde asumimos igualmente la condición de resonancia bifotónica $v = 0 \rightarrow v'' = 0$, que nos permite definir una única desintonización, $\Delta = D_2 - \omega_1 = D_2 + \omega_2 - D_3$. Para desarrollar el formalismo resulta muy conveniente emplear inicialmente la representación de Dirac o de interacciones, en donde las funciones de la base oscilan a la frecuencia de los autovalores vibracionales, de forma que los nuevos coeficientes sólo guardan información sobre el efecto de los acoplamientos. Mediante una transformación unitaria del tipo, $d_j^{(\alpha)} = \bar{d}_j^{(\alpha)} \exp[-i(\omega_j^{(\alpha)} - \Delta)t]$

trasladamos además la desintonización desde los elementos diagonales de $d_j^{(1)}$ y $d_j^{(3)}$ a los elementos diagonales de $\tilde{d}_j^{(2)}$, obteniendo,

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{d}_j^{(1)} = \sum_k \frac{\Omega_{jk}^{(1)}}{2} e^{i\delta\omega_{jk}^{12}t} \tilde{d}_k^{(2)} \\ \dot{d}_j^{(2)} = \sum_k \frac{\Omega_{jk}^{(1)}}{2} e^{i\delta\omega_{jk}^{21}t} \tilde{d}_j^{(1)} + \Delta \tilde{d}_j^{(2)} + \sum_k \frac{\Omega_{jk}^{(2)}}{2} e^{i\delta\omega_{jk}^{33}t} \tilde{d}_j^{(3)} \\ \dot{d}_j^{(3)} = \sum_k \frac{\Omega_{jk}^{(2)}}{2} e^{i\delta\omega_{jk}^{32}t} \tilde{d}_k^{(3)}, \end{array} \right. \quad (5.32)$$

donde $\delta\omega_{jk}^{\alpha\beta} = \omega_j^{(\alpha)} - \omega_k^{(\beta)}$. El procedimiento de eliminación adiabática consiste aproximadamente en calcular el efecto promedio que ejercen los niveles vibracionales de la segunda superficie [181],[199]. Teniendo en cuenta que la población de estos niveles es prácticamente nula durante todo el proceso, calculamos los coeficientes $\tilde{d}_j^{(2)}$ de la misma manera que en un cálculo perturbativo de primer orden.

Para ello integramos formalmente las ecuaciones dinámicas de $\tilde{d}_k^{(2)}$ obteniendo:

$$\begin{aligned} \tilde{d}_k^{(2)} &= -i \sum_l e^{-i\Delta t} \int_0^t \frac{\Omega_{kl}^{(1)}(t')}{2} e^{i(\delta\omega_{kl}^{21} + \Delta)t'} \tilde{d}_l^{(1)}(t') dt' - i \sum_l e^{-i\Delta t} \int_0^t \frac{\Omega_{kl}^{(2)}(t')}{2} e^{i(\delta\omega_{kl}^{23} + \Delta)t'} \tilde{d}_l^{(3)}(t') dt' \\ &= - \sum_l \frac{\Omega_{kl}^{(1)}(t)}{2(\delta\omega_{kl}^{21} + \Delta)} e^{i\delta\omega_{kl}^{21}t} \tilde{d}_l^{(1)}(t) - \sum_l \frac{\Omega_{kl}^{(2)}(t)}{2(\delta\omega_{kl}^{23} + \Delta)} e^{i\delta\omega_{kl}^{23}t} \tilde{d}_l^{(3)}(t), \end{aligned} \quad (5.33)$$

donde para realizar el segundo paso hemos supuesto que tanto $\tilde{d}_l^{(1),(3)}$ como $\Omega_{kl}^{(1),(2)}$ varían mucho más lentamente que el término exponencial, debido a que la transición se desintoniza lejos de la resonancia ($|\delta\omega_{kl}^{\alpha\beta}| \ll |\Delta|$), de forma que la oscilación promedia rápidamente. Debido a esta aproximación es conveniente utilizar la representación de Dirac.

Introduciendo los coeficientes $\tilde{d}_k^{(2)}$ calculados anteriormente en el sistema de ecuaciones (5.33), se obtiene,

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{d}_j^{(1)} = \sum_{kl} \frac{\Omega_{jk}^{(1)} \Omega_{kl}^{(1)}}{4(\delta\omega_{kl}^{21} + \Delta)} e^{i\delta\omega_{jl}^{11}t} \tilde{d}_l^{(1)}(t) + \sum_{kl} \frac{\Omega_{jk}^{(1)} \Omega_{kl}^{(2)}}{4(\delta\omega_{kl}^{23} + \Delta)} e^{i\delta\omega_{jl}^{13}t} \tilde{d}_l^{(3)}(t) \\ \dot{d}_j^{(3)} = \sum_{kl} \frac{\Omega_{jk}^{(2)} \Omega_{kl}^{(1)}}{4(\delta\omega_{kl}^{21} + \Delta)} e^{i\delta\omega_{jl}^{31}t} \tilde{d}_l^{(1)}(t) + \sum_{kl} \frac{\Omega_{jk}^{(2)} \Omega_{kl}^{(2)}}{4(\delta\omega_{kl}^{23} + \Delta)} e^{i\delta\omega_{jl}^{33}t} \tilde{d}_l^{(3)}(t), \end{array} \right. \quad (5.34)$$

de donde,

$$\begin{aligned}
 i d_j^{(1)} &= \sum_l \left(\omega_j^{(1)} \delta_{jl} + \underbrace{\sum_k \frac{\Omega_{jk}^{(1)} \Omega_{kl}^{(1)}}{4(\delta\omega_{kl}^{21} + \Delta)}}_{\Omega_{ef}^{Stark} \text{ y } \Omega_{ef}^{Raman}} \right) d_l^{(1)}(t) + \sum_l \sum_k \underbrace{\frac{\Omega_{jk}^{(1)} \Omega_{kl}^{(2)}}{4(\delta\omega_{kl}^{23} + \Delta)}}_{\Omega_{ef}^{Abs}} d_l^{(3)}(t) \\
 i d_j^{(3)} &= \underbrace{\sum_l \sum_k \frac{\Omega_{jk}^{(2)} \Omega_{kl}^{(1)}}{4(\delta\omega_{kl}^{21} + \Delta)}}_{\Omega_{ef}^{Abs}} d_l^{(1)}(t) + \sum_l \left(\omega_j^{(3)} \delta_{jl} + \underbrace{\sum_k \frac{\Omega_{jk}^{(2)} \Omega_{kl}^{(2)}}{4(\delta\omega_{kl}^{23} + \Delta)}}_{\Omega_{ef}^{Stark} \text{ y } \Omega_{ef}^{Raman}} \right) d_l^{(3)}(t).
 \end{aligned} \tag{5.35}$$

En esta ecuación los términos diagonales proporcionan la energía de las autofunciones vibracionales incluyendo el efecto Stark dinámico promedio que provoca el acoplamiento con todos los niveles vibracionales intermedios⁹ y al que le corresponde la frecuencia de Rabi efectiva Ω_{ef}^{Stark} , mientras que los términos fuera de la diagonal proporcionan los acoplamientos efectivos tanto de las transiciones Raman como de las transiciones de absorción de dos fotones, en función de las frecuencias de Rabi de cada proceso, Ω_{ef}^{Raman} y Ω_{ef}^{Abs} .

Segundo paso: la dependencia del efecto Stark respecto a la energía vibracional

En la ecuación (5.35) reducimos el papel de los niveles vibracionales del estado electrónico intermedio, al de agentes intermediarios cuya acción se refleja en las frecuencias de Rabi efectivas. Como el proceso se realiza suponiendo que $\Delta \gg \Omega \gg \delta\omega$, podemos desarrollar en serie

$$\frac{1}{\delta\omega_{kl}^{(2\beta)} + \Delta} \approx \frac{1}{\Delta} \left(1 - \frac{\delta\omega_{kl}^{(2\beta)}}{\Delta} \right) \quad \forall k, l,$$

y lo mismo con el denominador que depende de $\delta\omega_{kl}^{2\alpha}$, de donde

$$\sum_k \frac{\Omega_{jk}^{(\alpha)} \Omega_{kl}^{(\beta)}}{\delta\omega_{kl}^{\alpha\beta} + \Delta} \approx \frac{\langle \phi_j^{(\alpha)} | \Omega_\alpha \Omega_\beta | \phi_l^{(\beta)} \rangle}{\Delta} - \sum_k \frac{\langle \phi_j^{(\alpha)} | \Omega_\alpha | \phi_k^{(2)} \rangle \langle \phi_k^{(2)} | \Omega_\beta | \phi_l^{(\beta)} \rangle}{\Delta^2} (\omega_k^{(2)} - \omega_l^{(\beta)}).$$

En esta ecuación se ha definido una frecuencia de Rabi para cada pulso que (en la aproximación de Franck–Condon) no depende de los factores geométricos de la molécula, $\Omega_\alpha(t) = A_\alpha S_\alpha(t) \mu_\alpha$. La expansión nos permite sumar sobre todos los estados vibracionales de la superficie intermedia, obteniendo,

$$\frac{\langle \phi_j^{(\alpha)} | \Omega_\alpha(t) \Omega_\beta(t) | \phi_l^{(\beta)} \rangle}{\Delta} \left(1 + \frac{\omega_l^{(\beta)}}{\Delta} - \frac{\langle \phi_j^{(\alpha)} | \Omega_\alpha(t) H_2 \Omega_\beta(t) | \phi_l^{(\beta)} \rangle}{\Delta} \right),$$

⁹Realmente el efecto Stark sólo puede expresarse matemáticamente cuando se sustituyen los niveles intermedios por su efecto promedio.

donde H_2 es el Hamiltoniano del estado electrónico intermedio.

Evidentemente $\delta\omega_{kl}^{(2\beta)}/\Delta \ll 1$ y podemos desechar la contribución de los dos últimos términos en la mayoría de las frecuencias de Rabi efectivas. Sin embargo, en los elementos de matriz diagonales del Hamiltoniano de $2N$ -niveles, estos términos deben compararse con la energía vibracional de los diferentes niveles, por lo que deben guardarse. Éste es el punto esencial del modelo. Ahora supondremos además que el último término del paréntesis es aproximadamente constante, o al menos que su variación con la energía es mucho más lenta que la del segundo término¹⁰. En este caso se puede desechar en comparación con la unidad, o bien constituye una constante diferente de la unidad que en nada altera las propiedades del modelo.

Llamando $\Omega_{jl}^{\alpha\beta} = \frac{1}{\Delta} \langle \phi_j^{(\alpha)} | \Omega_\alpha(t) \Omega_\beta(t) | \phi_l^{(\beta)} \rangle$, y asumiendo las aproximaciones anteriores, llegamos finalmente a las ecuaciones dinámicas:

$$\begin{aligned}
 i\dot{d}_j^{(1)} &= \omega_j^{(1)} + \frac{1}{4}\Omega_{jj}^{11} \left(1 + \frac{\omega_j^{(1)}}{\Delta} \right) d_j^{(1)} + \frac{1}{4} \sum_{l \neq j}^N \Omega_{jl}^{11} d_l^{(1)} + \frac{1}{4} \sum_{l=1}^N \Omega_{jl}^{12} d_l^{(3)} \\
 i\dot{d}_j^{(3)} &= \frac{1}{4} \sum_{l=1}^N \Omega_{jl}^{21} d_l^{(1)} + \frac{1}{4} \sum_{l \neq j}^N \Omega_{jl}^{22} d_l^{(3)} + \omega_j^{(3)} + \frac{1}{4}\Omega_{jj}^{22} \left(1 + \frac{\omega_j^{(3)}}{\Delta} \right) d_j^{(3)}. \quad (5.36)
 \end{aligned}$$

En el sistema de ecuaciones (5.36) aparece por primera vez de forma explícita el papel del signo de la desintonización, en el factor que multiplica las frecuencias de Rabi efectivas. Su importancia es crucial en el caso de los elementos diagonales del Hamiltoniano: si la desintonización es positiva (hacia el rojo) el efecto Stark será mayor en los niveles vibracionales más energéticos, provocando que los niveles vibracionales en cada superficie se separen más entre sí, lo que no permite el paso adiabático entre ellos; lo contrario ocurre cuando la desintonización es negativa (hacia el azul).

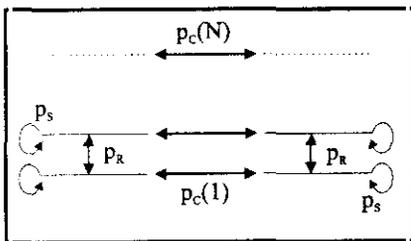


Figura 5.20: Parámetros constituyentes del modelo mínimo de $2N$ -niveles.

El modelo definido por la ecuación dinámica (5.36) consta de demasiados parámetros como para poder analizar de forma sencilla su comportamiento. Sin embargo mostraremos que mediante ciertas aproximaciones podemos reducir el modelo a un número mínimo de parámetros, y que éstos bastan para reproducir lo esencial del mecanismo APLIP. Evidentemente un estudio posterior sobre la sensibilidad del modelo a variaciones en los diferentes parámetros sería necesario para juzgar la validez y generalidad del modelo

presentado. El modelo mínimo en el que centramos el estudio a continuación introduce la aproximación de Franck-Condon y separa los factores temporales de los geométricos,

¹⁰Esta aproximación no tiene por qué ser válida para todo tipo de potenciales. De hecho, este término puede escalar con la energía a la misma velocidad que lo hace el factor $\omega_l^{(\beta)}/\Delta$. En este caso habría que realizar un desarrollo en potencias segundas de $1/\Delta^2$, lo que no se ha intentado en esta Tesis.

$\frac{1}{\Delta} \langle \phi_j^{(\alpha)} | \Omega_\alpha(t) \Omega_\beta(t) | \phi_i^{(\beta)} \rangle \approx \frac{1}{\Delta} \Omega_\alpha(t) \Omega_\beta(t) p_{jl}^{\alpha\beta}$, donde $p_{jl}^{\alpha\beta}$ son los factores Frank-Condon en la nomenclatura definida en la sección anterior. Eligiéremos pulsos tales que siempre se cumpla que $\mu_1 A_1 = \mu_2 A_2$. Además usaremos un modelo de osciladores armónicos con igual constante de fuerza para ambas superficies, de forma que las frecuencias características del sistema vienen dadas por $\omega_j^{(\alpha)} = (j - 1)\delta\omega$ (en donde hemos elegido el cero de energías de forma que $\omega_0^{(\alpha)} = 0$). Por otro lado restringiremos el número de transiciones posibles limitando de forma un tanto arbitraria el número de factores de Frank-Condon no nulos. De esta forma consideramos:

- que el efecto Stark es igual en todos los niveles, $p_{ii}^{11} = p_{ii}^{33} \forall i$;
- que sólo pueden originarse transiciones Raman por intercambio de un fotón, siendo la probabilidad igual en todos los casos, $p_{i,i\pm 1}^{11} = p_{i,i\pm 1}^{33}$; y finalmente
- que el cruce entre superficies sucede únicamente entre niveles vibracionales con igual número cuántico, donde la probabilidad aumenta cuanto mayor es éste.

Las transiciones permitidas permiten definir unos nuevos parámetros que determinan la probabilidad de cada suceso,

$$p_{jl}^{\alpha\beta} = p_C(j)\delta_{jl}(1 - \delta_{\alpha\beta}) + (p_S\delta_{jl} + p_R\delta_{j,l\pm 1})\delta_{\alpha\beta}. \quad (5.37)$$

En la ecuación anterior δ_{ij} representa como es usual una delta de Kroneker, $p_C(j)$ es la amplitud de probabilidad para el cruce de estados (que depende del cuanto vibracional j), p_S es la amplitud de probabilidad para el efecto Stark y p_R es la amplitud de probabilidad para el proceso Raman permitido en el modelo. En general consideraremos que la amplitud de probabilidad de absorción de dos fotones varía linealmente de la forma: $p_C(j) = p_C^0(j - 1)/(N - 1)$, donde p_C se hace igual a cero para el cruce entre los primeros niveles, y llega hasta un valor máximo de p_C^0 , para el cruce entre los niveles N -simos¹¹. En la figura 5.20 se muestra un esquema de los niveles y parámetros que constituyen el modelo.

Propiedades del modelo mínimo de $2N$ -niveles

Demostremos ahora tanto mediante un razonamiento analítico elemental basado en la fórmula de Landau-Zener, como mediante la integración numérica de la ecuación de

¹¹Sería más correcto que $p_C(j)$ no variase linealmente y que en todo caso disminuyese a partir de un valor máximo hasta hacerse nuevamente cero cuando $j \approx N$

Schrödinger, que dicho modelo, operando con $\Delta < 0$, permite el cruce de niveles que caracteriza el comportamiento propio del APLIP. Para comprender el razonamiento analítico consideremos el caso más sencillo, cuando $N = 2$. En este caso la ecuación dinámica será:

$$i \begin{pmatrix} d_1^{(1)} \\ d_2^{(1)} \\ d_2^{(3)} \\ d_1^{(3)} \end{pmatrix} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} p_S \Omega_{11} & p_R \Omega_{11} & 0 & 0 \\ p_R \Omega_{11} & 4\delta\omega + p_S \Omega_{11} (1 - \frac{\delta\omega}{|\Delta|}) & p_C \Omega_{12} & 0 \\ 0 & p_C \Omega_{21} & 4\delta\omega + p_S \Omega_{22} (1 - \frac{\delta\omega}{|\Delta|}) & p_R \Omega_{22} \\ 0 & 0 & p_R \Omega_{22} & p_S \Omega_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_1^{(1)} \\ d_2^{(1)} \\ d_2^{(3)} \\ d_1^{(3)} \end{pmatrix}, \quad (5.38)$$

donde $\Omega_{\alpha\beta} = \frac{1}{\Delta} \Omega_\alpha(t) \Omega_\beta(t)$ y los coeficientes se han ordenado de forma que los elementos de la diagonal se cruzan sucesivamente siguiendo la secuencia del APLIP. Igualmente se ha impuesto directamente el signo negativo en la desintonización. Para comprender de forma simplificada el proceso y poder usar la fórmula de Landau-Zener, tenemos que suponer que los cruces entre niveles suceden consecutiva e independientemente: la diferencia entre los dos términos diagonales por unidad de tiempo nos proporciona una especie de variación generalizada de la frecuencia (o energía), χ , mientras que los términos de fuera de la diagonal proporcionan la frecuencia de Rabi efectiva del tránsito, Ω_{ef} , tal que para que se produzca éste se debe cumplir que $\Omega_{ef}^2 \gg \chi$, de acuerdo con la fórmula de Landau-Zener. Por supuesto el modelo sólo es estrictamente aplicable cuando la interacción es infinita, el acoplamiento constante, y las energías entre las que se produce el cruce varían linealmente en el tiempo. Su aplicación al caso que nos ocupa sólo pretende servir como estimación de la factibilidad del proceso y para proporcionar el orden de magnitud de los parámetros físicos implicados.

Concentrémonos primero en el cruce entre los niveles vibracionales $\phi_1^{(1)}$ y $\phi_2^{(1)}$, en lo que podríamos considerar un proceso Raman. El cruce tendrá lugar cuando $p_S \Omega_{11} = 4\delta\omega + p_S \Omega_{11} (1 - \delta\omega/|\Delta|)$. Podemos observar que la desintonización (y sólo cuando tiene signo negativo) es el parámetro que posibilita que la energía de los niveles converja al incluir el efecto Stark. Como $\Omega_{11}(t) = \Omega_1^2(t)/\Delta$ está aumentando cuando se produce el tránsito (véase el esquema de la figura 5.19) podemos aproximar linealizando la variación temporal del pulso $\Omega_1(t) \approx \Omega_0 t/\tau$, donde Ω_0 es μA_i^0 . De manera que el cruce sucederá a tiempo

$$t_c^R \approx \frac{4\tau \Delta^2}{p_S \Omega_0^2}$$

y

$$\chi \approx \frac{\delta\omega(4 + p_S \Omega_{11}/|\Delta|)}{t_c^R} \approx \frac{p_S \delta\omega \Omega_0^2}{\tau \Delta^2}.$$

Por otra parte

$$\Omega_{ef} \approx p_R \Omega_{11}(t_c^R) \approx \frac{p_R}{N} \frac{\Omega_0^2}{|\Delta|},$$

donde hemos supuesto que mientras el pulso alcanza el máximo, debe provocar el cruce de todos los niveles vibracionales en cada estado electrónico, que intervienen en la dinámica, N , y hemos repartido por igual el tiempo que tarda en producirse cada cruce (o sea, hemos linealizado todo el proceso). Por consiguiente, la fórmula de Landau-Zener implica que se debe cumplir la condición,

$$\frac{p_R^2 \Omega_0^2 \tau}{p_S N^2 \delta \omega} \gg 1,$$

o, suponiendo que los N niveles se distribuyen hasta la energía de la barrera interna en el potencial adiabático, $N \sim E_{bar}/\delta\omega$, obtenemos un parámetro adiabático para la etapa Raman del proceso APLIP,

$$\xi_A^{Raman} = \Omega_0 \tau \frac{p_R^2 \Omega_0 \delta \omega}{p_S E_{bar}^2}. \quad (5.39)$$

El mismo análisis reproduce la misma condición y parámetro de adiabaticidad para el proceso Raman antiStokes en el estado electrónico final.

Para estimar cómo se produce el cruce entre niveles vibracionales de distintas superficies, debemos fijarnos ahora en los términos del Hamiltoniano que implican el acoplamiento entre $\phi_2^{(1)}$ y $\phi_2^{(3)}$. En este caso el cruce se producirá cuando $\Omega_1(t) = \Omega_2(t)$ (en cuyo caso $\Omega_{11} = \Omega_{12} = \Omega_{22}$). Podemos observar que es el retardo entre los pulsos el que posibilita que los niveles de una y otra superficie se crucen, ya que la energía de unos está aumentando mientras que la de los otros disminuye. La velocidad a la que se produce el cruce vendrá dada por $\chi \approx \frac{2p_S \Omega_0^2}{\tau \Delta}$ mientras que el acoplamiento efectivo puede estimarse como $\Omega_{ef} \approx p_C \frac{\Omega_0^2}{\Delta}$, de donde obtenemos el parámetro de adiabaticidad,

$$\xi_A^{Abs} = \Omega \tau \frac{p_C^2 \Omega_0}{p_S 2\Delta}, \quad (5.40)$$

que caracteriza la calidad de la transferencia de población.

Las condiciones anteriores implican factores geométricos (que vienen dados por la molécula) y factores energéticos, que están implicados en los parámetros de los láseres, manipulables por el experimentador. El cuanto vibracional ($\delta\omega$) interviene en el tránsito Raman, mientras que la desintonización hace lo propio en la absorción de dos fotones. Además, todas las transiciones implican que se cumpla la condición de adiabaticidad temporal del proceso $\Omega_0 \tau \gg 1$ propia del método STIRAP. Aunque se requiere que los dos láseres actúen con cierto retardo entre sí, no es necesario que la secuencia se produzca en orden inverso. Sin embargo, el modelo parte de la asunción de que el estado molecular intermedio, V_2 , no interviene durante el proceso, lo cual difícilmente puede suceder mediante factores únicamente energéticos. Un ordenamiento de la secuencia láser en la cual el segundo pulso, $E_2(t)$ precede al primer pulso, $E_1(t)$, permite introducir

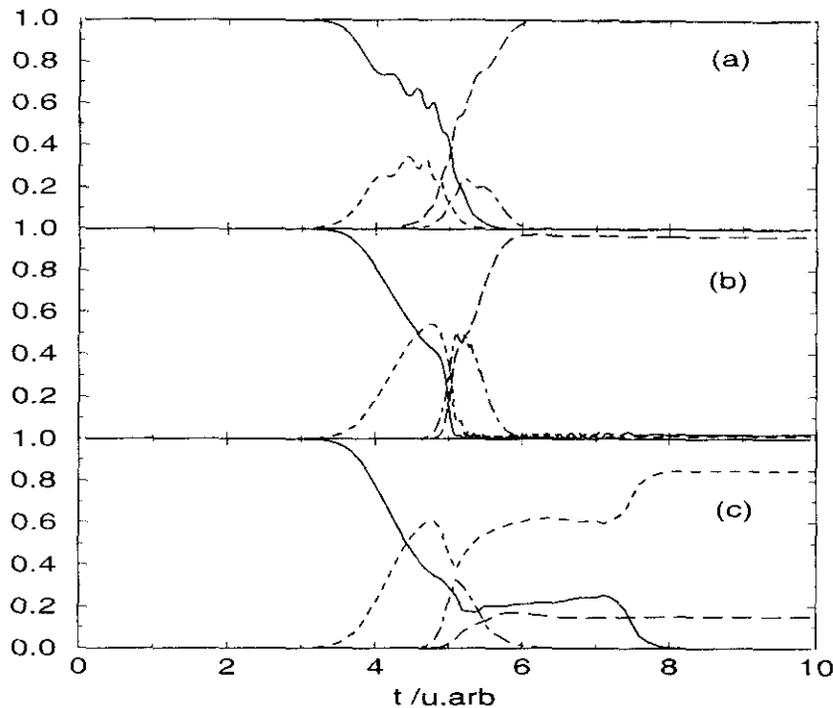


Figura 5.21: Resultados de la dinámica del modelo de APLIP en función de $2N$ niveles vibracionales. En línea continua se representa el estado inicial, en línea discontinua de trazo corto la población del resto de niveles vibracionales del estado electrónico fundamental, en línea discontinua de trazo largo la población del estado final, mientras que en línea de punto y trazo se representa la población del resto de niveles vibracionales del estado electrónico excitado. En (a) se representan los resultados del modelo de $N = 2$ niveles; en (b) se representan los resultados del modelo de $N = 5$ niveles vibracionales y en (c) se representan los resultados que se obtienen cuando se varía el signo de la desintonización en el modelo anterior. Los parámetros de la simulación figuran en el texto.

factores propios de la coherencia del proceso que ayudan a disminuir la participación de dicho estado molecular (aunque *nunca* nos encontremos propiamente en un *estado atrapado*) y permiten dar mayor validez al proceso de eliminación adiabática a través del que se formula el modelo.

Mediante integración numérica de la ecuación de Schrödinger hemos comprobado la validez del modelo. En la figura 5.21 mostramos la evolución de las poblaciones de los estados vibracionales para un modelo de $N = 2$ y de $N = 5$ niveles respectivamente. En el caso (a) se muestran los resultados del modelo de $N = 2$ niveles. Los parámetros geométricos del modelo para las amplitudes de población son: $p_S = 2, p_R = 4$ y $p_C = 4$. Con respecto a los pulsos, se han elegido con la forma: $\Omega_0 \cosh^{-2}(t - t_0)$, esto es, utilizando unidades de tiempo escaladas respecto a la anchura del pulso. En estas unidades hemos elegido los parámetros: $\Omega_0 = 10, \Delta = -100, \delta\omega = 6$ y $\tau = 2$ (el retardo positivo) para el modelo de 4-niveles, mientras que hemos elegido: $\Omega_0 = 17, \Delta = -300, \delta\omega = 15$ y $\tau = 2$ para el modelo de 10-niveles. Los resultados de la figura 5.21 muestran cómo es

posible reproducir la dinámica de tipo APLIP cuando $\Delta < 0$. Al aumentar el número de niveles, por ejemplo, en el caso $N = 5$, ya podemos observar cómo al cambiar el signo de la desintonización la dinámica del sistema cambia considerablemente, de forma que el proceso global sólo implica la excitación Raman Stokes del estado electrónico de partida.

5.9 Descripción y simulación de un experimento realista

A pesar de que los resultados obtenidos en la sección [5.3.1] muestran una extraordinaria insensibilidad del esquema APLIP ante variaciones en la mayoría de los parámetros que intervienen en el proceso, lo que en principio sugiere una vasta disponibilidad de situaciones elegibles por el experimentador, la aplicación del esquema a un sistema real resulta finalmente bastante difícil y restrictivo. Las razones son fundamentalmente tres: el método exige que las frecuencias de Rabi del proceso sean muy elevadas de manera que los momentos dipolares deben ser lo más grandes posibles para poder encontrar láseres comerciales de la intensidad deseada (lo que restringe el número de moléculas candidatas). Por otra parte, las mismas frecuencias de Rabi tienen que ser bastante menores que las propias frecuencias de las transiciones o su diferencia ya que sólo así la aproximación de onda rotatoria es aplicable (y de hecho sólo así podemos discernir qué laser induce cada transición; en caso contrario el retardo entre láseres dejaría de existir). Finalmente, incluso cuando $\Omega_0 \ll |\omega_1 - \omega_2|$ y los dos láseres son distinguibles, existen dos posibles rutas para acceder al estado final. Supongamos por ejemplo que adoptamos la estrategia APLIP propuesta inicialmente por Garraway y Suominen. Entonces los dos posibles caminos son:

$$U_1(x) \xrightarrow{+\hbar\omega_1} U_2(x) + \Delta_1 \xrightarrow{+\hbar\omega_2} U_3(x)$$

(que es la única ruta que hemos elegido mediante la aproximación de onda rotatoria, en secuencia de orden inverso y sintonizada hacia el azul de la resonancia) y

$$U_1(x) \xrightarrow{+\hbar\omega_2} U_2(x) \mp \Delta_1^{(2)} \xrightarrow{+\hbar\omega_1} U_3(x).$$

Mediante la absorción de dos fotones el sistema puede alcanzar el estado electrónico final también a través de esta segunda ruta, si bien en este caso los láseres actúan en secuencia de orden directo y, posiblemente, con desintonización hacia el rojo. Para poder desprestigiar este camino es necesario que la frecuencia de Rabi efectiva asociada a este proceso de dos fotones sea mucho menor que para la ruta anterior. Esto se puede lograr mediante factores energéticos únicamente si $\Delta_1^{(2)} \gg \Delta_1$. Esto último restringe además el número de estados moleculares elegibles.

En definitiva, el caso ideal implicaría potenciales con configuraciones de equilibrio próximas entre el estado fundamental y los excitados, con constantes de fuerza bajas (de

manera que el cuanto vibracional sea menor), acopladas con momentos dipolares muy grandes y tal que la diferencia de energía entre los mínimos de las configuraciones acopladas sea muy distinto en las dos transiciones. Para evitar esto último existen *a priori* otras dos posibilidades. Una es recurrir al escenario de (2+2) fotones de Brumer y Shapiro [20] y observar si las dos rutas, que implican distintas fases dinámicas, conducen a un rendimiento final sensible respecto a la fase relativa entre los pulsos láseres. Evidentemente esta solución supone una pérdida de estabilidad en el método y nos retrotrae a otros esquemas competitivos utilizando pulsos mucho menos intensos. Una segunda solución pasa por buscar escenarios de tipo A (pero donde ahora los estados son potenciales electrónicos) ya que en este caso sólo existe una ruta en resonancia con el estado electrónico final.

En esta sección demostraremos numéricamente que los estados moleculares del dímero de sodio: X $^1\Sigma_g^+$, A $^1\Sigma_u^+$ y C $^1\Sigma_g^+$ (correspondiente a la configuración con un electrón excitado en el orbital 4s) permiten reproducir el comportamiento APLIP sin aproximaciones, con un rendimiento alrededor del 90 % y gran selectividad, siendo además dicho escenario insensible a la fase relativa entre los láseres.

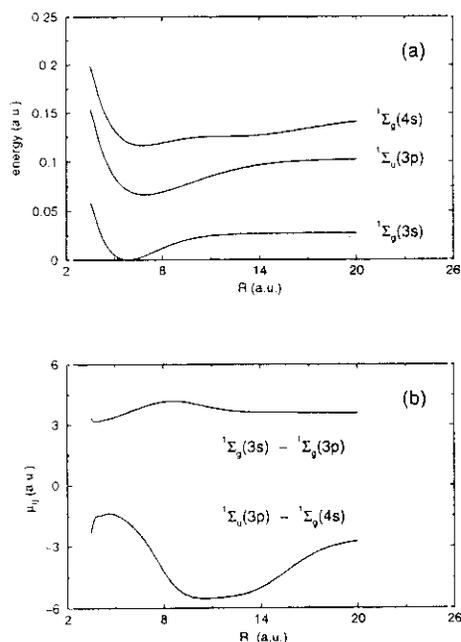


Figura 5.22: Potenciales y momentos dipolares utilizados en la simulación numérica sin aproximación RWA.

En la figura 5.22 se muestran las curvas de energía potencial y los momentos dipolares para los estados moleculares elegidos, de acuerdo con resultados *ab initio* [198]. El mínimo del estado C $^1\Sigma_g^+$ se encuentra desplazado 1.6 Å con respecto al mínimo del estado fundamental. Los momentos dipolares que acoplan las tres superficies son muy grandes (el máximo es superior a 3 Teslas). Las frecuencias de Bohr de las transiciones entre los mínimos del potencial son 14605 y 10986 cm^{-1} respectivamente, por tanto, la diferencia de frecuencias es aproximadamente 3500 cm^{-1} y con láseres suficientemente intensos se puede llegar a violar la aproximación de onda rotatoria. (Por ejemplo, a un láser de intensidad de 1 TW/cm² le corresponde un campo de $2.7 \cdot 10^7$ V/cm, que teniendo en cuenta la magnitud del momento dipolar implica una frecuencia de Rabi próxima a 3500 cm^{-1} . A dicha intensidad, por tanto, la frecuencia de los dos láseres no

sería discernible y ambos participarían por igual en las dos transiciones.) Nosotros hemos desintonizado 3072.6 cm^{-1} hacia el azul la primera transición ($\Delta = -0.014$ u.a.), de forma que las frecuencias de los dos láseres se corresponden con $\omega_1 = 17678$ cm^{-1}

y $\omega_2 = 7914 \text{ cm}^{-1}$ (implicando la resonancia de dos fotones) e implican por tanto una mayor separación entre sí. Para realizar la simulación se emplearon pulsos con la forma $A \cosh^{-2}((t - t_0)/\sigma)$ con semianchura $\sigma = 5.5 \text{ ps}$ y retardo entre ellos de 5.0 ps . Con una amplitud de $3.44 \cdot 10^7 \text{ V/cm}$ en cada láser ($A = 0.0067 \text{ u.a.}$) se logra un rendimiento final de 88.1% en el proceso APLIP (calculado sin aproximaciones). Las condiciones implican una gran selectividad, por cuanto la población del estado $C \ ^1\Sigma_g^+$ al final del proceso es de 0.904, es decir, menos del 2.5 % de la población que llega a la superficie final deseada se desvía del estado $v'' = 0$. El rendimiento de la selección del nivel vibracional $v'' = 1$ (alcanzable cuando el estado inicial es el $v = 1$) ya decae rápidamente, obteniéndose una probabilidad del proceso de 0.40, mientras que $P_3(T) = 0.56$.

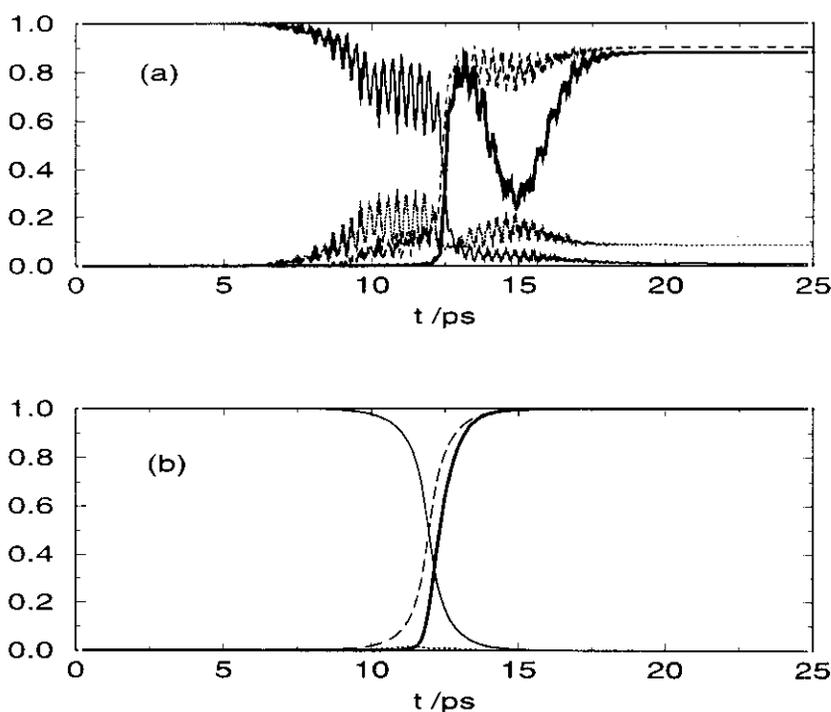


Figura 5.23: Dinámica APLIP sin ninguna aproximación (a) y en la aproximación RWA (b). Con línea continua de trazo grueso se representa la población del nivel vibracional final; $P_3(t)$ se representa con línea discontinua de trazo largo; la población del estado inicial se representa con línea continua y $P_2(t)$ se representa con línea punteada.

La simulación se ha realizado sin aproximaciones, pero suponiendo que sólo participan tres estados electrónicos en la dinámica. En el escenario propuesto esta aproximación tiene visos de realidad si despreciamos posibles transiciones que impliquen muchos fotones. Con respecto a la primera transición, el único estado electrónico intermedio que puede competir con $A \ ^1\Sigma_u(3p)$ es el estado $^1\Pi_u(3p)$, cuyo mínimo de energía quedaría aproximadamente 2600 cm^{-1} sobre la energía del primer fotón (la transición estaría por tanto desintonizada

hacia el rojo respecto ese estado). Sin embargo el momento dipolar es claramente menor que el que vincula al estado inicial con el estado electrónico intermedio elegido, y además este estado está muy débilmente acoplado con el resto de estados del sistema, por lo que no habría prácticamente rutas de dos fotones en competencia con el proceso APLIP. Con respecto a la transición de dos fotones el estado electrónico más cercano es el B $^1\Pi_g(3p)$, cuyo mínimo de energía se encuentra aproximadamente 4000 cm^{-1} fuera de la resonancia, por lo que existe la posibilidad de transferir residualmente población a niveles muy excitados de este potencial.

La figura también muestra, sin embargo, la diferencia en la dinámica de las poblaciones de los resultados calculados sin aproximaciones (Fig. 5.9(a)) y con la aproximación RWA (Fig. 5.9(b)). En los últimos observamos el comportamiento perfectamente adiabático característico del fenómeno APLIP. Debido a que la diferencia en las frecuencias de los dos láseres excluye la posibilidad de que los láseres sean indistinguibles, la pérdida de selección y de adiabaticidad en los resultados sin aproximaciones se debe probablemente a la contribución de la segunda ruta de dos fotones. Respecto a esta ruta los láseres actúan en secuencia de orden directo y desintonización hacia el rojo, con $\Delta_1^{(2)} = 0.0305$ u.a. ($\approx 6700\text{ cm}^{-1}$), por lo que la contribución de este proceso está energéticamente desfavorecida y su acción no es demasiado perjudicial. Sin embargo hemos observado que el rendimiento del proceso no puede mejorarse eligiendo pulsos con distintas fases relativas: aparentemente el esquema APLIP no es sensible respecto a la fase.

En la figura 5.24 se representa la sensibilidad del tránsito entre los estados X $^1\Sigma_g, v = 0$ y C $^1\Sigma_g, v'' = 0$ en función de variaciones en la amplitud del láser, la desintonización con respecto al estado molecular intermedio (Δ_1), y la desintonización respecto a la resonancia con el estado final (Δ_2). En cada gráfica se han mantenido constantes dos de los tres parámetros cuyos valores sirvieron para obtener los resultados de la figura 5.9. El parámetro menos sensible a las aproximaciones es sin duda Δ_2 , porque apenas interfiere en la separación de frecuencias de los láseres, $|\omega_1 - \omega_2|$. Lo contrario ocurre con la amplitud y Δ_1 , que conspiran entre sí para reducir el intervalo donde el APLIP actúa. Si la relación entre la amplitud y la desintonización disminuye, aumenta en nuestro sistema la validez de la aproximación RWA (porque $\Omega_{ef} \ll |\omega_1 - \omega_2|$ -aunque disminuye ligeramente la diferencia entre las desintonizaciones de las dos rutas-) pero la adiabaticidad de la transferencia se resiente perdiendo selectividad. Si aumentamos la relación, en teoría mejora el paso adiabático, pero la aproximación de onda rotatoria deja de tener validez, y los resultados de la simulación que incluyen esta aproximación no se corresponden con la realidad.

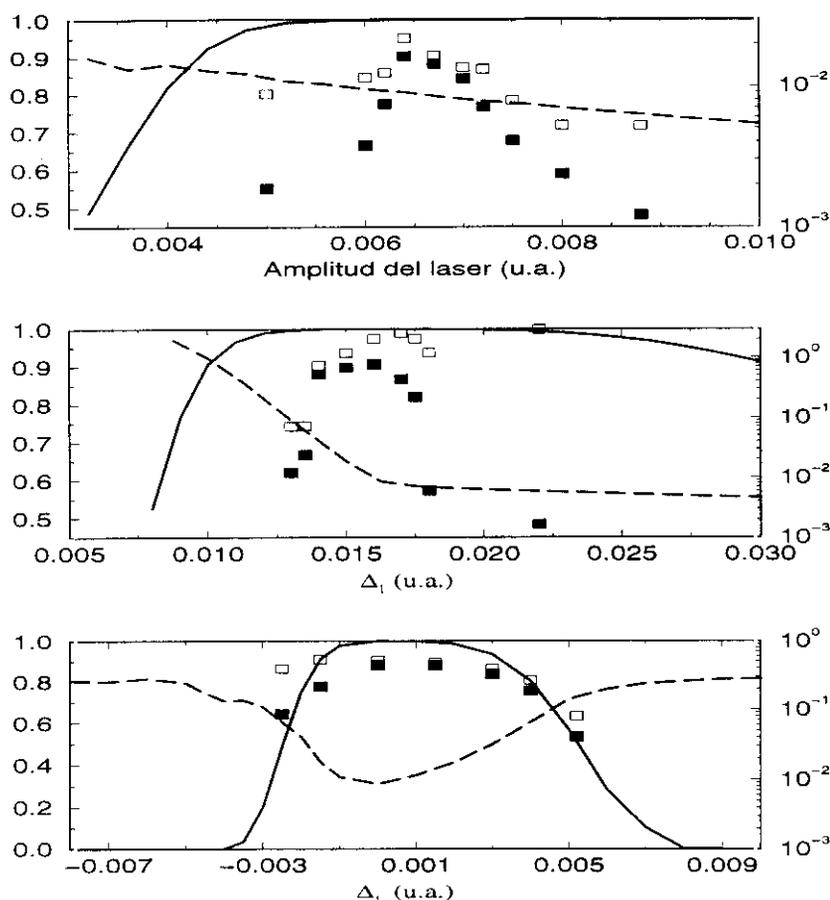


Figura 5.24: Sensibilidad del mecanismo APLIP frente a variaciones en (a) la amplitud del láser, (b) la desintonización, (c) la desintonización en el proceso de dos fotones. La simulación representa condiciones realistas. En línea continua se representa el rendimiento del proceso según la aproximación de onda rotatoria (RWA), mientras que los cuadrados rellenos proporcionan el resultado sin aproximaciones. Las circunferencias representan la población final en el estado electrónico excitado (según RWA). Finalmente en línea de trazo discontinuo se representa la probabilidad media de excitar el estado electrónico intermedio, también según la aproximación RWA.

Aunque los resultados de esta sección muestran que el rango de validez del esquema APLIP se reduce considerablemente al aplicar el proceso a un sistema real, la región de parámetros dónde el rendimiento del proceso es mayor que un 80 % es aún prometedora. El parámetro Δ_1 puede variarse aproximadamente 750 cm^{-1} (alrededor del 25 % respecto al valor óptimo); la amplitud del láser puede igualmente variarse en torno al 25 % del valor óptimo (implicando intensidades próximas a 3 TW/cm^2) y finalmente Δ_2 es el parámetro menos sensible, ya que el proceso de absorción de dos fotones puede realizarse desintonizado aproximadamente $\pm 500 \text{ cm}^{-1}$ de la resonancia.

Estos resultados deben compararse con los que se obtendrían al aplicar otros métodos. Por ejemplo, el método STIRAP no permite seleccionar el estado $v'' = 0$ en el potencial

electrónico elegido¹² ya que resulta imposible encontrar un sólo estado intermedio que acople de forma eficaz al estado inicial y al estado final. Esto se debe a que el mínimo del potencial ${}^1\Sigma_u(3p)$ está claramente distanciado de la configuración de equilibrio en el estado fundamental, mientras que las curvas de potencial ${}^1\Sigma_u(3p)$ y ${}^1\Sigma_g(3p)$ son muy próximas entre sí; entonces, de acuerdo con el principio de Franck–Condon se puede esperar que la primera transición favorecerá estados vibracionalmente muy excitados en ${}^1\Sigma_u(3p)$, mientras que la segunda favorecerá estados de energía vibracional similar en ${}^1\Sigma_g(3p)$. Esta situación se da en muchos otros sistemas. Sin embargo el método APLIP se beneficia de los factores Franck–Condon relacionados con todos los niveles vibracionales del potencial intermedio (incluidos estados del continuo, si los láseres son suficientemente intensos), por lo que el proceso es muy poco sensible a la geometría de los potenciales. Además, normalmente los estados electrónicos excitados no se conocen tan bien como para definir con precisión la posición de las resonancias en las transiciones, lo cual dificulta experimentalmente la búsqueda de condiciones idóneas para el proceso STIRAP, pero sin embargo apenas altera la calidad y los resultados del método APLIP. Nosotros creemos que estas consideraciones acreditan de nuevo el uso potencial del esquema APLIP en otros sistemas o escenarios moleculares.

5.10 *Recapitulación*

En este capítulo hemos propuesto un nuevo método para preparar a las moléculas en estados vibracionales específicos en configuraciones electrónicas excitadas, basado en una combinación de procesos Raman y de absorción de dos fotones. El método requiere el uso de dos pulsos muy intensos, retardados temporalmente entre sí, y desintonizados respecto a la transición (implicando un sólo fotón) a cualquier estado electrónico intermedio. A cambio de estos requerimientos, el método ofrece una excitación selectiva muy poco dependiente de las características topológicas, geométricas o energéticas de los potenciales implicados, y muy estable ante variaciones en los parámetros de los láseres. Por tanto el método puede competir con otros esquemas propuestos en la bibliografía en cuanto a generalidad, estabilidad y selectividad.

El comportamiento dinámico del sistema bajo la acción del método APLIP tiene características muy peculiares. El proceso de excitación selectiva transcurre en tres etapas:

1. Se producen transiciones Raman Stokes aumentando la energía vibracional en el estado electrónico de partida.
2. Se produce el tránsito de dos fotones entre los niveles vibracionales excitados de los

¹²Al menos partiendo del estado fundamental de la molécula.

dos potenciales electrónicos.

3. Se producen transiciones Raman antiStokes que preparan al sistema en un único estado vibracional final.

Estas transiciones no se producen secuencialmente entre niveles vibracionales, sino que más bien se forma un paquete de ondas debido a que la frecuencia de Rabi efectiva es mayor que el cuanto vibracional. En este caso la formación del paquete de ondas no se debe a la falta de resolución temporal del proceso, sino a una falta de resolución energética, de los distintos niveles vibracionales discretos, por parte del láser. Se cumple además que dicha selección de estados tiene un condicionante: el nivel vibracional seleccionado en el estado electrónico final, tiene el mismo número cuántico que el nivel vibracional inicial.

Basándonos en una descripción esquemática del proceso en función de las modificaciones en la topología de los potenciales, inducidas por los efectos Stark dinámicos de los pulsos láser, hemos explicado el mecanismo mediante el que opera el método justificando cada uno de los requerimientos experimentales:

- La intensidad de los pulsos es necesaria para crear en primer lugar el potencial inducido por la luz, y después para permitir una evolución tanto temporal como espacialmente adiabática del paquete de ondas.
- La combinación de retardo temporal y desintonización permiten modificar el potencial inducido por la luz de manera que en éste se suprime *una sólo vez* la barrera de energía que impide el tránsito del paquete de ondas del potencial inicial al final. Hemos demostrado que esto sólo es posible mediante dos combinaciones:
 - usando un retardo positivo (el segundo pulso precede al primero) y desintonizando hacia el azul la primera transición, mediante lo cual preparamos al sistema inicialmente en el potencial adiabático $U_0^{LIP}(x, t)$,
 - usando un retardo negativo (el primer pulso precede al segundo) y desintonizando hacia el rojo de la primera transición, mediante lo cual preparamos al sistema inicialmente en el potencial adiabático $U_-^{LIP}(x, t)$.
- Hemos demostrado que en el papel de la desintonización operan factores energéticos y factores relacionados con propiedades coherentes del sistema.

Hemos explorado numéricamente la estabilidad del método respecto a variaciones en los parámetros de los láseres y en los parámetros moleculares. Para establecer una región de parámetros donde el método es operativo hemos desarrollado parámetros adiabáticos que caracterizan la calidad de la transferencia de población selectiva en función de:

- Un modelo de Landau–Zener general suponiendo que el paquete de ondas se comporta como una partícula clásica a la que el láser cede energía para remontar la barrera, y
- un modelo de Landau–Zener sobre el cruce de niveles vibracionales plenamente cuántico, desarrollado en la representación de niveles vibracionales suponiendo el desacoplamiento del estado electrónico intermedio. Mediante este modelo pudimos desarrollar parámetros adiabáticos diferentes para los procesos Raman y para el proceso de absorción de dos fotones y reproducir características dinámicas del proceso mediante modelos reducidos de muy pocos niveles.

Asímismo hemos comparado los rendimientos y el comportamiento dinámico de los métodos APLIP y STIRAP, demostrando que en el límite en el que los potenciales electrónicos inicial y final convergen, ambos métodos convergen igualmente.

Finalmente hemos realizado una simulación realista que demuestra la posibilidad de preparar eficaz y selectivamente el nivel vibracional $v'' = 0$ del estado electrónico $C\ ^1\Sigma_g^+$ de la molécula de Na_2 .

Prospección de futuro

El principal propósito del capítulo consistía en presentar un nuevo método explicando su forma de operar e intentando cuantificar su estabilidad. Esbozamos a continuación cuatro caminos abiertos por el estudio.

- En primer lugar se deben analizar las aproximaciones asumidas de partida. Fundamentalmente el papel de otras transiciones multifotónicas incluida la disociación, y el papel de la rotación global molecular.
- En segundo lugar, el análisis de la estabilidad del método con respecto al cuanto vibracional que se transfiere permite pensar en la extensión del método para preparar superposiciones coherentes controladas en el estado electrónico excitado. Sería deseable que este control no se realizase solamente respecto a la población relativa de las autofunciones transferidas (lo cual se infiere fácilmente de las propiedades del método) sino también de la fase relativa entre los componentes.
- En tercer lugar cabe analizar las propiedades del método en límites más impulsivos; específicamente, en el régimen temporal del femtosegundo, donde la falta de resolución temporal excita inicialmente un paquete de ondas.

-
- En cuarto lugar es deseable generalizar el método a moléculas con un mayor número de enlaces. Es necesario analizar por tanto cómo depende la transferencia del acoplamiento entre distintos modos vibracionales de la molécula, o bien respecto a la diferente orientación de estos modos en los potenciales electrónicos excitados.

Capítulo 6

Resumen y Conclusiones

En esta Tesis hemos mostrado teóricamente y mediante simulación numérica la posibilidad de controlar la dinámica molecular mediante pulsos láser intensos en diversas situaciones. Los sistemas físicos elegidos como ejemplos representan moléculas simples, modeladas a partir de potenciales con una sola coordenada vibracional y en ausencia de rotación. Sin embargo se desarrolla a lo largo de la memoria un gradiente de complejidad, que parte del potencial Morse representando una molécula aislada, hasta considerar los efectos de un entorno hostil o utilizar potenciales *ab initio* de varios estados electrónicos acoplados.

Con respecto a las soluciones planteadas, el espectro que se abarca es muy amplio, de forma que consideramos tanto el uso de pulsos que operan en el infrarrojo como en el visible-ultravioleta, y mecanismos físicos basados en esquemas impulsivos o en esquemas adiabáticos. En los primeros el proceso depende de las variaciones temporales del pulso pero carece de resolución espectral, mientras que en los segundos, al contrario, la transferencia se produce por las variaciones en los autovalores de los *estados vestidos* del sistema, mientras que la forma temporal de los pulsos no altera la dinámica.

La metodología empleada es igualmente diversa. En la memoria hemos utilizado herramientas numéricas, como los algoritmos de control óptimo o de control local y la utilización de mapas topológicos para considerar la estabilidad de los esquemas; herramientas analíticas, como la representación de estados vestidos y de potenciales inducidos por la luz y finalmente hemos desarrollado modelos analíticos o semianalíticos sencillos.

El uso de todo esta panoplia de herramientas teóricas se ha empleado para resolver los siguientes problemas:

- El control de los procesos multifotónicos en el infrarrojo, conducentes a la selección de estados vibracionales altamente excitados o a la fotodisociación.

- El control de una reacción de isomerización mediante pulsos en el infrarrojo, en presencia de perturbaciones.
- El control de la transferencia adiabática de población entre estados vibracionales, mediante Raman coherente estimulado.
- El control de la transferencia adiabática y selectiva de población entre estados electrónicos, mediante absorción de dos fotones en el ultravioleta o visible.

En cada uno de los problemas hemos intentado generalizar las soluciones concretas para plantear un mecanismo o esquema de validez más general. La propuesta y valoración de los diferentes esquemas, además del empleo de una determinada metodología, son las aportaciones principales de la Tesis presente.

6.1 Conclusiones generales

6.1.1 Valoración metodológica

Con respecto a la *metodología empleada* en gran parte de los estudios de esta Tesis, hemos mostrado que

- Los métodos de control óptimo son herramientas muy útiles y flexibles para resolver el *problema del control de la dinámica molecular*, esto es, proponer soluciones para maximizar el rendimiento de determinado proceso, especialmente en el límite de tiempos del orden del femtosegundo, si bien también se pueden aplicar en otras situaciones.
- Las principales variables no optimables en las que interviene *a priori* el investigador son:
 - la formalización matemática del objetivo físico perseguido,
 - las condiciones iniciales del algoritmo, o *pulso prueba*, que conjuntamente con el método empleado para resolver las ecuaciones, pueden introducir información física sobre la realización de dicho proceso,
 - la elección del tiempo final, que limita la escala temporal de la dinámica e impone severas limitaciones en los modelos físicos que permiten explicar la dinámica de la evolución del sistema, visualizada como transferencia de población entre estados.
- Para comprender la validez de la solución matemática es conveniente extraer y generalizar los esquemas físicos subyacentes a las soluciones matemáticas.

- El siguiente paso consiste en comprender el mecanismo por el que opera el pulso correlacionando la información temporal y espectral del pulso, con la información que proporcionan los diversos observables dinámicos del sistema; realizando filtros parciales de las regiones en las que particionamos el espectro y simulando la dinámica dirigida por el pulso óptimo sesgado.
- Para comprender la validez de la solución matemática, además de comprender el mecanismo físico es conveniente explorar la sensibilidad del esquema, bien introduciendo perturbaciones en el Hamiltoniano, o simplemente variando los parámetros que definen los pulsos y los potenciales moleculares. En este último caso resulta especialmente conveniente elegir un conjunto mínimo de parámetros y realizar un análisis global del comportamiento de la solución, lo que hemos denominado *plano fase*.

6.1.2 Mecanismos propuestos: resultados y valoración

En los dos primeros problemas hemos obtenido esquemas casi impulsivos, extrapolando directamente el resultado de la aplicación de los algoritmos de control óptimo:

- Para el problema de la selección de estados de un potencial Morse o la fotodisociación multifotónica, a partir de los resultados de control óptimo, hemos propuesto la combinación de campos estáticos (donde el signo juega un papel importante) y de campos de bandas espectralmente anchas (con anchuras del orden de 500 cm^{-1}) de uno o varios colores y amplitudes máximas en torno a $3 \cdot 10^7 \text{ V/cm}$, que actúan a la vez.
- Para el problema de la reacción de isomerización hemos propuesto el uso de pulsos que actúan en el régimen del femtosegundo con amplitudes máximas del orden de $3 \cdot 10^7 \text{ V/cm}$. Éstos pueden ser bien un sólo pulso Gaussiano con frecuencia en resonancia con la primera transición entre los estados localizados en la configuración de reactivos, o bien dos pulsos Gaussianos, con frecuencias similares, o tal que el primer pulso esté en resonancia con un estado deslocalizado, y el segundo pulso esté en resonancia entre dicho estado intermedio y el estado final. El mecanismo físico subyacente es una especie de esquema *pump-dump* pero en un sólo potencial, implicando las etapas de absorción, seguida de la creación de un paquete de ondas que se desplaza de la configuración de reactivo a la configuración de producto, seguida de la emisión estimulada que selecciona el estado final.

En los dos siguientes problemas se han utilizado esquemas adiabáticos, partiendo como base del método STIRAP e intentando extender sus características a sistemas de

complejidad creciente:

- Para el problema de la transferencia de población adiabática entre estados vibracionales, hemos mostrado la adecuación del esquema STIRAP en el sistema de 3-niveles, del esquema S-STIRAP para el caso de un número par de niveles, y de los esquemas S-STIRAP y A-STIRAP para el caso de un número impar de niveles. Todos los esquemas se basan en bloquear el flujo de población a los estados intermedios, si bien las propiedades globales del sistema dependen del número de niveles considerados.
- Para el problema de la transferencia de población adiabática entre estados electrónicos, hemos propuesto un nuevo método, denominado APLIP, que hace uso de dos pulsos muy intensos (que operan en el régimen del picosegundo, con intensidades superiores a $10^{12}V/cm^2$) retardados entre sí, y tal que la frecuencia del primero está fuertemente desintonizada respecto la transición electrónica al potencial intermedio. El mecanismo implica las siguientes etapas: procesos Raman Stokes en el primer potencial, seguido de absorción de dos fotones, seguido de procesos Raman antiStokes en el potencial final, que conducen a un único estado vibracional final.

6.2 Conclusiones particulares

En este epígrafe recolectamos y destacamos las conclusiones que fueron realizadas al término de cada capítulo.

a) Control de procesos multifotónicos en un potencial Morse

- El método de Krotov–Tannor (KT) es computacionalmente más ventajoso que los métodos basados en la búsqueda de gradiente (BG). El método KT borra más rápidamente la información inicial contenida en el pulso de prueba, por lo que permite obtener pulsos óptimos alejados del de partida. Esto es especialmente conveniente cuando la intuición física del investigador no es especialmente adecuada para resolver el problema.
- La elección del tiempo final condiciona el esquema de selección de estados: a tiempos cortos ($T \leq 200$ fs.) predominan las transiciones multifotónicas, mientras que a tiempos largos ($T \geq 400$ fs.) predomina la transición directa del estado inicial al estado final seleccionado.
- La elección del funcional condiciona el esquema de fotodisociación. El funcional basado en un proyector sobre la región asintótica del potencial (\mathcal{P}_x) exige el tránsito vertical (en energías) seguido del movimiento horizontal (en coordenadas) del

paquete de ondas, mientras que el funcional basado en un proyector sobre los estados disociativos (\mathcal{P}_s), sólo fuerza el tránsito vertical; por ello el primero es más restrictivo y el proceso disociativo es más impulsivo e implica un mayor gasto de fotones.

- Es posible manipular la energía traslacional media de los fragmentos controlando la frecuencia central de los pulsos, mientras que es posible reducir ligeramente la anchura de la distribución aplicando un campo estático que actúa contra la anarmonicidad del potencial, aumentando la energía de disociación. En cualquier caso, como los mecanismos disociativos son de tipo impulsivo, la anchura de la distribución de velocidades es del orden de $0.05 \text{ \AA} / \text{fs}$.

b) Control de una reacción de isomerización perturbada por el entorno

- Es posible conducir una reacción de isomerización utilizando un único pulso (con una sólo frecuencia central) si la barrera de isomerización es pequeña. En este caso el pulso se encarga de la absorción de energía por encima de la barrera y de la consiguiente emisión estimulada.
- Para reacciones que se producen a tiempos $T \geq 200 \text{ fs}$, los rendimientos de la reacción pueden mejorarse utilizando una combinación de pulsos (*pump-dump*), de forma que un pulso funciona como bombeo y otro conduce la emisión. En este caso, sin embargo, el esquema es sensible a la fase relativa entre los pulsos.
- Cuanto menos dure y más intenso sea el pulso, mayor es la resistencia del esquema a la acción de la perturbación. Para minimizar los efectos del entorno en un régimen de perturbación fuerte, es necesario que los pulsos sean más intensos que la oscilación de la barrera inducida por la perturbación durante todo el proceso de absorción, cruce de barrera y emisión selectiva hacia el estado final; este último es el proceso más afectado por la perturbación.
- Los esquemas basados en un sólo pulso son menos sensibles a variaciones en todo el rango de frecuencias de la perturbación y asimismo son menos sensibles a la fase inicial de la perturbación.
- Los esquemas basados en dos pulsos son más estables en determinadas regiones de moderadas-altas frecuencias del baño, regiones en las que también muestran ser poco sensibles respecto a variaciones en la fase inicial de la perturbación.

- Los esquemas basados en la resonancia y efecto túnel para cruzar la barrera no son competitivos en el régimen fuertemente perturbativo en el sub-picosegundo, en el que evaluamos la reacción.

c) Control de la transferencia de población entre niveles vibracionales

- El método de transferencia adiabática de población mediante Raman estimulado (STIRAP) puede obtenerse a partir de algoritmos de control local y de control óptimo. El requerimiento esencial consiste en bloquear o penalizar el flujo de población o la población en el nivel intermedio. Este procedimiento puede sistematizarse para tratar sistemas de complejidad creciente.
- Para sistemas de más de 3 niveles acoplados secuencialmente, las técnicas de control local y control óptimo proporcionan el esquema denominado Straddling STIRAP.
- En el caso de un número impar de niveles, los métodos S-STIRAP y A-STIRAP extienden las propiedades del método STIRAP, permitiendo el paso adiabático de población a través de un estado atrapado, mediante el cual los estados pares no se excitan durante todo el proceso. En el caso S-STIRAP, además, ningún estado intermedio se puebla durante el proceso; los estados impares se desacoplan debido a consideraciones energéticas.
- En el caso de un número par de niveles, la transferencia de población a partir del llamado método S-STIRAP tiene propiedades de tipo *pulsos* π , y no se produce a través de un estado atrapado.

d) Control de la transferencia de población entre estados electrónicos

- El método de Paso adiabático a través de potenciales inducidos por la luz (APLIP) permite la transferencia selectiva de funciones de ondas entre diferentes estados electrónicos, conservándose el número cuántico vibracional.
- El proceso se realiza manipulando los estados moleculares por acción del efecto Stark de la luz, de dos formas posibles: utilizando secuencias de orden inverso y sintonizando hacia el azul de la primera transición, o bien utilizando secuencias en orden directo y sintonizando hacia el rojo de dicha transición.
- El proceso es espectacularmente estable ante variaciones en los pulsos o en los parámetros moleculares, una vez alcanzado el régimen adiabático. La mayor dificultad consiste en encontrar sistemas físicos en los que se cumpla la aproximación de onda rotatoria en estas condiciones.

- Para el caso de la molécula de Na_2 , hemos demostrado mediante simulaciones realistas que se puede preparar el estado vibracional $v'' = 0$ en el estado electrónico $C\ ^1\Sigma_g^+$, con un rendimiento próximo al 90%. El resultado es estable mientras los parámetros de los láseres varíen en torno al 25% de los valores óptimos (anchuras y retardos de 5 ps. e intensidades superiores a 10^{12} V/cm).
- Si los potenciales inicial y final tienen configuraciones de equilibrio y topologías parecidas, las propiedades y requerimientos del método APLIP convergen con los del método STIRAP.
- El proceso puede describirse mediante una transformación tipo STIRAP de los potenciales moleculares o mediante un modelo de tipo Landau-Zener en la representación de autofunciones vibracionales, previa eliminación adiabática de todos los estados vibracionales del potencial intermedio.

Apéndice A

Desarrollos más exactos del método Split–Operator

En este Apéndice analizamos con mayor detalle el error que se comete en las factorizaciones del propagador local $\exp \alpha H$ (en todo el Apéndice designaremos por α al término $-i\Delta/\hbar$) y explicamos brevemente otras formas [166] que se han propuesto para aumentar la precisión del método Split–Operator. La forma más utilizada de este propagador utiliza la factorización de segundo orden: $\exp(\alpha H) \approx \exp(\alpha V/2) \exp(\alpha T) \exp(\alpha V/2)$. Expandiendo las exponenciales hasta tercer orden en α obtenemos

$$\begin{aligned} e^{\alpha H} &= 1 + \alpha(V + T) + \frac{\alpha^2}{2}(V^2 + VT + TV + T^2) \\ &+ \frac{\alpha^3}{6}(V^3 + V^2T + VTV + TV^2 + VT^2 + TVT + T^2V + T^3) + \dots, \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

para el propagador exacto, mientras que para la expresión simplificada de acuerdo con el operador desdoblado, obtenemos

$$\begin{aligned} e^{\alpha V/2} e^{\alpha T} e^{\alpha V/2} &= 1 + \alpha(V + T) + \frac{\alpha^2}{2}(V^2 + VT + TV + T^2) \\ &+ \frac{\alpha^3}{6}(V^3 + \frac{3}{4}(V^2T + 2VTV + TV^2) + \frac{3}{2}(VT^2 + T^2V) + T^3) + \dots, \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

de donde la diferencia puede expresarse como $\frac{\alpha^3}{24} [2T + V, [T, V]]$. Aplicando la misma lógica, la siguiente factorización de menor orden podría expresarse como

$$e^{\alpha H} \approx e^{\alpha V/4} e^{\alpha T/2} e^{\alpha V/2} e^{\alpha T/2} e^{\alpha V/4},$$

que consiste en desdoblar cada una de las exponenciales de la factorización de segundo orden. De nuevo es posible encontrar el error de la aproximación expandiendo las distintas exponenciales, sin embargo resulta más cómodo utilizar la nomenclatura propuesta por Bandrauk [166] para encontrar el error. Si llamamos

$$S_1(V, T, \alpha/2) = e^{V\alpha/2} e^{T\alpha/2}$$

al *splitting* o factorización de menor orden y

$$S_2(V, T, \alpha) = S_1(V, T, \alpha/2) S_1(T, V, \alpha/2) = e^{V\alpha/2} e^{T\alpha/2} e^{T\alpha/2} e^{V\alpha/2}$$

al propagador de Feit y Fleck normalmente empleado, entonces, de acuerdo con esta nomenclatura, el operador de evolución temporal se puede expresar como:

$$U(\alpha) = S_2(V, T, \alpha) + \frac{\alpha^3}{24} C^{(2)} + O(\alpha^4), \quad (\text{A.3})$$

donde hemos llamado $C^{(2)}$ al doble conmutador, $[2T + V, [T, V]]$. Es fácil comprobar que el propagador simétrico de siguiente orden se puede escribir como

$$S_3(V, T, \alpha) = S_2(V, T, \alpha/2) S_2(V, T, \alpha/2).$$

Sustituyendo el valor de $S_2(V, T, \alpha/2)$ en función del propagador exacto (ecuación(A.3)), obtenemos

$$\begin{aligned} S_3(V, T, \alpha) &= \left[U(\alpha/2) - \frac{(\alpha/2)^3}{24} C^{(2)} + O(\alpha^4/16) \right] \left[U(\alpha/2) - \frac{(\alpha/2)^3}{24} C^{(2)} + O(\alpha^4/16) \right] \\ &\approx U(\alpha) - \left[\frac{(\alpha/2)^3}{24} C^{(2)} U(\alpha/2) + U(\alpha/2) \frac{(\alpha/2)^3}{24} C^{(2)} \right] = U(\alpha) - \frac{1}{12} (\alpha/2)^3 C^{(2)}, \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

de donde se obtiene el error de la factorización de tercer orden,

$$\epsilon(S_3(\alpha)) = \frac{1}{12} (\alpha/2)^3 C^{(2)}.$$

El procedimiento puede generalizarse fácilmente para cualquier factorización simétrica, de donde se obtiene que

$$\epsilon(S_n(\alpha)) = \frac{\alpha^3}{124^{n-2}} C^{(2)}.$$

Teniendo en cuenta que cada nueva factorización implica una nueva transformada de Fourier (en cada dirección) puede comprobarse rápidamente que no compensa desdoblar el propagador más allá de la expresión de segundo orden, $S_2(\alpha)$.

Sin embargo, el mismo procedimiento adoptado permite observar qué factorizaciones asimétricas pueden hacer que el término entre corchetes en la ecuación (A.4) se anule. Haciendo

$$S_3^{as}(\alpha) = S_2(V, T, \epsilon\alpha) S_2(V, T, (1 - \epsilon)\alpha)$$

y eligiendo

$$\epsilon = \frac{1}{2}(1 \pm i\sqrt{3}),$$

el término de error en α^3 se cancela. Este tipo de expansiones se han utilizado con frecuencia en la resolución de ecuaciones diferenciales parabólicas, pero debido a que $\alpha = i\Delta/\hbar$,

el valor de ϵ provoca que los términos $\exp(\epsilon\alpha T)$ o $\exp(-\epsilon\alpha T)$ no sean puramente imaginarios y por tanto el propagador resultante es muy inestable. Bandrauk [166] propuso en cambio la factorización asimétrica

$$S_3^{as}(\alpha) = S_2(V, T, \epsilon\alpha) S_2(V, T, (1 - 2\epsilon)\alpha) S_2(V, T, \epsilon\alpha).$$

Escribiendo $S_2(\alpha)$ en función del propagador exacto $U(\alpha)$ y el término de error, se obtiene

$$U(\alpha) \approx S_3^{as}(\alpha) + \alpha^3 \left(\frac{\epsilon^3}{12} + \frac{(1 - 2\epsilon)^3}{24} \right) C^{(2)}, \quad (\text{A.5})$$

de forma que un valor de $\epsilon = \frac{1}{2-2^{1/3}}$ es real y anula el término de error en α^3 . Además se ha demostrado [166] que el procedimiento es generalizable y para cada propagador (asimétrico) de orden $n + 1$ definido a partir

$$S_{n+1}^{as}(\alpha) = S_n^{as}(V, T, \epsilon_{n+1}\alpha) S_n^{as}(V, T, (1 - 2\epsilon_{n+1})\alpha) S_n^{as}(V, T, \epsilon_{n+1}\alpha)$$

el valor de ϵ_{n+1} solución de la ecuación algebraica

$$2(\epsilon_{n+1})^n + (1 - 2\epsilon_{n+1})^n = 0,$$

permite llevar el error de la factorización a un término en α^{n+2} . La desventaja de este procedimiento es el número de factorizaciones (y consiguientes transformadas de Fourier) con que escala. Así, S_3^{as} consta de 7 términos, S_4^{as} consta de 19 y S_5^{as} consta de 55 términos, haciendo impracticable su implementación. Si el Hamiltoniano implica además a varios estados electrónicos acoplados, el procedimiento se complica aún más [200]. Por eso, en todas las simulaciones de esta Tesis se ha utilizado el propagador Split-Operator de segundo orden.

Apéndice B

El método perturbativo para tratar superficies acopladas

En este apéndice mostramos una forma distinta de resolver el propagador Split-Operator para un Hamiltoniano de dos superficies acopladas mediante un campo externo. En realidad el procedimiento está basado en un desarrollo perturbativo del campo que permite reducir el propagador global en función de los operadores de evolución (propagadores locales) de cada estado en ausencia de acoplamiento, y es por tanto válido para cualquier aproximación ulterior de éstos, ya sea de tipo Split-Operator o diferenciador de segundo orden, etc.

Consideremos el sistema de ecuaciones diferenciales acopladas:

$$\begin{cases} i\hbar \frac{\partial \psi_1}{\partial t} = H_1 \psi_1 + W \psi_2 \\ i\hbar \frac{\partial \psi_2}{\partial t} = W \psi_1 + H_2 \psi_2, \end{cases} \quad (\text{B.1})$$

donde H_i son los Hamiltonianos de los estados electrónicos y W es el acoplamiento, vía dipolo eléctrico por ejemplo, entre las superficies de energía potencial. Definiendo el propagador de orden cero como el operador de evolución temporal local en cada estado electrónico, $U_i(\Delta t) = \exp(-iH_i \frac{\Delta t}{\hbar})$, la solución formal del sistema de ecuaciones diferenciales anterior se obtiene por integración,

$$\begin{cases} \psi_1(t + \Delta t) = U_1(\Delta t)\psi_1(t) - \frac{i}{\hbar} \int_t^{t+\Delta t} dt' U_1(t + \Delta t - t') W(t') \psi_2(t') \\ \psi_2(t + \Delta t) = U_2(\Delta t)\psi_2(t) - \frac{i}{\hbar} \int_t^{t+\Delta t} dt' U_2(t + \Delta t - t') W(t') \psi_1(t'). \end{cases} \quad (\text{B.2})$$

Utilizando la regla del trapecio para estimar las integrales que aparecen en la ecua-

ción (B.2), obtenemos el sistema algebraico de ecuaciones,

$$\begin{cases} \psi'_1 = U_1\psi_1 - i\frac{\beta}{2}[U_1W\psi_2 + W'\psi'_2] \\ \psi'_2 = U_2\psi_2 - i\frac{\beta}{2}[U_2W\psi_1 + W'\psi'_1], \end{cases} \quad (\text{B.3})$$

donde hemos llamado $\beta = \frac{\Delta t}{\hbar}$ y se ha utilizado una prima para referirse a las funciones de ondas u operadores evaluados en $t' = t + \Delta t$. La solución de este sistema es simplemente:

$$\begin{pmatrix} \psi'_1 \\ \psi'_2 \end{pmatrix} = \frac{1}{1 + (\beta W')^2} \begin{pmatrix} e^{-i\beta H_1} - \frac{\beta^2}{4}W'e^{-i\beta H_2}W & -i\frac{\beta}{2}[e^{-i\beta H_1}W + W'e^{-i\beta H_2}] \\ -i\frac{\beta}{2}[e^{-i\beta H_2}W + W'e^{-i\beta H_1}] & e^{-i\beta H_2} - \frac{\beta}{4}W'e^{-i\beta H_1}W \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}, \quad (\text{B.4})$$

donde hemos recuperado la forma del operador de evolución temporal, para poder comparar el propagador resultante con el que se obtendría de utilizar la fórmula desarrollada mediante factorización y diagonalización de la matriz de acoplamientos, \widehat{W} , en el Split-Operator (sección [1.1.2]; ecuación (1.9)). Para poder realizar la comparación tenemos que evaluar en distinto momento (t' y t) cada uno de los desdoblamientos de la matriz de acoplamientos y realizar el producto de las distintas matrices en las que se factorizó el propagador, obteniendo:

$$\begin{pmatrix} \psi'_1 \\ \psi'_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(\frac{\beta}{2}W')e^{-i\beta H_1} \cos(\frac{\beta}{2}W) & -i \sin(\frac{\beta}{2}W')e^{-i\beta H_2} \cos(\frac{\beta}{2}W) \\ -\sin(\frac{\beta}{2}W')e^{-i\beta H_2} \sin(\frac{\beta}{2}W) & -i \cos(\frac{\beta}{2}W')e^{-i\beta H_1} \sin(\frac{\beta}{2}W) \\ -i \sin(\frac{\beta}{2}W')e^{-i\beta H_1} \cos(\frac{\beta}{2}W) & \cos(\frac{\beta}{2}W')e^{-i\beta H_2} \cos(\frac{\beta}{2}W) \\ -i \cos(\frac{\beta}{2}W')e^{-i\beta H_2} \sin(\frac{\beta}{2}W) & -\sin(\frac{\beta}{2}W')e^{-i\beta H_1} \sin(\frac{\beta}{2}W) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}. \quad (\text{B.5})$$

Si el acoplamiento con el campo externo es pequeño (o el incremento de tiempo, Δt), podemos expandir las funciones trigonométricas que dependen de βW en la ecuación (B.5) hasta primer orden recuperando la forma de la ecuación (B.4) debidamente normalizada. El propagador obtenido mediante el método "perturbativo" equivale así al propagador Split-Operator factorizado mediante diagonalización de la matriz de acoplamientos hasta segundo orden en el acoplamiento. El método ilustrado para un Hamiltoniano de dos estados electrónicos acoplados puede generalizarse fácilmente a n estados y distintos tipos de acoplamientos.

Apéndice C

Un argumento heurístico en favor del STIRAP

Al igual que hicimos en el caso del control local, en este apéndice proponemos un argumento de tipo matemático que permite establecer una conexión entre las ecuaciones de control, formuladas en el capítulo 4 (sección [4.4.2]), y los pulsos de tipo STIRAP que se obtienen. En realidad el argumento no tiene carácter general, ni es tan inmediato como en el caso del control local, debido a las mayores posibilidades (mayor número de soluciones posibles) que ofrecen las ecuaciones de control óptimo.

Comencemos eligiendo las condiciones iniciales más usuales: $a_1(0) = 1$ y $a_2(0) = a_3(0) = 0$. En este caso, si los pulsos están sintonizados en resonancia, y las frecuencias de Rabi son definidas positivas¹, entonces, de acuerdo con la ecuación de Schrödinger (4.11), $a_1(t)$ será siempre real y positivo, $a_2(t)$ será siempre puramente imaginario (pero su signo oscilará) y $a_3(t)$ será siempre real y negativo. Con respecto a los multiplicadores de Lagrange, $b_i(t)$, el dominio de éstos será exactamente el mismo que el de las amplitudes de probabilidad del sistema, $a_i(t)$, aunque no podemos conocer *a priori* el signo de los coeficientes. En estas condiciones podemos escribir los gradientes del funcional respecto a los pulsos, en la forma

$$\frac{\partial \bar{J}}{\partial \Omega_p} = -2b_1(t) \frac{a_2(t)}{i} + 2 \frac{b_2(t)}{i} a_1(t) \quad (\text{C.1})$$

$$\frac{\partial \bar{J}}{\partial \Omega_s} = -2b_3(t) \frac{a_2(t)}{i} + 2 \frac{b_2(t)}{i} a_3(t) . \quad (\text{C.2})$$

¹En el caso de que fueran definidas negativas el argumento seguiría siendo válido, cambiando el signo de todas las amplitudes. El argumento perdería validez, sin embargo, si las frecuencias de Rabi cambiasen de signo durante el proceso, pero ello implicaría formas poco frecuentes de la envolvente del pulso.

En estas ecuaciones, al igual que en toda la prueba, hemos supuesto que $\lambda = 0$.

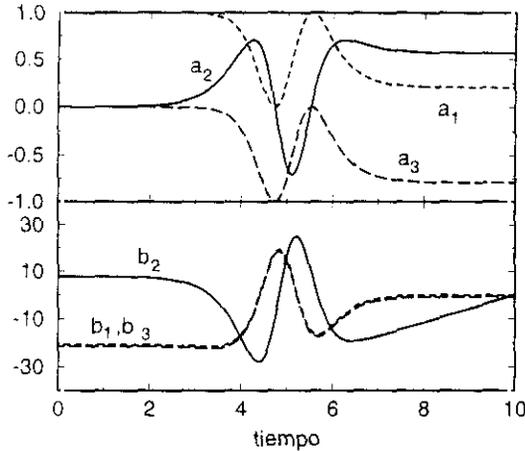


Figura C.1: Dinámica de las amplitudes de probabilidad del sistema y de la función auxiliar tras la primera iteración, partiendo de condiciones no sesgadas.

$b_2(t) \approx -\theta a_2(t)$ (donde el signo negativo surge de la dirección de propagación, inversa en el tiempo) y $b_3(t) = b_1(t) + a_3(T) \approx b_3(t)$. La última aproximación proviene del hecho de que las ecuaciones dinámicas de $b_1(t)$ y de $b_3(t)$ en el caso de pulsos que solapan completamente, sólo difieren en su valor inicial, pero esta disimetría es pequeña en comparación con el valor de la fuente externa que supone el término no homogéneo de la ecuación. La validez de todos estos supuestos se pone de manifiesto en la figura C.1, donde se ilustra el comportamiento de las a 's y b 's para el caso $\Omega_0 = 3$ y $\theta = 10$.

Teniendo en cuenta las expresiones simplificadas de las ecuaciones dinámicas, podemos obtener las fórmulas siguientes para los gradientes respecto a los pulsos:

$$\frac{\partial \bar{J}}{\partial \Omega_p} \approx -2b_1(t) \frac{a_2(t)}{i} - 2\theta \frac{a_2(t)}{i} a_1(t) \quad (C.3)$$

$$\frac{\partial \bar{J}}{\partial \Omega_s} \approx -2b_1(t) \frac{a_2(t)}{i} - 2\theta \frac{a_2(t)}{i} (a_1(t) - 1). \quad (C.4)$$

Dado que el primer término del lado derecho de ambas ecuaciones es idéntico, es el último término (que siempre tiene signo contrario en una y otra ecuación) el único responsable de inducir las variaciones entre ambos pulsos. Como inicialmente $a_1(0) = 1$, cualquier cambio en la amplitud conducirá a un incremento en $a_2(t)$, y por tanto, al comienzo, $\frac{\partial \bar{J}}{\partial \Omega_p}$ será negativo, mientras que $\frac{\partial \bar{J}}{\partial \Omega_s}$ será positivo, lo que está en concordancia con una solución de secuencia en orden inverso.

Ahora concentrémonos en unas condiciones iniciales particulares, como son elegir pulsos bombeo y Stokes iniciales que solapan completamente. En este caso, es fácil comprobar que $a_3(t) = a_1(t) - 1$, dado que ambos coeficientes siguen las mismas ecuaciones dinámicas, diferenciándose tan sólo en el valor inicial. Además, si elegimos el parámetro θ suficientemente grande, la dinámica de los multiplicadores de Lagrange estará gobernada fundamentalmente por el término no homogéneo, $\theta a_2(t)$. En estas condiciones podemos suponer que

A tiempos finales, sin embargo, no podemos asegurar a partir de las ecuaciones del gradiente, que el pulso bombeo sea mayor que el pulso Stokes; dependerá del valor de Ω_0 . Pero utilizando un argumento semejante al ya esbozado, sabemos que si la población del nivel $|3\rangle$ está aumentando al final, entonces $a_2(t)$ debe ser negativo, $\frac{\partial J}{\partial \Omega_s}$ negativo y $\frac{\partial J}{\partial \Omega_p}$ positivo, de nuevo de acuerdo con la secuencia de tipo STIRAP. Esta situación sucederá aproximadamente para la mitad de los valores posibles de Ω_0 , durante la primera iteración del algoritmo. Sin embargo, tras un número suficiente de iteraciones la condición deberá cumplirse, puesto que el algoritmo de control óptimo está programado para hacer que la población del nivel $|3\rangle$ crezca a tiempos largos. En la figura C.2 mostramos los valores de los pulsos y los gradientes tras la primera iteración, en las mismas condiciones iniciales que utilizamos anteriormente, y que, como vemos, conducen ya en la dirección de obtener una secuencia de pulsos tipo STIRAP.

A partir de este argumento hemos mostrado que es fundamentalmente el término no homogéneo, el que crea la disimetría en el gradiente favoreciendo la región de soluciones STIRAP, como indicaba la intuición. Cabe destacar, además, que la validez del argumento es independiente del signo de los pulsos o de los valores iniciales (la fase) de los coeficientes. Si está restringido, en cambio, al caso en el que los pulsos iniciales solapan completamente y se trabaja con valores de θ grandes, pero sus conclusiones tienen desde luego una validez mucho más general, como se ha probado numéricamente.

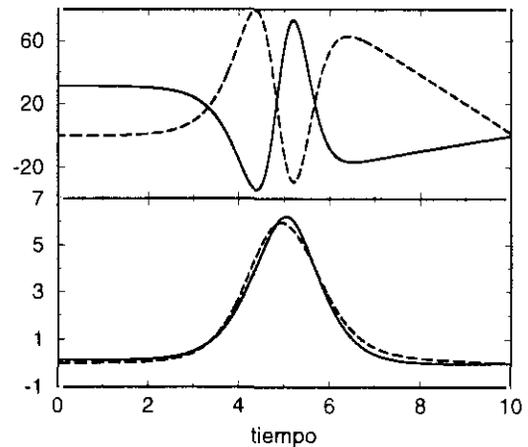


Figura C.2: Pulsos óptimos y Gradientes del funcional respecto a los pulsos tras la primera iteración, partiendo de condiciones no sesgadas.

Referencias

- [1] P.Brumer y M.Shapiro, *Scientific American* **272**, 56 (1995).
- [2] B. M. Garraway y K.-A. Suominen, *Rep. Prog. Phys.*, **58**, 365, (1995).
- [3] A. D. Bandrauk, E. E. Aubanel y J. -M. Gauthier, en *Molecules in laser fields*, Ed. A. D. Bandrauk (Dekker, New York, 1994).
- [4] A. Zavriev, P. H. Bucksbaum, J. Squier y F. Saline, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1077 (1993).
- [5] P. H. Bucksbaum, A. Zavriev, H. G. Muller y D. W. Schumacher, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1883 (1990).
- [6] S. Mukamel, *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*, (Oxford University Press, N.Y. 1995).
- [7] P.Matre, P.Zoller and J.L.Hall, *Phys. Rev. A*, **44**, R4118 (1991).
- [8] M.Weitz, B.C.Young and S.Chu, *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 2563 (1994).
- [9] J.Lawall, F.Bardou, B.Saubamea, K.Shimizu, M.Leduc, A.Aspect and C.Cohen-Tannoudji, *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 1915 (1994).
- [10] T.Esslinger, F.Sander, M.Weidemüller, A.Hemmerich and T.W.Hänsch, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 2432 (1996).
- [11] A. Vardi, D. Abrashkevich, E. Frishman y M. Shapiro, *J. Chem. Phys.*, **107**, 6166 (1997).
- [12] M.H.Anderson, J.R.Ensher, M.R.Matthews, C.E.Wieman y E.A.Cornell, *Science*, **269**, 198 (1995).
- [13] D. Deutsch, A. Barenco and A. Ekert, *Proc. R. Soc. London A*, **449**, 669, (1995).
- [14] T.Seideman, *J. Chem. Phys.*, **106**, 2881 (1997).
- [15] El último y más importante, por cuanto a su dedicación monográfica, ha sido la **Gordon Research Conference** sobre *Quantum Control of Atomic and Molecular Motion* celebrada en agosto de 1999.
- [16] D.J.Tannor y S.A.Rice, *Adv. Chem. Phys.*, **70**, 441 (1988).
- [17] P.Brumer y M.Shapiro, *Acc. Chem. Res.*, **22**, 407 (1989).

- [18] L. R. Khundkar y A. H. Zewail, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **41**, 15 (1990).
- [19] S. A. Rice, *Science*, **258**, 412 (1992).
- [20] P. Brumer y M. Shapiro, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **43**, 257 (1992).
- [21] W.S. Warren, H. Rabitz y M. Dahleh, *Science*, **259**, 1581 (1993).
- [22] D. Neuhauser y H. Rabitz, *Acc. Chem. Res.*, **16**, 1581 (1993).
- [23] M. Shapiro y P. Brumer, *Int. Rev. Phys. Chem.* **13**, 187 (1994).
- [24] D.J. Tannor en *Molecules in laser fields*, Ed. A. D. Bandrauk (Dekker, New York, 1994); p. 403.
- [25] G.K. Paramonov, en *Femtosecond Chemistry, Vol. 2*, Eds. J. Manz y L. Wöste, (Verlag Chemie, Weinheim, 1995) p. 671.
- [26] J.L. Krause, R.M. Whitnell, K.R. Wilson y Y.J. Yan, en *Femtosecond Chemistry, Vol. 2*, Eds. J. Manz y L. Wöste, (Verlag Chemie, Weinheim, 1995) p. 743.
- [27] B. Kohler, J. Krause, F. Raksi, K.R. Wilson, R.M. Whitnell, V.V. Yakovlev y Y.J. Yan, *Acc. Chem. Res.* **28**, 133 (1995).
- [28] H. Kawashima, M.M. Wefers y K.A. Nelson, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **46**, 627 (1995).
- [29] R. Gordon y S. A. Rice, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **48**, 595 (1997).
- [30] Monografía sobre el control, *Chemical Reactions and their Control on the Femtosecond Time Scale*, XXth Solvay Conference on Chemistry. **Volumen 101** de *Adv. Chem. Phys.*, eds. P. Gaspard y I. Burghardt, (1997).
- [31] R. N. Zare, *Science*, **279**, 1875 (1998).
- [32] D.J. Tannor, R. Kosloff y S.A. Rice, *J. Chem. Phys.*, **85**, 5805 (1986).
- [33] R. Kosloff, S.A. Rice, P. Gaspard, T. Tersigni y D.J. Tannor, *Chem. Phys.*, **139**, 201 (1989).
- [34] P. Brumer y M. Shapiro, *Chem. Phys. Lett.*, **126**, 54 (1986).
- [35] M. Shapiro y P. Brumer, *J. Chem. Phys.*, **84**, 4103 (1986).
- [36] S.Y. Lee y E.J. Heller, *J. Chem. Phys.*, **71**, 4777 (1979).
- [37] D.J. Tannor y E.J. Heller, *J. Chem. Phys.*, **77**, 202 (1982).
- [38] S.O. Williams y D.G. Imre, *J. Phys. Chem.*, **92**, 3363 (1988).
- [39] D.J. Tannor y S.A. Rice, *J. Chem. Phys.*, **83**, 5013 (1985).
- [40] R. Kosloff, *J. Phys. Chem.*, **92**, 2087 (1988).
- [41] C. Leforestier, R. Bisseling, C. Cerjan, M.D. Feit, R. Friesner, A. Guldberg, A. Hammerich, G. Jolicard, W. Karrlein, H.-D. Mayer, N. Lipkin, O. Roncero y R. Kosloff, *J. Comput. Phys.*, **94**, 59 (1991).

- [42] R.Kosloff, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **45**, 145 (1994).
- [43] N. Balakrishnan, C. Kalyanaraman y N. Sathyamurthy, *Phys. Rep.*, **280**, 79 (1997).
- [44] M.Dantus, M.Rosker y A.H.Zewail, *J. Chem. Phys.*, **87**, 2395 (1987).
- [45] T.S.Rose, M.J.Rosker, A.H.Zewail, *J. Chem. Phys.*, **88**, 6672 (1988).
- [46] R.M.Bowman, M.Dantus y A.H.Zewail, *Chem. Phys. Lett.*, **156**, 131 (1989).
- [47] R.M.Bowman, M.Dantus y A.H.Zewail, *Chem. Phys. Lett.*, **161**, 297 (1989).
- [48] R.Bershon y A.H.Zewail, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **92**, 373 (1988).
- [49] V.Engel, H.Metiu, R.Almeida, R.A.Marcus y A.H.Zewail, *Chem. Phys. Lett.*, **152**, 1 (1988).
- [50] V.Engel y H.Metiu, *J. Chem. Phys.*, **90**, 6116 (1989).
- [51] V.Engel y H.Metiu, *J. Chem. Phys.*, **91**, 1596 (1989).
- [52] S.O.Williams y D.G.Imre, *J. Phys. Chem.*, **92**, 6636 (1988).
- [53] E.D.Potter, J.L.Herek, S.Pedersen, Q.Liu y A.H.Zewail, *Nature*, **355**, 66 (1992).
- [54] T.Baumert, B.Bühler, M.Grosser, R.Thalweiser, V.Weiss, E.Widenmann y G.Gerber, *J. Phys. Chem.*, **95**, 8103 (1991).
- [55] T.Baumert, V.Engel, C.Röttgermann, W.T.Strunz y G.Gerber, *Chem. Phys. Lett.*, **191**, 639 (1991).
- [56] N.F.Scherer, A.J.Ruggiero, M.Du y G.R.Fleming, *J. Chem. Phys.*, **93**, 856 (1990).
- [57] N.F.Scherer, R.J.Carlson, A.Matro, M.Du, A.J.Ruggiero, V.Romero-Rochin, J.A.Cina, G.R.Fleming, S.A.Rice, *J. Chem. Phys.*, **95**, 1487 (1991).
- [58] R.Kosloff, A.D.Hammerich y D.J.Tannor, *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 2172 (1992).
- [59] V.Malinovsky, C.Meier y D.J.Tannor, *Chem. Phys.*, **221**, 67 (1997).
- [60] H.Tang, R.Kosloff y S.A.Rice, *J. Chem. Phys.*, **104**, 5457 (1996).
- [61] A.Bartana, R.Kosloff y D.J.Tannor, *J. Chem. Phys.*, **99**, 196 (1993).
- [62] A.Bartana, R.Kosloff y D.J.Tannor, *J. Chem. Phys.*, **106**, 1435 (1997).
- [63] A.P.Pierce, M.A.Dahleh y H.Rabitz, *Phys. Rev. A*, **37**, 4950 (1988).
- [64] S.Shi, A.Woody y H.Rabitz, *J. Chem. Phys.*, **88**, 6870 (1988).
- [65] S.Shi y H.Rabitz, *J. Chem. Phys.*, **92**, 364 (1990).
- [66] S.Shi y H.Rabitz, *Comp. Phys. Comm.* **63**, 71, (1991).
- [67] S.H.Tersigni, P.Gaspard y S.A.Rice, *J. Chem. Phys.*, **93**, 1670 (1990).

- [68] D.J.Tannor, V.A.Kazakov y V.Orlov, en *Time Dependent Quantum Molecular Dynamics*, Eds. J.Broeckhove y L.Lathouwers; Plenum Press, New York, 1992.
- [69] I.R.Solá, J.Santamaría y D.J.Tannor, *J. Phys. Chem.*, **102**, 4301 (1998).
- [70] W.Zhu, J.Botina y H.Rabitz, *J. Chem. Phys.*, **108**, 1953 (1998).
- [71] M.Sugawara y Y.Fujimura, *J. Chem. Phys.*, **100**, 5646 (1994)
- [72] Y.Ohtsuki, H.Kono y Y.Fujimura, *J. Chem. Phys.*, **109**, 9318 (1998).
- [73] P.Gross, H.Singh, H.Rabitz, K.Mease y G.M.Huang, *Phys. Rev. A*, **47**, 4593 (1993).
- [74] T.T.Nguyen Dang, C.Chatelas y D. Languay, *J. Chem. Phys.*, **102**, 1528 (1995)
- [75] R.S.Judson y H.Rabitz, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 1500 (1992).
- [76] M.H.Lissak, J.D.Sensabaugh, C.D.Schwieters, J.G.B.Beumee y H.Rabitz, *Chem. Phys.*, **174**, 1 (1993).
- [77] J.Che, M.Messina, K.R.Wilson, V.A.Apkarian, Z.Li, C.C.Martens, R.Zadoyan y J.J.Yan, *J. Phys. Chem.*, **100**, 7873 (1996).
- [78] W.Jakubetz, J.Manz y H.-J. Schreier, *Chem. Phys. Lett.*, **165**, 100 (1990).
- [79] J.Botina, H.Rabitz y N.Rahman, *J. Chem. Phys.*, **104**, 4031 (1996).
- [80] D.J.Tannor y P.Salamon, *Rep. Math. Phys.*, **30**, 233 (1991).
- [81] Y.J.Yan, R.E.Gillilan, R.M.Whitnell, K.R.Wilson y S.Mukamel, *J. Phys. Chem.*, **97**, 2320 (1993).
- [82] J.L.Krause, R.M.Whitnell, K.R.Wilson, Y.J.Yan y S.Mukamel, *J. Chem. Phys.*, **99**, 6562 (1993).
- [83] J.L.Krause, R.M.Whitnell, K.R.Wilson y Y.J.Yan en *Ultrafast Reaction Dynamics and Solvent Effects*, eds. Y.Gauduel y P.Rosky (American Institute of Physics, New York, 1994). p 3.
- [84] J.L.Krause, M.Messina, K.R.Wilson y Y.J.Yan, *J. Phys. Chem.*, **99**, 13736 (1995).
- [85] H.Shen, J.Dussault y A.D.Bandrauk, *Chem. Phys. Lett.*, **221**, 498 (1994).
- [86] I.R.Sola, R.Muñoz-Sanz y J.Santamaría, *J. Phys. Chem.*, **102**, 4321 (1998).
- [87] M.Dahleh, A.P.Peirce y H.Rabitz, *Phys. Rev. A*, **42**, 1065 (1990).
- [88] J.G.B.Beumee y H.Rabitz, *J. Chem. Phys.*, **97**, 1353 (1992). *Chem. Phys.*, **174**, 1 (1993).
- [89] M.Demiralp y H.Rabitz, *Phys. Rev. A*, **57**, 2420 (1998).
- [90] M.V.Korolkov, G.K.Paramonov y B.Schmidt, *J. Chem. Phys.*, **105**, 1862 (1996).
- [91] S.Chelkowski, A.D.Bandrauk y P.B.Corkum, *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 2355 (1990).

- [92] S.Chelkowski y A.D.Bandrauk, *Phys. Rev. A*, **41**, 6480 (1990).
- [93] S.Chelkowski y A.D.Bandrauk, *Chem. Phys. Lett.*, **186**, 264 (1991).
- [94] S.Chelkowski y A.D.Bandrauk, *J. Chem. Phys.*, **99**, 4279 (1993).
- [95] M. Kaluza, J.T.Muckerman, P.Gross y H.Rabitz, *J. Chem. Phys.*, **100**, 4211 (1994).
- [96] M.V.Korolkov, J.Manz y G.K.Paramonov, *J. Phys. Chem.*, **100**, 13927 (1996).
- [97] M.V.Korolkov, J.Manz, G.K.Paramonov y B.Schmidt, *Chem. Phys. Lett.*, **260**, 604 (1996).
- [98] S.Shi y H.Rabitz, *Chem. Phys.*, **139**, 185 (1989).
- [99] S.Shi y H.Rabitz, *J. Chem. Phys.*, **92**, 2927 (1990).
- [100] J.Manz y G.K.Paramonov, *J. Phys. Chem.*, **97**, 12625 (1993).
- [101] J.E.Combariza, B.Just, J.Manz y G.K.Paramonov, *J. Phys. Chem.*, **95**, 10351 (1991).
- [102] J.E.Combariza, J.Manz y G.K.Paramonov, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **91**, 358 (1991).
- [103] M. Quack y R. Marquardt, *Z. Phys. D*, **36**, 229, (1996).
- [104] J.E.Combariza, C.Daniel, B.Just, E.Kades, E.Kolba, J.Manz, W.Malisch, G.K.Paramonov y B.Warmuth, en *Isotope Effects in Gas-Phase Chemistry*, Ed. J.E.Kaye (American Chemical Society, Washington, 1992); p.310.
- [105] W.Jakubetz y B.L.Lan, *Chem. Phys.*, **217**, 375 (1997).
- [106] C.M.Dion, S.Chelkowski, A.D.Bandrauk, H.Umeda y Y.Fujimura, *J. Chem. Phys.*, **105**, 9083 (1996).
- [107] M.V.Korolkov, J.Manz y G.K.Paramonov, *J. Chem. Phys.*, **105**, 10874 (1996).
- [108] J.Somloi, V.A.Kazakov y D.J.Tannor, *Chem. Phys.*, **172**, 85 (1993).
- [109] P.Gross, D.Neuhauser y H.Rabitz, *J. Chem. Phys.*, **96**, 2834 (1992).
- [110] L.D.Landau, *Phys.Z.Sowjetunion*, **2**, 46, (1932).
- [111] C.Zener, *Proc.R.Soc.London Ser.A*. **137**, 696, (1932).
- [112] U.Gaubatz, P.Rudecki, M.Becker, S.Schiemann, M.Kulz y K.Bergmann, *Chem. Phys. Lett.*, **149**, 463 (1988).
- [113] J.R.Kuklinski, U. Gaubatz, F.T.Hioe y K. Bergmann, *Phys.Rev. A* **40**, 6741 (1989).
- [114] U.Gaubatz, P.Rudecki,S.Schiemann y K.Bergmann, *J. Chem. Phys.*, **92**, 5363 (1990).
- [115] J.Oreg, F.T.Hioe y J.H.Eberly, *Phys. Rev. A*, **29**, 690 (1984).
- [116] J.Oreg, G.Hazak y J.H.Eberly, *Phys.Rev. A* **32**, 2776 (1985).

- [117] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu y F. Laloë. *Quantum Mechanics*, Wiley-Interscience, N.Y. 1977.
- [118] I. I. Rabi, *Phys. Rev.*, **51**, 652 (1937).
- [119] D.M.Larsen y N.Bloembergen, *Opt. Commun.* **17**, 254, (1976).
- [120] G.K.Paramonov y V.A.Savva, *Phys. Lett. A* **82**, 177, (1983).
- [121] G.K.Paramonov, V.A.Savva y A.M.Samson, *Infrared Phys.* **25**, 201, (1985).
- [122] W.Jakubetz, B.Just, J.Manz y H.-J.Schreier, *J. Phys. Chem.*, **94**, 2294 (1990).
- [123] M.Holthaus y B.Just, *Phys. Rev. A*, **49**, 1950 (1994).
- [124] J.Chang y R.E.Wyatt, *Chem. Phys. Lett.*, **121**, 307 (1985).
- [125] S.Guerin, *Phys.Rev. A* **57**, 1458 (1997).
- [126] S.Chelkowski y G.N.Gibson, *Phys. Rev. A*, **52**, R3417 (1995).
- [127] S.Chelkowski, y A.D.Bandrauk, *J. Raman Spectr.*, **28**, 459, (1997).
- [128] J.C.Davis y W.S.Warren, *J. Chem. Phys.*, **110**, 4229 (1999).
- [129] J. Cao y K. R. Wilson, *J. Chem. Phys.*, **107**, 1441 (1997)
- [130] B.Kohler, V.V.Yakovlev, J.Che, J.L.Krause, M.Messina, K.R.Wilson, N.Schwentner, R.M.Whitnell y Y.J.Yan, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 3360 (1995).
- [131] G.Cerullo, C.J.Bardeen, Q.Wang y C.V.Shank, *Chem. Phys. Lett.*, **262**, 362 (1996).
- [132] C.J.Bardeen, J.Che, K.R.Wilson, V.Yakovlev, P.Cong, B.Kohler, J.L.Krause y M.Messina, *J. Phys. Chem.*, **101**, 3815 (1997).
- [133] C.J.Bardeen, V.V.Yakovlev, K.R.Wilson, S.D.Carpenter, P.M.Weber y W.S.Warren, *Chem. Phys. Lett.*, **280**, 151 (1997).
- [134] V.V.Yakovlev, C.J.Bardeen, J.Che, J.Cao y K.R.Wilson, *J. Chem. Phys.*, **108**, 2309 (1998).
- [135] J.Cao, C.J.Bardeen y K.R.Wilson, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 1406 (1998).
- [136] M. Sterling, R. Zadoyan y V. A. Apkarian, *J. Chem. Phys.*, **104**, 6496 (1996).
- [137] J. Cao y K. R. Wilson, *J. Chem. Phys.*, **106**, 5062 (1997).
- [138] K.Bergmann y B.W.Shore, en *Molecular Dynamics and Spectroscopy by Stimulated Emission Pumping*, ed. H.L.Dai y R.W.Field (World Scientific, Singapore, 1995).
- [139] K.Bergmann, H.Theuer y B.W.Shore, *Review of Modern Physics* **70**, 1003, (1998).
- [140] C.Chen, Y.Y.Yin y D.S.Elliot, *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 507 (1990).
- [141] C.Chen y D.S.Elliot, *Phys. Rev. A*, **53**, 272 (1996).

- [142] S.M.Park, S.P.Lu y R.J.Gordon, *J. Chem. Phys.*, **94**, 8622 (1991).
- [143] L.C.Zhu, V.Kleiman, X.N.Li, S.P.Lu, K.Trentelman y R.J.Gordon, *Science*, **270**, 77 (1995).
- [144] X.Wang, R.Bersohn, K.Takahashi, M.Kawasaki y H.L.Kim, *J. Chem. Phys.*, **98**, 9481 (1996).
- [145] A.Shnitman, I.Sofer, I.Golub, A.Yogev, M.Shapiro, Z.Chen y P.Brumer, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 2886 (1996).
- [146] A.M.Weiner, J.P.Heritage y R.N.Thurston, *Opt.Lett.* **11**,153, (1986).
- [147] F.Spano, M.Haner y W.S.Warren, *Chem. Phys. Lett.*, **135**, 97 (1987).
- [148] A.M.Weiner, D.E.Leaird, G.P.Wiederecht y K.A.Nelson, *Science*, **247**, 1317 (1990).
- [149] J.S.Melinger, S.R.Gandhi, A.Hariharan, D.Goswami y W.S.Warren, *J. Chem. Phys.*, **101**, 6439 (1994).
- [150] M.M.Wefers, H.Kawashima y K.A.Nelson, *J. Chem. Phys.*, **102**, 9133 (1995).
- [151] C.J.Bardeen, Q.Wang y C.V.Shank, *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 3410 (1995).
- [152] D.W.Schumacher, J.H.Hoogenraad, D.Pinkos y P.H.Bucksbaum, *Phys. Rev. A*, **52**, 4719 (1995).
- [153] A.Assion, T.Baumert, M.Bergt, T.Brixner, B.Kiefer, V.Seyfried, M.Strehle y G.Gerber, *Science*, **282**, 919 (1998).
- [154] Z-M. Lu y H. Rabitz, *J. Phys. Chem.*, **99**, 13731 (1995).
- [155] D. O. Harris, G. G. Engerholm y W. D. Gwinn, *J. Chem. Phys.*, **43**, 1515 (1965).
- [156] A. S. Dickinson y P. R. Certain, *J. Chem. Phys.*, **49**, 4209 (1968).
- [157] J.V. Lill, G.A. Parker y J.C. Light, *Chem. Phys. Lett.*, **89**, 483 (1982).
- [158] J. C. Light, I. P. Hamilton y J. V. Lill, *J. Chem. Phys.*, **82**, 1400 (1985).
- [159] A. Messiah, *Quantum Mechanics*, (North-Holland, Amsterdam, 1965).
- [160] A. Askar y A.S. Cakmak, *J. Chem. Phys.*, **68**, 2794 (1978).
- [161] J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, (Addison Wesley, N.Y. 1993).
- [162] M.D. Feit, J.A. Fleck,Jr. y A. Steiger, *J. Comput. Phys.*, **47**, 412 (1982).
- [163] M.D. Feit y J.A. Fleck,Jr., *J. Chem. Phys.*, **78**, 301 (1983).
- [164] M.D. Feit y J.A. Fleck,Jr., *J. Chem. Phys.*, **80**, 2578 (1984).
- [165] R. P. Feynman y A. R. Hibbs. *Quantum Mechanics and path integrals*, McGraw-Hill, N.Y. 1965.
- [166] A.D. Bandrauk y H. Shen, *Chem. Phys. Lett.*, **176**, 428 (1991).

- [167] J. Broeckhove, B. Feyen, L. Lathouwers, F. Arickx y P. Van Leuven, *Chem. Phys. Lett.*, **174**, 504 (1990).
- [168] L. Allen y J. H. Eberly, *Optical Resonance and two-level atoms*, (Dover, N.Y. 1987).
- [169] B.W.Shore, *The Theory of Coherent Atomic Excitation* (Wiley, N.Y., 1990).
- [170] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling y B. P. Flannery, *Numerical Recipes* (Cambridge University Press, 1992).
- [171] A. E. Bryson, Jr. y Y-C. Ho, *Applied Optimal Control*, Hemisphere, Washington, 1975.
- [172] V. F. Krotov, N. I. Fel'dman, *Eng. Cybernetics*, **21**, 123 (1984).
- [173] P. B. Corkum, N. H. Burnett y F. Brunel, *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 1259 (1989).
- [174] P. Dietrich y P. B. Corkum, *J. Chem. Phys.*, **97**, 3187 (1992).
- [175] Y. Ohtsuki, *Quantum Wavepacket Control under Influence of Dissipation*, presentado en el Congreso, GRC sobre *Quantum Control of Atomic and Molecular Motion*, 1999.
- [176] S. Guérin, *Contrôle de processus moléculaires par impulsions laser intenses: Théorie adiabatique de Floquet*, Tesis Doctoral (Univerité de Bourgogne, 1996).
- [177] C. Cohen-Tannoudji, M. Dupont-Roc y G. Grynberg *Atom-Photon Interactions* (Wiley, N.Y. 1992).
- [178] B.W.Shore, K.Bergmann, J.Oreg y S.Rosenwaks, *Phys. Rev. A* **44**, 7442 (1991).
- [179] V.S.Malinovsky y D.J.Tannor, *Phys. Rev. A* **56**, 4929 (1997).
- [180] N. V. Vitanov y B. M. Garraway, *Phys. Rev. A*, **53**, 4288 (96).
- [181] I. R. Solá, V. S. Malinovsky, C. B. Young, J. Santamaría y K. Bergmann, *Phys. Rev. A*, **59**, 4494 (1999).
- [182] N.Wang y H.Rabitz, *J. Chem. Phys.* **104**, 1173 (1996).
- [183] Y.B.Band and O.Magnes, *J.Chem.Phys.* **101**, 7528 (1994).
- [184] A.Kuhn, G.W.Coulston, G.Z.He, S.Schiemann, K.Bergmann, y W.S.Warren, *J.Chem. Phys.*, **45**, 5297 (1992).
- [185] B.W.Shore, K.Bergmann, A.Kuhn, S.Schiemann, J.Oreg y J.H.Eberly, *Phy.Rev. A*, **45**, 5297 (1992).
- [186] A.Kuhn, S.Steuerwald y K.Bergmann, *Eur. Phys. J. D*, **1**, 57 (1998).
- [187] N.V.Vitanov, B.W.Shore y K.Bergmann, *Euro. Phys. J. D*, **4**, 15 (1998).
- [188] Z. Chen, M. Shapiro y P. Brumer, *Chem. Phys. Lett.*, **228**, 289 (1994).
- [189] Z. Chen, M. Shapiro y P. Brumer, *Phys. Rev. A*, **52**, 2225 (1995).

- [190] Z. Chen, M. Shapiro y P. Brumer, *J. Chem. Phys.*, **102**, 5683 (1995).
- [191] E. Charron, A. Giusti-Suzor y F. H. Mies, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 692 (1993).
- [192] E. Charron, A. Giusti-Suzor y F. H. Mies, *Phys. Rev. A*, **49**, R641 (1994).
- [193] E. Charron, A. Giusti-Suzor y F. H. Mies, *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 2815 (1995).
- [194] E. Charron, A. Giusti-Suzor y F. H. Mies, *J. Chem. Phys.*, **103**, 7359 (1995).
- [195] M.V.Korolkov y G.K.Paramonov, *Phys. Rev. A*, **57**, 4998 (1998).
- [196] B.M.Garraway y K.A.Suominen, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 932 (1998).
- [197] N. V. Vitanov y S. Stenholm, *Optics Comm.*, **135**, 394 (1997).
- [198] I. Schmidt, *Tesis doctoral*, Universidad de Kaiserslautern (1987).
- [199] C. B. Young, *Preparación específica de estados mediante transferencia adiabática con pulsos láser de frecuencia variable*, Trabajo de Doctorado, Universidad Complutense (Madrid, 1998).
- [200] A. Bandrauk, H. Shen, *J. Chem. Phys.* **99**, 1185, (1993).

