



UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA
INSTITUTO DE FÍSICA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
GRUPO DE FÍSICA ATÓMICA Y MOLECULAR

Estudio de la dinámica no-adiabática con transiciones vibrónicas para una molécula en una cavidad óptica.

TESIS DE MAESTRÍA

ARLEY FLÓREZ LÓPEZ

Asesor: Ph.D. José Luis Sanz Vicario

Universidad de Antioquia

Instituto de Física

Grupo de Física Atómica y Molecular

Medellín, 2023



**UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA**
1 8 0 3

Universidad de Antioquia



Universidad de Antioquia
Instituto de Física
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Grupo de Física Atómica y Molecular

Estudio de la dinámica no-adiabática con transiciones vibrónicas para una molécula en una cavidad óptica.

TESIS DE MAESTRÍA

ARLEY FLÓREZ LÓPEZ

Asesor: Ph.D. José Luis Sanz Vicario

Universidad de Antioquia

Instituto de Física

Grupo de Física Atómica y Molecular

Aprobado por

Fecha:.

(Firma)

(Firma)

(Firma)

.....
Ph.D. José Luis Sanz Vicario

Universidad de Antioquia

Instituto de Física

Grupo de Física Atómica y Molecular

Medellín, 2023

Resumen

En este trabajo de investigación se propone la extensión de algunos modelos hamiltonianos de interacción radiación-materia de moléculas inmersas en cavidades ópticas de radiación cuantizada. Si bien son muy conocidos los modelos Quantum Rabi (QR) y Jaynes-Cummings (JC) para dos estados electrónicos, a la hora de incluir estados vibracionales moleculares explícitamente se han propuesto otros modelos ad hoc como los modelos tipo Holstein. Los modelos Holstein-Jaynes Cummings (HJC) y Holstein-Quantum-Rabi (HQR) involucran a una molécula de dos estados electrónicos con estructura vibracional cuyas curvas de energía potencial tienen mínimos separados por una distancia denominada aquí factor de Huang-Rhys. Estos modelos permiten considerar estados polaritónicos de tipo vibrónico al acoplar la radiación. En este trabajo se ha sofisticado el modelo HQR al introducir además acoplamientos no-adiabáticos entre los estados electrónicos acoplados radiativamente. Es un hecho que los cruces evitados y efectos no-adiabáticos no son la excepción en moléculas, sino la norma, y gran parte de las fotoreacciones que involucran a estados excitados llevan consigo una dinámica no-adiabática a través de intersecciones cónicas (n dimensiones) o cruces evitados (1 dimensión). Aún siendo simples estos modelos radiación-materia su efectividad en la comprensión y predicción de fenómenos es abrumadora y merece la pena explorar la física que se desprende de estos modelos antes que realizar sofisticados cálculos desde primeros principios, especialmente cuando se involucran efectos no-adiabáticos más allá de la aproximación Born-Oppenheimer.

Para calibrar la importancia de efectos no-adiabáticos en la dinámica polaritónica molecular, se propone un modelo HQR donde los estados electrónicos y sus curvas de energía se han expresado en una base diabática en la cual los cruces evitados pasan a ser cruces reales y los acoplamientos no-adiabáticos se anulan para pasar a tener acoplamientos electrostáticos. Este nuevo acoplamiento no-adiabático debe ser responsable de transiciones entre polaritones vibrónicos y la tasa de cambio debe depender del factor de Huang-Rhys y de la magnitud de los acoples no-adiabáticos que así compiten con el acople radiación-materia. Así pues, esta tesis aborda un estudio teórico y computacional de los efectos no-adiabáticos que afectan a la dinámica polaritónica molecular a nivel vibrónico.

Palabras Clave

Física atómica y molecular. Óptica Cuántica en cavidades. Química excitónica y polaritónica. Factor de Huang-Rhys. Principio de Frank-Condon. Cruce evitado. Sistemas adiabáticos. Sistemas no-adiabáticos.

Índice general

Resumen	1
1. Introducción	5
2. Descripción molecular	9
2.1. Estados electrónicos y vibracionales moleculares	10
2.1.1. Ecuación de Schrödinger molecular	10
2.1.2. Expansión de Born-Huang	11
2.1.3. Aproximación de Born-Oppenheimer	15
2.1.4. Representaciones adiabática y diabática	15
2.1.5. Aproximación armónica	18
2.2. Cuantización del hamiltoniano nuclear en coordenadas normales	23
2.3. Hamiltoniano molecular diabatizado sin acople electrostático: sistema monomodal de dos niveles electrónicos	26
2.4. Modelo de acople no-adiabático para una molécula diatómica	31
2.4.1. Potencial electrostático de acople diabático	31
2.4.2. Hamiltoniano molecular no-adiabático	33
2.5. Dinámica temporal de la molécula aislada con acople no-adiabático	35
3. Descripción de la radiación	39
3.1. Descripción cuántica de la radiación en el vacío	39
3.1.1. Ecuaciones de Maxwell	39
3.1.2. Ecuaciones de Maxwell en el vacío	40
3.1.3. Hamiltoniano de radiación libre	44
3.1.4. Cuantización del hamiltoniano de radiación libre	45
4. Interacción radiación-materia	49
4.1. Hamiltoniano de interacción radiación-materia	49
4.2. Momento de dipolo eléctrico molecular	52
4.3. Modelos de interacción radiación-materia con el hamiltoniano molecular adiabático	54
4.3.1. Modelos tipo Quantum Rabi y Jaynes-Cummings	54
4.3.2. Modelos tipo Holstein Quantum Rabi y Holstein Jaynes-Cummings	55
4.4. Modelo de interacción radiación-materia con el hamiltoniano molecular no-adiabático	56
4.5. Polaritones	57
4.5.1. Autoestados del modelo de Jaynes-Cummings	58

4.5.2. Autoestados del modelo de Holstein-Jaynes-Cummings ($\lambda = 0$)	60
4.5.3. Autoestados del modelo de Holstein-Jaynes-Cummings ($\lambda \neq 0$)	61
5. Resultados	67
5.1. Análisis estacionario y dinámico del hamiltoniano molecular no-adiabático	67
5.1.1. Acople diabático tipo barrera para el caso resonante	69
5.1.2. Acople diabático tipo gaussiana en el dominio de las energías para el caso resonante	77
5.1.3. Acople diabático tipo gaussiana en el dominio de las coordenadas normales	89
5.2. Análisis estacionario y dinámico de los modelos de interacción radiación-materia	92
5.2.1. Modelo HQR sin acople electrostático	93
5.2.2. Modelo HQR con acople diabático electrostático	96
Conclusiones	103
Agradecimientos	105
Bibliografía	110
Abreviaciones	111

Capítulo 1

Introducción

La óptica cuántica se ocupa del estudio a nivel cuántico de la interacción radiación-materia, lo que permite visualizar cómo se dan y a qué se deben los intercambios poblacionales entre diferentes niveles de energía en la materia, además de obtener también espectros de absorción y emisión de radiación [1]. Esto ha permitido comprender y predecir fenómenos a nivel atómico y molecular, y ha generado aplicaciones de alto impacto, siendo la química polaritónica uno de tantos casos [2,3]. Esta última es la que motiva el presente proyecto.

El interés en este campo de estudio aumentó luego de que se encontrara, teórica y experimentalmente, cómo acoplando los estados electrónicos con radiación, se pueden manipular y controlar caminos de reacción en química a los largo de superficies de energía potencial químicos [4], controlar tiempos de isomerización [5], retardar la foto-oxidación para relentizar reacciones no deseadas [6], e inclusive, con acople coherente, generar comunicación de largo alcance entre moléculas [7].

La química polaritónica toma tal nombre debido a las repercusiones que tienen los estados polaritónicos en la dinámica molecular y en la cinética química [8], pero ¿qué son los polaritones? Para esto, primero comprendamos en qué contexto surgen. La materia, conformada por átomos, tiene diferentes niveles cuantizados de energía accesibles, principalmente los electrónicos (a los que los electrones pueden acceder), vibracionales (que corresponden a los diferentes modos vibracionales que los núcleos puedan tener), rotacionales y de spin nuclear. Decimos que el estado fundamental es aquel de menor energía en todos sus grados de libertad. Cuando el sistema gana energía, es posible que migre del estado fundamental a alguno con mayor energía (sea esta rotacional, vibracional o electrónica) dando lugar a estados excitados. Ahora, a pesar de que estado electrónico se excite, los núcleos pueden conservar sus posibles modos vibracionales. Así, las transiciones energéticas posibles son: entre estados electrónicos con un modo vibracional fijo (transiciones electrónicas puras); entre modos vibracionales en un estado electrónico fijo (vibracionales puras); y entre estados electrónicos y modos vibracionales diferentes (vibrónicas).

Cuando el sistema interactúa con radiación electromagnética cuantizada, se pueden generar dichas transiciones, acoplando los modos de radiación ya sea con los estados electrónicos o con los estados vibracionales [8–10]. Según el orden del factor de acople entre radiación y materia se define el régimen, que puede ser débil, fuerte, o ultra-fuerte, y se denomina excitón a la cuasipartícula formada por un par electrón-hueco producido cuando un electrón se promociona a un estado electrónico

excitado por absorción de un fotón, dejando atrás un hueco. La situación más sencilla que se puede plantear es considerar un sistema material (átomo o molécula) con dos niveles electrónicos y prescindiendo de sus estados vibracionales, inmerso dentro de una cavidad óptica. Este sistema radiación-materia puede describirse con el modelo de Jaynes-Cummings (JC) [11], el cual contiene los hamiltonianos de materia y de campo libre cuantizados más un término de interacción donde está el factor acople g (que depende del dipolo eléctrico del material, la frecuencia del campo, el volumen de la cavidad y la permitividad del vacío).

Una primera extensión del modelo de JC es tomar ahora un sistema colectivo de N moléculas idénticas de 2 niveles inmersas dentro de en una cavidad óptica, aún sin considerar sus respectivos modos vibracionales. Este sistema puede describirse con el modelo de Tavis-Cummings (TC) [12]. El Hamiltoniano conserva la forma del JC pero ya con los operadores electrónicos colectivos, y su término de interacción presenta un factor de acople proporcional a $g\sqrt{N}$, lo que implica que según el número de moléculas que haya, el régimen de acople puede modificarse. Con N moléculas resultan $N + 1$ autoestados (estados vestidos) del hamiltoniano, de los cuales $N - 1$ corresponden a excitones colectivos acoplados al estado vacío de radiación (estados oscuros), y sólo dos son una superposición entre excitones colectivos acoplados al vacío (brillantes) y el estado base acoplado a un fotón, o mejor llamados **polaritones** [2, 10, 13]. Para el segundo caso, se denominan brillantes a tales excitones porque son los que se acoplan con el fotón de la cavidad. Así, podemos decir que los polaritones son dos estados vestidos del hamiltoniano, entrelazados en materia y el modo excitado de radiación [2], los cuales reflejan un desdoblamiento energético en el estado excitado, cuya anchura es proporcional al acople colectivo $g\sqrt{N}$ [13].

Si los modos vibracionales son tenidos en cuenta, hablamos ahora del modelo de Holstein-Tavis-Cummings (HTC), cuyo hamiltoniano contiene el TC con un agregado de transiciones vibracionales intramoleculares sin perturbar, y otro de acople de tipo vibrónico con la radiación cuantizada [13]. Aquí los polaritones desdoblan energéticamente sus modos vibracionales en el estado electrónico excitado (vibrational strong coupling en inglés). Para considerar los modos vibracionales, estos deberían surgir de los autoestados de la ecuación de Schrodinger nuclear radial con el potencial dado por la curva de potencial electrónico. El modelo de HTC trabaja con la aproximación armónica para el potencial nuclear, con lo que los estados vibracionales no son otros que los de un oscilador armónico cuántico.

En esta dirección, actualmente se pueden ver aportes importantes como los siguientes:

- la descripción e interpretación de la fotoluminiscencia de cavidades orgánicas, gracias a la formulación teórica del rol que cumplen los polaritones en la dinámica molecular en el régimen de acople fuerte, teniendo en cuenta procesos disipativos [13];
- el control de reacciones químicas para un ensamble de moléculas en una cavidad, donde demuestran que dicho control se puede efectuar con acople fuerte resonante de los modos de radiación con las transiciones electrónicas, y se obtiene como resultado que la tasa de reacciones de transferencia de electrones en una cavidad puede ser mayor que en el espacio libre para una amplia clase de especies moleculares orgánicas [14];

- la descripción de las principales características espectroscópicas de una microcavidad orgánica, introduciendo un tipo de excitación radiación-materia que denominan polaritones vibrónicos oscuros (autoestados del HTC con un dipolo de transición que desaparece con el estado fundamental absoluto), lo que proporciona avances para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos [15];
- la teoría cuántica de acople fuerte colectivo de vibraciones moleculares con un modo de microcavidad, donde estudian las influencias de diferentes tipos de baños térmicos sobre un sistema de moléculas en una cavidad y obtienen que la influencia de interacciones tipo desfaseamiento, depende críticamente de la naturaleza del baño [10];
- la influencia del acople fuerte con modos vibracionales en procesos de dispersión tipo Raman, donde muestran cómo se redistribuye la señal Raman entre los polaritones [9];
- el estudio de cómo los estados oscuros pueden heredar propiedades polaritónicas, mostrando que cuando el principal mecanismo de pérdida en el sistema híbrido proviene de las pérdidas radiativas del campo de luz, los estados oscuros son aún más eficientes que los polaritones en la transferencia de excitaciones a través de la estructura [16];
- la investigación de la estadística fotónica en un acople fuerte colectivo, donde se interesan por los espectros de emisión generados por los polaritones, identificando y diferenciando bien los fenómenos de bunching y antibunching [17].

En este proyecto, nos proponemos tomar hamiltonianos de los modelos ya existentes y extenderlos, considerando una molécula diatómica con estados electrónicos de la misma simetría y con curvas de energía potencial molecular armónicas diabaticadas, generando así que se den cruces reales en donde debe existir un cruce evitado. En los cruces de las curvas diabaticadas se buscará modelizar los acoplamientos locales que ahí dan lugar a transiciones no-adiabáticas. Además, se estudiarán diferentes valores de desplazamiento entre los mínimos de las curvas potenciales en la dinámica no-adiabática, tal que se pueda observar cómo tales consideraciones puedan afectar a los diferentes estados polaritónicos obtenidos y a los estados oscuros.

El grupo de investigación en el que se ha llevado a cabo este trabajo ya ha realizado estudios de moléculas polares diatómicas como LiF inmerso en cavidades ópticas desde un punto completamente ab initio (primeros principios) [18–20]. Este tipo de cálculos son relativamente costosos dado que se requiere i) obtener las curvas de energía potencial con métodos altamente correlacionados, ii) integrar la dinámica resolviendo la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. La presencia ubicua de acoplamientos no adiabáticos en moléculas (simples como LiF y complejas) hace que dichos acoplamientos deban ser explícitamente calculados e introducidos en la dinámica. Nuestro planteamiento en este trabajo es complementario. Es un hecho que los modelos hamiltonianos paramétricos en óptica cuántica han sido tremendamente reveladores de la física de átomos de dos niveles inmersos en cavidades. Su éxito se debe a su simplicidad conceptual y a que contienen la física esencial de los sistemas en interacción. En el caso de moléculas, se han establecido

en la literatura algunos modelos que introducen dos estados moleculares con estructura vibracional. Este modelo es el Holstein-Tavis-Cummings [14, 21]. Sin embargo, en estos modelos nunca se han introducido los efectos no adiabáticos de acoplamiento electro-nuclear dentro de la materia, para entender su efecto una vez activado el acoplamiento con la cavidad. Para iniciar esta ruta de modelos paramétricos no-adiabáticos, lo haremos con un modelo Holstein-Quantum-Rabi de una sola molécula, con dos estados electrónicos representados por potenciales armónicos (con diferente distancia de equilibrio) y que soportan estados vibracionales. Nuestro punto de partida es un trabajo reciente del grupo de David Zueco en Zaragoza, que hace uso del modelo de Holstein-Jaynes-Cummings (cuyos resultados hemos reproducido previamente) sobre el que hemos incluido adicionalmente los acoplamientos no adiabáticos. Hasta ahora, según sabemos, un modelo paramétrico con acoplamientos no adiabáticos no ha sido propuesto previamente y suponen resultados nuevos. Tratar de comparar este modelo con resultados de primeros principios de moléculas realistas no es pertinente en este nivel de aproximación armónica, sin disociación. Sin embargo, podría ser posible en el futuro comparar este modelo con resultados de fluorescencia molecular polaritónica para moléculas cuyas transiciones involucren estados discretos. Tales experimentos de fluorescencia molecular polaritónica aún no se han llevado a cabo.

Capítulo 2

Descripción molecular

Las moléculas están conformadas por dos o más átomos enlazados entre sí, y se caracteriza por tener diferentes estados electrónicos, vibracionales y rotacionales y de espín nuclear. En este estudio, no tendremos en cuenta los grados de libertad rotacionales y tampoco los de espín nuclear. Por lo tanto, en general pueden existir acoples electro-vibrónicos que permiten al sistema transitar entre diferentes estados electrónicos y vibracionales. Considerar las variaciones simultáneas de ambos tipos implica que las vibraciones son comparables con la dinámica electrónica, es decir, los movimientos vibracionales (electrónicos) pueden generar transiciones electrónicas (vibracionales), por lo que no es válida la aproximación de Born-Oppenheimer (BOA) y el sistema tiene así dinámica no-adiabática. En la estructura del hamiltoniano molecular, el acople vibrónico se da por medio del parámetro de Huang-Rhys, que indica la separación entre los mínimos de las curvas electrónicas de energía potencial del estado fundamental y excitado. Cabe aclarar que dichos mínimos corresponden a las distancias internucleares en las que la molécula se encuentra en equilibrio, las cuales suelen ser mayores para estados electrónicos excitados mostrando así menor estabilidad. Los mecanismos que llevan a transiciones vibracionales intramoleculares (IVR o intramolecular vibrational relaxation en inglés) han sido introducidas (pero no explícitamente) en el contexto de sistemas cuánticos abiertos, tomando los modos vibracionales como baños sobre el sistema electrónico y agregando tasas de decaimiento vibracional de baja frecuencia. Sin embargo, en este trabajo se aborda la inclusión explícita de estructura vibracional y además se considera el caso general donde hay acoplamientos no-adiabáticos y una dinámica más allá de la dictada por la aproximación BOA.

Al confinar una molécula en una cavidad óptica se puede estudiar la dinámica electrónica debida al acople electro-fotónico, fenómenos de emisión y absorción asociados a las transiciones electrónicas debidas al acople, y además, se obtienen estados entrelazados entre radiación y materia llamados polaritones. Estos corresponden a los autoestados resultantes de la diagonalización de hamiltonianos radiación-materia tipo JC, TC y HTC, cuya dinámica puede verse alterada debido a los efectos no-adiabáticos. El régimen de acople tanto fuerte como ultrafuerte entre radiación y materia tiene aplicaciones de alto interés, por ejemplo, en la química polaritónica, pues permite controlar las transiciones a nivel vibrónico entre estados electrónicos, y por lo tanto, aporta una ruta de manipulación para el control reactivo molecular. Comencemos entonces por el estudio de los estados electrónicos y vibracionales de una molécula aislada.

2.1. Estados electrónicos y vibracionales moleculares

2.1.1. Ecuación de Schrödinger molecular

Para modelar una molécula con N_{el} electrones y N_{nuc} núcleos construimos un hamiltoniano molecular total, teniendo en cuenta la energía cinética de los electrones y los núcleos junto con las interacciones eléctricas mediadas por potenciales de Coulomb,

$$\hat{H}_{\text{mol}} = \hat{T}_{\text{el}} + \hat{V}_{\text{el-nuc}} + \hat{V}_{\text{el-el}} + \hat{T}_{\text{nuc}} + \hat{V}_{\text{nuc-nuc}}, \quad (2.1)$$

donde los diferentes términos se describen a continuación:

- Energía cinética electrónica:

$$\hat{T}_{\text{el}} = \frac{1}{2m_{\text{el}}} \sum_{j=1}^{N_{\text{el}}} \hat{\mathbf{p}}_j^2. \quad (2.2)$$

- Interacción electrón-núcleo:

$$\hat{V}_{\text{el-nuc}} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j,n} \frac{z_n}{|\hat{\mathbf{r}}_j - \hat{\mathbf{R}}_n|} \quad (2.3)$$

- Interacción electrón-electrón:

$$\hat{V}_{\text{el-el}} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j|} \quad (2.4)$$

- Energía cinética nuclear:

$$\hat{T}_{\text{nuc}} = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{N_{\text{nuc}}} \frac{\hat{\mathbf{P}}_n^2}{M_n} \quad (2.5)$$

- Interacción núcleo-núcleo:

$$\hat{V}_{\text{nuc-nuc}} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{m \neq n} \frac{z_m z_n}{|\hat{\mathbf{R}}_m - \hat{\mathbf{R}}_n|} \quad (2.6)$$

La notación para las coordenadas electrónicas y nucleares que se usará será la siguiente:

$$\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_{\text{el}}}), \quad \mathbf{R} = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_{N_{\text{nuc}}}).$$

No estamos considerando la estructura fina ni la hiperfina de los átomos que constituyen las moléculas, por lo que no hay correcciones relativistas, términos de Darwin, ni acople espín-órbita. Por eso es que el hamiltoniano molecular \hat{H}_{mol} no depende de variables de espín. Así, los estados estacionarios de la molécula $|\psi\rangle$ están determinados por la *Ecuación de Schrödinger molecular* y las propiedades moleculares se obtienen a partir de la función de onda total molecular:

$$\hat{H}_{\text{mol}} |\psi\rangle = \varepsilon |\psi\rangle, \quad \langle \mathbf{r}, \mathbf{R} | \psi \rangle = \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.7)$$

donde ε es la energía molecular total y $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ corresponde a la función de onda molecular representada en posiciones.

El estado molecular contiene información simultánea sobre los estados electrónicos y los estados vibracionales de los núcleos. Este puede desarrollarse con la *expansión de Born-Huang* al considerar las grandes diferencias entre los ordenes de magnitud de las masas (típicamente $m_{\text{el}} < 10^{-3}M_n$). Para esto nos basamos en los procedimientos propuestos en [22], donde se obtiene un operador que describe las transiciones no-adiabáticas entre diferentes estados electrónicos debidas a los movimientos nucleares, llamado operador de no-adiabaticidad.

2.1.2. Expansión de Born-Huang

Debido a la gran diferencia entre las masas, en promedio los electrones se mueven mucho más rápido que los núcleos, por lo que los grados de libertad electrónicos responden instantáneamente a cualquier cambio en la configuración nuclear. Esto significa que la parte electrónica del estado molecular es siempre estacionaria. En otras palabras, $\hat{V}_{\text{el-nuc}}$ es modificado por el movimiento nuclear sólo *adiabáticamente* y éste no genera transiciones entre diferentes estados electrónicos estacionarios. Por esto, escribimos el hamiltoniano electrónico tomando las coordenadas nucleares \mathbf{R} como parámetros:

$$\hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{R}) = \hat{T}_{\text{el}} + \hat{V}_{\text{el-nuc}}(\mathbf{R}) + \hat{V}_{\text{el-el}}. \quad (2.8)$$

La ecuación de Schrödinger electrónica independiente del tiempo (TISE) es

$$\hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{R}) |\phi_a(\mathbf{R})\rangle = E_a(\mathbf{R}) |\phi_a(\mathbf{R})\rangle, \quad \langle \mathbf{r} | \phi_a(\mathbf{R})\rangle = \phi_a(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (2.9)$$

donde $|\phi_a(\mathbf{R})\rangle$ son los *estados electrónicos adiabáticos*, pues dependen paramétricamente de la configuración geométrica de los núcleos \mathbf{R} . Además, $E_a(\mathbf{R})$ es la energía electrónica del estado a . Aprovechando la dependencia paramétrica en \mathbf{R} de los estados electrónicos, el estado total molecular puede expandirse en la forma de suma de productos de estados electrónicos y nucleares (Born-Huang) de forma separable [23]:

$$|\psi\rangle = \sum_a |\phi_a(\mathbf{R})\rangle |\chi_a\rangle. \quad (2.10)$$

Por consiguiente, la función de onda molecular está dada por

$$\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \langle \mathbf{r}; \mathbf{R} | \psi \rangle = \sum_a \langle \mathbf{r} | \phi_a(\mathbf{R}) \rangle \langle \mathbf{R} | \chi_a \rangle = \sum_a \phi_a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi_a(\mathbf{R}). \quad (2.11)$$

$|\chi_a\rangle$ corresponde a los estados vibracionales y $\langle \mathbf{R} | \chi_a \rangle = \chi_a(\mathbf{R})$ es la función de onda asociada a dicho estado. Manipulando la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo podemos obtener una ecuación para cada estado vibracional $|\chi_a\rangle$:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{mol}} |\psi\rangle &= \left(\hat{H}_{\text{el}} + \hat{V}_{\text{nuc-nuc}} + \hat{T}_{\text{nuc}} \right) \sum_a |\phi_a(\mathbf{R})\rangle |\chi_a\rangle = \varepsilon \sum_a |\phi_a(\mathbf{R})\rangle |\chi_a\rangle \\ &= \sum_a E_a(\mathbf{R}) |\phi_a(\mathbf{R})\rangle |\chi_a\rangle + \sum_a |\phi_a(\mathbf{R})\rangle \hat{V}_{\text{nuc-nuc}} |\chi_a\rangle + \sum_a \hat{T}_{\text{nuc}} |\phi_a(\mathbf{R})\rangle |\chi_a\rangle. \end{aligned}$$

Enfocamos el interés en los estados vibracionales que dependen explícitamente de las coordenadas \mathbf{R} . Del resultado anterior podemos estudiar la ecuación que los describe, proyectando con un estado de la base completa y ortonormal de autoestados electrónicos de \hat{H}_{el} , $\langle \phi_b(\mathbf{R}) |$:

$$\begin{aligned} \varepsilon \sum_a \langle \phi_b(\mathbf{R}) | \phi_a(\mathbf{R}) \rangle | \chi_a \rangle &= \sum_a E_a(\mathbf{R}) \langle \phi_b(\mathbf{R}) | \phi_a(\mathbf{R}) \rangle | \chi_a \rangle + \sum_a \langle \phi_b(\mathbf{R}) | \phi_a(\mathbf{R}) \rangle \hat{V}_{\text{nuc-nuc}} | \chi_a \rangle \\ &\quad + \sum_a \langle \phi_b(\mathbf{R}) | \hat{T}_{\text{nuc}} | \phi_a(\mathbf{R}) \rangle | \chi_a \rangle \\ \Rightarrow \varepsilon | \chi_b \rangle &= E_b(\mathbf{R}) | \chi_b \rangle + \hat{V}_{\text{nuc-nuc}} | \chi_b \rangle + \sum_a \langle \phi_b(\mathbf{R}) | \hat{T}_{\text{nuc}} | \phi_a(\mathbf{R}) \rangle | \chi_a \rangle, \end{aligned}$$

por lo que obtenemos

$$- \sum_a \langle \phi_b(\mathbf{R}) | \hat{T}_{\text{nuc}} | \phi_a(\mathbf{R}) \rangle | \chi_a \rangle = [E_b(\mathbf{R}) + \hat{V}_{\text{nuc-nuc}} - \varepsilon] | \chi_b \rangle. \quad (2.12)$$

Para simplificar la notación, llamaremos los siguientes operadores funcionales:

$$\mathbf{P}_n \equiv -i\hbar \nabla_n, \quad T_{\text{nuc}} \equiv \sum_n \frac{\mathbf{P}_n^2}{2M_n} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_n \frac{\nabla_n^2}{M_n}. \quad (2.13)$$

Analicemos los términos de la izquierda dentro de la suma $\langle \phi_b(\mathbf{R}) | \hat{T}_{\text{nuc}} | \phi_a(\mathbf{R}) \rangle | \chi_a \rangle$ en (2.12). Proyectando en la base de posiciones nuclear y agregando la identidad en las coordenadas electrónicas $\hat{1}_{\mathbf{r}} = \int d\mathbf{r} |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}|$ se tiene que

$$\begin{aligned} \langle \phi_b(\mathbf{R}) | \langle \mathbf{R} | \hat{T}_{\text{nuc}} | \phi_a(\mathbf{R}) \rangle | \chi_a \rangle &= \int d\mathbf{r} \langle \phi_b(\mathbf{R}) | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{R} | \hat{T}_{\text{nuc}} \langle \mathbf{r} | \phi_a(\mathbf{R}) \rangle | \chi_a \rangle \\ &= \int d\mathbf{r} \phi_b^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \langle \mathbf{R} | \hat{T}_{\text{nuc}} \phi_a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \chi_a \rangle. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Ahora desarrollemos el factor $\langle \mathbf{R} | \hat{T}_{\text{nuc}} \phi_a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \chi_a \rangle$ que se encuentra dentro de la integral a la derecha:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{R} | \hat{T}_{\text{nuc}} \phi_a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \chi_a \rangle &= \sum_n \frac{1}{2M_n} \langle \mathbf{R} | \hat{\mathbf{P}}_n^2 \phi_a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \chi_a \rangle = \sum_n \frac{-\hbar^2}{2M_n} \nabla_n^2 [\phi_a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi_a(\mathbf{R})] \\ &= \sum_n \frac{-\hbar^2}{2M_n} \left\{ \phi_a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_n^2 \chi_a(\mathbf{R}) + 2 \nabla_n \phi_a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \cdot \nabla_n \chi_a(\mathbf{R}) + [\nabla_n^2 \phi_a(\mathbf{r}; \mathbf{R})] \chi_a(\mathbf{R}) \right\} \\ &= \sum_n \left\{ \phi_a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \langle \mathbf{R} | \frac{\hat{\mathbf{P}}_n^2}{2M_n} | \chi_a \rangle + \frac{1}{M_n} [-i\hbar \nabla_n \phi_a(\mathbf{r}; \mathbf{R})] \cdot [-i\hbar \nabla_n \chi_a(\mathbf{R})] \right. \\ &\quad \left. + \left[-\frac{\hbar^2}{2M_n} \nabla_n^2 \phi_a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \right] \chi_a(\mathbf{R}) \right\} \\ &= \sum_n \left\{ \phi_a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \langle \mathbf{R} | \frac{\hat{\mathbf{P}}_n^2}{2M_n} | \chi_a \rangle + \frac{\mathbf{P}_n}{M_n} \phi_a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \cdot \langle \mathbf{R} | \hat{\mathbf{P}}_n | \chi_a \rangle + \left[\frac{\mathbf{P}_n^2}{2M_n} \phi_a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \right] \langle \mathbf{R} | \chi_a \rangle \right\} \\ &= \langle \mathbf{R} | \left\{ \phi_a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \hat{T}_{\text{nuc}} + \sum_n \left[\frac{\mathbf{P}_n}{M_n} \phi_a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \cdot \hat{\mathbf{P}}_n \right] + T_{\text{nuc}} \phi_a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \right\} | \chi_a \rangle. \end{aligned}$$

Reemplazando dentro de la integral dada en (2.14) lo obtenido para $\langle \mathbf{R} | \hat{T}_{\text{nuc}} \phi_a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \chi_a \rangle$,

$$\begin{aligned}
 & \langle \phi_b(\mathbf{R}) | \langle \mathbf{R} | \hat{T}_{\text{nuc}} | \phi_a(\mathbf{R}) \rangle | \chi_a \rangle = \\
 & = \langle \mathbf{R} | \left\{ \int d\mathbf{r} \phi_b^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \phi_a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \hat{T}_{\text{nuc}} + \sum_n \frac{1}{M_n} \left[\int d\mathbf{r} \phi_b^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \mathbf{P}_n \phi_a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \right] \cdot \hat{\mathbf{P}}_n \right. \\
 & \quad \left. + \int d\mathbf{r} \phi_b^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) T_{\text{nuc}} \phi_a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \right\} | \chi_a \rangle \\
 & = \langle \mathbf{R} | \left\{ \delta_{ab} \hat{T}_{\text{nuc}} + \int d\mathbf{r} \phi_b^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) T_{\text{nuc}} \phi_a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + \sum_n \frac{1}{M_n} \left[\int d\mathbf{r} \phi_b^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \mathbf{P}_n \phi_a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \right] \cdot \hat{\mathbf{P}}_n \right\} | \chi_a \rangle \\
 & = \langle \mathbf{R} | \langle \phi_b(\mathbf{R}) | \hat{T}_{\text{nuc}} | \phi_a(\mathbf{R}) \rangle | \chi_a \rangle.
 \end{aligned}$$

Así obtenemos

$$\begin{aligned}
 \langle \phi_b(\mathbf{R}) | \hat{T}_{\text{nuc}} | \phi_a(\mathbf{R}) \rangle | \chi_a \rangle = & \left\{ \delta_{ab} \hat{T}_{\text{nuc}} + \int d\mathbf{r} \phi_b^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) T_{\text{nuc}} \phi_a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \right. \\
 & \left. + \sum_n \frac{1}{M_n} \left[\int d\mathbf{r} \phi_b^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \mathbf{P}_n \phi_a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \right] \cdot \hat{\mathbf{P}}_n \right\} | \chi_a \rangle.
 \end{aligned} \tag{2.15}$$

Recordemos que el propósito es obtener una expresión para la suma de la derecha en (2.12) y así llegar a la ecuación que describe a los estados vibracionales. Realizando una suma sobre los niveles electrónicos en (2.15):

$$\begin{aligned}
 \sum_a \langle \phi_b(\mathbf{R}) | \hat{T}_{\text{nuc}} | \phi_a(\mathbf{R}) \rangle | \chi_a \rangle = & \hat{T}_{\text{nuc}} | \chi_b \rangle + \sum_a \left\{ \int d\mathbf{r} \phi_b^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) T_{\text{nuc}} \phi_a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \right. \\
 & \left. + \sum_n \frac{1}{M_n} \left[\int d\mathbf{r} \phi_b^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \mathbf{P}_n \phi_a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \right] \cdot \hat{\mathbf{P}}_n \right\} | \chi_a \rangle.
 \end{aligned} \tag{2.16}$$

Es aquí donde surge el operador que describe las transiciones electrónicas debidas al movimiento de los núcleos. Definamos el *operador de no-adiabaticidad*:

$$\begin{aligned}
 \hat{\Theta}_{ab} = & \int d\mathbf{r} \phi_a^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) T_{\text{nuc}} \phi_b(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + \sum_n \frac{1}{M_n} \left[\int d\mathbf{r} \phi_a^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \mathbf{P}_n \phi_b(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \right] \cdot \hat{\mathbf{P}}_n \\
 = & \langle \phi_a(\mathbf{R}) | T_{\text{nuc}} | \phi_b(\mathbf{R}) \rangle + \sum_n \frac{1}{M_n} \langle \phi_a(\mathbf{R}) | \mathbf{P}_n | \phi_b(\mathbf{R}) \rangle \cdot \hat{\mathbf{P}}_n.
 \end{aligned} \tag{2.17}$$

Intercambiando los índices $a \leftrightarrow b$ en la ecuación (2.16) y usando el operador de no-adiabaticidad (2.17), tenemos que

$$\begin{aligned}
 \sum_b \langle \phi_a(\mathbf{R}) | \hat{T}_{\text{nuc}} | \phi_b(\mathbf{R}) \rangle | \chi_b \rangle = & \hat{T}_{\text{nuc}} | \chi_a \rangle + \sum_b \hat{\Theta}_{ab} | \chi_b \rangle \\
 = & \hat{T}_{\text{nuc}} | \chi_a \rangle + \hat{\Theta}_{aa} | \chi_a \rangle + \sum_{b \neq a} \hat{\Theta}_{ab} | \chi_b \rangle
 \end{aligned} \tag{2.18}$$

Finalmente, reemplazamos (2.18) en (2.12) y obtenemos la *ecuación de Shrödinger estacionaria para un estado nuclear*:

$$-\sum_{b \neq a} \hat{\Theta}_{ab} |\chi_b\rangle = \left[\hat{T}_{\text{nuc}} + \hat{\Theta}_{aa} + E_a(\mathbf{R}) + \hat{V}_{\text{nuc-nuc}} - \varepsilon \right] |\chi_a\rangle. \quad (2.19)$$

Esto muestra que los estados vibracionales están acoplados por términos Θ_{ab} que involucran acoplamiento entre estados electrónicos. Nótese que hay una corrección diagonal $\hat{\Theta}_{aa}$ (usualmente pequeña) para el estado nuclear en el estado electrónico adiabático a .

Podemos definir un *potencial efectivo para el movimiento nuclear*. Si el sistema electrónico se encuentra en su estado adiabático $|\phi_a(\mathbf{R})\rangle$, entonces

$$\hat{U}_a(\mathbf{R}) = E_a(\mathbf{R}) + \hat{V}_{\text{nuc-nuc}} + \hat{\Theta}_{aa}. \quad (2.20)$$

$\hat{U}_a(\mathbf{R})$ define una hipersuperficie de energía potencial (PES o potential energy surface en inglés), que para el caso de una molécula diatómica es una curva electrónica de energía potencial.

La solución a la ecuación (2.19) está dada por

$$\chi_{aM} = \langle \mathbf{R} | \chi_{aM} \rangle, \quad (2.21)$$

donde M es el *conjunto de números cuánticos vibracionales*. Por lo tanto, podemos reescribir la ecuación (2.19) como

$$-\sum_{b \neq a} \hat{\Theta}_{ab} |\chi_b\rangle = \left[\hat{T}_{\text{nuc}} + \hat{U}_a(\mathbf{R}) - \varepsilon \right] |\chi_a\rangle \quad (2.22)$$

Si se logra solucionar la ecuación (2.22), podemos obtener el estado molecular total

$$|\psi_M\rangle = \sum_a |\chi_{aM}\rangle |\phi_a(\mathbf{R})\rangle, \quad (2.23)$$

y su respectiva función de onda (de tipo Born-Huang) es

$$\begin{aligned} \psi_M(\mathbf{r}; \mathbf{R}) &= \langle \mathbf{r}; \mathbf{R} | \psi_M \rangle \\ &= \sum_a \langle \mathbf{R} | \chi_{aM} \rangle \langle \mathbf{r} | \phi_a(\mathbf{R}) \rangle \\ &= \sum_a \chi_{aM}(\mathbf{R}) \phi_a(\mathbf{r}; \mathbf{R}). \end{aligned} \quad (2.24)$$

Nótese que el conjunto de los nuevos números cuánticos vibracionales M está en general relacionado al espectro electrónico total, y no a un estado electrónico individual. Es decir, en el caso de ir más allá de la aproximación de Born-Oppenheimer se diluye el sentido de superficies de energía potencial para los electrones y para los estados vibracionales.

2.1.3. Aproximación de Born-Oppenheimer

Si graficamos las curvas de energía potencial $U_a(\mathbf{R})$ para diferentes estados electrónicos adiabáticos $|\phi_a(\mathbf{R})\rangle$, podemos elucidar por inspección si los términos no-adiabáticos son relevantes o no. Normalmente, cuando la curva de un estado específico a está bien separada de otros estados b , esperamos que el término de acople no-adiabático Θ_{ab} sea bastante pequeño en tal región, por lo que lo aproximamos a cero ($\Theta_{ab} \approx 0$). Pero si las curvas están bastante cercanas entre ellas y/o se cruzan, y Θ_{ab} no desaparece por razones de simetría, éste no puede ser despreciado. Esto significa que los movimientos electrónicos y nucleares no son separables adiabáticamente, o dicho de otra forma, el movimiento nuclear genera una transición electrónica.

Para $\Theta_{ab} = 0$ tenemos que

$$\hat{H}_a(\mathbf{R}) |\chi_a\rangle = \left[\hat{T}_{\text{nuc}} + \hat{U}_a(\mathbf{R}) \right] |\chi_a\rangle = \varepsilon |\chi_a\rangle, \quad (2.25)$$

donde $\hat{H}_a(\mathbf{R})$ es el *hamiltoniano nuclear para el estado electrónico* $|\phi_a(\mathbf{R})\rangle$, y $\hat{U}_a(\mathbf{R}) = E_a(\mathbf{R}) + \hat{V}_{\text{nuc-nuc}}$. Nótese que $\chi_a(\mathbf{R}) \neq \chi_a(\mathbf{R}; \Theta_{ab})$, por lo que no hay transiciones entre diferentes estados adiabáticos debidas al movimiento nuclear.

La aproximación de Born-Oppenheimer consiste en despreciar las transiciones no-adiabáticas, por lo que los estados moleculares para estados electrónicos diferentes no están conectados. Además, se propone que el estado molecular total no venga representado por una superposición de productos, sino por un único producto, denominado *estado molecular adiabático*:

$$|\psi_{aM}^{(\text{adia})}\rangle = |\chi_{aM}\rangle |\phi_a(\mathbf{R})\rangle, \quad \psi_{aM}^{(\text{adia})}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \chi_{aM}(\mathbf{R}) \phi_a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.26)$$

2.1.4. Representaciones adiabática y diabática

El problema que se aborda en este trabajo pretende incluir dinámica no-adiabática. Se podría abordar usando directamente la base de estados moleculares no-adiabáticos $|\psi_M\rangle = \sum_a |\chi_{aM}\rangle |\phi_a(\mathbf{R})\rangle$, pero puede ser bastante laborioso. Hay diferentes alternativas, en las que se utilizan otras bases para expandir el hamiltoniano molecular, permitiendo factorizaciones más manipulables.

■ Representación adiabática:

Los estados moleculares adiabáticos $|\psi_{aM}^{(\text{adia})}\rangle$ obtenidos con la BOA (2.26) definen una base completa, por lo que podemos usarlos para expandir el hamiltoniano molecular no-adiabático (sin aproximación de Born-Oppenheimer),

$$\hat{H}_{\text{mol}} = \sum_{aM} \varepsilon_{aM} \left| \psi_{aM}^{(\text{adia})} \right\rangle \left\langle \psi_{aM}^{(\text{adia})} \right| + \sum_{aM, bN} \Theta_{aM, bN} \left| \psi_{aM}^{(\text{adia})} \right\rangle \left\langle \psi_{bN}^{(\text{adia})} \right|, \quad (2.27)$$

donde $\Theta_{aM, bN}$ corresponde a los elementos de matriz del operador de no-adiabaticidad en la base de los estados moleculares adiabáticos:

$$\Theta_{aM, bN} = \int d\mathbf{R} \chi_{aM}^*(\mathbf{R}) \left[\langle \phi_a(\mathbf{R}) | T_{\text{nuc}} | \phi_b(\mathbf{R}) \rangle - i\hbar \sum_n \frac{1}{M_n} \langle \phi_a(\mathbf{R}) | \mathbf{P}_n | \phi_b(\mathbf{R}) \rangle \cdot \nabla_n \right] \chi_{bN}(\mathbf{R}).$$

Como el acople no-adiabático está mediado por el momento lineal y la energía cinética de los núcleos, corresponde entonces a un acople dinámico, y requerimos del conocimiento de la primera y la segunda derivada de las funciones de onda electrónicas en cada punto de geometría de posiciones de los núcleos. Además, el segundo término es una función altamente singular en los puntos de cruce o intersecciones cónicas, haciendo difícil su integración. En la representación adiabática, las curvas de potencial electrónicas con la misma simetría muestran *cruces evitados* en los puntos donde el acople no-adiabático tiene picos cuasi-singulares (regla de no cruzamiento de Wigner-von Neumann), lo que también puede complicar la implementación numérica del problema al adoptar bases vibracionales que deben adaptarse a los contornos de los cruces evitados.

▪ **Representación diabática:**

Para eliminar la singularidad presente en los acoples no adiabáticos que puede pensarse podemos pensar en una base electrónica que diagonalice el operador de energía cinética nuclear, \hat{T}_{nuc} . De las expresiones (2.15) y (2.17) se puede ver que

$$\langle \phi_b(\mathbf{R}) | \hat{T}_{\text{nuc}} | \phi_a(\mathbf{R}) \rangle = \delta_{ab} \hat{T}_{\text{nuc}} + \hat{\Theta}_{ab}. \quad (2.28)$$

Tomamos una representación para los estados electrónicos diabáticos con índices \bar{a} , en la que fijamos las posiciones nucleares (generalmente en los mínimos locales del potencial, que nombraremos $\mathbf{R}^{(0)}$), y la llamaremos $|\phi_{\bar{a}}(\mathbf{R}^{(0)})\rangle$, tal que

$$\langle \phi_{\bar{a}}(\mathbf{R}^{(0)}) | \hat{T}_{\text{nuc}} | \phi_{\bar{b}}(\mathbf{R}^{(0)}) \rangle = \delta_{ab} \hat{T}_{\text{nuc}} \quad (2.29)$$

Es decir, en dicha base se cumple que $\hat{\Theta}_{\bar{a}\bar{b}} = 0$. Una consecuencia directa de esto es que se eliminen los cuces evitados, por lo que el acople diabático tiene un comportamiento más suave. El estado molecular expandido en esta base toma la forma

$$|\psi\rangle = \sum_a |\phi_{\bar{a}}(\mathbf{R}^{(0)})\rangle |\chi_{\bar{a}}\rangle. \quad (2.30)$$

Los estados $|\phi_{\bar{a}}(\mathbf{R}^{(0)})\rangle$ son autoestados de $\hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{R})$ únicamente cuando $\mathbf{R} = \mathbf{R}^{(0)}$:

$$\hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{R}^{(0)}) |\phi_{\bar{a}}(\mathbf{R}^{(0)})\rangle = E_{\bar{a}}(\mathbf{R}^{(0)}) |\phi_{\bar{a}}(\mathbf{R}^{(0)})\rangle.$$

Definimos entonces el *potencial de acople diabático* de la siguiente forma

$$\hat{V}(\mathbf{r}; \mathbf{R}^{(0)}) = \hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{R}) - \hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{R}^{(0)}), \quad (2.31)$$

de esta manera el hamiltoniano molecular queda escrito como

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{mol}} &= \hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{R}) + \hat{V}_{\text{nuc-nuc}} + \hat{T}_{\text{nuc}} \\ &= \hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{R}^{(0)}) + \hat{V}(\mathbf{r}; \mathbf{R}^{(0)}) + \hat{V}_{\text{nuc-nuc}} + \hat{T}_{\text{nuc}}. \end{aligned} \quad (2.32)$$

Manipulando la expresión

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_{\text{mol}} |\psi\rangle &= \varepsilon \sum_b \left| \phi_{\bar{b}}(\mathbf{R}^{(0)}) \right\rangle |\chi_{\bar{b}}\rangle \\
 &= \left(\hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{R}^{(0)}) + \hat{V}(\mathbf{r}; \mathbf{R}^{(0)}) + \hat{V}_{\text{nuc-nuc}} + \hat{T}_{\text{nuc}} \right) \sum_b \left| \phi_{\bar{b}}(\mathbf{R}^{(0)}) \right\rangle |\chi_{\bar{b}}\rangle \\
 &= \sum_b E_{\bar{b}}(\mathbf{R}^{(0)}) \left| \phi_{\bar{b}}(\mathbf{R}^{(0)}) \right\rangle |\chi_{\bar{b}}\rangle + \sum_b \hat{V}(\mathbf{r}; \mathbf{R}^{(0)}) \left| \phi_{\bar{b}}(\mathbf{R}^{(0)}) \right\rangle |\chi_{\bar{b}}\rangle \\
 &\quad + \sum_b \left| \phi_{\bar{b}}(\mathbf{R}^{(0)}) \right\rangle \hat{V}_{\text{nuc-nuc}} |\chi_{\bar{b}}\rangle + \sum_b \hat{T}_{\text{nuc}} \left| \phi_{\bar{b}}(\mathbf{R}^{(0)}) \right\rangle |\chi_{\bar{b}}\rangle.
 \end{aligned}$$

Multiplicando $\langle \phi_{\bar{a}}(\mathbf{R}^{(0)}) |$ por la izquierda podemos obtener una ecuación para los estados vibracionales de la siguiente forma:

$$\varepsilon |\chi_{\bar{a}}\rangle = \left[E_{\bar{a}}(\mathbf{R}^{(0)}) + \hat{V}_{\text{nuc-nuc}} + \hat{T}_{\text{nuc}} \right] |\chi_{\bar{a}}\rangle + \sum_b \hat{V}_{\bar{a}\bar{b}} |\chi_{\bar{b}}\rangle,$$

donde $\hat{V}_{\bar{a}\bar{b}} = \langle \phi_{\bar{a}}(\mathbf{R}^{(0)}) | \hat{V}(\mathbf{r}; \mathbf{R}^{(0)}) | \phi_{\bar{b}}(\mathbf{R}^{(0)}) \rangle$ son los elementos de matriz del potencial de acople diabático. Si extraemos de la sumatoria el caso en el que $\bar{b} = \bar{a}$, entonces

$$\varepsilon |\chi_{\bar{a}}\rangle = \left[E_{\bar{a}}(\mathbf{R}^{(0)}) + \hat{V}_{\text{nuc-nuc}} + \hat{V}_{\bar{a}\bar{a}} + \hat{T}_{\text{nuc}} \right] |\chi_{\bar{a}}\rangle + \sum_{b \neq a} \hat{V}_{\bar{a}\bar{b}} |\chi_{\bar{b}}\rangle$$

Podemos definir un *potencial efectivo*:

$$\hat{U}_{\bar{a}}(\mathbf{R}) = E_{\bar{a}}(\mathbf{R}^{(0)}) + \hat{V}_{\text{nuc-nuc}} + \hat{V}_{\bar{a}\bar{a}}. \quad (2.33)$$

por lo que se obtiene finalmente que

$$\varepsilon |\chi_{\bar{a}}\rangle = \left[\hat{U}_{\bar{a}}(\mathbf{R}) + \hat{T}_{\text{nuc}} \right] |\chi_{\bar{a}}\rangle + \sum_{b \neq a} \hat{V}_{\bar{a}\bar{b}} |\chi_{\bar{b}}\rangle$$

Usando un razonamiento similar al de la representación adiabática, podemos solucionar el problema sin acople diabático y proponer estados moleculares independientes para cada estado electrónico (BOA), y usar éstos como base. Así pues, para el caso $\hat{V}_{\bar{a}\bar{b}} = 0$ se tiene que el hamiltoniano nuclear $\hat{H}_{\bar{a}} = \hat{U}_{\bar{a}}(\mathbf{R}) + \hat{T}_{\text{nuc}}$ sigue la siguiente ecuación de autovalores:

$$\hat{H}_{\bar{a}} |\chi_{\bar{a}M}\rangle = \varepsilon_{\bar{a}M} |\chi_{\bar{a}M}\rangle$$

Así pues, definiendo la base molecular sin acople diabático como $|\psi_{\bar{a}M}\rangle = |\phi_{\bar{a}}(\mathbf{R}^{(0)})\rangle |\chi_{\bar{a}M}\rangle$, el hamiltoniano molecular expandido en esta base queda de la forma

$$\hat{H}_{\text{mol}} = \sum_{aM} \varepsilon_{\bar{a}M} |\psi_{\bar{a}M}\rangle \langle \psi_{\bar{a}M}| + \sum_{aM, bN} V_{\bar{a}M, \bar{b}N} |\psi_{\bar{a}M}\rangle \langle \psi_{\bar{b}N}| \quad (2.34)$$

donde $V_{\bar{a}M, \bar{b}N} = \langle \psi_{\bar{a}M} | \hat{V}(\mathbf{r}; \mathbf{R}^{(0)}) | \psi_{\bar{b}N} \rangle$ corresponde a los elementos de matriz del potencial de acople diabático entre diferentes estados electrónicos \bar{a} y \bar{b} , y vibracionales M y N , usualmente llamado *potencial de acople electrostático*. Recibe este nombre ya que ahora el acople entre

diferentes estados electrónicos está mediado por el hamiltoniano electrónico, y no por la energía cinética nuclear como en el caso de acople dinámico $\hat{\Theta}_{ab}$. Es decir, los nuevos estados diabáticos no son autoestados del hamiltoniano electrónico, con lo que este operador ahora los acopla a través de acoplamientos electrostáticos diabáticos. El comportamiento de estos acoples electrostáticos es más suave y no es tan agudo como el de la representación adiabática, por lo que es más amigable computacionalmente.

En el presente trabajo haremos uso de la representación diabática donde las curvas de potencial se cruzan (no evitan el cruce) y los estados electrónicos siguen acoplados por un término electrostático, por lo que de este punto en adelante simplificaremos la notación para los índices de los estados electrónicos y los llamaremos a y no \bar{a} , pero con la claridad de que utilizaremos el potencial de acople electrostático.

2.1.5. Aproximación armónica

Es de bastante utilidad estudiar el potencial efectivo $U_a(\mathbf{R})$ en la vecindad de sus mínimos locales $\mathbf{R}^{(a)} = (R_1^{(a)}, R_2^{(a)}, \dots, R_{3N_{\text{nuc}}}^{(a)})$, cuyo comportamiento a segundo orden es armónico. Tomaremos de forma clásica a la energía potencial, la energía cinética, y por ende también el hamiltoniano nuclear con aproximación de Born-Oppenheimer asociado al estado electrónico diabático a , para realizar el siguiente procedimiento. Realizaremos sobre la energía potencial $U(\mathbf{R})$ una expansión en series de Taylor a segundo orden:

$$\begin{aligned}
 U_a(\mathbf{R}) = U_a^{(0)} + \sum_{n=1}^{3N_{\text{nuc}}} \left[\frac{\partial U_a(R_n^{(a)})}{\partial R_n} \right] (R_n - R_n^{(a)}) \\
 + \sum_{m,n=1}^{3N_{\text{nuc}}} \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 U_a(R_n^{(a)})}{\partial R_m \partial R_n} \right] (R_m - R_m^{(a)}) (R_n - R_n^{(a)}) + O(3),
 \end{aligned} \tag{2.35}$$

donde $U_a^{(0)} = U_a(R^{(a)})$ corresponde al potencial evaluado en las coordenadas del mínimo. El segundo término de la suma se anula, debido a que al evaluar el gradiente del potencial en los mínimos, éste se hace cero. Para evidenciar el comportamiento armónico, tomaremos los desplazamientos en torno a los mínimos como coordenadas reescaladas con las masas de cada núcleo: $\eta_n^{(a)} = \sqrt{M_n}(R_n - R_n^{(a)})$. Así,

$$U_a(\mathbf{R}) - U_a^{(0)} = \sum_{m,n=1}^{3N_{\text{nuc}}} \frac{1}{2} \mathbf{V}_{mn}^{(a)} \eta_m^{(a)} \eta_n^{(a)}, \tag{2.36}$$

donde $\mathbf{V}_{mn}^{(a)}$ corresponde a los elementos de la matriz Hessiana evaluados en los mínimos escalados por las masas

$$\mathbf{V}_{mn}^{(a)} = \frac{1}{\sqrt{M_m M_n}} \frac{\partial^2 U_a(R_n^{(a)})}{\partial R_m \partial R_n}. \tag{2.37}$$

Esta expresión se puede ver matricialmente. Llamando la matriz $\mathbf{V}^{(a)}$ cuyos elementos están dados por $\mathbf{V}_{mn}^{(a)}$, y el vector $\boldsymbol{\eta}^{(a)}$ con entradas $\eta_m^{(a)}$:

$$U_a(\mathbf{R}) - U_a^{(0)} = \frac{1}{2} \tilde{\boldsymbol{\eta}}^{(a)} \mathbf{V}^{(a)} \boldsymbol{\eta}^{(a)}. \quad (2.38)$$

Asimismo, se reescribe la energía cinética en términos de las nuevas coordenadas, notando que $P_n = \sqrt{M_n} \dot{\eta}_n^{(a)}$:

$$T_{\text{nuc}} = \sum_{n=1}^{3N_{\text{nuc}}} \frac{P_n^2}{2M_n} = \sum_{n=1}^{3N_{\text{nuc}}} \frac{1}{2} \dot{\eta}_n^{(a)2} = \sum_{mn=1}^{3N_{\text{nuc}}} \frac{1}{2} \delta_{mn} \dot{\eta}_m^{(a)} \dot{\eta}_n^{(a)}, \quad (2.39)$$

y matricialmente,

$$T_{\text{nuc}} = \frac{1}{2} \tilde{\dot{\boldsymbol{\eta}}}^{(a)} \dot{\boldsymbol{\eta}}^{(a)}. \quad (2.40)$$

Por consiguiente, el hamiltoniano nuclear para el estado electrónico diabático a con la BOA dado en la ecuación (2.25), pasa a ser

$$H_a = U_a^{(0)} + \sum_{n=1}^{3N_{\text{nuc}}} \frac{1}{2} \dot{\eta}_n^{(a)2} + \sum_{m,n=1}^{3N_{\text{nuc}}} \frac{1}{2} \mathbf{V}_{mn}^{(a)} \eta_m^{(a)} \eta_n^{(a)}. \quad (2.41)$$

Podemos obtener las ecuaciones de movimiento para η derivando la energía con respecto al tiempo. Como el sistema es cerrado, la energía es constante, por lo que su derivada es nula:

$$\begin{aligned} 0 &= \sum_n \dot{\eta}_n^{(a)} \ddot{\eta}_n^{(a)} + \sum_{m,n} \frac{1}{2} \mathbf{V}_{mn}^{(a)} \left(\dot{\eta}_m^{(a)} \eta_n^{(a)} + \eta_m^{(a)} \dot{\eta}_n^{(a)} \right) \\ &= \sum_n \dot{\eta}_n^{(a)} \ddot{\eta}_n^{(a)} + \sum_{m,n} \mathbf{V}_{mn}^{(a)} \eta_m^{(a)} \dot{\eta}_n^{(a)} \\ &= \sum_n \left[\ddot{\eta}_n^{(a)} + \sum_m \mathbf{V}_{mn}^{(a)} \eta_m^{(a)} \right] \dot{\eta}_n^{(a)} \\ &= \sum_n \left[\sum_m \left(\delta_{mn} \ddot{\eta}_m^{(a)} + \mathbf{V}_{mn}^{(a)} \eta_m^{(a)} \right) \right] \dot{\eta}_n^{(a)}, \end{aligned}$$

donde se tuvo en cuenta la simetría de $\mathbf{V}^{(a)}$ ($\mathbf{V}_{mn} = \mathbf{V}_{nm}$). Como las velocidades son diferentes de cero en general, el factor en corchetes debe ser nulo para satisfacer la igualdad:

$$\sum_m \left(\delta_{mn} \ddot{\eta}_m^{(a)} + \mathbf{V}_{mn}^{(a)} \eta_m^{(a)} \right) = 0. \quad (2.42)$$

Vemos que la ecuación de movimiento tiene forma armónica, por lo que se puede proponer una solución de tal índole. Para notar la estructura, se propone una solución monomodal que diagonaliza el potencial, para generalizarla después de forma multimodal. Sea entonces la solución armónica

$$\eta_n^{(a)} = C^{(a)} d_n^{(a)} e^{-i\omega_a t}, \quad (2.43)$$

donde $C^{(a)} d_n^{(a)}$ da las amplitudes complejas de las oscilaciones de $\eta_n^{(a)}$. Reemplazándola en la ecuación de movimiento

$$\sum_m \left(\mathbf{V}_{mn}^{(a)} d_m^{(a)} - \omega_a^2 \delta_{mn} d_m^{(a)} \right) = 0, \quad (2.44)$$

o de forma matricial, llamando el vector $\mathbf{d}^{(a)}$ a aquel cuyas entradas son $d_m^{(a)}$,

$$\mathbf{V}^{(a)}\mathbf{d}^{(a)} - \omega_a^2\mathbf{d}^{(a)} = 0. \quad (2.45)$$

Claramente es una ecuación de autovalores, por lo que $\mathbf{d}^{(a)}$ corresponde a los autovectores de la matriz $\mathbf{V}^{(a)}$, y sus autovalores son las frecuencias de oscilación al cuadrado, los cuales son reales debido a la hermiticidad de la matriz. Considerando el conjunto completo de autovectores, reescribimos la ecuación para cada uno de estos:

$$\mathbf{V}^{(a)}\mathbf{d}_k^{(a)} = \omega_{ak}^2\mathbf{d}_k^{(a)}. \quad (2.46)$$

Sin pérdida de generalidad, podemos considerar que los autovectores son ortonormales y son también reales

$$\tilde{\mathbf{d}}_k^{(a)}\mathbf{d}_l^{(a)} = \delta_{kl}, \quad (2.47)$$

tal que el factor C de la ecuación (2.43) cargue con toda la parte compleja de la amplitud, por lo que las frecuencias están dadas por

$$\omega_{ak}^2 = \tilde{\mathbf{d}}_k^{(a)}\mathbf{V}^{(a)}\mathbf{d}_k^{(a)}. \quad (2.48)$$

Además, podemos construir una matriz unitaria cuadrada $\mathbf{D}^{(a)}$ con el conjuntos de autovectores columna, y reescribir la ecuación de autovalores como

$$\mathbf{V}^{(a)}\mathbf{D}^{(a)} = \mathbf{D}^{(a)}\boldsymbol{\lambda}^{(a)}, \quad (2.49)$$

donde $\boldsymbol{\lambda}^{(a)}$ es una matriz diagonal que contiene los autovalores ($\lambda_{kl}^{(a)} = \omega_{ak}^2\delta_{kl}$). Por lo tanto, $\mathbf{D}^{(a)}$ diagonaliza a $\mathbf{V}^{(a)}$:

$$\tilde{\mathbf{D}}^{(a)}\mathbf{V}^{(a)}\mathbf{D}^{(a)} = \boldsymbol{\lambda}^{(a)}. \quad (2.50)$$

La utilidad de la diagonalización se ve considerando la solución general de $\eta_n^{(a)}$ como una combinación lineal de todas las soluciones

$$\eta_n^{(a)} = \sum_k d_{nk}^{(a)} q_{a,k}, \quad q_{a,k} = C_k^{(a)} e^{-i\omega_{ak}t}, \quad (2.51)$$

siendo $q_{a,k}$ las conocidas *coordenadas normales*. Llamando el vector \mathbf{q}_a con entradas $q_{a,k}$, podemos escribir de forma vectorial la solución general:

$$\boldsymbol{\eta}^{(a)} = \mathbf{D}^{(a)}\mathbf{q}_a. \quad (2.52)$$

Finalmente, reescribiendo la energía potencial y la energía cinética en sus formas dadas en las ecuaciones (2.38) y (2.40):

$$\begin{aligned} U_a(\mathbf{R}) - U_a^{(0)} &= \frac{1}{2}\tilde{\boldsymbol{\eta}}^{(a)}\mathbf{V}^{(a)}\boldsymbol{\eta}^{(a)} = \frac{1}{2}\tilde{\mathbf{q}}_a\tilde{\mathbf{D}}^{(a)}\mathbf{V}^{(a)}\mathbf{D}^{(a)}\mathbf{q}_a = \frac{1}{2}\tilde{\mathbf{q}}_a\boldsymbol{\lambda}^{(a)}\mathbf{q}_a \\ &= \sum_k \frac{1}{2}\omega_{ak}^2 q_{a,k}^2. \end{aligned} \quad (2.53)$$

$$\begin{aligned}
 T_{\text{nuc}} &= \frac{1}{2} \tilde{\boldsymbol{\eta}}^{(a)} \dot{\boldsymbol{\eta}}^{(a)} = \frac{1}{2} \tilde{\boldsymbol{q}}_a \tilde{\mathbf{D}}^{(a)} \mathbf{D}^{(a)} \dot{\boldsymbol{q}}_a = \frac{1}{2} \tilde{\boldsymbol{q}}_a \dot{\boldsymbol{q}}_a = \sum_k \frac{1}{2} \dot{q}_{a,k}^2 \\
 &= \sum_k \frac{1}{2} p_{a,k}^2,
 \end{aligned} \tag{2.54}$$

donde definimos el momento normal $p_{a,k} = \dot{q}_{a,k}$. Por lo tanto, el hamiltoniano nuclear con aproximación de Born-Oppenheimer y expandido a segundo orden alrededor de los mínimos del potencial, queda expresado en términos de las coordenadas normales como

$$H_a = U_a^{(0)} + \frac{1}{2} \sum_k (p_{a,k}^2 + \omega_{ak}^2 q_{a,k}^2) \tag{2.55}$$

Podemos tomar los desplazamientos con respecto al mínimo del estado electrónico fundamental (ground electronic state en inglés) g como sigue

$$\begin{aligned}
 \eta_n^{(a)} &= \sqrt{M_n} (R_n - R_n^{(a)}) = \sqrt{M_n} [R_n - R_n^{(g)} - (R_n^{(a)} - R_n^{(g)})] \\
 &= \eta_n^{(g)} - \Delta \eta_n^{(ag)} = \sum_k d_{nk}^{(g)} (q_{g,k} - \Delta q_k^{(ag)}),
 \end{aligned} \tag{2.56}$$

donde $\Delta q_k^{(ag)}$ corresponde a la distancia en coordenadas normales que hay con respecto al mínimo del potencial electrónico fundamental. En general, las coordenadas normales deben ser diferenciadas para cada estado electrónico, ya que $\mathbf{V}^{(e)}$ no necesariamente puede ser diagonalizado por $\mathbf{D}^{(g)}$. En este tratamiento, se asume que todos los estados pueden ser descritos por las mismas coordenadas normales, por lo que se eliminarán las etiquetas electrónicas de éstas. Si se fija el sistema de referencia en coordenadas normales en $q^{(g)} = 0$, entonces $\Delta q_k^{(ag)} = q_k^{(a)}$. Así, el hamiltoniano nuclear de forma general quedaría como

$$H_a = U_a^{(0)} + \frac{1}{2} \sum_k [p_k^2 + \omega_{ak}^2 (q_k - q_k^{(a)})^2], \tag{2.57}$$

En el caso del hamiltoniano nuclear para el estado electrónico fundamental, se asigna su mínimo de energía potencial como el cero de energía ($U_g^{(0)} = 0$),

$$H_g = \frac{1}{2} \sum_k (p_k^2 + \omega_{gk}^2 q_k^2). \tag{2.58}$$

Luego, el hamiltoniano nuclear para el estado electrónico excitado (excited electronic state en inglés) e , es

$$H_e = U_e^{(0)} + \frac{1}{2} \sum_k [p_k^2 + \omega_{ek}^2 (q_k - q_k^{(e)})^2]. \tag{2.59}$$

Para comenzar a visualizar el problema de investigación, se tomará el caso particular de un sistema de dos niveles (TLS) monomodal ($\omega_{gk} = \omega_{ek} = \omega_\nu$), suponiendo también que las frecuencias del estado electrónico fundamental son iguales a las del estado electrónico excitado. Los hamiltonianos

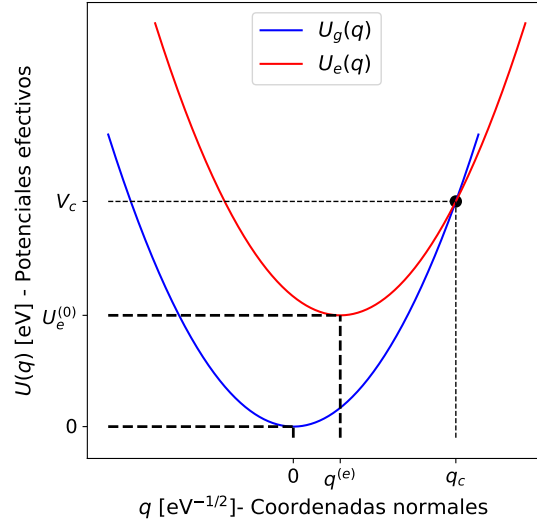


Figura 2.1: Curvas electrónicas de energía potencial para dos estados g y e , con una aproximación armónica. El mínimo del estado fundamental se encuentra centrado en 0; el mínimo de la curva del estado excitado tiene su mínimo en $q^{(e)}$. Ambas curvas presentan un cruce en el punto q_c .

nucleares y los potenciales efectivos quedan de la forma

$$H_g = \frac{1}{2}(p^2 + \omega_v^2 q^2), \quad U_g(q) = \frac{\omega_v^2}{2} q^2 \quad (2.60)$$

$$H_e = U_e^{(0)} + \frac{1}{2} \left[p^2 + \omega_v^2 (q - q^{(e)})^2 \right], \quad U_e(q) = U_e^{(0)} + \frac{\omega_v^2}{2} (q - q^{(e)})^2 \quad (2.61)$$

Las unidades de las coordenadas normales en sistema internacional son $\text{kg}^{1/2}\text{m}$. En el trabajo de investigación tomamos las energías con unidades de eV. También consideramos $\hbar = 1$, por lo que las frecuencias también están dadas en eV. Así, con las ecuaciones anteriores se puede ver que las unidades de las coordenadas normales q son $\text{eV}^{-1/2}$. Para retornar a las unidades en sistema internacional (o en unidades atómicas si se desea), basta con multiplicar el valor de q por \hbar . En la figura 2.1 se muestra un ejemplo de las curvas electrónicas de energía potencial para cada estado electrónico diabático, en donde se toma como punto de referencia el mínimo del potencial de g ($q^{(g)} = 0$) y el mínimo de la energía potencial de e se encuentra desplazada una distancia $q^{(e)}$ con respecto a 0. Además se agregó un punto negro en donde se cruzan los dos potenciales, que será de alta importancia al momento de considerar el potencial de acople diabático. Se denominará q_c a la coordenada normal en la que se cruzan ambos potenciales, y V_c al valor de energía potencial en el punto de cruce. Para hallar los valores de q_c y V_c basta con igualar U_g y U_e , llegando al siguiente resultado:

$$q_c = \frac{q^{(e)}}{2} + \frac{U_e^{(0)}}{\omega_v^2 q^{(e)}}. \quad (2.62)$$

Conociendo el punto de cruce q_c , puede hallarse el valor de la energía potencial v_c en el punto de cruce:

$$V_c = U_g(q_c) = \frac{1}{2} \omega_v^2 \left[\frac{q^{(e)}}{2} + \frac{U_e^{(0)}}{\omega_v^2 q^{(e)}} \right]^2 \quad (2.63)$$

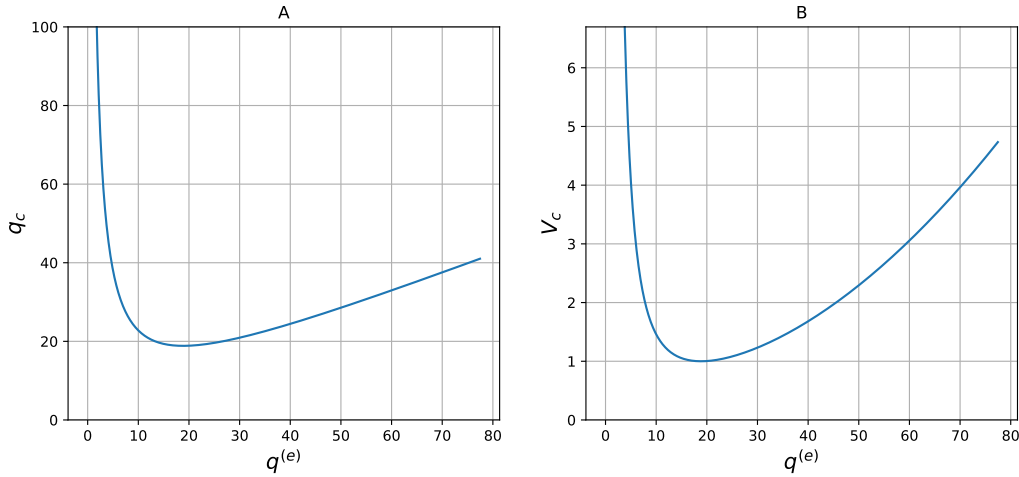


Figura 2.2: A: Gráfica de la coordenada de cruce q_c con respecto a la distancia entre mínimos de curvas de potencial $q^{(e)}$. B: Gráfica de la energía potencial en el punto de cruce V_c con respecto $q^{(e)}$. Se tomó $\omega_v = 0,075 \text{ eV}$ y $U_e^{(0)} = 1 \text{ eV}$.

En la figura 2.2 puede apreciarse gráficamente el comportamiento del punto de cruce y el valor de energía potencial de cruce con respecto a la separación entre los dos mínimos de los potenciales, en este caso $q^{(e)} > 0$. Para esto se tomarán $\omega_v = 0,075 \text{ eV}$ y $U_e^{(0)} = 1 \text{ eV}$, que serán algunos de los valores que tomaremos como base en la investigación: Los comportamientos asintóticos de q_c y V_c son

$$\begin{aligned} q^{(e)} \rightarrow 0: \quad q_c &\sim \frac{1}{q^{(e)}}, & V_c &\sim \left[\frac{1}{q^{(e)}} \right]^2 \\ q^{(e)} \rightarrow \infty: \quad q_c &\sim q^{(e)}, & V_c &\sim [q^{(e)}]^2 \end{aligned}$$

Ahora, se encuentra un valor mínimo de q_c con respecto a $q^{(e)}$, al igual que en V_c , que podemos hallar derivando con respecto a $q^{(e)}$ e igualando a cero, de lo que se obtienen los siguientes resultados:

$$q_{c, \min} = \sqrt{\frac{2U_e^{(0)}}{\omega_v^2}} \approx 18,86 \text{ eV}^{-1/2} \quad V_{c, \min} = U_e^{(0)} = 1 \text{ eV}$$

2.2. Cuantización del hamiltoniano nuclear en coordenadas normales

Retomando la expresión general del hamiltoniano nuclear en coordenadas normales dado en (2.55), se puede aplicar el método de cuantización de Dirac, donde se verifica que las variables satisfacen las ecuaciones de Hamilton, para luego, a partir del corchete de Poisson definir el conmutador cuántico con los observables.

$$\frac{\partial H_a}{\partial p_{ak}} p_{ak} = \dot{q}_{ak}, \quad \frac{\partial H_a}{\partial q_{ak}} = \omega_{ak}^2 q_{ak} = -\dot{p}_{ak}.$$

Las coordenadas normales satisfacen las ecuaciones de Hamilton, por lo que forman un conjunto de variables canónico-conjugadas. El corchete de Poisson toma la forma

$$\{q_{ak}, p_{al}\} = \frac{\partial q_{ak}}{\partial q_{ak}} \frac{\partial p_{al}}{\partial p_{al}} - \frac{\partial q_{ak}}{\partial p_{al}} \frac{\partial p_{al}}{\partial q_{ak}} = \delta_{kl},$$

de aquí se definimos los observables cuánticos \hat{q}_{ak} y \hat{p}_{al} para utilizar la regla de cuantización de Dirac. Se toma el resultado del corchete de Poisson para buscar la analogía con el conmutador cuántico de las variables canónicas, es decir,

$$[\hat{q}_{ak}, \hat{p}_{al}] = i\hbar\delta_{kl}.$$

Así el hamiltoniano nuclear para el movimiento nuclear en la aproximación armónica para el estado electrónico a queda en la forma

$$\hat{H}_a = U_a^{(0)} + \frac{1}{2} \sum_k \left[\hat{p}_k^2 + \omega_{ak}^2 \left(\hat{q}_k - q_k^{(a)} \right)^2 \right]. \quad (2.64)$$

Se definen ahora los operadores de aniquilación y creación para trabajar de forma algebraica con el hamiltoniano nuclear. Sea \hat{b}_k el operador aniquilación, y \hat{b}_k^\dagger el operador creación. Estos operadores permiten subir y bajar entre diferentes modos vibracionales moleculares, por lo que son también llamados los *operadores bosónicos de vibración molecular*. Sean entonces

$$\hat{q}_k = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{ak}}} \left(\hat{b}_k^\dagger + \hat{b}_k \right), \quad \hat{p}_k = i\sqrt{\frac{\hbar\omega_{ak}}{2}} \left(\hat{b}_k^\dagger - \hat{b}_k \right), \quad (2.65)$$

y las coordenadas desplazadas

$$\begin{aligned} \hat{q}_k - q_k^{(a)} &= \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{ak}}} \left(\hat{b}_k^\dagger + \hat{b}_k - \sqrt{\frac{2\omega_{ak}}{\hbar}} q_k^{(a)} \right) \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{ak}}} \left[\left(\hat{b}_k - \sqrt{\frac{\omega_{ak}}{2\hbar}} q_k^{(a)} \right)^\dagger + \left(\hat{b}_k - \sqrt{\frac{\omega_{ak}}{2\hbar}} q_k^{(a)} \right) \right] \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{ak}}} \left[\left(\hat{b}_k - \lambda_k^{(a)} \right)^\dagger + \left(\hat{b}_k - \lambda_k^{(a)} \right) \right] \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{ak}}} \left(\hat{B}_k^{(a)\dagger} + \hat{B}_k^{(a)} \right), \end{aligned} \quad (2.66)$$

donde definimos el *factor de Huang-Rhys*

$$\lambda_k^{(a)} = \sqrt{\frac{\omega_{ak}}{2\hbar}} q_k^{(a)}, \quad (2.67)$$

y $\hat{B}_k^{(a)} \equiv \hat{b}_k - \lambda_k^{(a)}$ es el operador vibracional de aniquilación desplazado. El factor de Huang-Rhys está asociado al distanciamiento entre los mínimos de diferentes estados electrónicos, en este caso con respecto al estado fundamental.

Es fácil notar que el momentum normal puede ser también escrito en términos de $\hat{B}_k^{(a)}$ como

$$\hat{p}_k = i\sqrt{\frac{\hbar\omega_{ak}}{2}} \left(\hat{B}_k^{(a)\dagger} - \hat{B}_k^{(a)} \right). \quad (2.68)$$

Reemplazando (2.66) y (2.68) en el hamiltoniano nuclear para el estado electrónico a (2.64) se obtiene para el hamiltoniano

$$\hat{H}_a = U_a^{(0)} + \sum_k \hbar\omega_{ak} \left(\hat{B}_k^{(a)\dagger} \hat{B}_k^{(a)} + \frac{1}{2} \right). \quad (2.69)$$

Es natural pensar en el operador desplazamiento, ya que estamos haciendo uso de coordenadas normales desplazadas. El operador de desplazamiento vibracional con $\lambda \in \Re$ para el modo k de vibración se define como

$$\hat{D}(\lambda) = \exp \left[\lambda (\hat{b}_k^\dagger - \hat{b}_k) \right]. \quad (2.70)$$

Los operadores bosónicos vibratoriales \hat{b}_k , \hat{b}_k^\dagger y $\hat{b}_k^\dagger \hat{b}_k$ transforman bajo el operador de traslación como una transformación unitaria (empleando la expresión de tipo BCH):

$$\begin{aligned} \hat{D}(\lambda_k^{(a)}) \hat{b}_k \hat{D}^\dagger(\lambda_k^{(a)}) &= \hat{b}_k - \lambda_k^{(a)} = \hat{B}_k^{(a)}, \\ \hat{D}(\lambda_k^{(a)}) \hat{b}_k^\dagger \hat{D}^\dagger(\lambda_k^{(a)}) &= \hat{b}_k^\dagger - \lambda_k^{(a)} = \hat{B}_k^{(a)\dagger}. \end{aligned} \quad (2.71)$$

El operador número vibracional transforma de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \hat{D}(\lambda_k^{(a)}) \hat{b}_k^\dagger \hat{b}_k \hat{D}^\dagger(\lambda_k^{(a)}) &= (\hat{b}_k^\dagger - \lambda_k^{(a)}) (\hat{b}_k - \lambda_k^{(a)}) = \hat{B}_k^{(a)\dagger} \hat{B}_k^{(a)} \\ &= \hat{b}_k^\dagger \hat{b}_k - \lambda_k^{(a)} (\hat{b}_k^\dagger + \hat{b}_k) + (\lambda_k^{(a)})^2 \\ &= \hat{b}_k^\dagger \hat{b}_k - \lambda_k^{(a)} (\hat{b}_k^\dagger + \hat{b}_k - \lambda_k^{(a)}). \end{aligned} \quad (2.72)$$

Así el hamiltoniano nuclear para el estado electrónico diabático a desplazado sobre $q^{(g)} = 0$ una cantidad $q_k^{(a)}$ queda en la forma

$$\hat{H}_a = U_a^{(0)} + \sum_k \hbar\omega_{ak} \left[\hat{D}(\lambda_k^{(a)}) \hat{b}_k^\dagger \hat{b}_k \hat{D}^\dagger(\lambda_k^{(a)}) + \frac{1}{2} \right]. \quad (2.73)$$

Nótese que el desplazamiento $q_k^{(a)}$ del mínimo de la curva electrónica de energía potencial se traduce en un desplazamiento $\lambda_k^{(a)}$ sobre los modos vibratoriales. Con este antecedente, los hamiltonianos vibratoriales para los estados electrónicos fundamental g y excitado e son:

$$\hat{H}_g = \sum_k \hbar\omega_{gk} \left[\hat{b}_k^\dagger \hat{b}_k + \frac{1}{2} \right], \quad (2.74)$$

$$\hat{H}_e = U_e^{(0)} + \sum_k \hbar\omega_{ek} \left[\hat{D}(\lambda_k^{(e)}) \hat{b}_k^\dagger \hat{b}_k \hat{D}^\dagger(\lambda_k^{(e)}) + \frac{1}{2} \right], \quad (2.75)$$

donde se tuvo en cuenta que $\lambda_k^{(g)} = 0$, por lo que $\hat{D}(\lambda_k^{(g)}) = \hat{1}$, es decir, el estado fundamental

no está desplazado debido a que se ha definido el sistema de referencia en coordenadas normales ($q^{(g)} = 0$). Cabe señalar que el hamiltoniano nuclear general para el estado electrónico diabático a también puede reescribirse explícitamente tras operar con el operador de desplazamiento.

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_a &= U_a^{(0)} + \frac{1}{2} \sum_k \left[\hat{p}_k^2 + \omega_{ak}^2 (\hat{q}_k - q_k^{(a)})^2 \right] \\
 &= U_a^{(0)} + \frac{1}{2} \sum_k [\hat{p}_k^2 + \omega_{ak}^2 \hat{q}_k^2] + \frac{1}{2} \sum_k \omega_{ak}^2 \left[(q_k^{(a)})^2 - 2q_k^{(a)} \hat{q}_k \right] \\
 &= U_a^{(0)} + \sum_k \hbar \omega_{ak} \left(\hat{b}_k^\dagger \hat{b}_k + \frac{1}{2} \right) + \sum_k \hbar \omega_{ak} \lambda_k^{(a)} \left[-(\hat{b}_k^\dagger + \hat{b}_k) + \lambda_k^{(a)} \right] \quad (2.76)
 \end{aligned}$$

2.3. Hamiltoniano molecular diabaticado sin acople electrostático: sistema monomodal de dos niveles electrónicos

Se denomina hamiltoniano molecular total diabaticado al hamiltoniano molecular transformado con una transformación unitaria de diabaticación sobre el hamiltoniano adiabático (ecuación 2.34). Por tanto los nuevos estados diabáticos dejan de ser autoestados del Hamiltoniano electrónico adiabático. Sin embargo, esta transformación deja elementos tanto en la diagonal (nuevas energías de los estados electrónicos diabaticados) como fuera de la diagonal (acoples electrostáticos). A continuación se desarrolla la parte diagonal en estados electrónicos diabáticos del hamiltoniano y más adelante se agregará el potencial de acople diabático.

Llamamos hamiltoniano molecular diabaticado diagonal, $\hat{H}_{\text{mol}}^{\text{dia}}$, al término del hamiltoniano molecular diabaticado que es diagonal en los estados electrónicos diabáticos, que además incluye los grados de libertad vibracionales dados por el hamiltoniano nuclear:

$$\hat{H}_{\text{mol}}^{\text{dia}} = \sum_a \hat{H}_a |\phi_a\rangle\langle\phi_a| \quad (2.77)$$

A partir de aquí se realiza una simplificación al considerar moléculas diatómicas y, por tanto, un sólo modo de vibración ($\omega_{ak} = \omega_v$). Además, por simplicidad, se asume que las frecuencias de modo del estado base y excitado son iguales. Haciendo $\hbar = 1$ y designando $\lambda_k^{(e)} \equiv \lambda$, los hamiltonianos nucleares quedan de la forma

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_g &= U_g^{(0)} + \omega_v \hat{b}^\dagger \hat{b} + \frac{\omega_v}{2}, \\
 \hat{H}_e &= U_e^{(0)} + \omega_v \hat{D}(\lambda) \hat{b}^\dagger \hat{b} \hat{D}^\dagger(\lambda) + \frac{\omega_v}{2}, \quad (2.78)
 \end{aligned}$$

y el factor de Huang-Rhys queda escrito como sigue

$$\lambda = \sqrt{\frac{\omega_v}{2}} q^{(e)}. \quad (2.79)$$

Debe notarse que λ es adimensional, ya que las unidades de ω_v son eV, y las unidades de $q^{(e)}$ son $\text{eV}^{-1/2}$; además, es un factor que es directamente proporcional a la separación entre las coordenadas

normales de los mínimos de las curvas electrónicas de energía potencial. Sea $\omega_e = U_e^{(0)} - U_g^{(0)}$ la distancia energética entre los mínimos de las curvas electrónicas de energía potencial. Nótese que en ambos hamiltonianos vibracionales aparece la misma constante $\omega_v/2$, la cual corresponde a la distancia energética entre el mínimo de la curva potencial y la energía del modo vibracional fundamental en cada estado. Sin afectar la dinámica del sistema, podemos bajar $\omega_v/2$ ambas energías potenciales, tal que sus mínimos sean

$$U_g^{(0)} = -\frac{\omega_v}{2}, \quad U_e^{(0)} = \omega_e - \frac{\omega_v}{2}$$

Así, se sigue conservando la distancia energética ω_e entre ambos mínimos, y por lo tanto los hamiltonianos nucleares quedan expresados como

$$\hat{H}_g = \omega_v \hat{b}^\dagger \hat{b}, \quad \hat{H}_e = \omega_e + \omega_v \hat{D}(\lambda) \hat{b}^\dagger \hat{b} \hat{D}^\dagger(\lambda) \quad (2.80)$$

con el nuevo criterio adoptado para el origen de energías. Finalmente, el hamiltoniano molecular diabaticado diagonal para la molécula diatómica con dos estados toma la expresión

$$\hat{H}_{\text{mol}}^{\text{dia}} = \omega_v \hat{b}^\dagger \hat{b} |g\rangle\langle g| + \left[\omega_e + \omega_v \hat{D}(\lambda) \hat{b}^\dagger \hat{b} \hat{D}^\dagger(\lambda) \right] |e\rangle\langle e|, \quad (2.81)$$

donde se simplificó la notación para los estados electrónicos: $|\phi_g\rangle \equiv |g\rangle$, $|\phi_e\rangle \equiv |e\rangle$. Este hamiltoniano es conocido como *Holstein vibrónico*, que surge de considerar el desplazamiento que tienen los estados vibracionales del estado electrónico excitados. Más adelante se mostrará otra forma del mismo hamiltoniano que puede ser más común en la literatura.

De aquí en adelante se analizará el problema en función del factor de Huang-Rhys λ , ya que es el directamente implicado en el desplazamiento de los estados vibracionales del estado electrónico excitado. La coordenada $q^{(e)}$ del mínimo de la curva electrónica de energía potencial del estado electrónico excitado se puede reescribir en función de λ según

$$q^{(e)} = \sqrt{\frac{2}{\omega_v}} \lambda. \quad (2.82)$$

La coordenada del punto de cruce q_c entre las dos curvas de potencial queda ahora escrita en términos de ω_e y λ ,

$$q_c = \left(\frac{1}{\sqrt{2\omega_v}} \right) \lambda + \left(\frac{\omega_e}{2\omega_v^2} \sqrt{2\omega_v} \right) \frac{1}{\lambda}. \quad (2.83)$$

Vale la pena anotar que al bajar $\omega_v/2$ ambas curvas potenciales, entonces también lo hará el valor de energía en el punto de cruce V_c , por lo que ahora se sigue la expresión

$$V_c = \frac{1}{2} \omega_v^2 \left[\frac{q^{(e)}}{2} + \frac{\omega_e}{\omega_v^2 q^{(e)}} \right]^2 - \frac{\omega_v}{2}, \quad (2.84)$$

y su valor mínimo será entonces

$$V_{c,\text{min}} = \omega_e - \frac{\omega_v}{2}, \quad (2.85)$$

que se da cuando el mínimo de la curva del estado excitado coincide con un punto de la curva del estado fundamental.

El hamiltoniano molecular diabaticado diagonal admite una descomposición espectral. En primer lugar, la base vibracional son los autoestados del operador número bosónico para las vibraciones del estado electrónico fundamental

$$\hat{b}^\dagger \hat{b} |\nu\rangle = \nu |\nu\rangle, \quad (2.86)$$

y en segundo lugar, llamando $|\tilde{\nu}\rangle = \hat{D}(\lambda) |\nu\rangle$ a los estados vibracionales desplazados del estado electrónico excitado, son autoestados del operador número desplazado

$$\hat{D}(\lambda) \hat{b}^\dagger \hat{b} \hat{D}^\dagger(\lambda) |\tilde{\nu}\rangle = \nu |\tilde{\nu}\rangle. \quad (2.87)$$

Con estas bases vibracionales pueden construirse los autoestados vibrónicos del Hamiltoniano molecular diabaticado diagonal $\hat{H}_{\text{mol}}^{\text{dia}}$ según

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{mol}}^{\text{dia}} |g\nu\rangle &= E_{g\nu} |g\nu\rangle, & E_{g\nu} &= \omega_\nu \nu, \\ \hat{H}_{\text{mol}}^{\text{dia}} |e\tilde{\nu}\rangle &= E_{e\tilde{\nu}} |e\tilde{\nu}\rangle, & E_{e\tilde{\nu}} &= \omega_e + \omega_\nu \nu. \end{aligned} \quad (2.88)$$

Con esto se dispone de una base completa ortonormal discreta $\{|g\nu\rangle, |e\tilde{\nu}\rangle\}$ en la que puede descomponerse espectralmente el hamiltoniano molecular diabaticado diagonal

$$\hat{H}_{\text{mol}}^{\text{dia}} = \sum_{\nu} (E_{g\nu} |g\nu\rangle\langle g\nu| + E_{e\tilde{\nu}} |e\tilde{\nu}\rangle\langle e\tilde{\nu}|). \quad (2.89)$$

Es evidente que al no haber términos extradiagonales, no hay acoples entre los diferentes estados electrónicos diabáticos $|g\rangle$ y $|e\rangle$. Como ejemplo, veamos en un mapa de colores (Figura 2.3-A) la representación matricial del hamiltoniano molecular diabaticado diagonal en su base ortonormal, tomando $\omega_\nu = 0,075 \text{ eV}$, $\omega_e = 1 \text{ eV}$ y $\lambda = 2,5$.

Aún así, nada nos impide expresar el hamiltoniano molecular diabaticado diagonal en la base de los estados vibracionales únicamente del estado electrónico fundamental (dado que por sí misma es una base vibracional completa) (Figura 2.3-B). Se desarrolla la transformación del operador número bosónico para vibraciones bajo desplazamientos (2.72):

$$\hat{D}(\lambda) \hat{b}^\dagger \hat{b} \hat{D}^\dagger(\lambda) = \hat{b}^\dagger \hat{b} - \lambda(\hat{b}^\dagger + \hat{b} - \lambda), \quad (2.90)$$

y se emplea la completitud de la base electrónica

$$|g\rangle\langle g| + |e\rangle\langle e| = 1, \quad (2.91)$$

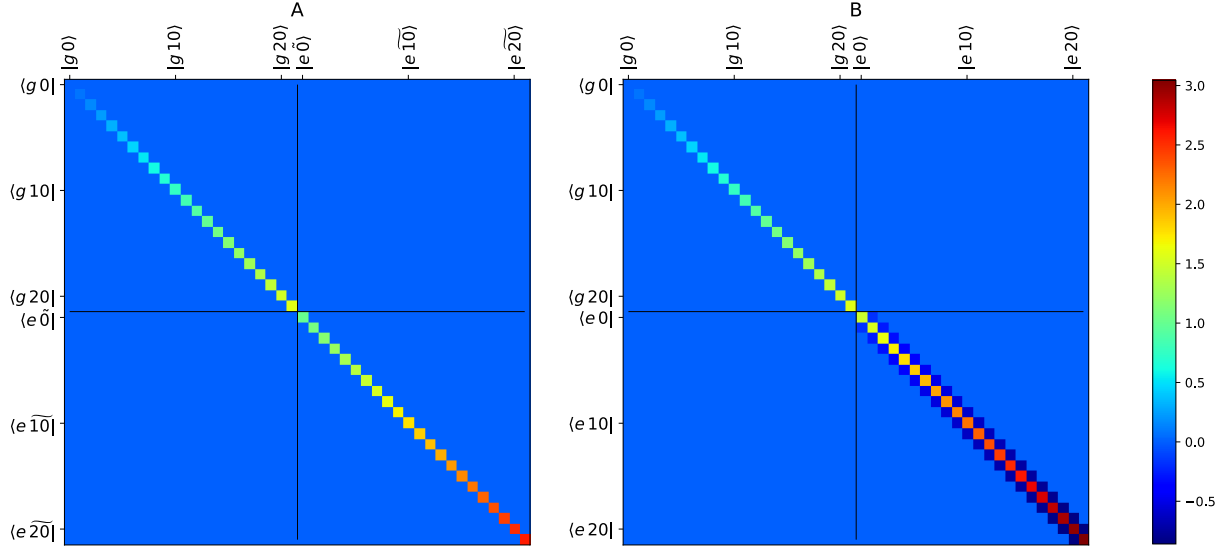


Figura 2.3: Mapa de color de la matriz asociada al hamiltoniano molecular diabaticado diagonal. A: representación desplazada $\{|g\mu\rangle, |e\bar{\nu}\rangle\}$, B: representación sin desplazar $\{|g\mu\rangle, |e\nu\rangle\}$. La frecuencia de los modos vibracionales es $\omega_\nu = 0,075 \text{ eV}$, la diferencia entre los mínimos de las curvas electrónicas de energía potencial de los estados electrónicos fundamental y excitado es $\omega_e = 1 \text{ eV}$, el factor de Huang-Rhys es $\lambda = 2,5$ y el número de estados vibracionales considerados en cada nivel electrónico es $N_\nu = 22$. Nótese que el hamiltoniano es completamente diagonal en la base desplazada, mientras en la base sin desplazar el bloque $|e\rangle\langle e|$ tiene elementos extradiagonales alrededor de la diagonal principal.

entonces el hamiltoniano queda de la forma

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{mol}}^{\text{dia}} &= \omega_\nu \hat{b}^\dagger \hat{b} |g\rangle\langle g| + \left\{ \omega_e + \omega_\nu \left[\hat{b}^\dagger \hat{b} - \lambda (\hat{b}^\dagger + \hat{b} - \lambda) \right] \right\} |e\rangle\langle e| \\ &= \omega_\nu \hat{b}^\dagger \hat{b} (|g\rangle\langle g| + |e\rangle\langle e|) + \left[\omega_e - \omega_\nu \lambda (\hat{b}^\dagger + \hat{b} - \lambda) \right] |e\rangle\langle e| \\ &= \omega_\nu \hat{b}^\dagger \hat{b} + \left[\omega_e - \omega_\nu \lambda (\hat{b}^\dagger + \hat{b} - \lambda) \right] |e\rangle\langle e|. \end{aligned} \quad (2.92)$$

Esta forma de expresar el hamiltoniano tipo *Holstein vibrónico* es más típica, pero totalmente equivalente a la anterior. Aquí se puede entender el factor de Huang-Rhys como un parámetro de acople entre vibraciones moleculares y excitones electrónicos debido al desplazamiento λ .

Los elementos de matriz en la base sin desplazar $\{|g\mu\rangle, |e\nu\rangle\}$ son

$$\langle g\mu | \hat{H}_{\text{mol}}^{\text{dia}} | e\nu \rangle = \langle e\mu | \hat{H}_{\text{mol}}^{\text{dia}} | g\nu \rangle = 0 \quad (2.93)$$

$$\langle g\mu | \hat{H}_{\text{mol}}^{\text{dia}} | g\nu \rangle = \omega_\nu \nu \delta_{\mu\nu} \quad (2.94)$$

$$\langle e\mu | \hat{H}_{\text{mol}}^{\text{dia}} | e\nu \rangle = (\omega_e + \omega_\nu \nu + \omega_\nu \lambda^2) \delta_{\mu\nu} - \omega_\nu \lambda (\sqrt{\nu+1} \delta_{\mu,\nu+1} + \sqrt{\nu} \delta_{\mu,\nu-1}) \quad (2.95)$$

Así, el hamiltoniano expandido en dicha base tiene la descomposición espectral

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{mol}}^{\text{dia}} &= \sum_\nu [E_{g\nu} |g\nu\rangle\langle g\nu| + (E_{e\bar{\nu}} + \omega_\nu \lambda^2) |e\nu\rangle\langle e\nu|] \\ &\quad - \omega_\nu \lambda \sum_\nu [\sqrt{\nu+1} |e\nu+1\rangle\langle e\nu| + \sqrt{\nu} |e\nu-1\rangle\langle e\nu|], \end{aligned} \quad (2.96)$$

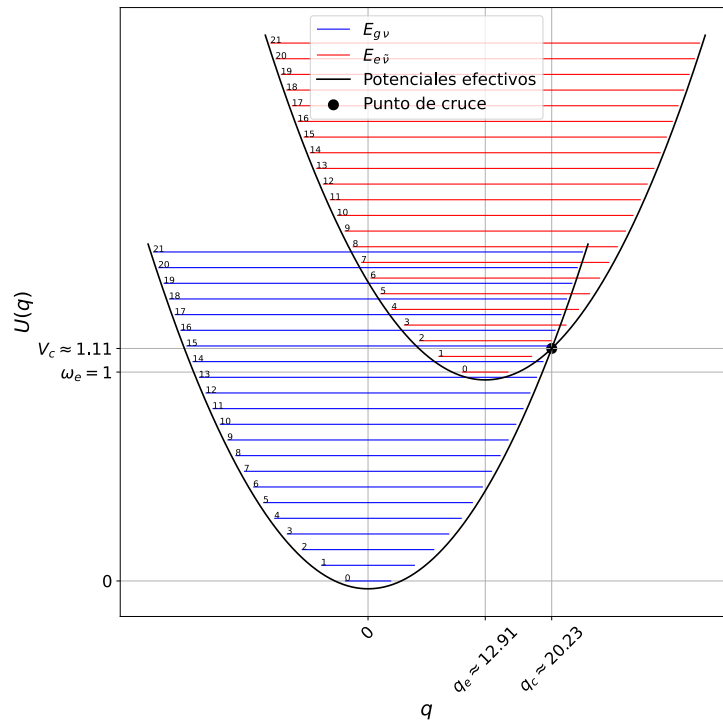


Figura 2.4: Diagrama de niveles de energía vibrónica asociado al hamiltoniano molecular diabático tipo Holstein vibrónico. Las unidades de las energías y las frecuencias son eV, las unidades de las coordenadas normales son $eV^{-1/2}$, y el factor de Huang-Rhys λ es adimensional. Los parámetros considerados fueron $\omega_e = 1$, $\omega_v = 0,075$ y $\lambda = 2,5$. Se grafican las curvas electrónicas de energía potencial para los estados g y e , con el mínimo del estado fundamental en 0 y el mínimo del estado excitado en $q_e \approx 12,91$. La coordenada del punto de cruce entre las dos curvas es $q_c \approx 20,33$ y la energía en el punto de cruce es $V_c \approx 1,11$. Se agregan las energías de los modos vibracionales del estado electrónico fundamental g con líneas azules, y las energías de los modos vibracionales del estado electrónico excitado e con líneas rojas.

donde $E_{g\nu} = \omega_v \nu$ y $E_{e\tilde{\nu}} = \omega_e + \omega_v \nu$. En esta representación el hamiltoniano no es completamente diagonal (Figura 2.3-B), pero sí lo es por bloques, ya que no hay acoples entre los estados electrónicos $|g\rangle$ y $|e\rangle$. En el bloque $|e\rangle\langle e|$ surgen elementos extradiagonales en los modos vibracionales pesados por el factor de Huang-Rhys, ya que son los estados vibrónicos del estado excitado, representados en la base vibracional del estado electrónico fundamental. Es evidente entonces que si $\lambda = 0$, el hamiltoniano sería completamente diagonal y no habría diferenciación entre los vibrónicos de ambos estados electrónicos.

Una ventaja de analizar el hamiltoniano diabático en la base desplazada es la posibilidad de relizar diagramas de energía vibrónica, pues se entiende que dentro de cada curva electrónica de energía potencial se encuentran los modos vibracionales (Figura 2.4).

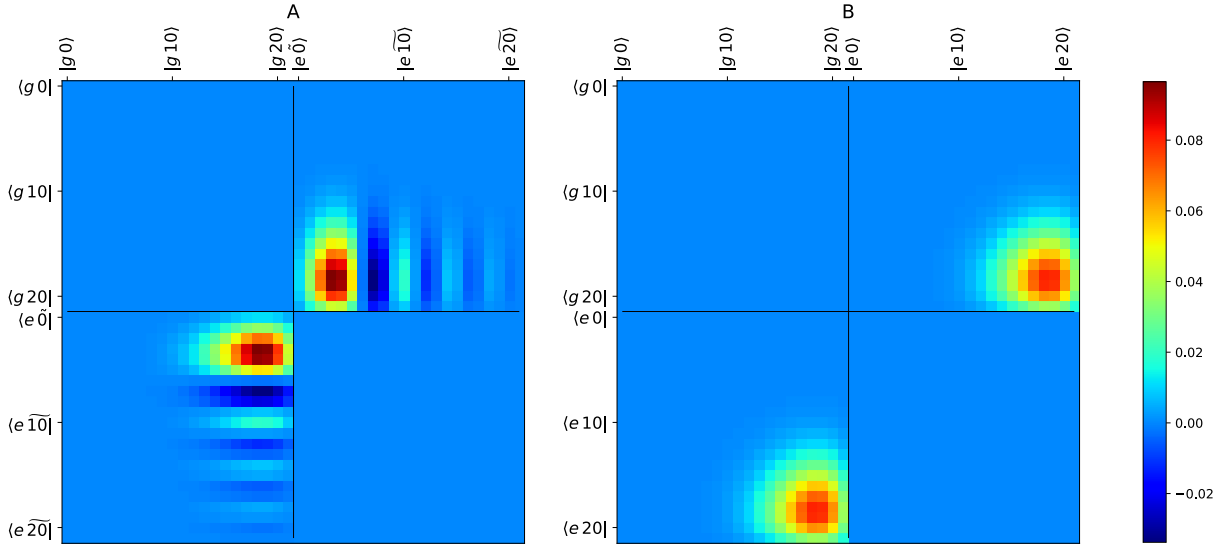


Figura 2.5: Mapa de color de la matriz asociada al potencial electrostático de acople diabático \hat{V} . A: representación desplazada $\{|g\mu\rangle, |e\nu\rangle\}$, B: representación sin desplazar $\{|g\mu\rangle, |e\nu\rangle\}$. La frecuencia de los modos vibracionales es $\omega_v = 0,075$, el factor de Huang-Rhys es $\lambda = 2,5$, el número de estados vibracionales considerados en cada nivel electrónico es $N_v = 22$. Se tomó para este ejemplo la gaussiana con un ancho $\sigma = 0,5$ y la intensidad del potencial $V = 1$.

2.4. Modelo de acople no-adiabático para una molécula diatómica

2.4.1. Potencial electrostático de acople diabático

Con base en los análisis realizados en la sección 2.1.4, se toma la representación diabática, en la que el cruce entre los potenciales es real porque se ha diabaticado el cruce al pasar de una representación adiabática a otra diabática, y el acople entre diferentes estados electrónicos diabáticos $|g\rangle$ y $|e\rangle$ será de tipo electrostático diabático, el cual típicamente tiene un comportamiento suave y continuo. Como propuesta para un modelo fenomenológico se asume el potencial de acople diabático como una gaussiana en las coordenadas normales $\hat{q} = (\hat{b}^\dagger + \hat{b})/\sqrt{2\omega_v}$, centrado en la coordenada normal de cruce q_c entre ambas curvas electrónicas de energía potencial (ver figura 2.6) y con ancho σ :

$$\hat{V} = \frac{V}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{(\hat{q} - q_c)^2}{2\sigma^2}\right\} (|g\rangle\langle e| + |e\rangle\langle g|), \quad (2.97)$$

donde el factor $1/\sigma\sqrt{2\pi}$ normaliza la gaussiana y V es un parámetro para controlar la intensidad del factor o potencial de acople. Nótese que $\hat{V} = \hat{V}^\dagger$, es decir, el potencial diabático es hermítico, por lo que puede ser sumado al hamiltoniano molecular diabaticado diagonal sin alterar la hermiticidad requerida. Las unidades de σ son $\text{eV}^{-1/2}$ (las mismas unidades de \hat{q}), por lo que la intensidad de acople V debe tener unidades de $\text{eV}^{1/2}$ para que el potencial diabático pueda estar en eV.

Los elementos de matriz del potencial de acople electrostático diabático en la base diagonal del

hamiltoniano molecular diabaticado diagonal (base desplazada) son

$$\begin{aligned}
 V_{g\mu,g\nu} &= \langle g\mu | \hat{V} | g\nu \rangle = 0, \\
 V_{e\tilde{\mu},e\tilde{\nu}} &= \langle e\tilde{\mu} | \hat{V} | e\tilde{\nu} \rangle = 0, \\
 V_{g\mu,e\tilde{\nu}} &= \langle g\mu | \hat{V} | e\tilde{\nu} \rangle = \frac{V}{\sigma\sqrt{2\pi}} \langle \mu | e^{-(\hat{q}-q_c)^2/2\sigma^2} \hat{D}(\lambda) | \nu \rangle, \\
 V_{e\tilde{\nu},g\mu} &= V_{g\mu,e\tilde{\nu}},
 \end{aligned} \tag{2.98}$$

con los cuales se puede construir la expansión en la base diagonal del hamiltoniano molecular diabaticado diagonal:

$$\hat{V} = \sum_{\mu\nu} V_{g\mu,e\tilde{\nu}} (|g\mu\rangle\langle e\tilde{\nu}| + |e\tilde{\nu}\rangle\langle g\mu|). \tag{2.99}$$

En esta base, los elementos de matriz son complejos de calcular, pues las integrales incluyen el término gaussiano de acoplamiento y el operador desplazamiento vibracional. Aún así, es bastante útil e intuitivo para visualizar las conexiones entre los estados diabáticos comparando con el diagrama de energías. Veamos cómo son los elementos de matriz en la base no desplazada con los estados vibracionales del estado electrónico fundamental:

$$\begin{aligned}
 V_{g\mu,g\nu} &= \langle g\mu | \hat{V} | g\nu \rangle = 0, \\
 V_{e\mu,e\nu} &= \langle e\mu | \hat{V} | e\nu \rangle = 0, \\
 V_{g\mu,e\nu} &= \langle g\mu | \hat{V} | e\nu \rangle = \frac{V}{\sigma\sqrt{2\pi}} \langle \mu | e^{-(\hat{q}-q_c)^2/2\sigma^2} | \nu \rangle, \\
 V_{e\nu,g\mu} &= V_{g\mu,e\nu},
 \end{aligned} \tag{2.100}$$

y su expansión espectral en la base no desplazada es entonces

$$\hat{V} = \sum_{\mu\nu} V_{g\mu,e\nu} (|g\mu\rangle\langle e\nu| + |e\nu\rangle\langle g\mu|). \tag{2.101}$$

Contrario al caso anterior, los cálculos de los elementos de matriz son un poco más fáciles de calcular (si bien no triviales), pero es menos intuitivo a la hora de visualizar las conexiones entre los estados diabáticos.

En la figura 2.5 podemos ver los elementos de matriz del potencial electrostático de acople diabático representado en la base desplazada (fig 2.5-A) y sin desplazar (fig 2.5-B). Se tomó $\lambda = 2,5$, lo que hace que los modos vibracionales más cercanos al punto de cruce sean los últimos del estado electrónico fundamental y los primeros del estado electrónico excitado en la base desplazada (fig 2.6). Por eso es que el acople es máximo en estas regiones, y es bastante intuitivo en la base diagonal del hamiltoniano molecular diabaticado diagonal (fig 2.5-A); aún así, nótese que hay una mayor complejidad en los elementos de matriz, los cuales presentan unas oscilaciones debido al desplazamiento de la base. En la segunda representación (fig 2.5-B) los elementos de matriz tienen un comportamiento más suave por la forma gaussiana del potencial, pero la interpretación de los acoples es menos intuitiva al no haber distinción entre los estados vibracionales de los dos estados electrónicos g y e .

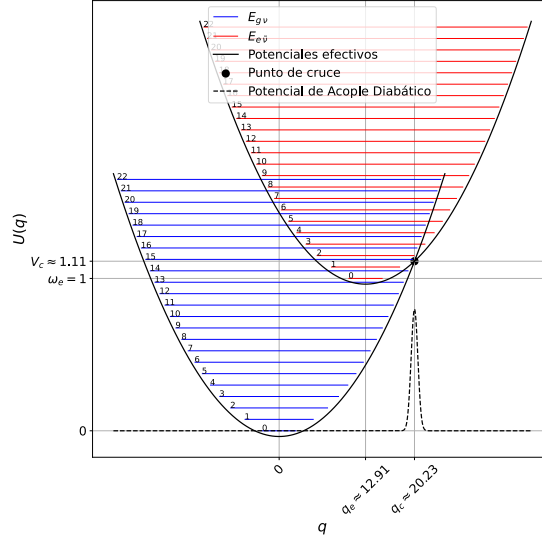


Figura 2.6: Diagrama de energías vibrónicas para el hamiltoniano molecular no-adiabático. Las curvas negras continuas corresponden a las curvas electrónicas de energía potencial, las líneas horizontales azules y rojas representan la energía de los modos vibracionales en los estados electrónicos fundamental y excitado respectivamente, y la curva negra discontinua corresponde al modelo gaussiano del potencial electrostático de acople diabático. Se tomó $\omega_e = 1$, $\omega_v = 0,075$, $\lambda = 2,5$, $V = 1$ es la intensidad de acople y $\sigma = 0,5$ es su ancho. Los valores de q_e (coordenada normal del mínimo de la curva electrónica de energía potencial para el estado electrónico excitado), q_c (punto de cruce) y V_c (potencial de cruce) se calculan según los parámetros mencionados.

La primera representación puede ser comparada de forma cualitativa con el diagrama de energías de la figura 2.6, donde se ve que los estados más cercanos al punto de cruce son $|g\ 15\rangle$ y $|e\ \tilde{2}\rangle$, justo donde está el máximo en la representación matricial con la base desplazada (fig 2.5-A) del acople diabático. Como el potencial diabático está centrado en el punto de cruce q_c , y este a su vez depende del factor de Huang-Rhys λ , entonces los elementos de matriz se moverán en los bloques $|g\rangle\langle e|$ y $|e\rangle\langle g|$ según el valor de λ .

2.4.2. Hamiltoniano molecular no-adiabático

Una vez modelado el potencial de acople diabático, basta con añadirlo al hamiltoniano molecular diabático diagonal, teniendo así un modelo para un sistema con acoples no-adiabáticos fuera de la BOA.

$$\hat{H}_{\text{mol}} = \hat{H}_{\text{mol}}^{\text{dia}} + \hat{V} \quad (2.102)$$

Según la representación que se elija, es conveniente escribir el hamiltoniano de una u otra forma. Para la base desplazada podemos tomar la forma

$$\hat{H}_{\text{mol}} = \omega_v \hat{b}^\dagger \hat{b} |g\rangle\langle g| + \left[\omega_e + \omega_v \hat{D}(\lambda) \hat{b}^\dagger \hat{b} \hat{D}^\dagger(\lambda) \right] |e\rangle\langle e| + \frac{V}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(\hat{q}-q_c)^2/2\sigma^2} (|g\rangle\langle e| + |e\rangle\langle g|), \quad (2.103)$$

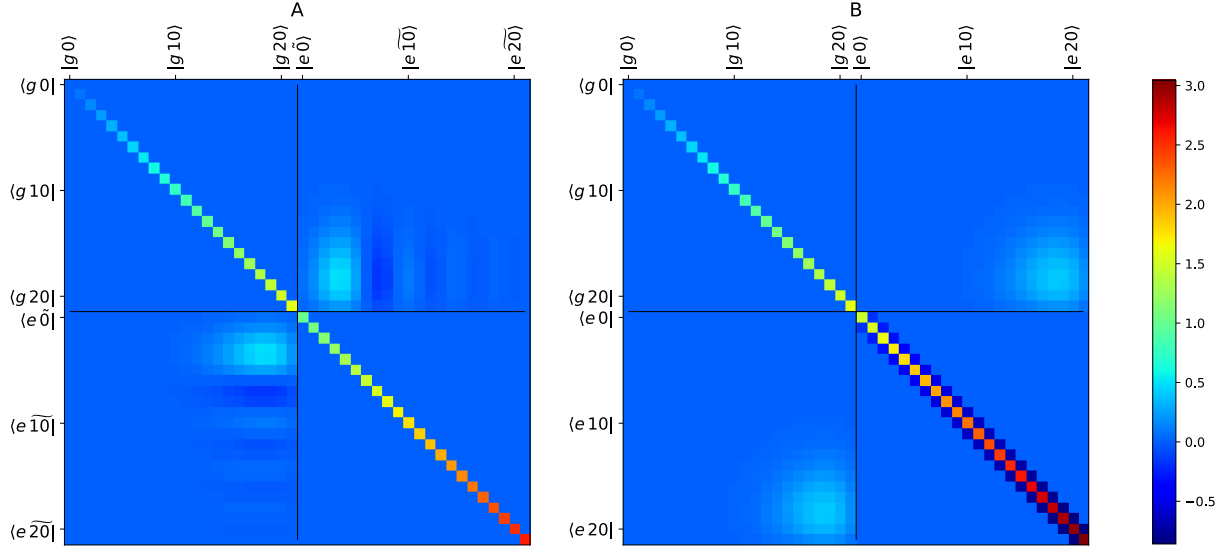


Figura 2.7: Mapa de color de la matriz asociada al hamiltoniano molecular no-adiabático. A: representación desplazada $\{|g\mu\rangle, |e\tilde{\nu}\rangle\}$, B: representación sin desplazar $\{|g\mu\rangle, |e\nu\rangle\}$. La frecuencia de los modos vibracionales es $\omega_v = 0,075$, el factor de Huang-Rhys es $\lambda = 2,5$, el número de estados vibracionales considerados en cada nivel electrónico es $N_v = 22$. Se tomó para este ejemplo la gaussiana con un ancho $\sigma = 0,5$ y la intensidad del potencial $V = 5$. Se exagera el valor V para lograr una mejor visualización de los elementos de matriz del acople diabático, pero se trabajará con valores más pequeños.

y desarrollando $\hat{H}_{\text{mol}}^{\text{dia}}$ obtenemos una forma equivalente que es más útil para la base no desplazada

$$\hat{H}_{\text{mol}} = \omega_v \hat{b}^\dagger \hat{b} + \left[\omega_e - \omega_v \lambda (\hat{b}^\dagger + \hat{b} - \lambda) \right] |e\rangle\langle e| + \frac{V}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(\hat{q}-q_c)^2/2\sigma^2} (|g\rangle\langle e| + |e\rangle\langle g|), \quad (2.104)$$

Expandiendo el hamiltoniano en cada una de las bases:

- Base desplazada (base diagonal de $\hat{H}_{\text{mol}}^{\text{dia}}$):

$$\hat{H}_{\text{mol}} = \sum_{\nu} (E_{g\nu} |g\nu\rangle\langle g\nu| + E_{e\tilde{\nu}} |e\tilde{\nu}\rangle\langle e\tilde{\nu}|) + \sum_{\mu\nu} V_{g\mu, e\tilde{\nu}} (|g\mu\rangle\langle e\tilde{\nu}| + |e\tilde{\nu}\rangle\langle g\mu|) \quad (2.105)$$

- Base sin desplazar (estados vibracionales de g como base completa):

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{mol}} = & \sum_{\nu} [E_{g\nu} |g\nu\rangle\langle g\nu| + (E_{e\tilde{\nu}} - \omega_v \lambda^2) |e\nu\rangle\langle e\nu|] \\ & - \omega_v \lambda \sum_{\nu} [\sqrt{\nu+1} |e\nu+1\rangle\langle e\nu| + \sqrt{\nu} |e\nu-1\rangle\langle e\nu|] \\ & + \sum_{\mu\nu} V_{g\mu, e\nu} (|g\mu\rangle\langle e\nu| + |e\nu\rangle\langle g\mu|) \end{aligned} \quad (2.106)$$

En la figura 2.7 se muestra una comparativa entre la representación del hamiltoniano en ambas bases. Para los análisis cualitativos es más práctico revisar representación en la base desplazada (2.7-A), y para los cálculos numéricos computacionales es más eficiente emplear la representación en la base sin desplazar (2.7-B).

2.5. Dinámica temporal de la molécula aislada con acople no-adiabático

Cuando se aplica la BOA (Aproximación de Born-Oppenheimer por sus siglas en inglés), el sistema es adiabático, por lo que no hay transiciones electrónicas debido a la dinámica nuclear. Considerando un potencial de acople no-adiabático, dichas transiciones sí se presentan, y dependen simultáneamente del factor de Huang-Rhys λ y las características del acople, en nuestro caso, la intensidad V y el ancho σ . A continuación se estudia cómo se presenta la dinámica tanto electrónica como vibracional del sistema aislado. Los resultados serán principalmente teóricos, ya que experimentalmente es necesario acoplar el sistema con (por ejemplo) radiación para poder estudiar sus propiedades y variaciones temporales, pero son útiles para comprender las consecuencias de ir más allá de la BOA.

Como el sistema es aislado, su dinámica puede ser estudiada por medio de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (TDSE), en la que vemos la evolución temporal en los estados. Tomando $\hbar = 1$, la TDSE es entonces

$$\begin{aligned} i \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle &= \hat{H}_{\text{mol}} |\psi(t)\rangle \\ &= \left(\hat{H}_{\text{mol}}^{\text{dia}} + \hat{V} \right) |\psi(t)\rangle \end{aligned} \quad (2.107)$$

Tomando como base los autoestados del hamiltoniano molecular diabaticado diagonal (base desplazada), la solución se puede escribir como combinación lineal de la base de estados vibrónicos desacoplados, para obtener las ecuaciones acopladas en el cuadro de interacción,

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{\nu} [C_{g\nu}(t)e^{-iE_{g\nu}t} |g\nu\rangle + C_{e\tilde{\nu}}(t)e^{-iE_{e\tilde{\nu}}t} |e\tilde{\nu}\rangle].$$

Así, se llega a las siguientes ecuaciones acopladas para los coeficientes:

$$\begin{aligned} i\dot{C}_{g\nu}(t) &= \sum_{\mu} e^{-i(E_{e\tilde{\mu}} - E_{g\nu})t} V_{g\nu, e\tilde{\mu}} C_{e\tilde{\mu}}(t) \\ i\dot{C}_{e\tilde{\nu}}(t) &= \sum_{\mu} e^{i(E_{e\tilde{\nu}} - E_{g\mu})t} V_{e\tilde{\nu}, g\mu} C_{g\mu}(t). \end{aligned}$$

Estas pueden ser reescritas como un sistema algebraico de ecuaciones diferenciales en forma matricial. Definiendo los vectores de coeficientes y la matriz de acople con las fases exponenciales

$$\mathbf{C}_g = \begin{pmatrix} \vdots \\ C_{g\nu} \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad \mathbf{C}_e = \begin{pmatrix} \vdots \\ C_{e\tilde{\nu}} \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad \mathbb{A} = \begin{pmatrix} \vdots & & \\ \dots & e^{-i(E_{e\tilde{\mu}} - E_{g\nu})t} V_{g\nu, e\tilde{\mu}} & \dots \\ \vdots & & \end{pmatrix}.$$

De formar matricial compacta, las ecuaciones quedan

$$\begin{aligned} i\dot{\mathbf{C}}_g &= \mathbb{A}\mathbf{C}_e, \\ i\dot{\mathbf{C}}_e &= \mathbb{A}^\dagger\mathbf{C}_g. \end{aligned}$$

Derivando con respecto al tiempo la primera ecuación y manipulando, se puede llegar a una ecuación exclusiva para \mathbf{C}_g

$$\ddot{\mathbf{C}}_g - \dot{\mathbb{A}}\mathbb{A}^{-1}\dot{\mathbf{C}}_g + \mathbb{A}\mathbb{A}^\dagger\mathbf{C}_g = 0.$$

Así, una vez determinado \mathbf{C}_g se puede calcular $\mathbf{C}_e = \mathbb{A}^{-1}\dot{\mathbf{C}}_g$. En este procedimiento es necesario calcular los elementos de matriz $V_{g\mu,e\bar{\nu}}$, los cuales incluyen el operador desplazamiento y lo hacen más complicado. Además se requiere del cálculo de la matriz inversa \mathbb{A}^{-1} . Por estas razones veamos el desarrollo en la base no desplazada, que a pesar de no ser la base diagonal de $\hat{H}_{\text{mol}}^{\text{dia}}$ puede resultar más sencilla para obtener la dinámica.

Tomando

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{\nu} [B_{g\nu}(t) |g\nu\rangle + B_{e\nu}(t) |e\nu\rangle]$$

se obtienen las siguientes ecuaciones acopladas:

$$\begin{aligned} i\dot{B}_{g\nu}(t) &= E_{g\nu} + \sum_{\mu} V_{g\nu,e\mu} B_{e\mu}(t) \\ i\dot{B}_{e\nu}(t) &= E_{e\bar{\nu}} - \omega_{\nu}\lambda(\sqrt{\nu+1} + \sqrt{\nu} - \lambda) + \sum_{\mu} V_{e\nu,g\mu} B_{e\mu} \end{aligned}$$

definiendo los vectores de coeficientes y la matriz de acoples

$$\mathbf{B}_g = \begin{pmatrix} \vdots \\ B_{g\nu} \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad \mathbf{B}_e = \begin{pmatrix} \vdots \\ B_{e\nu} \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad \mathbb{V} = \begin{pmatrix} \vdots & & \\ \cdots & V_{g\nu,e\mu} & \cdots \\ \vdots & & \end{pmatrix},$$

y además los vectores constantes

$$\mathbf{E}_g = \begin{pmatrix} \vdots \\ E_{g\nu} \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad \tilde{\mathbf{E}}_e = \begin{pmatrix} \vdots \\ E_{e\bar{\nu}} - \omega_{\nu}\lambda(\sqrt{\nu+1} + \sqrt{\nu} - \lambda) \\ \vdots \end{pmatrix},$$

entonces las ecuaciones acopladas quedan reescritas de la forma

$$\begin{aligned} i\dot{\mathbf{B}}_g &= \mathbf{E}_g + \mathbb{V}\mathbf{B}_e \\ i\dot{\mathbf{B}}_e &= \tilde{\mathbf{E}}_e + \mathbb{V}\mathbf{B}_g, \end{aligned}$$

donde se tuvo cuenta que $\mathbb{V}^T = \mathbb{V}$. Derivando con respecto al tiempo y manipulando, se puede

obtener una ecuación dinámica para \mathbf{B}_g :

$$\ddot{\mathbf{B}}_g + \nabla^2 \mathbf{B}_g = -\nabla \tilde{\mathbf{E}}_e,$$

y una vez obtenido \mathbf{B}_g se puede hallar $\mathbf{B}_e = i\nabla(\dot{\mathbf{B}}_g - i\mathbf{E}_g)$. Nótese cómo por medio de la base no desplazada la matriz de acople es más simple por no incluir el operador desplazamiento, además de ser simétrica.

Definiendo los operadores número vibrónico de los estados electrónicos fundamental y excitado \hat{N}_g^{vib} y \hat{N}_e^{vib} como sigue

$$\hat{N}_g^{\text{vib}} = \hat{b}^\dagger \hat{b} |g\rangle\langle g|, \quad \hat{N}_e^{\text{vib}} = \hat{D}(\lambda) \hat{b}^\dagger \hat{b} \hat{D}^\dagger(\lambda) |e\rangle\langle e| \quad (2.108)$$

puede verse cómo evoluciona el valor esperado de estos operadores,

$$N_g^{\text{vib}}(t) = \langle \hat{N}_g^{\text{vib}} \rangle (t) = \langle \psi(t) | \hat{N}_g^{\text{vib}} | \psi(t) \rangle, \quad N_e^{\text{vib}}(t) = \langle \hat{N}_e^{\text{vib}} \rangle (t) = \langle \psi(t) | \hat{N}_e^{\text{vib}} | \psi(t) \rangle \quad (2.109)$$

para comprender por cuáles modos vibracionales transita el sistema dado el acople diabático electrostático tipo gaussiana en coordenadas. Nótese que la población vibracional del estado electrónico excitado fue definida con el número vibracional desplazado. También analizaremos las ocupaciones electrónicas,

$$P_g(t) = \langle |g\rangle\langle g| \rangle (t), \quad P_e(t) = \langle |e\rangle\langle e| \rangle (t) = 1 - P_g(t) \quad (2.110)$$

que es la esencia de ir más allá de la BOA, evidenciar transiciones electrónicas debido a las variaciones vibracionales.

Capítulo 3

Descripción de la radiación

3.1. Descripción cuántica de la radiación en el vacío

La radiación en una microcavidad óptica debe ser descrita con el formalismo de segunda cuantización. Para esto se considera el campo electromagnético en la región de la cavidad cúbica de lado L y volumen $V = L^3$ (por simplicidad), sin presencia de cargas ni corrientes. Luego, a partir de las ecuaciones de Maxwell se buscan variables canónico-conjugadas para aplicar el formalismo de cuantización de Dirac y así obtener operadores de creación y aniquilación fotónicos.

3.1.1. Ecuaciones de Maxwell

Las cuatro ecuaciones de Maxwell están dadas por:

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \mathbf{E} &= \frac{\rho}{\varepsilon_0}, \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0, \\ \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{B}, \\ \nabla \times \mathbf{B} &= \mu_0 \mathbf{J} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{E}.\end{aligned}\tag{3.1}$$

Como la divergencia de un campo rotacional es nula, podemos reescribir \mathbf{B} como el rotacional de un potencial vectorial \mathbf{A} , es decir: $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$. Luego, podemos manipular la tercera ecuación de Maxwell para obtener una relación entre \mathbf{E} y \mathbf{A} .

$$\begin{aligned}\nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \mathbf{A}) = -\nabla \times \left(\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A} \right) \\ \nabla \times \mathbf{E} + \nabla \times \left(\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A} \right) &= 0 \\ \nabla \times \left(\mathbf{E} + \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A} \right) &= 0\end{aligned}$$

Ahora, como el rotacional de un gradiente es nulo, entonces se escribe la expresión dentro del rotacional como el gradiente de un potencial escalar ϕ :

$$\mathbf{E} + \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A} = -\nabla \phi$$

Así, los campos eléctrico y magnético admiten quedar descritos en términos del par potencial escalar y vectorial (ϕ, \mathbf{A}) como sigue:

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi - \frac{\partial}{\partial t}\mathbf{A}, \quad \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (3.2)$$

Los campos físicos eléctrico y magnético son invariantes bajo transformaciones gauge de los potenciales,

$$\phi' = \phi - \frac{\partial}{\partial t}\xi \quad (3.3)$$

$$\mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla\xi \quad (3.4)$$

por lo que tenemos la libertad de realizar transformaciones en función de la función escalar ξ , en principio arbitraria.

3.1.2. Ecuaciones de Maxwell en el vacío

Ahora tomemos el caso de la radiación en el vacío, es decir, sin presencia de cargas ni corrientes ($\rho = 0, \mathbf{J} = 0$),

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{E} &= 0, \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0, \\ \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{B}, \\ \nabla \times \mathbf{B} &= \frac{1}{c^2}\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{E}. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Para el problema de interacción radiación-materia que abordamos, es típico considerar condiciones de transversalidad del campo electromagnético, lo que está bien dado por el *gauge de Coulomb*, en el que se elige la función escalar ξ tal que se cumpla:

$$\phi = 0, \quad \nabla \cdot \mathbf{A} = 0. \quad (3.6)$$

Así, los campos quedan en términos únicamente del potencial vectorial,

$$\mathbf{E} = -\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{A}, \quad \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (3.7)$$

Como consecuencia de esto, la cuarta ecuación de Maxwell en el vacío lleva a una ecuación de onda para el potencial vectorial. Recordando la condición de transversalidad dada en el gauge de Coulomb ($\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$) se tienen el siguiente desarrollo para obtener una ecuación para el potencial

vectorial \mathbf{A} :

$$\begin{aligned}\nabla \times \mathbf{B} &= \frac{1}{c^2} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{E} \\ \nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) &= \frac{1}{c^2} \frac{\partial}{\partial t} \left(-\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A} \right) \\ \nabla(\nabla \cdot \mathbf{A}) - (\nabla \cdot \nabla) \mathbf{A} &= -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{A} \\ -\nabla^2 \mathbf{A} &= -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{A} \\ \nabla^2 \mathbf{A} &= \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{A}.\end{aligned}$$

Por lo tanto, la ecuación de onda para el potencial vectorial es

$$\nabla^2 \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{A} = 0. \quad (3.8)$$

El campo radiativo está confinado en una región cúbica de longitud $L = V^{1/3}$. Tenemos en cuenta esto considerando condiciones de frontera periódicas en el espacio recíproco dado por los vectores de propagación \mathbf{k} que definen los modos del campo. Para hallar variables canónico-conjugadas, podemos realizar una descomposición de Fourier del potencial $\mathbf{A}(r, t)$, donde tomaremos un tiempo inicial $t = 0$ como sigue

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha=1,2} \left[\tilde{A}_{\mathbf{k},\alpha}(t) \mathbf{u}_{\mathbf{k},\alpha}(\mathbf{r}) + \text{c.c.} \right] \quad (3.9)$$

donde los vectores de propagación tienen componentes

$$k_j = \frac{2\pi n}{L}, \quad n = 0, \pm 1, \dots, \quad j = \{x, y, z\} \quad (3.10)$$

debido a las condiciones de frontera periódicas, las componentes de Fourier temporales son

$$\tilde{A}_{\mathbf{k},\alpha}(t) = \tilde{A}_{\mathbf{k},\alpha}(0) e^{-i\omega_{\mathbf{k}} t}, \quad \omega_{\mathbf{k}} = |\mathbf{k}|c, \quad (3.11)$$

y las componentes de Fourier espaciales son

$$\mathbf{u}_{\mathbf{k},\alpha}(\mathbf{r}) = \boldsymbol{\epsilon}_{\alpha} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}. \quad (3.12)$$

Estas últimas incluyen los los vectores unitarios de polarización $\boldsymbol{\epsilon}_{\alpha}$. Para cumplir la condición de transversalidad, es necesario que $\boldsymbol{\epsilon}_{\alpha}$ y \mathbf{k} sean perpendiculares y formen una base $\{\boldsymbol{\epsilon}_1, \boldsymbol{\epsilon}_2, \mathbf{k}/|\mathbf{k}|\}$. Luego, bajo las condiciones de transversalidad y de fronteras periódicas se cumplen las siguientes

relaciones:

$$\frac{1}{V} \int_V d\mathbf{r} \mathbf{u}_{\mathbf{k},\alpha} \cdot \mathbf{u}_{\mathbf{k}',\alpha'}^* = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\alpha\alpha'} \quad (3.13)$$

$$\frac{1}{V} \int_V d\mathbf{r} \mathbf{u}_{\mathbf{k},\alpha} \cdot \mathbf{u}_{\mathbf{k}',\alpha'} = 0 \quad (3.14)$$

$$\frac{1}{V} \int_V d\mathbf{r} \mathbf{u}_{\mathbf{k},\alpha}^* \cdot \mathbf{u}_{\mathbf{k}',\alpha'}^* = 0 \quad (3.15)$$

Se desarrolla el campo eléctrico en términos del potencial vectorial descompuesto en Fourier:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= -\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \\ &= -\sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha=1,2} \left[\left(\frac{d}{dt} \tilde{A}_{\mathbf{k},\alpha}(t) \right) \mathbf{u}_{\mathbf{k},\alpha}(\mathbf{r}) + \left(\frac{d}{dt} \tilde{A}_{\mathbf{k},\alpha}^*(t) \right) \mathbf{u}_{\mathbf{k},\alpha}^*(\mathbf{r}) \right] \\ &= -\sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha=1,2} \left[-i\omega_{\mathbf{k}} \tilde{A}_{\mathbf{k},\alpha}(t) \mathbf{u}_{\mathbf{k},\alpha}(\mathbf{r}) + i\omega_{\mathbf{k}} \tilde{A}_{\mathbf{k},\alpha}^*(t) \mathbf{u}_{\mathbf{k},\alpha}^*(\mathbf{r}) \right] \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha=1,2} \left[i\omega_{\mathbf{k}} \tilde{A}_{\mathbf{k},\alpha}(t) \mathbf{u}_{\mathbf{k},\alpha}(\mathbf{r}) - i\omega_{\mathbf{k}} \tilde{A}_{\mathbf{k},\alpha}^*(t) \mathbf{u}_{\mathbf{k},\alpha}^*(\mathbf{r}) \right] \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha=1,2} \left[i\omega_{\mathbf{k}} \tilde{A}_{\mathbf{k},\alpha}(t) \mathbf{u}_{\mathbf{k},\alpha}(\mathbf{r}) + \text{c.c.} \right] \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha=1,2} \left[\tilde{E}_{\mathbf{k},\alpha}(t) \mathbf{u}_{\mathbf{k},\alpha}(\mathbf{r}) + \text{c.c.} \right], \end{aligned}$$

llegando así a que el campo eléctrico es

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha=1,2} \left[\tilde{E}_{\mathbf{k},\alpha}(t) \mathbf{u}_{\mathbf{k},\alpha}(\mathbf{r}) + \text{c.c.} \right], \quad (3.16)$$

y sus componentes de Fourier temporales son

$$\tilde{E}_{\mathbf{k},\alpha}(t) = i\omega_{\mathbf{k}} \tilde{A}_{\mathbf{k},\alpha}(t). \quad (3.17)$$

Ahora el campo magnético se desarrolla del siguiente modo:

$$\begin{aligned} \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) &= \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha=1,2} \left[\tilde{A}_{\mathbf{k},\alpha}(t) (\nabla \times \mathbf{u}_{\mathbf{k},\alpha}(\mathbf{r})) + \tilde{A}_{\mathbf{k},\alpha}^*(t) (\nabla \times \mathbf{u}_{\mathbf{k},\alpha}^*(\mathbf{r})) \right]. \end{aligned}$$

Si se calcula el rotacional de $\mathbf{u}_{\mathbf{k},\alpha}(\mathbf{r})$ se tiene

$$\begin{aligned}
 \nabla \times \mathbf{u}_{\mathbf{k},\alpha}(\mathbf{r}) &= \nabla \times \left(\boldsymbol{\epsilon}_\alpha e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \right) \\
 &= (\nabla \times \boldsymbol{\epsilon}_\alpha) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} - \boldsymbol{\epsilon}_\alpha \times \nabla e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \\
 &= (\nabla \times \boldsymbol{\epsilon}_\alpha) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} - i(\boldsymbol{\epsilon}_\alpha \times \mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \\
 &= i(\mathbf{k} \times \boldsymbol{\epsilon}_\alpha) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \\
 &= i\mathbf{k} \times \mathbf{u}_{\mathbf{k},\alpha}(\mathbf{r}) \\
 &= i|\mathbf{k}| \frac{\mathbf{k}}{|\mathbf{k}|} \times \mathbf{u}_{\mathbf{k},\alpha}(\mathbf{r}).
 \end{aligned}$$

Nótese que el producto vectorial $\frac{\mathbf{k}}{|\mathbf{k}|} \times \boldsymbol{\epsilon}_\alpha$ dará como resultado el vector unitario de polarización perpendicular a $\boldsymbol{\epsilon}_\alpha$ acompañado de un signo positivo o negativo según el orden que tengan los vectores en la base recíproca $\{\epsilon_1, \epsilon_2, \mathbf{k}/|\mathbf{k}|\}$. Por lo que podemos nombrar $\mathbf{u}'_{\mathbf{k},\alpha}(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{k}}{|\mathbf{k}|} \times \mathbf{u}_{\mathbf{k},\alpha}(\mathbf{r})$, y así

$$\nabla \times \mathbf{u}_{\mathbf{k},\alpha}(\mathbf{r}) = i|\mathbf{k}| \mathbf{u}'_{\mathbf{k},\alpha}(\mathbf{r}).$$

Las propiedades de ortogonalidad se preservan para $\mathbf{u}'_{\mathbf{k},\alpha}(\mathbf{r})$:

$$\frac{1}{V} \int_V d\mathbf{r} \mathbf{u}'_{\mathbf{k},\alpha} \cdot \mathbf{u}'_{\mathbf{k}',\alpha'}^* = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\alpha\alpha'} \quad (3.18)$$

$$\frac{1}{V} \int_V d\mathbf{r} \mathbf{u}'_{\mathbf{k},\alpha} \cdot \mathbf{u}'_{\mathbf{k}',\alpha'} = 0 \quad (3.19)$$

$$\frac{1}{V} \int_V d\mathbf{r} \mathbf{u}'_{\mathbf{k},\alpha}^* \cdot \mathbf{u}'_{\mathbf{k}',\alpha'} = 0 \quad (3.20)$$

Siguiendo con el desarrollo del campo magnético

$$\begin{aligned}
 \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) &= \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha=1,2} \left[i|\mathbf{k}| \tilde{A}_{\mathbf{k},\alpha}(t) \mathbf{u}'_{\mathbf{k},\alpha}(\mathbf{r}) - i|\mathbf{k}| \tilde{A}_{\mathbf{k},\alpha}^*(t) \mathbf{u}'_{\mathbf{k},\alpha}(\mathbf{r}) \right] \\
 &= \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha=1,2} \left[i|\mathbf{k}| \tilde{A}_{\mathbf{k},\alpha}(t) \mathbf{u}'_{\mathbf{k},\alpha}(\mathbf{r}) + \text{c.c.} \right] \\
 &= \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha=1,2} \left[\tilde{B}_{\mathbf{k},\alpha}(t) \mathbf{u}'_{\mathbf{k},\alpha}(\mathbf{r}) + \text{c.c.} \right]
 \end{aligned}$$

se obtiene que el campo magnético es

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha=1,2} \left[\tilde{B}_{\mathbf{k},\alpha}(t) \mathbf{u}'_{\mathbf{k},\alpha}(\mathbf{r}) + \text{c.c.} \right] \quad (3.21)$$

y sus componentes temporales de Fourier son

$$\tilde{B}_{\mathbf{k},\alpha}(t) = i|\mathbf{k}| \tilde{A}_{\mathbf{k},\alpha}(t). \quad (3.22)$$

Es necesario conocer la integral volumétrica del módulo cuadrado de los campos para luego poder calcular el hamiltoniano de radiación. Teniendo en cuenta las propiedades de ortogonalidad de

$\mathbf{u}_{\mathbf{k},\alpha}$, se tiene para el campo eléctrico:

$$\begin{aligned}
 \int_V d\mathbf{r} |\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)|^2 &= \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \sum_{\alpha\alpha'} \int_V d\mathbf{r} \left[\tilde{E}_{\mathbf{k},\alpha}(t) \mathbf{u}_{\mathbf{k},\alpha}(\mathbf{r}) + \tilde{E}_{\mathbf{k},\alpha}^*(t) \mathbf{u}_{\mathbf{k},\alpha}^*(\mathbf{r}) \right] \cdot \left[\tilde{E}_{\mathbf{k}',\alpha'}(t) \mathbf{u}_{\mathbf{k}',\alpha'}(\mathbf{r}) + \tilde{E}_{\mathbf{k}',\alpha'}^*(t) \mathbf{u}_{\mathbf{k}',\alpha'}^*(\mathbf{r}) \right] \\
 &= \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \sum_{\alpha\alpha'} \int_V d\mathbf{r} \left[\tilde{E}_{\mathbf{k},\alpha}(t) \tilde{E}_{\mathbf{k}',\alpha'}^*(t) \mathbf{u}_{\mathbf{k},\alpha}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{u}_{\mathbf{k}',\alpha'}^*(\mathbf{r}) + \tilde{E}_{\mathbf{k}',\alpha'}(t) \tilde{E}_{\mathbf{k},\alpha}^*(t) \mathbf{u}_{\mathbf{k},\alpha}^*(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{u}_{\mathbf{k}',\alpha'}(\mathbf{r}) \right] \\
 &= V \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \sum_{\alpha\alpha'} \left[\tilde{E}_{\mathbf{k},\alpha}(t) \tilde{E}_{\mathbf{k}',\alpha'}^*(t) \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\alpha\alpha'} + \tilde{E}_{\mathbf{k}',\alpha'}(t) \tilde{E}_{\mathbf{k},\alpha}^*(t) \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\alpha\alpha'} \right] \\
 &= 2V \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha} \left| \tilde{E}_{\mathbf{k},\alpha}(t) \right|^2 \\
 &= 2V \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha} \omega_{\mathbf{k}}^2 \tilde{A}_{\mathbf{k},\alpha}^*(t) \tilde{A}_{\mathbf{k},\alpha}(t).
 \end{aligned}$$

De forma similar se puede obtener la integral volumétrica para el campo magnético,

$$\begin{aligned}
 \int_V d\mathbf{r} |\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)|^2 &= 2V \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha} \left| \tilde{B}_{\mathbf{k},\alpha}(t) \right|^2 \\
 &= 2V \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha} |\mathbf{k}|^2 \tilde{A}_{\mathbf{k},\alpha}^*(t) \tilde{A}_{\mathbf{k},\alpha}(t) \\
 &= \frac{2V}{c^2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha} \omega_{\mathbf{k}}^2 \tilde{A}_{\mathbf{k},\alpha}^*(t) \tilde{A}_{\mathbf{k},\alpha}(t).
 \end{aligned}$$

3.1.3. Hamiltoniano de radiación libre

El hamiltoniano de radiación libre dentro de la cavidad cúbica de lado $L = V^{1/3}$ está dado por [24]

$$H_c = \frac{\varepsilon_0}{2} \int_V d\mathbf{r} \left[|\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)|^2 + c^2 |\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)|^2 \right]. \quad (3.23)$$

Con los resultados obtenidos anteriormente para las integrales volumétricas del módulo cuadrado de los campos, se puede ver que

$$\begin{aligned}
 H_c &= \frac{\varepsilon_0}{2} \left[2V \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha} \omega_{\mathbf{k}}^2 \tilde{A}_{\mathbf{k},\alpha}^*(t) \tilde{A}_{\mathbf{k},\alpha}(t) + c^2 \frac{2V}{c^2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha} \omega_{\mathbf{k}}^2 \tilde{A}_{\mathbf{k},\alpha}^*(t) \tilde{A}_{\mathbf{k},\alpha}(t) \right] \\
 &= 2\varepsilon_0 V \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha} \omega_{\mathbf{k}}^2 \tilde{A}_{\mathbf{k},\alpha}^*(t) \tilde{A}_{\mathbf{k},\alpha}(t)
 \end{aligned} \quad (3.24)$$

Este resultado tiene una estructura matemática igual a la energía de un conjunto de osciladores armónicos desacoplados de masa 1, cuya dinámica está dada por

$$\ddot{\tilde{A}}_{\mathbf{k},\alpha} + \omega_{\mathbf{k}}^2 \tilde{A}_{\mathbf{k},\alpha} = 0. \quad (3.25)$$

Por lo tanto, se pueden definir un conjunto de variables $\{Q_{\mathbf{k},\alpha}, P_{\mathbf{k},\alpha}\}$ que serán canónico-conjugadas y nos permitirán realizar el proceso de cuantización más adelante. Tomando entonces $Q_{\mathbf{k},\alpha}$ como las coordenadas normales y $P_{\mathbf{k},\alpha} = \dot{Q}_{\mathbf{k},\alpha}$ los momentos normales de la siguiente manera,

$$Q_{\mathbf{k},\alpha} = \sqrt{\varepsilon_0 V} \left(\tilde{A}_{\mathbf{k},\alpha}^* + \tilde{A}_{\mathbf{k},\alpha} \right), \quad P_{\mathbf{k},\alpha} = i\omega_{\mathbf{k}} \sqrt{\varepsilon_0 V} \left(\tilde{A}_{\mathbf{k},\alpha}^* - \tilde{A}_{\mathbf{k},\alpha} \right), \quad (3.26)$$

entonces las componentes temporales de Fourier del potencial vectorial serán

$$\tilde{A}_{\mathbf{k},\alpha} = \frac{1}{2\omega_{\mathbf{k}}\sqrt{\varepsilon_0 V}}(\omega_{\mathbf{k}}Q_{\mathbf{k},\alpha} + iP_{\mathbf{k},\alpha}), \quad \tilde{A}_{\mathbf{k},\alpha}^* = \frac{1}{2\omega_{\mathbf{k}}\sqrt{\varepsilon_0 V}}(\omega_{\mathbf{k}}Q_{\mathbf{k},\alpha} - iP_{\mathbf{k},\alpha}). \quad (3.27)$$

Por consiguiente, el hamiltoniano radiativo en términos de Q y P es

$$\begin{aligned} H_c &= 2\varepsilon_0 V \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha} \omega_{\mathbf{k}}^2 \frac{1}{4\omega_{\mathbf{k}}^2 \varepsilon_0 V} (\omega_{\mathbf{k}}Q_{\mathbf{k},\alpha} - iP_{\mathbf{k},\alpha})(\omega_{\mathbf{k}}Q_{\mathbf{k},\alpha} + iP_{\mathbf{k},\alpha}) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha} (P_{\mathbf{k},\alpha}^2 + \omega_{\mathbf{k}}^2 Q_{\mathbf{k},\alpha}^2). \end{aligned} \quad (3.28)$$

De forma inmediata se puede ver que Q y P son variables canónico-conjugadas, pues satisfacen las ecuaciones de Hamilton

$$\frac{\partial H_c}{\partial Q_{\mathbf{k},\alpha}} = -\dot{P}_{\mathbf{k},\alpha}, \quad \frac{\partial H_c}{\partial P_{\mathbf{k},\alpha}} = \dot{Q}_{\mathbf{k},\alpha}, \quad (3.29)$$

y los corchetes de Poisson con dichas variables dan como resultado

$$\{Q_{\mathbf{k},\alpha}, P_{\mathbf{k},\alpha'}\} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}\delta_{\alpha\alpha'}. \quad (3.30)$$

3.1.4. Cuantización del hamiltoniano de radiación libre

Siguiendo el formalismo de cuantización de Dirac, a partir de los corchetes de Poisson podemos definir el conmutador cuántico, en donde las variables pasan a ser operadores cuánticos

$$[\hat{Q}_{\mathbf{k},\alpha}, \hat{P}_{\mathbf{k},\alpha}] = i\hbar\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}\delta_{\alpha\alpha'}. \quad (3.31)$$

De aquí, podemos ver las relaciones de conmutación entre las componentes temporales de Fourier del potencial vectorial, que pasan a ser también operadores:

$$\begin{aligned} [\hat{A}_{\mathbf{k},\alpha}, \hat{A}_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger] &= \frac{1}{4\omega_{\mathbf{k}}^2 \varepsilon_0 V} [\omega_{\mathbf{k}}\hat{Q}_{\mathbf{k},\alpha} + i\hat{P}_{\mathbf{k},\alpha}, \omega_{\mathbf{k}}\hat{Q}_{\mathbf{k},\alpha} - i\hat{P}_{\mathbf{k},\alpha}] \\ &= \frac{1}{4\omega_{\mathbf{k}}^2 \varepsilon_0 V} (-i\omega_{\mathbf{k}}[\hat{Q}_{\mathbf{k},\alpha}, \hat{P}_{\mathbf{k},\alpha}] + i\omega_{\mathbf{k}}[\hat{P}_{\mathbf{k},\alpha}, \hat{Q}_{\mathbf{k},\alpha}]) \\ &= -\frac{i}{2\omega_{\mathbf{k}}\varepsilon_0 V} [\hat{Q}_{\mathbf{k},\alpha}, \hat{P}_{\mathbf{k},\alpha}] \\ &= \frac{\hbar}{2\omega_{\mathbf{k}}\varepsilon_0 V} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}\delta_{\alpha\alpha'} \end{aligned}$$

Es claro que los operadores $\hat{A}_{\mathbf{k},\alpha}$ y $\hat{A}_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger$ no son adimensionales, por lo que vale la pena definir a partir de estos un par de operadores que sean adimensionales, y así las unidades de energía en el hamiltoniano sean cargadas únicamente por las constantes que contiene. Sean entonces $\hat{a}_{\mathbf{k},\alpha}$ y $\hat{a}_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger$ los operadores relacionados con $\hat{A}_{\mathbf{k},\alpha}$ y $\hat{A}_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger$:

$$\hat{a}_{\mathbf{k},\alpha} = \sqrt{\frac{2\omega_{\mathbf{k}}\varepsilon_0 V}{\hbar}} \hat{A}_{\mathbf{k},\alpha}, \quad \hat{a}_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger = \sqrt{\frac{2\omega_{\mathbf{k}}\varepsilon_0 V}{\hbar}} \hat{A}_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger \quad (3.32)$$

o en términos de \hat{Q} y \hat{P} :

$$\hat{a}_{\mathbf{k},\alpha} = \sqrt{\frac{\omega_{\mathbf{k}}}{2\hbar}} \left(\hat{Q}_{\mathbf{k},\alpha} + \frac{i}{\omega_{\mathbf{k}}} \hat{P}_{\mathbf{k},\alpha} \right), \quad \hat{a}_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger = \sqrt{\frac{\omega_{\mathbf{k}}}{2\hbar}} \left(\hat{Q}_{\mathbf{k},\alpha} - \frac{i}{\omega_{\mathbf{k}}} \hat{P}_{\mathbf{k},\alpha} \right). \quad (3.33)$$

El conmutador entre estos operadores es

$$\left[\hat{a}_{\mathbf{k},\alpha}, \hat{a}_{\mathbf{k}',\alpha'}^\dagger \right] = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\alpha\alpha'} \quad (3.34)$$

y su evolución temporal conserva la estructura que tienen las componentes temporales de Fourier del potencial vectorial,

$$\hat{a}_{\mathbf{k},\alpha}(t) = \hat{a}_{\mathbf{k},\alpha}(0) e^{-i\omega_{\mathbf{k}}t}. \quad (3.35)$$

Ahora bien, para obtener la forma operatorial del hamiltoniano, escribamos \hat{Q} y \hat{P} en términos de \hat{a} y \hat{a}^\dagger :

$$\hat{Q}_{\mathbf{k},\alpha} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\mathbf{k}}}} \left(\hat{a}_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger + \hat{a}_{\mathbf{k},\alpha} \right), \quad \hat{P}_{\mathbf{k},\alpha} = i\sqrt{\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{2}} \left(\hat{a}_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger - \hat{a}_{\mathbf{k},\alpha} \right) \quad (3.36)$$

Luego, el hamiltoniano cuantizado está dado por

$$\begin{aligned} \hat{H}_c &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha} \left(\hat{P}_{\mathbf{k},\alpha}^2 + \omega_{\mathbf{k}}^2 \hat{Q}_{\mathbf{k},\alpha}^2 \right) \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \left(\hat{a}_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k},\alpha} + \frac{1}{2} \right) \end{aligned} \quad (3.37)$$

donde se hizo uso del conmutador entre \hat{a} y \hat{a}^\dagger .

Además del hamiltoniano, tanto el potencial vectorial como los campos eléctrico y magnético quedan cuantizados en términos de los operadores creación y aniquilación.

$$\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha=1,2} \frac{1}{\omega_{\mathbf{k}}} \sqrt{\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{2\varepsilon_0 V}} \left[\hat{a}_{\mathbf{k},\alpha}(t) \mathbf{u}_{\mathbf{k},\alpha}(\mathbf{r}) + \hat{a}_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger(t) \mathbf{u}_{\mathbf{k},\alpha}^*(\mathbf{r}) \right] \quad (3.38)$$

$$\hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) = i \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha=1,2} \sqrt{\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{2\varepsilon_0 V}} \left[\hat{a}_{\mathbf{k},\alpha}(t) \mathbf{u}_{\mathbf{k},\alpha}(\mathbf{r}) + \hat{a}_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger(t) \mathbf{u}_{\mathbf{k},\alpha}^*(\mathbf{r}) \right] \quad (3.39)$$

$$\hat{\mathbf{B}}(\mathbf{r}, t) = \frac{i}{c} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha=1,2} \sqrt{\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{2\varepsilon_0 V}} \left[\hat{a}_{\mathbf{k},\alpha}(t) \mathbf{u}'_{\mathbf{k},\alpha}(\mathbf{r}) - \hat{a}_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger(t) \mathbf{u}'_{\mathbf{k},\alpha}^*(\mathbf{r}) \right] \quad (3.40)$$

En este trabajo se considera radiación monocromática con polarización lineal, solo hay un valor de \mathbf{k} y la polarización del campo eléctrico se encontrará únicamente en el eje horizontal x . Llamando entonces $\omega_{\mathbf{k}} = \omega_c$ (c hace referencia cavidad) y prescindiendo de los subíndices de los operadores, el hamiltoniano se reduce a

$$\hat{H}_c = \hbar\omega_c \left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right). \quad (3.41)$$

El operador $\hat{a}^\dagger \hat{a}$ es llamado *operador número fotónico*, el cual es hermítico y sus autovalores son enteros:

$$\hat{a}^\dagger \hat{a} |n\rangle = n |n\rangle, \quad n = 0, 1, \dots \quad (3.42)$$

Los estados $|n\rangle$ pertenecen al espacio de Fock, y son autoestados simultáneos del operador número fotónico y el hamiltoniano radiativo. De aquí podemos ver que las autoenergías del hamiltoniano son

$$\hat{H}_c |n\rangle = E_n |n\rangle, \quad E_n = \hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (3.43)$$

Los operadores *creación* y *aniquilación* son \hat{a}^\dagger y \hat{a} respectivamente. Estos suben o bajan el número del estado de Fock:

$$\hat{a}^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle, \quad \hat{a} |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle. \quad (3.44)$$

Al igual que en el caso del hamiltoniano vibracional, podemos redefinir el mínimo de la energía potencial radiativa sin afectar la dinámica del sistema, de tal forma que eliminemos el término constante $\hbar\omega_c/2$. Por último, haciendo $\hbar = 1$ el hamiltoniano radiativo adquiere la forma final

$$\hat{H}_c = \omega_c \hat{a}^\dagger \hat{a} \quad (3.45)$$

y su ecuación de autoestados es

$$\hat{H}_c |n\rangle = E_n |n\rangle, \quad E_n = \omega_c n, \quad n = 0, 1, \dots \quad (3.46)$$

Interacción radiación-materia

4.1. Hamiltoniano de interacción radiación-materia

Una de las principales ventajas de la interacción radiación-materia es que permite investigar la dinámica molecular de forma controlada. En el contexto de este trabajo, la molécula estará confinada en una microcavidad óptica en donde la radiación está cuantizada (recuérdese que la constante de acople radiación-materia depende el volumen de la cavidad, a menor volumen mayor acople). Es por esto que precisamos de una descripción cuántica y no semiclásica de la interacción. Se toman las dimensiones de la molécula mucho menores que las de la cavidad, por lo que es aceptable una aproximación de longitud de onda larga, es decir, la longitud de onda del campo en la cavidad es mucho mayor que el tamaño de la molécula, y así el campo puede considerarse uniforme espacialmente. Se parte entonces por el hamiltoniano de acople mínimo para un sistema molecular de N_{nuc} núcleos y N_{el} electrones, sometido a un campo radiativo, considerando además el gauge de Coulomb:

$$\hat{H} = \sum_{u=1}^N \frac{1}{2m_u} \left(\hat{\mathbf{p}}_u - q_u \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_u, t) \right)^2 + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{u \neq v} \frac{q_u q_v}{|\hat{\mathbf{r}}_u - \hat{\mathbf{r}}_v|} + \hat{H}_c, \quad (4.1)$$

donde los índices u y v incluyen tanto electrones como núcleos, $q_u = -e$ para electrones y $q_u = +eZ_u$ para núcleos, $N = N_{\text{el}} + N_{\text{nuc}}$, el segundo término es el potencial de Coulomb entre todas las cargas eléctricas del sistema (incluyendo electrones y núcleos), y \hat{H}_c es el hamiltoniano de radiación libre.

Bajo la aproximación de longitud de onda larga, el campo electromagnético y su potencial vectorial pueden considerarse uniformes. Esto puede verse tomando una aproximación de la parte espacial $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \approx 1$, por lo que $\mathbf{u}_{\mathbf{k},\alpha} \approx \boldsymbol{\epsilon}_\alpha$ corresponde únicamente a los vectores unitarios de polarización, y el operador potencial vectorial adquiere una forma aproximada en la que depende únicamente del tiempo:

$$\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_u, t) \approx \hat{\mathbf{A}}(t) = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha=1,2} \frac{\boldsymbol{\epsilon}_\alpha}{\omega_{\mathbf{k}}} \sqrt{\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{2\epsilon_0 V}} \left[\hat{a}_{\mathbf{k},\alpha}(t) + \hat{a}_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger(t) \right]. \quad (4.2)$$

Por el interés particular de este trabajo, realizaremos el desarrollo para el caso monomodal, tomando $\omega_{\mathbf{k}} = \omega_c$, tomando $\boldsymbol{\epsilon}$ como única dirección de polarización, y prescindiendo ahora de los subíndices para los operadores creación y aniquilación. Así, el operador potencial vectorial mono-

modal bajo la aproximación de longitud de onda larga es

$$\hat{\mathbf{A}}(t) = \frac{\boldsymbol{\epsilon}}{\omega_c} \sqrt{\frac{\hbar\omega_c}{2\varepsilon_0 V}} \left[\hat{a}(t) + \hat{a}^\dagger(t) \right]. \quad (4.3)$$

Luego, bajo las mismas consideraciones y recordando (3.7), el campo eléctrico toma la forma

$$\hat{\mathbf{E}}(t) = i\boldsymbol{\epsilon} \sqrt{\frac{\hbar\omega_c}{2\varepsilon_0 V}} \left[\hat{a}(t) - \hat{a}^\dagger(t) \right]. \quad (4.4)$$

Este tiene un signo negativo debido a que $\dot{\hat{a}}(t) = -i\omega_c \hat{a}(t)$ y el campo eléctrico es el negativo de la derivada temporal del potencial vectorial. Ahora bien, el primer término del hamiltoniano de acople mínimo entre radiación y materia toma la forma aproximada

$$\begin{aligned} \sum_{u=1}^N \frac{1}{2m_u} \left(\hat{\mathbf{p}}_u - q_u \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_u, t) \right)^2 &\approx \sum_{u=1}^N \frac{1}{2m_u} \left(\hat{\mathbf{p}}_u - q_u \hat{\mathbf{A}}(t) \right)^2 \\ &= \sum_{u=1}^N \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}_u^2}{2m_u} - \frac{q_u}{m_u} \hat{\mathbf{p}}_u \cdot \hat{\mathbf{A}}(t) + \frac{q_u^2}{2m_u} \hat{\mathbf{A}}^2(t) \right) \end{aligned} \quad (4.5)$$

Tomando el caso monomodal y las aproximaciones ya mencionadas, el hamiltoniano de acople mínimo será nombrado $\hat{H}_{\mathbf{p},\mathbf{A}}$, y está dado por

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\mathbf{p},\mathbf{A}}(t) &= \sum_{u=1}^N \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}_u^2}{2m_u} - \frac{q_u}{m_u} \hat{\mathbf{p}}_u \cdot \frac{\boldsymbol{\epsilon}}{\omega_c} \sqrt{\frac{\hbar\omega_c}{2\varepsilon_0 V}} \left[\hat{a}(t) + \hat{a}^\dagger(t) \right] + \frac{q_u^2}{2m_u} \left[\frac{\boldsymbol{\epsilon}}{\omega_c} \sqrt{\frac{\hbar\omega_c}{2\varepsilon_0 V}} \left(\hat{a}(t) + \hat{a}^\dagger(t) \right) \right]^2 \right) \\ &\quad + \hat{V}_{\text{coul}} + \hbar\omega_c \hat{a}^\dagger(t) \hat{a}(t) \end{aligned} \quad (4.6)$$

donde \hat{V}_{coul} hace referencia al potencial de Coulomb dado por el segundo término en (4.1). Sin pérdida de generalidad, se puede trabajar con los operadores en un tiempo fijo $t = 0$, ya que la dinámica temporal recaerá sobre los estados en el cuadro de Schrödinger. Llamando $\hat{H}_{\mathbf{p},\mathbf{A}}(0) = \hat{H}_{\mathbf{p},\mathbf{A}}$, $\hat{a}(0) = \hat{a}$ y $\hat{a}^\dagger(0) = \hat{a}^\dagger$, entonces

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\mathbf{p},\mathbf{A}} &= \sum_{u=1}^N \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}_u^2}{2m_u} - \frac{q_u}{m_u} \hat{\mathbf{p}}_u \cdot \frac{\boldsymbol{\epsilon}}{\omega_c} \sqrt{\frac{\hbar\omega_c}{2\varepsilon_0 V}} \left[\hat{a} + \hat{a}^\dagger \right] + \frac{q_u^2}{2m_u} \left[\frac{\boldsymbol{\epsilon}}{\omega_c} \sqrt{\frac{\hbar\omega_c}{2\varepsilon_0 V}} \left(\hat{a} + \hat{a}^\dagger \right) \right]^2 \right) \\ &\quad + \hat{V}_{\text{coul}} + \hbar\omega_c \hat{a}^\dagger \hat{a} \end{aligned} \quad (4.7)$$

Este es el hamiltoniano en el llamado gauge de velocidades, ya que la interacción está mediada por el término $\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}$. Es conveniente realizar transformaciones para pasar al gauge de longitudes, cuya interacción estará mediada por un término de la forma $\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}$, siendo $\boldsymbol{\mu}$ el momento de dipolo eléctrico molecular total (con las contribuciones de carga electrónicas y nucleares):

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = - \sum_{i=1}^{N_{\text{el}}} e \hat{\mathbf{r}}_i + \sum_{n=1}^{N_{\text{nuc}}} e Z_n \hat{\mathbf{R}}_n = \sum_{u=1}^N q_u \hat{\mathbf{r}}_u. \quad (4.8)$$

Para esto, aplicamos una transformación gauge del tipo *Power-Zienau-Woolley* (PZW) [25–27],

también llamado gauge de longitudes o transformación de Göppert-Mayer:

$$\hat{U}_{\text{PZW}} = e^{i\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \hat{\mathbf{A}}/\hbar}. \quad (4.9)$$

Puede demostrarse que $\hat{H}_{\mathbf{p},\mathbf{A}}$ transforma de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\boldsymbol{\mu},\mathbf{E}} = \hat{U}_{\text{PZW}}^\dagger \hat{H}_{\mathbf{p},\mathbf{A}} \hat{U}_{\text{PZW}} &= \sum_{u=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_u^2}{2m_u} + \hat{V}_{\text{coul}} + \hbar\omega_c \hat{a}^\dagger \hat{a} \\ &+ i\sqrt{\frac{\hbar\omega_c}{2\varepsilon_0 V}} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}} (\hat{a}^\dagger - \hat{a}) + \frac{1}{\hbar\omega_c} \left(\sqrt{\frac{\hbar\omega_c}{2\varepsilon_0 V}} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}} \right)^2. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Nótese que los dos primeros términos corresponden al hamiltoniano molecular total, desarrollado en la sección 2.1 y el tercer término describe la radiación en el vacío. El cuarto término corresponde al producto entre el momento dipolar molecular y el campo eléctrico $-\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \hat{\mathbf{E}}$ (tomando $\hat{\mathbf{E}} = \hat{\mathbf{E}}(0)$), el cual describe la *interacción radiación-materia* en el gauge de longitudes, y el quinto término es la *autoenergía del dipolo cuadrático* (que no depende de operadores de campo), la cual es de gran importancia en casos con más de dos niveles de energía. En nuestro trabajo consideramos un sistema molecular únicamente con dos niveles de energía, por lo que dicho término solo aporta un valor constante en el hamiltoniano sin afectar la dinámica, por lo que podemos prescindir de éste. Así, el hamiltoniano de acople mínimo, bajo la aproximación de longitud de onda larga, y con radiación monomodal, puede ser resumido de la siguiente manera:

$$\hat{H}_{\boldsymbol{\mu},\mathbf{E}} = \hat{H}_{\text{mol}} + \hat{H}_c - \hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \hat{\mathbf{E}} \quad (4.11)$$

donde

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \hat{\mathbf{E}} = i\sqrt{\frac{\hbar\omega_c}{2\varepsilon_0 V}} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}} (\hat{a} - \hat{a}^\dagger). \quad (4.12)$$

Para tener un hamiltoniano de interacción radiación-materia con elementos de matriz reales, se realiza una transformación unitaria de fase sobre los operadores fotónicos:

$$\hat{U}_{\frac{\pi}{2}} = e^{i\frac{\pi}{2}\hat{a}^\dagger \hat{a}}. \quad (4.13)$$

Así, el hamiltoniano toma la forma final

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{PF}} &= \hat{U}_{\frac{\pi}{2}}^\dagger \hat{H}_{\boldsymbol{\mu},\mathbf{E}} \hat{U}_{\frac{\pi}{2}} \\ &= \hat{H}_{\text{mol}} + \hat{H}_c + \sqrt{\frac{\hbar\omega_c}{2\varepsilon_0 V}} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}} (\hat{a}^\dagger + \hat{a}). \end{aligned} \quad (4.14)$$

Este es conocido como el hamiltoniano de Pauli-Fierz, pero sin el término de autoenergía del dipolo cuadrático. Este hamiltoniano reducido será el que se empleará para estudiar la dinámica de la molécula diatómica de dos niveles electrónicos inmersa dentro de en una microcavidad óptica.

4.2. Momento de dipolo eléctrico molecular

El operador de dipolo eléctrico molecular (o simplemente operador dipolo) es hermítico y de paridad negativa (impar), por lo que su regla de selección conecta únicamente estados con paridad contraria. Este puede separarse en momento dipolar electrónico más nuclear. Supongamos entonces que el campo eléctrico tiene polarización lineal en x , así, llamamos $\hat{\mu}_x = \boldsymbol{\epsilon} \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}$ y queda reescrito como

$$\hat{\mu}_x = \boldsymbol{\epsilon} \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}} = \sum_{i=1}^{N_{\text{el}}} e\hat{x}_i + \sum_{n=1}^{N_{\text{nuc}}} eZ_n\hat{X}_n = \hat{\mu}_{\text{el}} + \hat{\mu}_{\text{nuc}} \quad (4.15)$$

En nuestro problema de investigación, los estados electrónicos $|g\rangle$ y $|e\rangle$ son de paridad contraria, por lo que el operador de momento dipolar electrónico sólo tendrá elementos de matriz extradiagonales. Sus elementos de matriz en la base adiabática no desplazada son

$$\begin{aligned} \langle g\mu | \hat{\mu}_{\text{el}} | g\nu \rangle &= \langle e\mu | \hat{\mu}_{\text{el}} | e\nu \rangle = 0, \\ \langle g\mu | \hat{\mu}_{\text{el}} | e\nu \rangle &= \langle e\nu | \hat{\mu}_{\text{el}} | g\mu \rangle = \left(-e \sum_{i=1}^{N_{\text{el}}} \langle g | \hat{x}_i | e \rangle \right) \delta_{\mu\nu}, \end{aligned}$$

y por lo tanto, el operador queda expandido en la base como

$$\hat{\mu}_{\text{el}} = d_{\text{el}} \left(|g\rangle\langle e| + |e\rangle\langle g| \right). \quad (4.16)$$

donde

$$d_{\text{el}} = -e \sum_{i=1}^{N_{\text{el}}} \langle g | \hat{x}_i | e \rangle \quad (4.17)$$

corresponde a la magnitud total del momento dipolar electrónico. Ahora bien, el operador de momento dipolar nuclear selecciona modos vibracionales dentro del mismo potencial, pues sus elementos de matriz son

$$\begin{aligned} \langle g\mu | \hat{\mu}_{\text{nuc}} | g\nu \rangle &= \langle e\mu | \hat{\mu}_{\text{nuc}} | e\nu \rangle = e \sum_{n=1}^{N_{\text{nuc}}} Z_n \langle \mu | \hat{X}_n | \nu \rangle, \\ \langle g\mu | \hat{\mu}_{\text{nuc}} | e\nu \rangle &= \langle e\nu | \hat{\mu}_{\text{nuc}} | g\mu \rangle = 0 \end{aligned}$$

Recordando el procedimiento realizado al momento de cuantizar el hamiltoniano nuclear y tomando el caso monomodal, las posiciones nucleares pueden ser reescritas en términos de las coordenadas normales como

$$\hat{X}_n = \frac{d_n^{(g)}}{\sqrt{M_n}} \left(\hat{q} - q^{(a)} \right) + X_n^{(a)} \quad (4.18)$$

donde $a = \{g, e\}$ denota el estado electrónico en cuestión, $X_n^{(a)}$ son las coordenadas donde se encuentra el mínimo del potencial efectivo, M_n es la masa del núcleo y $d_n^{(g)}$ son las entradas de los autovectores de la matriz Hessiana del potencial efectivo del estado electrónico fundamental evaluada en los mínimos escalados por las masas. Así, el operador de momento dipolar nuclear

para el estado electrónico a queda de la forma

$$\hat{\mu}_{\text{nuc}}^{(a)} = e \sum_{n=1}^{N_{\text{nuc}}} Z_n \frac{d_n^{(g)}}{\sqrt{M_n}} (\hat{q} - q^{(a)}) + e \sum_{n=1}^{N_{\text{nuc}}} Z_n X_n^{(a)}, \quad (4.19)$$

y en términos de operadores vibracionales

$$\hat{\mu}_{\text{nuc}}^{(a)} = e \sum_{n=1}^{N_{\text{nuc}}} Z_n \frac{d_n^{(g)}}{\sqrt{M_n}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_v}} (\hat{b}^\dagger + \hat{b} - 2\lambda^{(a)}) + e \sum_{n=1}^{N_{\text{nuc}}} Z_n X_n^{(a)}. \quad (4.20)$$

Como $q^{(g)} = 0$, $\lambda^{(g)} = 0$ y $\lambda^{(e)} = \lambda$, entonces el operador de momento dipolar nuclear total es

$$\begin{aligned} \hat{\mu}_{\text{nuc}} &= \hat{\mu}_{\text{nuc}}^{(g)} |g\rangle\langle g| + \hat{\mu}_{\text{nuc}}^{(e)} |e\rangle\langle e| \\ &= \left(e \sum_{n=1}^{N_{\text{nuc}}} Z_n \frac{d_n^{(g)}}{\sqrt{M_n}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_v}} \right) (\hat{b}^\dagger + \hat{b}) |g\rangle\langle g| + \left(e \sum_{n=1}^{N_{\text{nuc}}} Z_n X_n^{(g)} \right) |g\rangle\langle g| \\ &\quad + \left(e \sum_{n=1}^{N_{\text{nuc}}} Z_n \frac{d_n^{(g)}}{\sqrt{M_n}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_v}} \right) (\hat{b}^\dagger + \hat{b} - 2\lambda) |e\rangle\langle e| + \left(e \sum_{n=1}^{N_{\text{nuc}}} Z_n X_n^{(e)} \right) |e\rangle\langle e|. \end{aligned}$$

Llamando a las constantes de la siguiente forma:

$$d_{\text{nuc}} = e \sum_{n=1}^{N_{\text{nuc}}} Z_n \frac{d_n^{(g)}}{\sqrt{M_n}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_v}} \quad (4.21)$$

$$f_a = e \sum_{n=1}^{N_{\text{nuc}}} Z_n X_n^{(a)}, \quad (4.22)$$

luego el dipolo nuclear queda de la forma

$$\begin{aligned} \hat{\mu}_{\text{nuc}} &= d_{\text{nuc}} \left[(\hat{b}^\dagger + \hat{b}) |g\rangle\langle g| + (\hat{b}^\dagger + \hat{b} - 2\lambda) |e\rangle\langle e| \right] + f_g |g\rangle\langle g| + f_e |e\rangle\langle e| \\ &= d_{\text{nuc}} \left[\hat{b}^\dagger + \hat{b} - 2\lambda |e\rangle\langle e| \right] + f_g + (f_e - f_g) |e\rangle\langle e| \\ &= d_{\text{nuc}} \left[\hat{b}^\dagger + \hat{b} - \left(2\lambda - \frac{f_e - f_g}{d_{\text{nuc}}} \right) |e\rangle\langle e| \right] + f_g. \end{aligned}$$

Desarrollando $(f_e - f_g)/d_{\text{nuc}}$ se puede obtener que es igual a 2λ , por lo que el término en el paréntesis se anula, llegando finalmente a

$$\hat{\mu}_{\text{nuc}} = d_{\text{nuc}} (\hat{b}^\dagger + \hat{b}) + f_g. \quad (4.23)$$

Por lo tanto,

$$\hat{\mu}_x = \boldsymbol{\epsilon} \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}} = d_{\text{el}} (|g\rangle\langle e| + |e\rangle\langle g|) + d_{\text{nuc}} (\hat{b}^\dagger + \hat{b}) + f_g. \quad (4.24)$$

Una vez realizado el desarrollo del operador dipolar, se puede ver que el Hamiltoniano de interacción radiación-materia adquiere la siguiente forma:

$$\hat{H}_{\text{int}} = g_{\text{el}} (|g\rangle\langle e| + |e\rangle\langle g|) (\hat{a}^\dagger + \hat{a}) + g_{\text{nuc}} (\hat{b}^\dagger + \hat{b}) (\hat{a}^\dagger + \hat{a}) + g_{f_g} \quad (4.25)$$

donde las constantes de acople radiación-materia son

$$g_{\text{el}} = \sqrt{\frac{\hbar\omega_c}{2\varepsilon_0 V}} d_{\text{el}} \quad (4.26)$$

$$g_{\text{nuc}} = \sqrt{\frac{\hbar\omega_c}{2\varepsilon_0 V}} d_{\text{nuc}} \quad (4.27)$$

$$g_{f_g} = \sqrt{\frac{\hbar\omega_c}{2\varepsilon_0 V}} f_g \quad (4.28)$$

Asumimos que la molécula en cuestión es homonuclear, con lo que no tiene dipolo nuclear permanente, por lo que se desprecian los términos del dipolo nuclear. Denominamos $g_{\text{el}} \equiv g$ al acople radiación-materia y el hamiltoniano de interacción radiación materia toma la forma

$$\hat{H}_{\text{int}} = g \left(|g\rangle\langle e| + |e\rangle\langle g| \right) \left(\hat{a}^\dagger + \hat{a} \right). \quad (4.29)$$

Finalmente, el hamiltoniano total es

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{mol}} + \hat{H}_c + \hat{H}_{\text{int}}. \quad (4.30)$$

El aporte de esta investigación se centra en agregar la dinámica no-adiabática molecular en \hat{H}_{mol} , la cual no ha sido considerada hasta ahora en moléculas sujetas a radiación cuantizada.

4.3. Modelos de interacción radiación-materia con el hamiltoniano molecular adiabático

Es bien conocida la dinámica de un sistema de dos niveles electrónicos interactuando con radiación cuantizada: Modelo tipo *Quantum-Rabi* (QR). En este modelo se obtienen oscilaciones temporales de las poblaciones electrónicas según la intensidad del acople dipolar, también llamadas *oscilaciones de Rabi*. Si se considera un acople débil, es posible utilizar la aproximación de onda rotante (RWA), con lo que se llega al modelo de *Jaynes-Cummings* (JC), en la que se desprecian los términos contrarrotantes que no preservan la energía del hamiltoniano de interacción. Al considerar que en cada nivel electrónico hay modos vibracionales, el factor de Huang-Rhys λ viene a jugar un papel importante y se agrega el término tipo Holstein al hamiltoniano. Así, si el sistema interactúa con radiación cuantizada, se tiene un modelo tipo *Holstein Quantum Rabi* (HQR), y con aproximación de onda rotante podría llamarse *Holstein Jaynes-Cummings* (HJC). En estos modelos mencionados, las curvas (1D) o hipersuperficies (nD) de energía potencial de la molécula se encuentran descritas por los autoestados del Hamiltoniano electrónico para cada geometría molecular, por lo que el movimiento nuclear no puede inducir transiciones entre estados electrónicos. Veamos entonces cómo son cada uno de estos modelos adiabáticos para comparar con nuestro problema no-adiabático.

4.3.1. Modelos tipo Quantum Rabi y Jaynes-Cummings

El modelo tipo QR da una primera aproximación al problema de interacción radiación-materia a nivel cuántico de manera muy simplificada, tomando un sistema, ya sea un átomo o una molécula,

de dos niveles electrónicos $|g\rangle$ y $|e\rangle$ sin considerar sus modos vibracionales, que interactúa con un modo de radiación cuantizada de una cavidad óptica con frecuencia ω_c (Figura 4.1(a)).

Es común usar la notación de operadores fermiónicos de pseudospín de excitación $\hat{\sigma}^+ = |e\rangle\langle g|$ y de desexcitación $\hat{\sigma}^- = |g\rangle\langle e|$, de donde es inmediato ver que un operador de proyección se construye con el producto de dos operadores de transición, como $\hat{\sigma}^+\hat{\sigma}^- = |e\rangle\langle e|$. Así, en unidades atómicas el hamiltoniano QR para el sistema está dado por

$$\hat{H}_{\text{QR}} = \omega_c \hat{a}^\dagger \hat{a} + \omega_e \hat{\sigma}^+ \hat{\sigma}^- + \underbrace{g (\hat{\sigma}^+ + \hat{\sigma}^-) (\hat{a}^\dagger + \hat{a})}_{\text{Rabi excitón-fotón}} \quad (4.31)$$

Cabe anotar que que el régimen físico depende del valor que toma el factor de acople g , de modo que se definen tres regímenes; a saber

$$\begin{aligned} g \ll \omega_e &\rightarrow \text{Acople débil} \\ g \sim \omega_e &\rightarrow \text{Acople fuerte} \\ g \gg \omega_e &\rightarrow \text{Acople ultra-fuerte,} \end{aligned}$$

lo cual tiene que ver con la magnitud del splitting de Rabi $2g$ que es capaz de realizar la interacción en comparación con la frecuencia natural del sistema ω_e . Al pasar al cuadro de interacción, se pueden ver que las componentes de oscilación rotantes son $(\hat{\sigma}^+ \hat{a} + \hat{\sigma}^- \hat{a}^\dagger)$, y las contrarrotantes son $(\hat{\sigma}^- \hat{a} + \hat{\sigma}^+ \hat{a}^\dagger)$. La aproximación de onda rotante (RWA) consiste en despreciar los términos contrarrotantes, y es válida para g pequeño comparado con las energías ω_c y ω_e sin perturbar. Aplicando la RWA se obtiene el hamiltoniano de Jaynes-Cummings:

$$\hat{H}_{\text{JC}} = \omega_c \hat{a}^\dagger \hat{a} + \omega_e \hat{\sigma}^+ \hat{\sigma}^- + \underbrace{g (\hat{\sigma}^+ \hat{a} + \hat{\sigma}^- \hat{a}^\dagger)}_{\text{JC excitón-fotón}} \quad (4.32)$$

El último término da cuentas del acople radiación-materia, y se interpreta como excitación del estado electrónico fundamental al electrónico excitado cuando se absorben fotones ($\hat{\sigma}^+ \hat{a}$), y desexcitación del estado electrónico excitado al fundamental cuando se emiten fotones ($\hat{\sigma}^- \hat{a}^\dagger$). Esto hace que en el modelo JC se preserve el número de excitaciones globales (la dinámica queda restringida a una variedad de excitación). En el régimen ultrafuerte la aproximación RWA ya no es válida, lo cual tiene consecuencias en cuanto a la conservación de variedades de excitación.

4.3.2. Modelos tipo Holstein Quantum Rabi y Holstein Jaynes-Cummings

En el modelo HQR se tienen en cuenta los modos vibracionales de la molécula con energía ω_v , es decir, es un modelo con estructura interna, y los mínimos de las curvas de potencial se distancian entre sí proporcionalmente con el factor de Huang-Rhys λ (Figura 4.1(b)). Por esto se incluye el término Holstein excitón-vibrónico. Si se considera que los acoples radiativos con los modos vibracionales son despreciables, entonces el hamiltoniano es

$$\hat{H}_{\text{HQR}} = \omega_c \hat{a}^\dagger \hat{a} + \omega_e \hat{\sigma}^+ \hat{\sigma}^- + \underbrace{\omega_v \left[\hat{b}^\dagger \hat{b} - \lambda (\hat{b}^\dagger + \hat{b} - \lambda) \hat{\sigma}^+ \hat{\sigma}^- \right]}_{\text{Holstein excitón-vibrónico}} + \underbrace{g (\hat{\sigma}^+ + \hat{\sigma}^-) (\hat{a}^\dagger + \hat{a})}_{\text{Rabi excitón-fotón}} \quad (4.33)$$

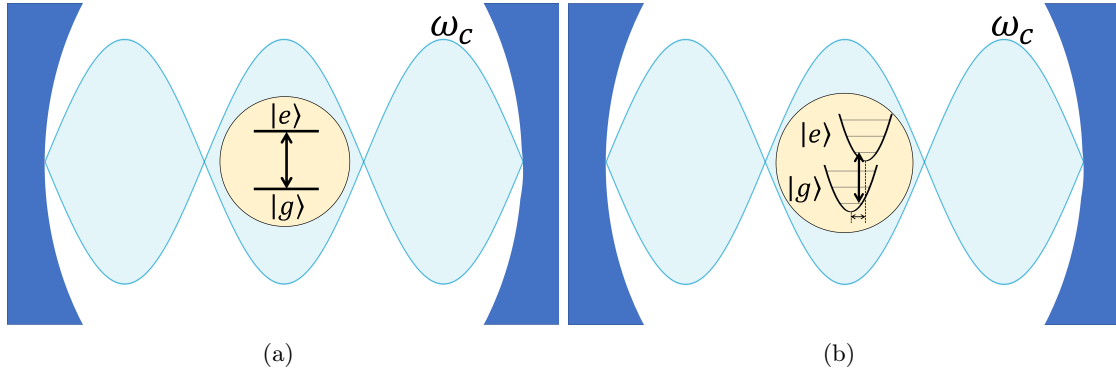


Figura 4.1: (a) Esquema de los modelos QR y JC para un sistema de dos niveles electrónicos (sin estructura) inmerso en una cavidad óptica con un modo de cavidad de frecuencia ω_c . (b) Esquema de los modelos HQR y HJC para un sistema de dos niveles electrónicos con estructura interna vibracional inmerso en una cavidad óptica con un modo de cavidad de frecuencia ω_c .

Ahora, si g se encuentra en el régimen de acople fuerte cumple las condiciones para aplicar RWA, obteniendo así el modelo tipo Holstein Jaynes-Cummings:

$$\hat{H}_{\text{HJC}} = \omega_c \hat{a}^\dagger \hat{a} + \omega_e \hat{\sigma}^+ \hat{\sigma}^- + \underbrace{\omega_v \left[\hat{b}^\dagger \hat{b} - \lambda (\hat{b}^\dagger + \hat{b} - \lambda) \hat{\sigma}^+ \hat{\sigma}^- \right]}_{\text{Holstein excitón-vibrónico}} + \underbrace{g (\hat{\sigma}^+ \hat{a} + \hat{\sigma}^- \hat{a}^\dagger)}_{\text{JC excitón-fotón}} \quad (4.34)$$

La base a utilizar para hallar los estados estacionarios de los modelos tipo Holstein debe incluir ahora estados vibracionales. Dada la completitud de ambas bases, puede usarse o bien la base con los modos vibracionales sin desplazar $\{|n g \nu\rangle, |n e \nu\rangle\}$, o bien la base desplazada para los estados vibracionales del estado electrónico fundamental $\{|n g \tilde{\nu}\rangle, |n e \tilde{\nu}\rangle\}$, donde $|\tilde{\nu}\rangle = \hat{D}(\lambda) |\nu\rangle$ y $\hat{D}(\lambda) = \exp[\lambda(\hat{b}^\dagger - \hat{b})]$ es el operador de desplazamiento vibracional. Nótese que se pueden retomar los modelos QR y JC despreciando los modos vibracionales, es decir, haciendo $\omega_v = 0$.

4.4. Modelo de interacción radiación-materia con el hamiltoniano molecular no-adiabático

En este trabajo se ha extendido el modelo HQR adicionando acoples no-adiabáticos moleculares. Con esto surge la posibilidad de transiciones electrónicas debidas a la dinámica vibrónica. Es por esto que se consideran los modelos HQR o HJC agregando un potencial de acople diabático electrostático entre las dos curvas electrónicas de energía potencial (Figura 4.2). Estos los llamaremos entonces Holstein Quantum Rabi no-adiabático (HQR-NA) y Holstein Jaynes-Cummings no-adiabático (HJC-NA) en caso de aplicar RWA al hamiltoniano de interacción. En particular, se toma el acople diabático tipo gaussiana expresada en coordenadas y centrada en el punto de cruce de las curvas electrónicas de energía potencial.

Así, el Hamiltoniano HQR-NA puede construirse del siguiente modo:

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_{\text{HQR-NA}} = & \omega_c \hat{a}^\dagger \hat{a} + \omega_e \hat{\sigma}^+ \hat{\sigma}^- + \underbrace{\omega_v \left[\hat{b}^\dagger \hat{b} - \lambda (\hat{b}^\dagger + \hat{b} - \lambda) \hat{\sigma}^+ \hat{\sigma}^- \right]}_{\text{Holstein excitón-vibrónico}} \\
 & + \underbrace{\frac{V}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp \left[-\frac{(\hat{q} - q_c)^2}{2\sigma^2} \right]}_{\text{Acople diabático } \hat{V}} (\hat{\sigma}^+ + \hat{\sigma}^-) + \underbrace{g (\hat{\sigma}^+ + \hat{\sigma}^-) (\hat{a}^\dagger + \hat{a})}_{\text{Rabi excitón-fotón}}, \tag{4.35}
 \end{aligned}$$

donde $\hat{q} = (\hat{b}^\dagger + \hat{b})/\sqrt{2\omega_v}$, q_c es el punto de cruce entre los dos potenciales efectivos, σ es el ancho de la gaussiana indicando la extensión espacial del acoplamiento y V es la intensidad del acople diabático electrostático.

Si aplicamos RWA a la interacción radiación-materia se obtiene el modelo HJC-NA, cuyo hamiltoniano debe modificarse en la forma

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_{\text{HJC-NA}} = & \omega_c \hat{a}^\dagger \hat{a} + \omega_e \hat{\sigma}^+ \hat{\sigma}^- + \underbrace{\omega_v \left[\hat{b}^\dagger \hat{b} - \lambda (\hat{b}^\dagger + \hat{b} - \lambda) \hat{\sigma}^+ \hat{\sigma}^- \right]}_{\text{Holstein excitón-vibrónico}} \\
 & + \underbrace{\frac{V}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp \left[-\frac{(\hat{q} - q_c)^2}{2\sigma^2} \right]}_{\text{Acople diabático } \hat{V}} (\hat{\sigma}^+ + \hat{\sigma}^-) + \underbrace{g (\hat{\sigma}^+ \hat{a} + \hat{\sigma}^- \hat{a}^\dagger)}_{\text{JC excitón-fotón}} \tag{4.36}
 \end{aligned}$$

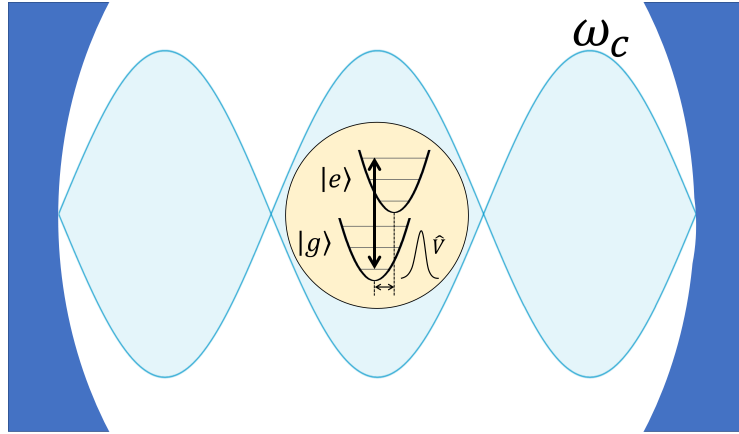


Figura 4.2: Esquema de los modelos HQR-NA y HJC-NA para un sistema de dos niveles electrónicos con estructura interna vibracional y acople diabático electrostático tipo gaussiana en coordenadas, inmerso en una cavidad óptica con un modo de cavidad de frecuencia ω_c .

4.5. Polaritones

Los estados estacionarios que se obtienen de los modelos de interacción radiación-materia tienen una estructura bastante interesante, ya que son estados híbridos entrelazados entre materia y radiación. Comencemos por ver cómo son los autoestados de modelo de JC, que se pueden obtener fácilmente de forma analítica. A partir de estos, podremos entender estructuralmente los

autoestados de los modelos vibracionales tipo Holstein.

4.5.1. Autoestados del modelo de Jaynes-Cummings

Los elementos de matriz de \hat{H}_{JC} en la base $\{|m g\rangle, |n e\rangle\}$ son

$$\begin{aligned}\langle m g | \hat{H}_{\text{JC}} | n e \rangle &= n \omega_c \delta_{m,n} \\ \langle m g | \hat{H}_{\text{JC}} | n e \rangle &= g \sqrt{n+1} \delta_{m,n+1} \\ \langle m e | \hat{H}_{\text{JC}} | n g \rangle &= g \sqrt{n} \delta_{m,n-1} \\ \langle m e | \hat{H}_{\text{JC}} | n e \rangle &= (n \omega_c + \omega_e) \delta_{m,n}\end{aligned}$$

Así, la representación matricial del hamiltoniano JC tiene la siguiente forma diagonal por bloques:

$$\begin{pmatrix} 0 & & & & & & & & \\ & \omega_e + 0\omega_c & \sqrt{1}g & & & & & & \\ & \sqrt{1}g & 1\omega_c & & & & & & \\ & & & \omega_e + 1\omega_c & \sqrt{2}g & & & & \\ & & & \sqrt{2}g & 2\omega_c & & & & \\ & & & & & \ddots & & & \\ & & & & & & \omega_e + n\omega_c & g\sqrt{n+1} & \\ & & & & & & g\sqrt{n+1} & (n+1)\omega_c & \\ & & & & & & & & \ddots \end{pmatrix}$$

donde los espacios en blanco son ceros de la matriz. El primer bloque es singular y sólo contiene el estado $|0 g\rangle$ con energía 0, que no se acopla con ningún otro. Los demás bloques 2×2 están bien definidos en el subespacio $\{|n e\rangle, |n+1 g\rangle\}$. Definimos entonces

$$\mathbb{H}_n = \begin{pmatrix} \omega_e + n\omega_c & g\sqrt{n+1} \\ g\sqrt{n+1} & (n+1)\omega_c \end{pmatrix}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (4.37)$$

La descomposición espectral del hamiltoniano de la variedad de excitación n -ésima se expresa como

$$\begin{aligned}\hat{H}_n &= (\omega_e + n\omega_c) |n e\rangle\langle n e| + g\sqrt{n+1} |n e\rangle\langle n+1 g| \\ &+ g\sqrt{n+1} |n+1 g\rangle\langle n e| + (n+1)\omega_c |n+1 g\rangle\langle n+1 g|.\end{aligned} \quad (4.38)$$

En la variedad de excitación n -ésima se acoplan únicamente los estados $|n e\rangle$ y $|n+1 g\rangle$. Podemos entonces diagonalizar el bloque \mathbb{H}_n para encontrar la forma generalizada de los autoestados y las autoenergías del hamiltoniano JC. Las autoenergías para la variedad n -ésima son

$$E_{n\pm}(\Delta) = (n+1)\omega_c - \frac{\Delta}{2} \pm \frac{\Omega_n(\Delta)}{2}, \quad \Delta = \omega_c - \omega_e, \quad (4.39)$$

donde se define el *detuning* Δ , que es la diferencia entre las frecuencias del modo de la cavidad ω_c y la frecuencia natural ω_e del sistema de dos niveles. Además, la cantidad definida como

$$\Omega_n(\Delta) = \sqrt{\Delta^2 + 4g^2(n+1)} \quad (4.40)$$

es conocida como la *frecuencia de Rabi*, la cual depende del detuning Δ y de la variedad de excitación n -ésima que se contempla. En el caso de resonancia entre el modo de la cavidad y el sistema de dos niveles ($\omega_e = \omega_c = \omega$), el detuning es $\Delta = 0$, y la frecuencia de Rabi es $\Omega_n(0) = 2g\sqrt{(n+1)}$. En este caso específico la TISE y las autoenergías del sistema acoplado son

$$\hat{H}_n |n\pm\rangle = E_{n\pm}(0) |n\pm\rangle, \quad E_{n\pm}(0) = (n+1)\omega \pm g\sqrt{n+1}. \quad (4.41)$$

Para este caso particular de $\Delta = 0$, los autoestados polaritónicos de la variedad n -ésima de excitación tienen una forma simple de combinación

$$|P_{n\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|n+1g\rangle \pm |ne\rangle) \quad (4.42)$$

y la diferencia energética entre el par de estados polaritónicos $|P_{n+}\rangle$ y $|P_{n-}\rangle$ es

$$\Delta E_n = 2g\sqrt{n+1} \quad (4.43)$$

Estos autoestados exhiben entrelazamiento entre radiación y materia, y son llamados *polaritones*. La convención es llamar *polaritón superior* (*upper polariton*) al estado $|P_{n+}\rangle$ con energía E_{n+} y *polaritón inferior* (*lower polariton*) al estado $|P_{n-}\rangle$ con energía más baja E_{n-} . Si se consideran únicamente los modos $|0\rangle$ y $|1\rangle$ de la cavidad (figura 4.3), entonces los polaritones de la primera variedad de excitación, sus energías y su separación Rabi son respectivamente

$$|P_{0\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1g\rangle \pm |0e\rangle), \quad E_{0\pm}(0) = \omega \pm g, \quad \Delta E_0 = 2g \quad (4.44)$$

Una forma de identificar cuáles autoestados son polaritones y cuales no es por medio del valor esperado del operador número fotónico. Para el caso mostrado en la figura 4.3:

$$\begin{aligned} \langle 0g | \hat{a}^\dagger \hat{a} | 0g \rangle &= 0 \\ \langle P_{0\pm} | \hat{a}^\dagger \hat{a} | P_{0\pm} \rangle &= 1/2, \end{aligned}$$

Por lo que se cumple la siguiente desigualdad para los polaritones de la primera variedad de excitación

$$0 < \langle P_{0\pm} | \hat{a}^\dagger \hat{a} | P_{0\pm} \rangle < 1. \quad (4.45)$$

Esto se puede generalizar para los modelos QR y tipo Holstein, ya que en la primera variedad de excitación los autoestados tienen combinaciones lineales con $|0\rangle$ y $|1\rangle$. Por lo tanto, proponemos el siguiente criterio de categorización dentro de la primera variedad de excitación:

$$\begin{aligned} \text{Si } 0 < \langle \psi | \hat{a}^\dagger \hat{a} | \psi \rangle < 1 &\Rightarrow |\psi\rangle \text{ es polaritón brillante} \\ \text{Si } \langle \psi | \hat{a}^\dagger \hat{a} | \psi \rangle = 0 &\Rightarrow |\psi\rangle \text{ en un estado oscuro sin radiación.} \end{aligned} \quad (4.46)$$

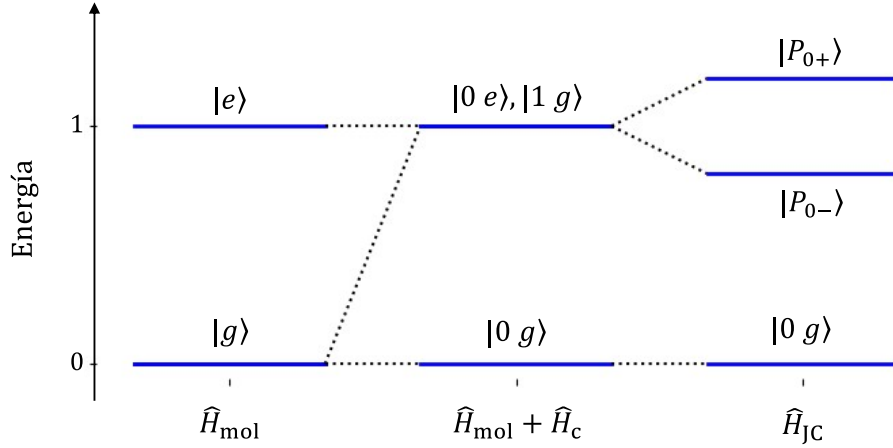


Figura 4.3: Diagrama de niveles de energía para el modelo de Jaynes-Cummings en resonancia, es decir, $\omega_e = \omega_c = 1$, $g = 0,2$. Se muestra su construcción a partir de los autoestados del Hamiltoniano molecular más el de radiación y el hamiltonano del modelo JC, tomando hasta la primera variedad de excitación.

En general, no necesariamente se obtiene $\langle \hat{a}^\dagger \hat{a} \rangle = 0$ con $|0g\rangle$, pues en los modelos sin RWA es posible obtener autoestados que se encuentren en el estado excitado de la materia $|e\rangle$ sin acoplarse al primer modo excitado de la cavidad $|1\rangle$. Estos últimos son llamados *polaritones oscuros* (*dark polaritons*) o *excitones oscuros* (*dark excitons*); siendo entonces los *polaritones brillantes* (*bright polaritons*) aquellos se logran acoplar a los modos excitados de la cavidad, como por ejemplo los que se muestran en la figura 4.3.

4.5.2. Autoestados del modelo de Holstein-Jaynes-Cummings ($\lambda = 0$)

Analizaremos los autoestados del HJC con $\lambda = 0$ para hacernos una idea de la forma que tienen los estados polaritónicos en los modelos tipo Holstein. Si $\lambda = 0$, los estados vibrónicos son indistinguibles entre los estados electrónicos $|g\rangle$ y $|e\rangle$, es decir, sería un caso en el que $|\tilde{\nu}\rangle = |\nu\rangle$. Llamaremos $|n\rangle \equiv |n_c\rangle$ a los autoestados del hamiltoniano radiativo para evitar confusiones con la notación de los estados. El Hamiltoniano \hat{H}_{HJC} con $\lambda = 0$ y detuning $\Delta = 0$ ($\omega_c = \omega_e = \omega$) es

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{HJC}}(\Delta = 0) &= \omega \hat{a}^\dagger \hat{a} + \omega \hat{\sigma}^+ \hat{\sigma}^- + \omega_\nu \hat{b}^\dagger \hat{b} + g \left(\hat{\sigma}^+ \hat{a} + \hat{\sigma}^- \hat{a}^\dagger \right) \\ &= \hat{H}_{\text{JC}}(\Delta = 0) + \omega_\nu \hat{b}^\dagger \hat{b} \end{aligned} \quad (4.47)$$

donde $\omega_\nu \hat{b}^\dagger \hat{b}$ da la energía de los modos vibrónicos libres. Así, los autoestados son trivialmente productos directos de polaritones con estados vibracionales

$$|0_c g\rangle \otimes |\nu\rangle = |0_c g \nu\rangle \quad (4.48)$$

$$|P_{n,\nu}^\pm\rangle = |P_{n\pm}\rangle \otimes |\nu\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|n_c + 1 g \nu\rangle \pm |n_c e \nu\rangle). \quad (4.49)$$

En particular para la primera variedad de excitación, los polaritones brillantes y sus energías son

$$|P_\nu^\pm\rangle = |P_{0\pm}\rangle \otimes |\nu\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1_c g \nu\rangle \pm |0_c e \nu\rangle), \quad E_\nu^\pm(\Delta = 0) = \omega + \nu\omega_\nu \pm g. \quad (4.50)$$

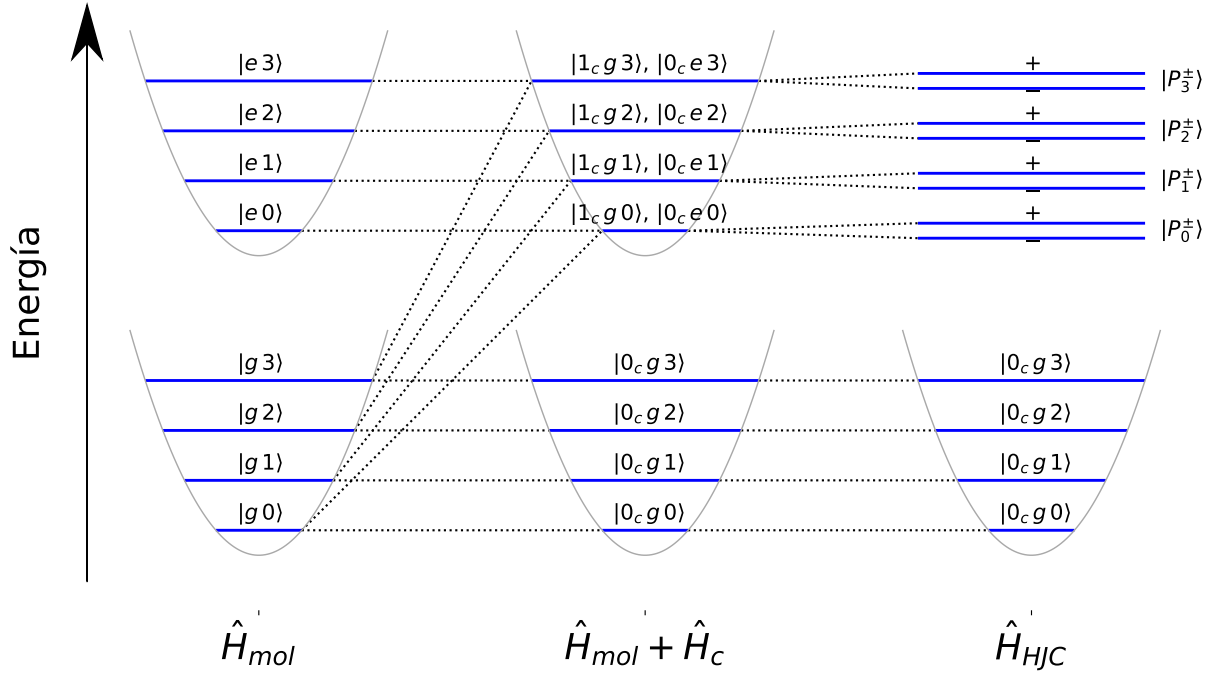


Figura 4.4: Diagrama de niveles de energía para el modelo de Holstein Jaynes-Cummings en resonancia radiación-materia, con $\Delta = 0$ y con parámetro de Huang-Rhys $\lambda = 0$ (coincidencia de mínimos de energía potencial). Se muestra hasta la primera variedad de excitación.

Para cada modo vibrónico en la primera variedad de excitación se tiene un desdoblamiento de tamaño $\Delta E_\nu = 2g$. En la figura 4.4 se grafica un ejemplo de diagrama de niveles de energía con pocos modos vibrónicos para tener una buena visualización de los autoestados. Los polaritones brillantes surgen del acople electrónico con el modo excitado de la cavidad.

4.5.3. Autoestados del modelo de Holstein-Jaynes-Cummings ($\lambda \neq 0$)

Si se considera ahora el desplazamiento entre las curvas electrónicas de energía de la molécula con $\lambda \neq 0$, entonces los modos vibrónicos están diferenciados según el estado electrónico y existe la posibilidad de que el sistema transite diabáticamente entre estados electrónicos con diferentes modos vibracionales. Por ejemplo para $g/\omega_\nu \ll 1$, se pueden obtener polaritones brillantes diabáticos que conectan el modo vibracional fundamental del estado electrónico fundamental con un modo vibracional excitado del estado electrónico excitado. Consideremos entonces el estado polaritónico [13]

$$|P_\nu^\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1_c g 0\rangle \pm |0_c e \tilde{\nu}\rangle), \quad (4.51)$$

y comprobemos bajo qué condiciones es un autoestado del modelo HJC

$$\begin{aligned} \hat{H}_{HJC} &= \hat{H}_c + \hat{H}_{mol} + g(\hat{\sigma}^+ \hat{a} + \hat{\sigma}^- \hat{a}^\dagger) \\ &= \omega_c \hat{a}^\dagger \hat{a} + \omega_\nu \hat{b}^\dagger \hat{b} |g\rangle\langle g| + \left(\omega_e + \omega_\nu \hat{D}(\lambda)\right) \hat{b}^\dagger \hat{b} \hat{D}^\dagger(\lambda) |e\rangle\langle e| + g(|e\rangle\langle g| \hat{a} + |g\rangle\langle e| \hat{a}^\dagger). \end{aligned}$$

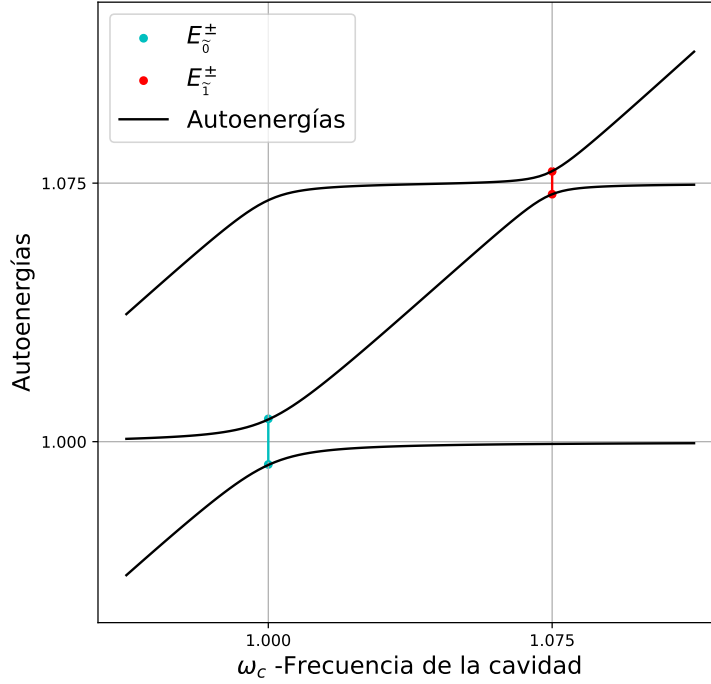


Figura 4.5: Autoenergías de la primera variedad de excitación del modelo HJC con respecto a la frecuencia de la cavidad ω_c . Se tomó $\lambda = 0,5$, $\omega_e = 1$, $\omega_v = 0,075$ y $g = 0,1\omega_v$. Cuando la frecuencia de la cavidad entra en resonancia con la frecuencia de los modos vibrónicos del estado electrónico excitado se genera un desdoblamiento energético, formando polaritones vibrónicos brillantes justo en los cruces evitados. Se agregó una línea vertical en los desdoblamientos que indica el tamaño de la separación energética calculado con los factores de Frank-Condon.

Aplicando el Hamiltoniano sobre el estado polaritónico:

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_{\text{HJC}} |P_{\tilde{\nu}}^{\pm}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{H}_{\text{HJC}} (|1_c g 0\rangle \pm |0_c e \tilde{\nu}\rangle) \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\omega_c |1_c g 0\rangle + g |0_c e 0\rangle \pm (\omega_e + \nu\omega_v) |0_c e \tilde{\nu}\rangle \pm g |1_c g \tilde{\nu}\rangle \right] \\
 &= \frac{\omega_v}{\sqrt{2}} \left[\frac{\omega_c}{\omega_v} |1_c g 0\rangle + \frac{g}{\omega_v} |0_c e 0\rangle \pm \left(\frac{\omega_e}{\omega_v} + \nu \right) |0_c e \tilde{\nu}\rangle \pm \frac{g}{\omega_v} |1_c g \tilde{\nu}\rangle \right] \\
 &\approx \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\omega_c |1_c g 0\rangle \pm (\omega_e + \nu\omega_v) |0_c e \tilde{\nu}\rangle \right].
 \end{aligned}$$

En la última línea se tiene en cuenta que $g/\omega_v \ll 1$. Solamente si el modo de la cavidad se sintoniza con la energía del modo vibracional $|\tilde{\nu}\rangle$ del estado electrónico excitado ($\omega_c = \omega_e + \nu\omega_v$), entonces el estado $|P_{\tilde{\nu}}^{\pm}\rangle$ es un autoestado del hamiltoniano HJC con autovalor ω_c . Aún así, si se calcula el valor esperado del hamiltoniano con el estado polaritónico propuesto sin aplicar la aproximación $g/\omega_v \ll 1$, se obtiene un término extra:

$$E_{\tilde{\nu}}^{\pm} = \langle P_{0,\tilde{\nu}}^{\pm} | \hat{H}_{\text{JC}} | P_{\tilde{\nu}}^{\pm} \rangle = \omega_e + \nu\omega_v \pm \frac{g}{2} |\langle 0 | \tilde{\nu} \rangle + \langle \tilde{\nu} | 0 \rangle|, \quad (4.52)$$

donde se tuvo en cuenta que $\omega_c = \omega_e + \nu\omega_v$. El término $\langle 0 | \tilde{\nu} \rangle = \langle 0 | \hat{D}(\lambda) | \nu \rangle$ es conocido como el *factor de Franck-Condon*, y da cuenta de la probabilidad de transición entre los estados vibracionales de dos curvas electrónicas diferentes; en este caso entre el modo vibrónico más bajo del

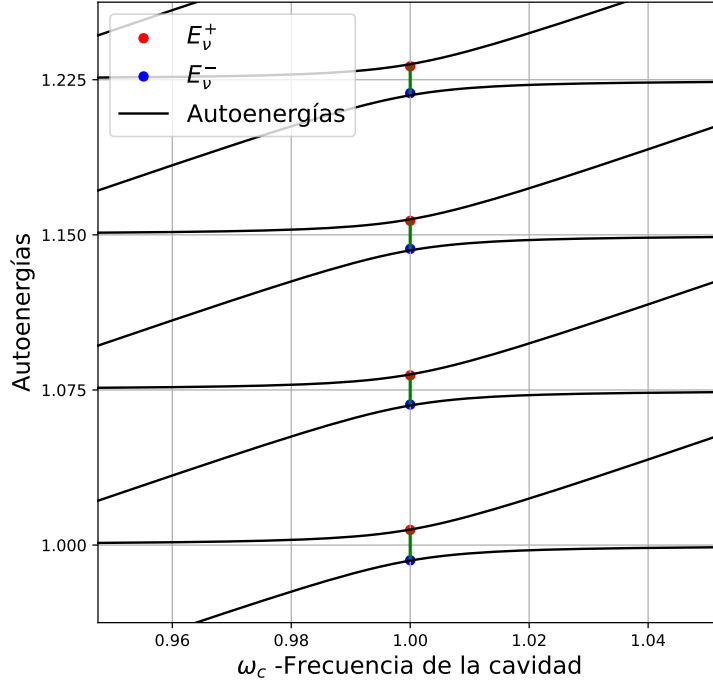


Figura 4.6: Diagrama de niveles de energía para el modelo de Holstein Jaynes-Cummings en la primera variedad de excitación, con $\lambda = 0,2$, $\omega_e = 1$, $\omega_v = 0,075$ y $g = 0,1\omega_v$. Como g es pequeño comparado con ω_v y λ también es un valor pequeño, los estados polaritónicos y sus desdoblamientos energéticos pueden ser calculados de forma aproximada, donde se obtiene que las distancias energéticas entre los pares polaritónicos (líneas verdes) son directamente proporcionales al factor de acople g y están pesados por el factor de Frank-Condon $\langle \nu | \tilde{\nu} \rangle$.

estado electrónico fundamental y un modo vibrónico arbitrario del estado excitado electrónico. Los factores de Franck-Condon pueden calcularse de forma simple y resultan ser

$$\langle 0 | \tilde{\nu} \rangle = \frac{e^{-\lambda^2/2}}{\sqrt{\nu!}} (-\lambda)^{-\nu}, \quad \langle 0 | \tilde{0} \rangle = e^{-\lambda^2/2}, \quad \langle \tilde{\nu} | 0 \rangle = \frac{e^{-\lambda^2/2}}{\sqrt{\nu!}} \lambda^\nu \quad (4.53)$$

Con ello, la diferencia energética en el desdoblamiento polaritónico $\Delta E_{\tilde{\nu}} = E_{\tilde{\nu}}^+ - E_{\tilde{\nu}}^-$ es

$$\Delta E_{\tilde{\nu}} = g |\langle 0 | \tilde{\nu} \rangle + \langle \tilde{\nu} | 0 \rangle| = g \frac{e^{-\lambda^2/2}}{\sqrt{\nu!}} |(-\lambda)^{-\nu} + \lambda^\nu|. \quad (4.54)$$

Por ejemplo, para los dos primeros modos vibracionales del estado electrónico excitado, el desdoblamiento energético es respectivamente

$$\Delta E_{\tilde{0}} = 2g e^{-\lambda^2/2}, \quad \Delta E_{\tilde{1}} = g e^{-\lambda^2/2} \left| \lambda - \frac{1}{\lambda} \right| \quad (4.55)$$

En la figura 4.5 se muestra un ejemplo de la variación de las autoenergías del HJC con respecto al valor de la frecuencia de la cavidad, evidenciando cómo surgen cruces evitados cuando la frecuencia de la cavidad entra en resonancia con la frecuencia del modo vibracional del estado electrónico. Así, ω_c puede servir como un parámetro de control para generar estados polaritónicos brillantes. Cabe recalcar que el estado $|0_e g \nu\rangle$ también es un autoestado del modelo, con energía

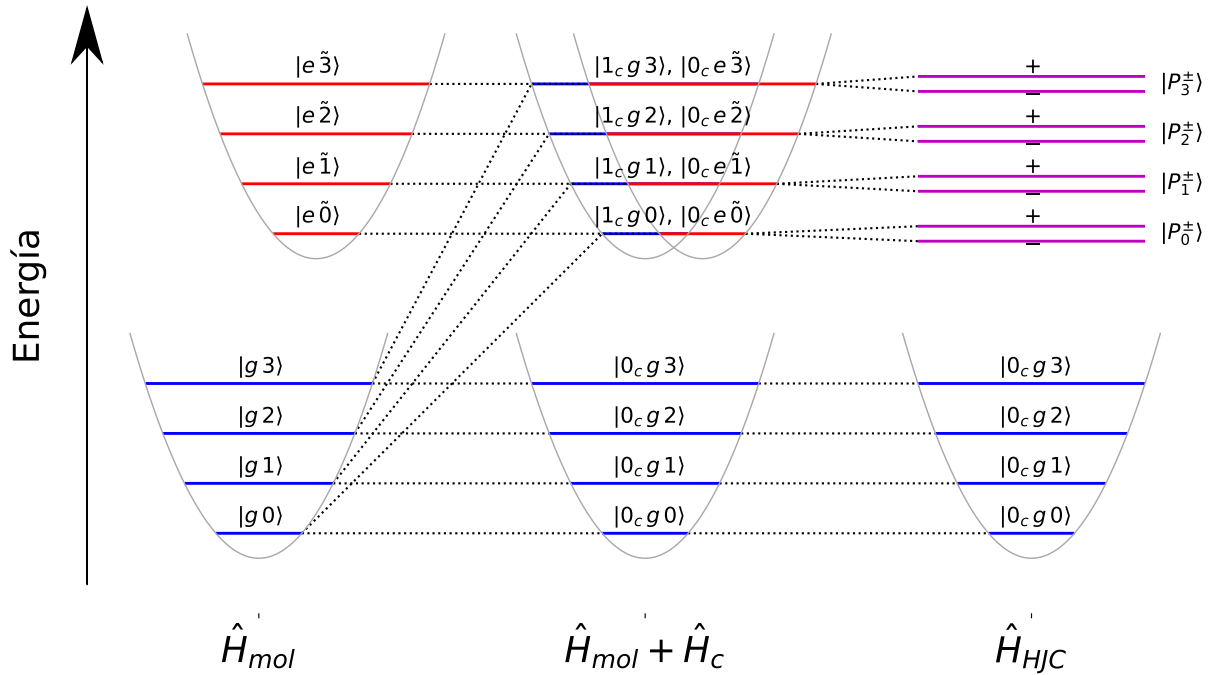


Figura 4.7: Diagrama de niveles de energía para el modelo de Holstein Jaynes-Cummings para el caso resonante entre cavidad y molécula, con λ y g pequeños. Denotamos como $|n_c\rangle$ a los modos de la cavidad, $|g\rangle$ y $|e\rangle$ a los estados electrónicos fundamental y excitado respectivamente, $|\nu\rangle$ a los estados vibrónicos del estado electrónico fundamental y $|\tilde{\nu}\rangle$ a los estados vibrónicos desplazados del estado electrónico excitado (ver columna izquierda). Debido a la resonancia $\omega_e = \omega_c$, los modos vibrónicos del estado electrónico fundamental quedan degenerados energéticamente con los modos vibrónicos del estado electrónico excitado (segunda columna). Cuando se agrega el acople radiación materia se genera un desdoblamiento polaritónico, obteniendo así los estados $|P_\nu^\pm\rangle$ con diferencia energética $\Delta E_\nu = 2g \langle \nu | \tilde{\nu} \rangle$, un producto entre el la constante acople dipolar electrónico g y el factor de Frank-Condon $\langle \nu | \tilde{\nu} \rangle$ vibracional.

$\nu\omega_\nu$ y sin desdoblamientos energéticos.

Ahora bien, el modo de la cavidad puede acoplarse simultáneamente a todos los modos vibracionales, por lo que es posible encontrar polaritones yendo más allá del estado vibrónico fundamental del estado electrónico fundamental. En el caso de resonancia $\omega_c = \omega_e = \omega$, si además de tener $g/\omega_\nu \ll 1$ también se consideran valores pequeños de λ , los polaritones aproximados tienen la misma forma funcional del caso $\lambda = 0$ dados en la ecuación (4.49). Calculando el valor esperado del Hamiltoniano HJC con los estados $|P_\nu^\pm\rangle$ de $\lambda = 0$ se obtiene

$$E_\nu^\pm = \omega + \nu\omega_\nu \pm g|\langle \nu | \tilde{\nu} \rangle|, \quad \Delta E_\nu = 2g|\langle \nu | \tilde{\nu} \rangle| \quad (4.56)$$

A diferencia del caso $\lambda = 0$, ahora la separación energética está pesada por el factor de Frank-Condon $\langle \nu | \tilde{\nu} \rangle = e^{-\lambda^2/2}$, el cual es igual a uno para $\lambda = 0$, y menor que uno para valores diferentes de cero. La gráfica en la figura 4.6 muestra el comportamiento de las energías polaritónicas con respecto a la frecuencia de la cavidad ω_c y se aprecia un comportamiento lineal horizontal debido al dominio preferente de la materia (energía vibrónica) y lineal con pendiente unidad cuando

domina el radiación (energía fotónica). En los alrededores de los cruces evitados ($\omega_e = \omega_c$) es donde se pone de manifiesto un mayor entrelazamiento entre materia y radiación, generado los polaritones. Los modos vibracionales del estado electrónico fundamental que se acoplan al primer modo excitado de la cavidad ($|1_c g \nu\rangle$) suben hasta el mismo nivel de los modos vibracionales del estado electrónico excitado acoplados ahora al modo fundamental de la cavidad ($|0_c e \tilde{\nu}\rangle$); debido al término de interacción radiación materia estos estados degenerados en energía sufren un desdoblamiento polaritónico (ver el esquema de formación polaritónica en la figura 4.7).

En este problema de investigación se tomarán diferentes valores de λ , no necesariamente pequeños, por lo que estos resultados analíticos aproximados no servirán para predecir el comportamiento de los autoestados y las autoenergías para todo valor de λ , teniendo en cuenta que también se agregará el acople diabático electrostático al hamiltoniano molecular. Aún así, estos desarrollos son de gran utilidad para identificar inicialmente cuáles son los polaritones y seguir su comportamiento a medida que cambie λ .

Capítulo 5

Resultados

Los cálculos numéricos fueron realizados con el software **QuTiP** [28–30] y las librerías Numpy [31] y Scipy [32]. La mayoría de la gráficas se hicieron con la librería Matplotlib [33].

Para todos los casos se tomó $\hbar = 1$, las unidades de las energías y las frecuencias son eV, el factor de Huang-Rhys λ es adimensional y es directamente proporcional a la separación en coordenadas normales entre los mínimos de las curvas electrónicas de energía potencial. De aquí en adelante omitimos las unidades sabiendo que las frecuencias se denotan con la letra ω y las coordenadas normales con q . Se tomaron como referencia los parámetros utilizados en [21], en donde la frecuencia de los modos vibracionales moleculares es $\omega_v = 0,075$, la frecuencia natural de la molécula es $\omega_e = 1$ y el acople radiación-materia es $g = 0,05$.

5.1. Análisis estacionario y dinámico del hamiltoniano molecular no-adiabático

Los estados estacionarios del hamiltoniano molecular no-adiabático \hat{H}_{mol} claramente ya no coinciden con los autoestados del hamiltoniano molecular diabaticado diagonal (sin acople electrostático) $\hat{H}_{\text{mol}}^{\text{dia}}$, debido a los términos extradiagonales en los bloques $|g\rangle\langle e|$ y $|e\rangle\langle g|$ aportados por el acople diabático electrostático. Para comprender el efecto que generan los términos extradiagonales comencemos analizando un caso simple con una matriz 2×2 a modo de ejemplo:

$$\hat{H} = E_1 |\phi_1\rangle\langle\phi_1| + E_2 |\phi_2\rangle\langle\phi_2| + \delta |\phi_1\rangle\langle\phi_2| + \delta |\phi_2\rangle\langle\phi_1| \doteq \begin{pmatrix} E_1 & \delta \\ \delta & E_2 \end{pmatrix},$$

donde $E_1 \leq E_2$ son las energías del sistema diabático diagonal, δ representa un acople electrostático y $|\phi_i\rangle$ son los autoestados del hamiltoniano sin acople electrostático. Sus autoenergías E_{\pm} pueden hallarse diagonalizando la matriz:

$$E_{\pm} = \frac{E_1 + E_2}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_2 - E_1}{2}\right)^2 + \delta^2}.$$

El acople diabático δ genera un desdoblamiento repulsivo entre los estados diabáticos de energías E_1 y E_2 . En el caso degenerado (o resonante) $E_1 = E_2 = E$ se obtiene

$$E_{\pm} = E \pm |\delta|,$$

y la distancia energética del desdoblamiento es $\Delta E = 2|\delta|$.

Ahora bien, para analizar la dinámica temporal se soluciona la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (time dependent Schrödinger equation o TDSE por sus siglas en inglés)

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

en este caso escrito en unidades atómicas tomando $\hbar = 1$. Tomando $t = 0$ como tiempo inicial, el estado evolucionado en el tiempo puede escribirse como combinación lineal de los autoestados del hamiltoniano sin acople electrostático con coeficientes dependientes del tiempo como sigue

$$|\psi(t)\rangle = c_1(t)e^{-iE_1t} |\phi_1\rangle + c_2(t)e^{-iE_2t} |\phi_2\rangle,$$

y el estado inicial corresponde a la combinación lineal con los coeficientes evaluados en el tiempo inicial $t = 0$

$$|\psi(0)\rangle = c_1(0) |\phi_1\rangle + c_2(0) |\phi_2\rangle.$$

Para el caso resonante $E_1 = E_2 = E$, es fácil llegar a las siguientes soluciones armónicas para los coeficientes dinámicos $c_1(t)$ y $c_2(t)$:

$$c_1(t) = c_1(0) \cos \delta t - i c_2(0) \sin \delta t, \quad c_2(t) = -i c_1(0) \sin \delta t + c_2(0) \cos \delta t.$$

Suponiendo que el sistema se prepara en el tiempo inicial en el estado $|\phi_1\rangle$, las condiciones iniciales serían $c_1(0) = 1$ y $c_2(0) = 0$, por lo que los coeficientes dinámicos toman la forma

$$c_1(t) = \cos \delta t, \quad c_2(t) = -i \sin \delta t.$$

Para obtener la probabilidad $P_i(t)$ de que el sistema se encuentre en alguno de los autoestados del hamiltoniano sin acople electrostático $|\phi_i\rangle$, basta con calcular el módulo cuadrado de los coeficientes dinámicos:

$$P_1(t) = \cos^2 \delta t, \quad P_2(t) = \sin^2 \delta t = 1 - P_1(t),$$

Las probabilidades oscilan con una frecuencia igual al valor de la intensidad del acople electrostático, obteniendo intercambios de población entre los estados $|\phi_1\rangle$ y $|\phi_2\rangle$ con una periodicidad de π/δ . Es decir, la población electrónica se intercambia de forma periódica según la intensidad del acople electrostático δ .

Basándonos en lo anterior, comenzaremos con un modelo sencillo en el que el hamiltoniano molecular total tiene solo un elemento de matriz extradiagonal diabático acoplado únicamente un par

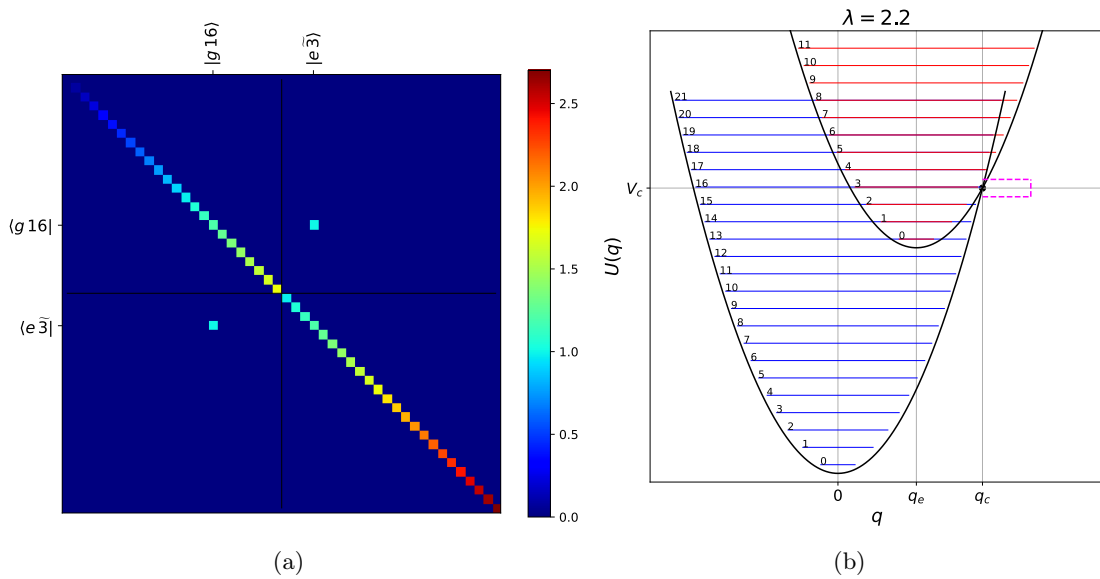


Figura 5.1: (a) Mapa de color de la matriz asociada al hamiltoniano molecular no-adiabático en el caso resonante, con acople diabático tipo barrera (ver texto). (b) Diagrama de energía. En el diagrama de energía se muestran las curvas electrónicas de energía potencial para los estados electrónicos g y e (curvas negras), las energías de cada estado vibracional (azul para el estado electrónico fundamental y rojo para el estado electrónico excitado) y la función de ventana (barrera) barrera que selecciona los estados vibrónicos acoplados por el término electrostático (líneas discontinuas magenta). Los parámetros utilizados son $\omega_v = 0,075$, $\omega_e = 0,975$, $\lambda = 2,2$, se toma la intensidad del acople $\delta = 1$ para visualizar bien el punto de acople en la matriz. En este modelo a medida que varía λ se acoplan el par de estados que se encuentran más cercanos al punto de cruce. Con $\lambda = 2,2$ se acoplan los estados $|g 16\rangle$ y $|e \bar{3}\rangle$. Con los parámetros considerados se obtiene que la coordenada normal del mínimo de la curva electrónica para el estado electrónico excitado es $q_e \approx 11,4$ y la coordenada normal del punto de cruce entre las curvas potenciales es $q_c \approx 20,9$.

de estados vibracionales de los estados electrónicos fundamental y excitado. Luego extenderemos este modelo tomando un acople diabático con forma de gaussiana en el dominio de las energías sin estructura vibracional interna, que acopla una región de estados vibracionales de diferentes estados electrónicos alrededor del punto de cruce entre las curvas electrónicas de energía potencial. Finalmente, consideraremos el acople diabático electrostático tipo gaussiana en coordenadas con estructura vibracional interna, que es el objetivo a estudiar en la investigación.

5.1.1. Acople diabático tipo barrera para el caso resonante

Consideremos una situación en la que los modos vibracionales de los diferentes estados electrónicos están en resonancia y por lo tanto, degenerados en energía. Esto se puede lograr bajando un poco la curva potencial del estado electrónico excitado hasta que sus modos vibracionales coincidan energéticamente con los del estado electrónico fundamental. Así, con $\omega_v = 0,075$ y $\omega_e = 0,975$ logramos que el modo vibracional fundamental del estado electrónico excitado ($|e \bar{0}\rangle$) coincida energéticamente con el estado vibracional de número $\nu = 13$ del estado electrónico fundamental ($|g 13\rangle$) (ver figura 5.1(b)).

Ahora, entendiendo que el máximo acople se presenta en el punto de cruce q_c con energía V_c ,

proponemos un acople electrostático diabático tipo barrera sin estructura interna vibracional, tal que únicamente se acoplen los estados que se encuentran más cercanos al punto de cruce. Los elementos de matriz de este acople electrostático son entonces de la forma

$$S_{\mu\tilde{\nu}}(\lambda) = \begin{cases} \delta, & E_{g\mu} = E_{e\tilde{\nu}} \text{ y } E_{e\tilde{\nu}} - \frac{\omega_{\nu}}{2} \leq V_c(\lambda) < E_{e\tilde{\nu}} + \frac{\omega_{\nu}}{2} \\ 0, & \text{otro caso} \end{cases} \quad (5.1)$$

donde tomamos $\delta > 0$ y corresponde a la intensidad de acople en unidades de eV. Así, el hamiltoniano molecular no-adiabático con acople diabático tipo barrera en la base diagonal del hamiltoniano diabatizado diagonal (base desplazada) queda de la forma

$$\hat{H}_{\text{mol}} = \sum_{\nu} (E_{g\nu} |g\nu\rangle\langle g\nu| + E_{e\tilde{\nu}} |e\tilde{\nu}\rangle\langle e\tilde{\nu}|) + \sum_{\mu\nu} S_{\mu\tilde{\nu}}(|g\mu\rangle\langle e\tilde{\nu}| + |e\tilde{\nu}\rangle\langle g\mu|) \quad (5.2)$$

En la figura 5.1 se muestra un ejemplo del hamiltoniano con el acople tipo barrera en la base desplazada. El punto extradiagonal indica cuáles estados se acoplan. Según el análisis que se realizó en el ejemplo simple con la matriz 2×2 podemos intuir que el efecto de dicho elemento extradiagonal será desdoblar las energías de los estados acoplados de forma repulsiva.

Supongamos que el factor de Huang-Rhys λ tiene un valor tal que los estados vibrónicos que se acoplan son $|ga\rangle$ y $|e\tilde{b}\rangle$. Así, el hamiltoniano no-adiabático queda escrito como

$$\hat{H}_{\text{mol}} = \sum_{\nu} (E_{g\nu} |g\nu\rangle\langle g\nu| + E_{e\tilde{\nu}} |e\tilde{\nu}\rangle\langle e\tilde{\nu}|) + \delta (|ga\rangle\langle e\tilde{b}| + |e\tilde{b}\rangle\langle ga|), \quad (5.3)$$

y la matriz asociada al hamiltoniano toma la forma

$$\hat{H} \doteq \left(\begin{array}{cccc|cccc} E_{g0} & & & & 0 & \cdots & 0 & \cdots \\ & \ddots & & & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots \\ & & E_{ga} & & 0 & \cdots & \delta & \cdots \\ & & & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots \\ \hline 0 & \cdots & 0 & \cdots & E_{e\tilde{0}} & & & \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & & \ddots & & \\ 0 & \cdots & \delta & \cdots & & & E_{e\tilde{b}} & \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & & & & \ddots \end{array} \right) \equiv \left(\begin{array}{c|c} \mathbb{H}_{gg} & \mathbb{H}_{ge} \\ \hline \mathbb{H}_{eg} & \mathbb{H}_{ee} \end{array} \right). \quad (5.4)$$

Los bloques diagonales \mathbb{H}_{gg} y \mathbb{H}_{ee} son las matrices diagonales del hamiltoniano diabatizado diagonal, y los bloques extradiagonales \mathbb{H}_{ge} y \mathbb{H}_{eg} contienen un único elemento diferente de cero en las entradas $(ga, e\tilde{b})$ y $(e\tilde{b}, ga)$ respectivamente, cuyo valor corresponde a la intensidad δ del acople electrostático. Para hallar las autoenergías E del hamiltoniano no-adiabático diagonalizamos la matriz asociada a este como sigue:

$$\begin{aligned} \det\{\hat{H} - E\hat{1}\} &= \begin{vmatrix} \mathbb{H}_{gg} - E\mathbb{1}_{gg} & \mathbb{H}_{ge} \\ \mathbb{H}_{eg} & \mathbb{H}_{ee} - E\mathbb{1}_{ee} \end{vmatrix} \\ &= \det\{\mathbb{H}_{gg} - E\mathbb{1}_{gg}\} \det\left\{(\mathbb{H}_{ee} - E\mathbb{1}_{ee}) - \mathbb{H}_{eg}(\mathbb{H}_{gg} - E\mathbb{1}_{gg})^{-1}\mathbb{H}_{ge}\right\}, \end{aligned} \quad (5.5)$$

donde se utilizó la fórmula de Schur [34] para calcular el determinante de una matriz por bloques. $\hat{1}$ es el operador identidad con las mismas dimensiones de \hat{H} y se introdujeron además las matrices identidad $\mathbb{1}_{gg}$ y $\mathbb{1}_{ee}$, las cuales tienen las mismas dimensiones de \mathbb{H}_{gg} y \mathbb{H}_{ee} respectivamente. Veamos cada uno de los determinantes que están multiplicados en la última línea de la ecuación. El primer determinante se obtiene con la productoria de los elementos de la diagonal,

$$\det\{\mathbb{H}_{gg} - E\mathbb{1}_{gg}\} = \det\left\{\sum_{\mu} (E_{g\mu} - E) |g\mu\rangle\langle g\mu|\right\} = \prod_{\mu} (E_{g\mu} - E). \quad (5.6)$$

Para obtener el segundo determinante se desarrolla el producto matricial entre las matrices extradiagonales \mathbb{H}_{eg} y \mathbb{H}_{ge} , y la inversa de $\mathbb{H}_{gg} - E\mathbb{1}_{gg}$:

$$\begin{aligned} \mathbb{H}_{eg}(\mathbb{H}_{gg} - E\mathbb{1}_{gg})^{-1}\mathbb{H}_{ge} &\doteq \delta |e\tilde{b}\rangle\langle g a| \left(\sum_{\mu} (E_{g\mu} - E)^{-1} |g\mu\rangle\langle g\mu| \right) \delta |g a\rangle\langle e\tilde{b}| \\ &= \frac{\delta^2}{E_{ga} - E} |e\tilde{b}\rangle\langle e\tilde{b}| \end{aligned}$$

de donde se obtiene la restricción $E \neq E_{ga}$ para las autoenergías del hamiltoniano no-adiabático. Luego, el segundo determinante está dado por

$$\begin{aligned} \det\left\{(\mathbb{H}_{ee} - E\mathbb{1}_{ee}) - \mathbb{H}_{eg}(\mathbb{H}_{gg} - E\mathbb{1}_{gg})^{-1}\mathbb{H}_{ge}\right\} &= \det\left\{\sum_{\mu} (E_{e\tilde{\mu}} - E) |e\tilde{\mu}\rangle\langle e\tilde{\mu}| - \frac{\delta^2}{E_{ga} - E} |e\tilde{b}\rangle\langle e\tilde{b}|\right\} \\ &= \prod_{\mu \neq b} (E_{e\tilde{\mu}} - E) \left(E_{e\tilde{b}} - E - \frac{\delta^2}{E_{ga} - E} \right). \end{aligned} \quad (5.7)$$

Por lo tanto, multiplicando (5.6) y (5.7) se obtiene el determinante buscado en (5.5):

$$\det\{\hat{H} - E\hat{1}\} = \prod_{\mu} (E_{g\mu} - E) \prod_{\nu \neq b} (E_{e\tilde{\nu}} - E) \left(E_{e\tilde{b}} - E - \frac{\delta^2}{E_{ga} - E} \right). \quad (5.8)$$

Finalmente para hallar las autoenergías del hamiltoniano no-adiabático, se iguala el determinante a cero,

$$\prod_{\mu} (E_{g\mu} - E) \prod_{\nu \neq b} (E_{e\tilde{\nu}} - E) \left(E_{e\tilde{b}} - E - \frac{\delta^2}{E_{ga} - E} \right) = 0, \quad (5.9)$$

con lo que se consiguen los siguientes valores para E :

$$E = E_{g\mu}, \quad \mu \neq a \quad (5.10)$$

$$E = E_{e\tilde{\mu}}, \quad \tilde{\mu} \neq \tilde{b} \quad (5.11)$$

$$E = \varepsilon_{a\tilde{b}} \pm \delta, \quad (5.12)$$

donde $\varepsilon_{a\tilde{b}} = E_{ga} = E_{e\tilde{b}}$ es la energía de los estados acoplados por el operador de acople electrostático $\hat{S}_{a\tilde{b}}$. Es claro que en este caso de acople tipo barrera se da un desdoblamiento energético de tamaño 2δ sólo entre los estados acoplados, y el resto de estados permanecen invariantes. Es fácil llegar a

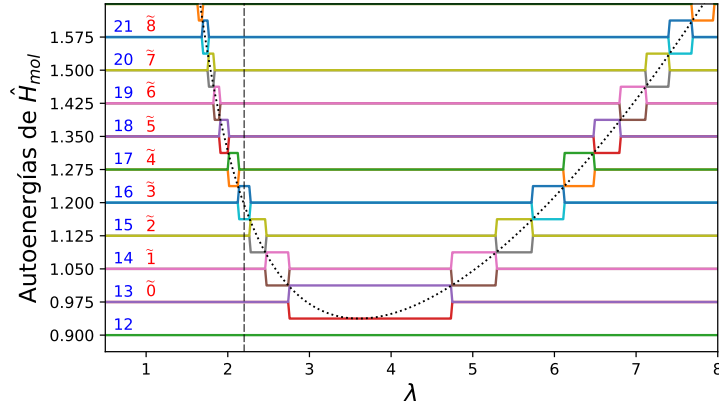


Figura 5.2: Autoenergías del hamiltoniano molecular no-adiabático para el caso resonante con acople diabático tipo barrera. Se tomó $\omega_v = 0,075$, $\omega_e = 0,975$, y la intensidad de acople como $\delta = \omega_v/2$. Las líneas de colores corresponden a las autoenergías del hamiltoniano, la curva negra punteada es la energía en el punto de cruce de las curvas electrónicas de energía potencial V_c en función de λ . La columna de números a la izquierda indica los números vibracionales para cada estado electrónico, los azules para el estado electrónico fundamental $|g\rangle$, y los rojos para el estado electrónico excitado $|e\rangle$. El tamaño del desdoblamiento energético entre los estados que presentan acople electrostático es $2\delta = \omega_v$. Se trazó una línea negra vertical y discontinua en $\lambda = 2,2$ para notar el desdoblamiento energético entre los estados vibrónicos acoplados en este caso particular de λ , que son $|g16\rangle$ y $|e3\rangle$ (ver figura 5.1). La gráfica se muestra en una región energética en la que se aprecian los efectos del acople electrostático, para valores inferiores de energía se obtienen líneas horizontales sin perturbaciones, las cuales corresponden a las energías de los estados vibrónicos de $|g\rangle$ que nunca alcanzan a acoplarse con los estados vibrónicos de $|e\rangle$.

que los autoestados y sus respectivas autoenergías son

$$|g\mu\rangle, \quad E_{g\mu}, \quad \mu \neq a \quad (5.13)$$

$$|e\tilde{\mu}\rangle, \quad E_{e\tilde{\mu}}, \quad \mu \neq b \quad (5.14)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|ga\rangle \pm |e\tilde{b}\rangle), \quad \varepsilon_{a\tilde{b}} \pm \delta. \quad (5.15)$$

Si cambia λ entonces el punto de cruce se desplazará, y por lo tanto el acople también lo hará. En la figura 5.2 vemos cómo cambian las autoenergías del hamiltoniano no-adiabático con acople electrostático tipo barrera en función del factor de Huang-Rhys λ . Tomamos como intensidad de acople $\delta = \omega_v/2$, por lo que el tamaño del desdoblamiento energético es $2\delta = \omega_v$.

Ahora bien, continuando con el caso en el que los estados vibrónicos acoplados son $|ga\rangle$ y $|e\tilde{b}\rangle$, estos deben ser los únicos que presenten dinámica temporal con inversiones de población. Para ver esto, solucionamos la TDSE analíticamente tomando $t = 0$ como tiempo inicial, escribiendo el estado evolucionado temporalmente de la forma

$$\begin{aligned}
 |\psi(t)\rangle = & \sum_{\mu \neq a} C_{g\mu}(t) e^{-iE_{g\mu}t} |g\mu\rangle + \sum_{\mu \neq b} C_{e\tilde{\mu}}(t) e^{-iE_{e\tilde{\mu}}t} |e\tilde{\mu}\rangle \\
 & + C_{ga}(t) e^{-iE_{ga}t} |ga\rangle + C_{e\tilde{b}}(t) e^{-iE_{e\tilde{b}}t} |e\tilde{b}\rangle,
 \end{aligned} \quad (5.16)$$

y tomando el hamiltoniano dado en (5.3). Por consiguiente, los coeficientes que se encuentran para el estado electrónico fundamental una vez se soluciona la ecuación de Schrödinger son

$$C_{g\mu}(t) = \begin{cases} C_{g\mu}(0), & \mu \neq a \\ C_{ga}(0) \cos \delta t - iC_{e\tilde{b}}(0) \sin \delta t, & \mu = a \end{cases}, \quad (5.17)$$

y para el estado electrónico excitado son

$$C_{e\tilde{\mu}}(t) = \begin{cases} C_{e\tilde{\mu}}(0), & \tilde{\mu} \neq \tilde{b} \\ -iC_{ga}(0) \sin \delta t + C_{e\tilde{b}}(0) \cos \delta t, & \tilde{\mu} = \tilde{b} \end{cases}. \quad (5.18)$$

Calculamos los módulos cuadrados de los coeficientes dinámicos para obtener las probabilidades de ocupación vibrónica, es decir, las probabilidades de que el sistema se encuentre en algún autoestado del hamiltoniano molecular diabaticado diagonal,

$$P_{g,\mu \neq a}(t) = |C_{g\mu}(0)|^2, \quad P_{e,\tilde{\mu} \neq \tilde{b}}(t) = |C_{e\tilde{\mu}}(0)|^2, \quad (5.19)$$

$$P_{ga}(t) = |C_{ga}(t)|^2, \quad P_{e\tilde{b}}(t) = |C_{e\tilde{b}}(t)|^2, \quad (5.20)$$

donde se puede ver que las probabilidades asociadas a los estados no acoplados ($P_{g,\mu \neq a}$ y $P_{e,\tilde{\mu} \neq \tilde{b}}$) son constantes, y las correspondientes a los estados vibrónicos acoplados (P_{ga} y $P_{e\tilde{b}}$) varían en el tiempo.

Calculamos también las probabilidades de ocupación electrónica con el valor esperado de cada proyector electrónico con el estado molecular evolucionado en el tiempo como sigue:

$$P_g(t) = \langle |g\rangle\langle g| \rangle (t) = \sum_{\mu \neq a} |C_{g\mu}(0)|^2 + |C_{ga}(t)|^2, \quad (5.21)$$

$$P_e(t) = \langle |e\rangle\langle e| \rangle (t) = \sum_{\mu \neq b} |C_{e\tilde{\mu}}(0)|^2 + |C_{e\tilde{b}}(t)|^2. \quad (5.22)$$

Ejemplo 1: dinámica temporal con $\lambda = 2,2$ y $|\psi(0)\rangle = |g16\rangle$

Como primer ejemplo tomamos el factor de Huang-Rhys como $\lambda = 2,2$, tal que los estados vibrónicos acoplados no-adiabáticamente son $|g16\rangle$ y $|e\tilde{3}\rangle$ (ver figura 5.1), por lo que $a = 16$ y $\tilde{b} = \tilde{3}$, y preparamos el estado inicial $|\psi(0)\rangle = |g16\rangle$ como uno de los estados vibrónicos acoplados. Así, las condiciones iniciales del sistema están dadas por

$$C_{g16}(0) = 1, \quad C_{e\tilde{3}}(0) = C_{g,\mu \neq 16}(0) = C_{e,\tilde{\mu} \neq \tilde{3}}(0) = 0. \quad (5.23)$$

Reemplazando estas condiciones iniciales en las ecuaciones (5.19) y (5.20) obtenemos las probabilidades de ocupación vibrónica como sigue:

$$P_{g,\mu \neq 16}(t) = 0, \quad P_{e,\tilde{\mu} \neq \tilde{3}}(t) = 0, \quad (5.24)$$

$$P_{g16}(t) = \cos^2 \delta t, \quad P_{e\tilde{3}}(t) = \sin^2 \delta t = 1 - P_{g16}(t). \quad (5.25)$$

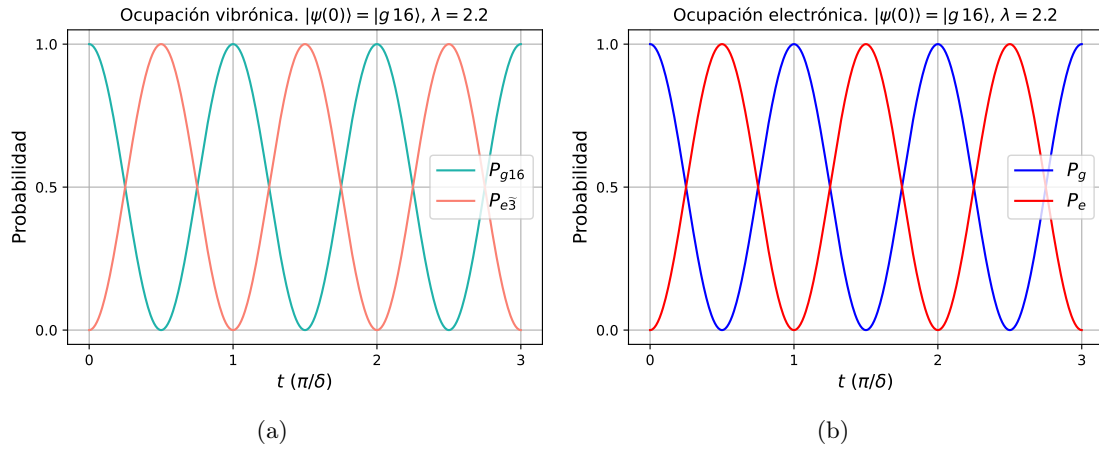


Figura 5.3: Gráficas del **Ejemplo 1:** dinámica temporal no-adiabática de la molécula aislada con acople electrostático diabático tipo barrera para el caso resonante. La intensidad del acople es $\delta = \omega_v/2$, la frecuencia de los modos vibracionales es $\omega_v = 0,075$, la frecuencia natural de la molécula es $\omega_e = 0,975$ y el factor de Huang-Rhys es $\lambda = 2,2$. El estado inicial es $|g16\rangle$, el cual es uno de los estados vibrónicos acoplados no-adiabáticamente para el valor de λ dado. (a) Dinámica temporal de las probabilidades de ocupación vibrónica de los estados vibrónicos acoplados no-adiabáticamente, que para $\lambda = 2,2$ son $|g16\rangle$ y $|e\tilde{3}\rangle$ (ver figura 5.1(b)). (b) Dinámica temporal de la probabilidad de ocupación electrónica para los estados $|g\rangle$ y $|e\rangle$. El periodo de oscilación de las probabilidades es π/δ .

De esta manera, vemos que solo habrá inversión de población vibrónica entre los estados acoplados no-adiabáticamente $|g16\rangle$ y $|e\tilde{3}\rangle$ con una periodicidad igual a π/δ , dejando sin poblar a los demás estados vibrónicos invariantes (figura 5.3(a)). Las probabilidades de ocupación electrónica coinciden con las de ocupación vibrónica debido a que inicialmente se encuentra poblado únicamente uno de los estados acoplados $|g16\rangle$, sin dar lugar a que otros estados vibrónicos puedan ser ocupados. Reemplazando en (5.21) y (5.22) las condiciones iniciales dadas en la ecuación (5.23) obtenemos las probabilidades de ocupación electrónicas:

$$P_g(t) = \cos^2 \delta t, \quad P_e(t) = \sin^2 \delta t = 1 - P_g(t). \quad (5.26)$$

Al igual que en la inversión de población entre los estados vibrónicos acoplados, la periodicidad de la inversión de población electrónica es π/δ , y sus respectivas probabilidades son complementarias (figura 5.3(b)).

Ejemplo 2: dinámica temporal con $\lambda = 2,2$ y $|\psi(0)\rangle = |g\alpha\rangle$ (estado coherente en vibraciones)

Realizamos un segundo ejemplo tomando el estado molecular inicial como un estado coherente vibracional en el estado electrónico fundamental. El estado coherente que se obtiene de desplazar una cantidad α al estado vibracional fundamental $|0\rangle$, y consta de una combinación lineal de todos los modos vibracionales de la forma

$$|\alpha\rangle = \hat{D}(\alpha) |0\rangle = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \sum_{\mu} \frac{\alpha^{\mu}}{\sqrt{\mu!}} |\mu\rangle, \quad P_{\mu} = |\langle\mu|\alpha\rangle|^2 = \frac{e^{-|\alpha|^2} |\alpha|^{2\mu}}{\mu!}, \quad (5.27)$$

donde P_μ es la probabilidad del estado vibracional μ -ésimo que evidentemente corresponde a una distribución Poissoniana con media $|\alpha|^2$. El estado inicial queda escrito como $|\psi(0)\rangle = |g\alpha\rangle$, y las condiciones iniciales son los coeficientes del estado coherente para el estado electrónico fundamental y nulas para el estado electrónico excitado:

$$C_{g\mu}(0) = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \frac{\alpha^\mu}{\sqrt{\mu!}}, \quad C_{e\bar{\mu}}(0) = 0. \quad (5.28)$$

Tomando el factor de Huang-Rhys λ tal que los estados vibrónicos acoplados sean $|g a\rangle$ y $|e \bar{b}\rangle$, los coeficientes para el estado molecular evolucionado en el tiempo son

$$C_{g,\mu \neq a}(t) = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \frac{\alpha^\mu}{\sqrt{\mu!}}, \quad C_{e,\bar{\mu} \neq \bar{b}}(t) = 0, \quad (5.29)$$

$$C_{ga}(t) = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \frac{\alpha^a}{\sqrt{a!}} \cos \delta t, \quad C_{e\bar{b}}(t) = -ie^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \frac{\alpha^a}{\sqrt{a!}} \sin \delta t. \quad (5.30)$$

y con los módulos cuadrados de los coeficientes se obtienen las probabilidades de ocupación vibrónica,

$$P_{g,\mu \neq a}(t) = \frac{e^{-|\alpha|^2} \alpha^{2\mu}}{\mu!}, \quad P_{e,\bar{\mu} \neq \bar{b}}(t) = 0, \quad (5.31)$$

$$P_{ga}(t) = \frac{e^{-|\alpha|^2} \alpha^{2a}}{a!} \cos^2 \delta t, \quad P_{e\bar{b}}(t) = \frac{e^{-|\alpha|^2} \alpha^{2a}}{a!} \sin^2 \delta t. \quad (5.32)$$

Nótese cómo se presenta un intercambio de población entre los estados acoplados mientras permanecen constantes las probabilidades de los estados no acoplados. El acople no-adiabático genera interferencias que destruyen la coherencia del estado inicial, haciendo que su componente acoplada electrostáticamente se modifique temporalmente con una periodicidad igual a π/δ .

Las probabilidades de ocupación electrónica se obtienen con la suma de los módulos cuadrados de los coeficientes dinámicos para cada estado electrónico, como se muestra a continuación

$$\begin{aligned} P_g(t) &= \sum_{\mu \neq a} \frac{e^{-|\alpha|^2} \alpha^{2\mu}}{\mu!} + \frac{e^{-|\alpha|^2} \alpha^{2a}}{a!} \cos^2 \delta t \\ &= 1 - \frac{e^{-|\alpha|^2} \alpha^{2a}}{a!} + \frac{e^{-|\alpha|^2} \alpha^{2a}}{a!} \cos^2 \delta t \\ &= 1 - \frac{e^{-|\alpha|^2} \alpha^{2a}}{a!} \sin^2 \delta t, \end{aligned} \quad (5.33)$$

$$P_e(t) = \frac{e^{-|\alpha|^2} \alpha^{2a}}{a!} \sin^2 \delta t = 1 - P_g(t). \quad (5.34)$$

En este caso no se da una inversión de población electrónica completa, pues una gran parte de los estados vibrónicos del estado electrónico fundamental permanecen poblados permanentemente, lo que disminuye la probabilidad de ocupación del estado electrónico excitado.

Vemos los intercambios de población vibrónica y electrónica por medio de un ejemplo numérico construido de la siguiente forma: El valor esperado del operador número vibracional para el estado

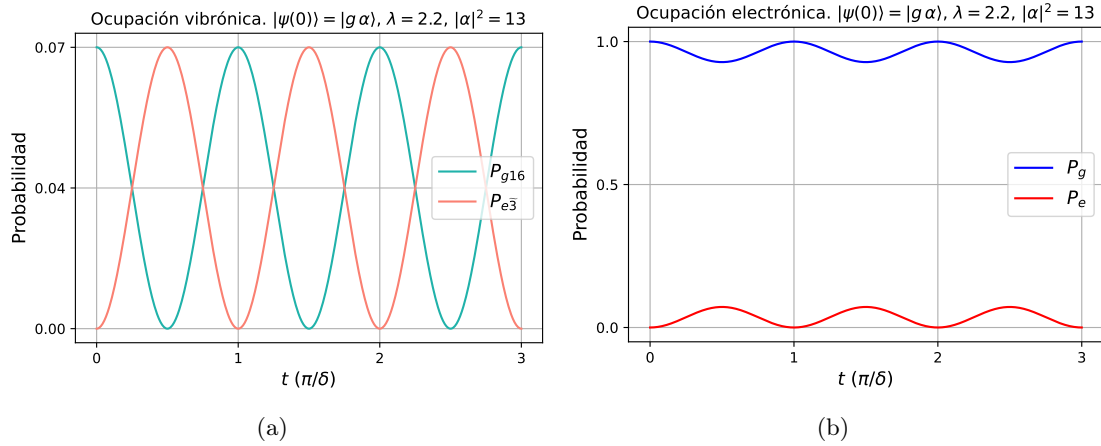


Figura 5.4: Gráficas del **Ejemplo 2:** dinámica temporal no-adiabática de la molécula aislada con acople electrostático diabático tipo barrera para el caso resonante. La intensidad del acople es $\delta = \omega_v/2$, la frecuencia de los modos vibracionales es $\omega_v = 0,075$, la frecuencia natural de la molécula es $\omega_e = 0,975$ y el factor de Huang-Rhys es $\lambda = 2,2$. El estado inicial es un estado coherente vibracional en el estado electrónico fundamental $|g\alpha\rangle$ centrado en $|\alpha|^2 = 13$, el cual es una combinación lineal de todos los estados vibracionales siguiendo una distribución Poissoniana. (a) Dinámica temporal de las probabilidades de ocupación vibrónica de los estados vibrónicos acoplados no-adiabáticamente, que para $\lambda = 2,2$ son $|g16\rangle$ y $|e\tilde{3}\rangle$ (ver figura 5.1(b)). (b) Dinámica temporal de la probabilidad de ocupación electrónica para los estados $|g\rangle$ y $|e\rangle$. El periodo de oscilación de las probabilidades es $\pi/\delta = 2\pi/\omega_v$. Las probabilidades de ocupación vibrónicas de los estados acoplados oscilan entre 0 y 0,07 debido a que el resto de estados vibrónicos no acoplados de $|g\rangle$ permanecen con diferentes probabilidades de ocupación constantes. La ocupación electrónica se presenta principalmente en el estado electrónico fundamental $|g\rangle$ por la gran densidad de estados vibrónicos que tiene poblados durante la evolución temporal, mientras el estado electrónico excitado $|e\rangle$ solo tiene un estado vibrónico poblado, que es el acoplado no-adiabáticamente.

inicial es $\langle \alpha | \hat{b}^\dagger \hat{b} | \alpha \rangle = |\alpha|^2$, por lo que su energía es $\omega_v |\alpha|^2$. Para este ejemplo tomamos α como un número real mayor que cero, preparamos el estado inicial tal que su energía sea igual a la del modo vibracional fundamental del estado electrónico excitado, es decir, $\omega_v |\alpha|^2 = \omega_e$, obteniendo entonces que $|\alpha|^2 = 0,975/0,075 = 13$. Con esto simulamos una situación en la que el estado vibrónico fundamental $|g0\rangle$ es excitado hasta un estado con energía igual a la del primer modo vibracional del estado electrónico excitado $|e, \tilde{0}\rangle$. Tomando $\lambda = 2,2$ se acoplan los estados vibrónicos $|g16\rangle$ y $|e\tilde{3}\rangle$, los cuales son los que presentan intercambios de población con probabilidades entre 0 y 0,07 (ver la gráfica de ocupación vibrónica en la figura 5.4(a)). Los demás estados vibrónicos del estado electrónico fundamental $|g\mu \neq 16\rangle$ aportan una serie de probabilidades de ocupación constantes para completar el 100%.

Por otro lado, la ocupación electrónica se presenta mayormente en el estado electrónico fundamental $|g\rangle$ debido a la gran densidad de estados vibrónicos que tiene poblados durante la evolución temporal, mientras la ocupación del estado electrónico excitado $|e\rangle$ hereda la misma probabilidad de su estado vibrónico acoplado $|e\tilde{3}\rangle$ por ser su único estado poblado (ver la gráfica de ocupación electrónica en la figura 5.4(b)). Por último, vemos cómo la intensidad del acople es la encargada de mediar las transiciones no-adiabáticas con una periodicidad de π/δ . Para el ejemplo se tomó

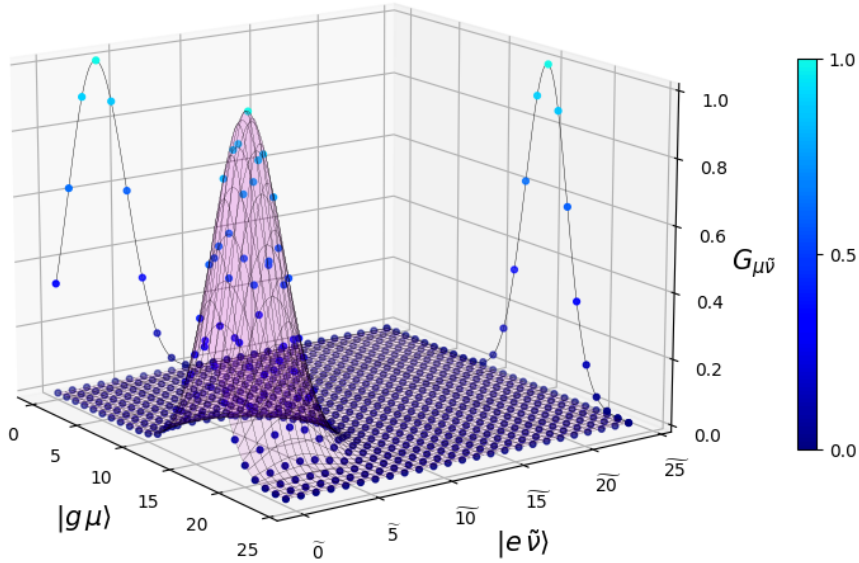


Figura 5.5: Gráfica en tres dimensiones de los elementos de matriz del acople electrostático tipo gaussiana en el dominio de las energías para el caso resonante con $\omega_e = 0,957$, $\omega_v = 0,075$, $\lambda = 2,2$. El ancho y la intensidad del acople son $\sigma = 0,15$ $G = 2\pi\sigma^2 \approx 0,14$. El acople se contruyó a partir del producto de dos gaussianas centradas en la energía V_c del punto de cruce entre las curvas electrónicas de energía potencial de los estados $|g\rangle$ y $|e\rangle$, obteniendo de esta manera una gaussiana multivariada en las energías de los estados vibrónicos de cada uno de los estados electrónicos. Con el valor elegido para λ , el máximo acople entre los estados vibrónicos $|g16\rangle$ y $|e\bar{3}\rangle$, pues su energías $E_{g16} = E_{e\bar{3}} = 1,2$ son las más cercanas a la energía en el punto de cruce $V_c \approx 1,2$.

$\delta = \omega_v/2$, por lo que el periodo de oscilación de las probabilidades de ocupación es $2\pi/\omega_v$ (ver ambas gráficas en la figura 5.4).

De forma general podemos concluir que el acople electrostático tipo barrera en el caso resonante modifica el espectro energético desdoblado las energías de los estados que se encuentran acoplados no-adiabáticamente según el valor de λ , siendo 2δ el tamaño del desdoblamiento. En la dinámica temporal este tipo de acople electrostático genera transiciones no-adiabáticas únicamente entre los estados vibrónicos acoplados y por ende también genera transiciones no-adiabáticas entre los estados electrónicos fundamental y excitado, y su intensidad δ determina la periodicidad π/δ con la que se presentan dichos intercambios de población.

5.1.2. Acople diabático tipo gaussiana en el dominio de las energías para el caso resonante

En el modelo de acople diabático gaussiano en coordenadas normales \hat{q} al que deseamos llegar se observa que los estados vibrónicos que se acoplan se encuentran principalmente alrededor del punto de cruce q_c . Proponemos entonces una forma sencilla de dilucidar el comportamiento de las autoenergías en torno al punto de cruce: por un principio de reflexión posición/energía se puede transferir el acoplamiento en distancia internuclear a la escala de energía vertical (Figura 5.6(b)).

Definimos los elementos de matriz de un acople vibrónico no-adiabático entre los estados $|g\rangle$ y

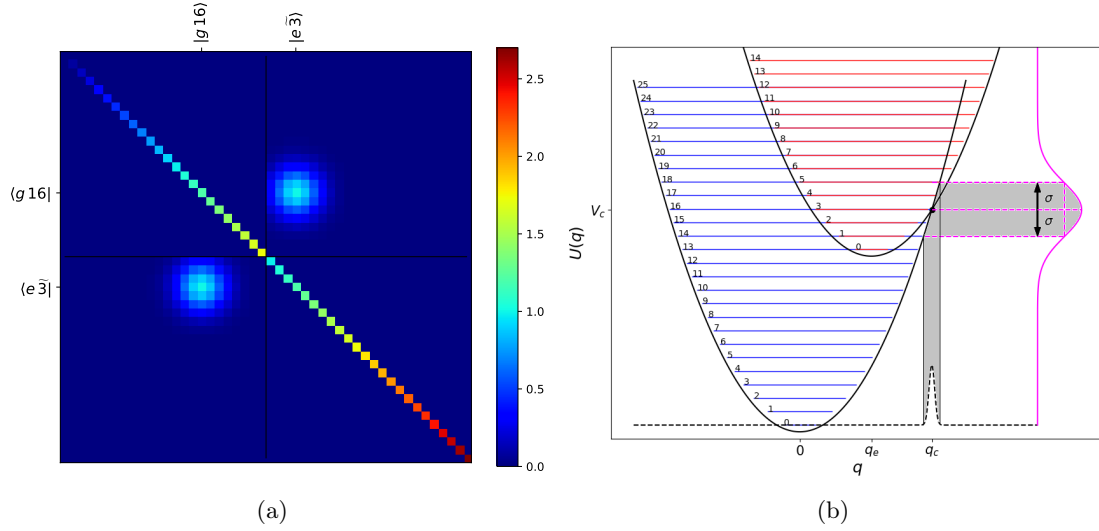


Figura 5.6: (a) Mapa de color de la matriz asociada al hamiltoniano molecular no-adiabático en el caso resonante con acople diabático tipo Gaussiana Energética, con $\omega_e = 0,975$, $\omega_v = 0,075$, $\lambda = 2,2$, el ancho y la intensidad del acople son $\sigma = 0,15$ y $G = 2\pi\sigma^2$ respectivamente. (b) Diagrama de energía. En el diagrama de energía se muestran las curvas electrónicas de energía potencial (curvas negras), las energías de cada estado vibrónico (azul para $|g\rangle$ y rojo para $|e\rangle$) y el acople gaussiano entre energías (magenta). La sombra gris representa el principio de reflexión posición/energía que transfiere el acoplamiento en distancia internuclear a escala de energía vertical. En este modelo el centro de la gaussiana se mueve según el punto de cruce que depende de λ . Con $\lambda = 2,2$ el máximo acople se da entre los estados $|g 16\rangle$ y $|e 3\rangle$.

$|e\rangle$ con forma de gaussiana en el dominio de las energías por medio de un producto entre dos gaussianas con el mismo ancho σ para cada una de las energías vibrónicas $E_{g\mu}$ y $E_{e\tilde{\nu}}$, ambas centradas alrededor de la energía V_c en el punto de cruce entre las dos curvas electrónicas de energía potencial:

$$G_{\mu\tilde{\nu}} = \frac{G}{2\pi\sigma^2} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2}(E_{g\mu} - V_c)^2\right] \exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2}(E_{e\tilde{\nu}} - V_c)^2\right], \quad (5.35)$$

donde G es la intensidad del acople electrostático y el factor $1/2\pi\sigma^2$ surge del producto de los factores de norma de ambas gaussianas. Esta es la forma de una *gaussiana multivariada* en las variables energéticas $E_{g\mu}$ y $E_{e\tilde{\nu}}$ con el mismo centro V_c y el mismo ancho σ para ambas variables. De esta manera aseguramos que se acoplarán principalmente aquellos estados vibrónicos cuya energía sea cercana a la energía en el punto de cruce, y los estados vibrónicos con energías lejanas a la energía del punto de cruce tendrán valores pequeños de acople (figura 5.5).

Desarrollando el producto de las dos gaussianas se puede comprender mejor cómo se da la selección de los estados vibrónicos con mayor acople. Se llega a una forma gaussiana del promedio entre las energías vibrónicas $(E_{g\mu} + E_{e\tilde{\nu}})/2$ centrada en V_c y con ancho $\sigma/\sqrt{2}$, multiplicada por una gaussiana de la semi-diferencia entre las energías vibrónicas $(E_{g\mu} - E_{e\tilde{\nu}})/2$, la cual permite pesar

el acople según la cercanía entre los estados vibrónicos.

$$G_{\mu\tilde{\nu}} = \frac{G}{2\pi\sigma^2} \exp\left[-\frac{1}{\sigma^2}\left(\frac{E_{g\mu} - E_{e\tilde{\nu}}}{2}\right)^2\right] \exp\left[-\frac{1}{\sigma^2}\left(\frac{E_{g\mu} + E_{e\tilde{\nu}}}{2} - V_c\right)^2\right]. \quad (5.36)$$

La primera gaussiana de la semi-diferencia entre las energías vibrónicas maximiza o minimiza el acople entre diferentes estados vibrónicos de $|g\rangle$ y $|e\rangle$ según la cercanía o lejanía energética entre estos. La segunda gaussiana del promedio entre las energías vibrónicas permite acoplar principalmente a estados vibrónicos con energías más próximas al punto de cruce.

Podría hallarse una relación entre los anchos de la gaussiana en coordenadas y la gaussiana energética, pero no es necesario entrar en tal detalle, pues la intención es observar el comportamiento de las autoenergías alrededor del punto de cruce. Las unidades de G son eV^3 debido a que σ tiene unidades de energía.

Por consiguiente, el hamiltoniano molecular no-adiabático con acople electrostático tipo gaussiana en el dominio de energías está dado por

$$\hat{H}_{\text{mol}} = \sum_{\nu} (E_{g\nu} |g\nu\rangle\langle g\nu| + E_{e\tilde{\nu}} |e\tilde{\nu}\rangle\langle e\tilde{\nu}|) + \sum_{\mu\tilde{\nu}} G_{\mu\tilde{\nu}} (|g\mu\rangle\langle e\tilde{\nu}| + |e\tilde{\nu}\rangle\langle g\mu|). \quad (5.37)$$

Mostramos ejemplo de la estructura matricial de este modelo en el mapa de colores mostrado en la figura 5.6(a), donde se consideró el caso resonante con $\omega_e = 0,975$, $\omega_v = 0,075$, y se tomó el factor de Huang-Rhys como $\lambda = 2,2$, el ancho de la gaussiana multivariada $\sigma = 0,15$ y la intensidad del acople $G = 2\pi\sigma^2 \approx 0,14$. El máximo acople se da entre los estados vibrónicos cuyas energías se encuentran más cercanas a la energía del punto de cruce entre las curvas electrónicas de energía potencial $V_c \approx 1,2$, en este caso $|g\ 16\rangle$ y $|e\ \tilde{3}\rangle$.

Para estudiar la dinámica temporal partiendo de un tiempo inicial $t = 0$, escribimos el estado molecular evolucionado en el tiempo como una combinación lineal de los autoestados del hamiltoniano molecular diabaticado diagonal acompañados de coeficientes dinámicos y fases complejas con sus energías, como sigue

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{\mu} [C_{g\mu}(t)e^{-iE_{g\mu}t} |g\mu\rangle + C_{e\tilde{\mu}}(t)e^{-iE_{e\tilde{\mu}}t} |e\tilde{\mu}\rangle], \quad (5.38)$$

y el estado inicial en $t = 0$ de la forma

$$|\psi(0)\rangle = \sum_{\mu} [C_{g\mu}(0) |g\mu\rangle + C_{e\tilde{\mu}}(0) |e\tilde{\mu}\rangle], \quad (5.39)$$

donde $C_{g\mu}(0)$ y $C_{e\tilde{\mu}}(0)$ indican las condiciones iniciales del sistema en $t = 0$. Los coeficientes dinámicos $C_{g\mu}(t)$ y $C_{e\tilde{\mu}}(t)$ pueden hallarse por medio de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. Las probabilidades de ocupación vibrónica se obtienen con los módulos cuadrados de

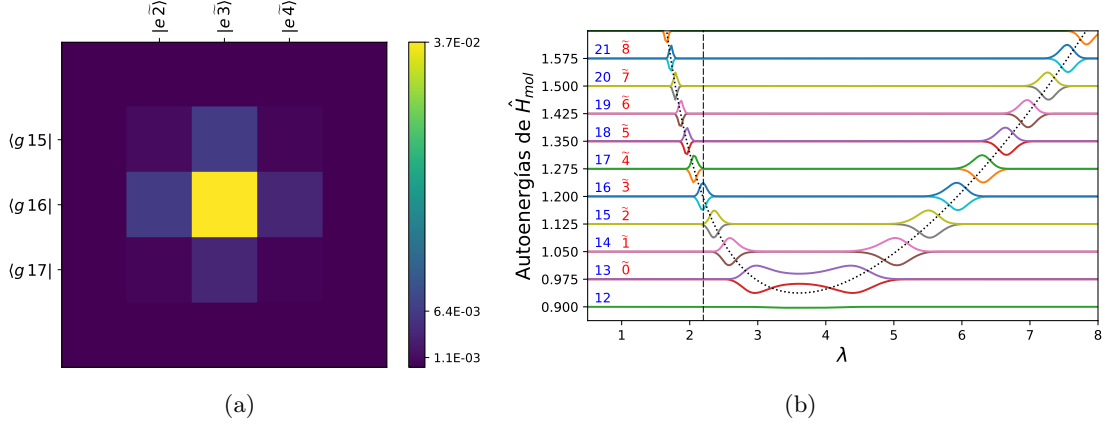


Figura 5.7: Gráficas para los **Ejemplos 3 y 4** con acople diabático tipo gaussiana estrecha en el dominio de las energías. (a) Mapa de color del acople electrostático tipo gaussiana estrecha en el dominio de las energías en el caso resonante, con $\omega_e = 0,975$, $\omega_v = 0,075$, $\lambda = 2,2$, $\sigma = \omega_v/2 = 3,75 \times 10^{-2}$ y $G = \pi\sigma^2\omega_v \approx 3,3 \times 10^{-4}$. Se muestran los estados vibrónicos con acoples considerables. (b) Espectro de energía en función del factor de Huang-Rhys λ del hamiltoniano molecular con acople electrostático tipo gaussiana estrecha en el dominio de las energías, donde se muestra la región en la que se evidencian los efectos del acople no-adiabático sobre las autoenergías del sistema. La curva negra punteada corresponde a la curva de la energía $V_e(\lambda)$ en el punto de cruce entre las curvas electrónicas de energía potencial y las columnas de números a la izquierda indican el modo vibracional de cada estado vibrónico (azul para $|g\rangle$ y rojo para $|e\rangle$). Se trazó una línea vertical en $\lambda = 2,2$ para mostrar que los estados vibrónicos involucrados en dicho caso particular de λ son $|g16\rangle$ y $|e\tilde{3}\rangle$, además de los adyacentes $|g14\rangle$, $|g17\rangle$, $|e\tilde{2}\rangle$ y $|e\tilde{4}\rangle$ debido a los cruces evitados que se presentan en sus respectivas energías.

los coeficientes dinámicos

$$P_{g\mu}(t) = |C_{g\mu}(t)|^2, \quad P_{e\tilde{\mu}}(t) = |C_{e\tilde{\mu}}(t)|^2, \quad (5.40)$$

y las probabilidades de ocupación electrónica para cada estado electrónico son calculadas con los valores esperados de los proyectores electrónicos $|g\rangle\langle g|$ y $|e\rangle\langle e|$, lo cual es equivalente a la suma de las probabilidades de ocupación vibrónica:

$$P_g(t) = \langle |g\rangle\langle g| \rangle (t) = \sum_{\mu} |C_{g\mu}(t)|^2 = \sum_{\mu} P_{g\mu}(t), \quad (5.41)$$

$$P_e(t) = \langle |e\rangle\langle e| \rangle (t) = \sum_{\tilde{\mu}} |C_{e\tilde{\mu}}(t)|^2 = \sum_{\tilde{\mu}} P_{e\tilde{\mu}}(t). \quad (5.42)$$

Además de las probabilidades de ocupación, el número promedio del modo vibracional ocupado puede ser analizado por medio del valor esperado del operador número vibrónico para comprender por cuáles modos vibracionales transita el sistema. Los operadores número vibrónico para cada estado electrónico se definen como el producto entre operador número vibracional y el proyector electrónico correspondiente, como se muestra a continuación:

$$\hat{N}_g^{\text{vib}} = \hat{b}^\dagger \hat{b} |g\rangle\langle g|, \quad \hat{N}_e^{\text{vib}} = \hat{D}(\lambda) \hat{b}^\dagger \hat{b} \hat{D}^\dagger(\lambda) |e\rangle\langle e|. \quad (5.43)$$

Luego, el valor esperado del operador número vibrónico corresponde al promedio del número

vibracional ponderado con los módulos cuadrados de los coeficientes dinámicos, o lo mismo, con las probabilidades de ocupación vibrónica:

$$N_g^{\text{vib}}(t) = \langle \hat{N}_g^{\text{vib}} \rangle (t) = \sum_{\mu} \mu |C_{g\mu}(t)|^2 = \sum_{\mu} \mu P_{g\mu}(t), \quad (5.44)$$

$$N_e^{\text{vib}}(t) = \langle \hat{N}_e^{\text{vib}} \rangle (t) = \sum_{\mu} \mu |C_{e\tilde{\mu}}(t)|^2 = \sum_{\mu} \mu P_{e\tilde{\mu}}(t) \quad (5.45)$$

Ejemplo 3: acople diabático tipo gaussiana estrecha en el dominio de energías - dinámica temporal con $\lambda = 2,2$ y $|\psi(0)\rangle = |g\ 16\rangle$

En este ejemplo consideramos la gaussiana multivariada estrecha para el acople electrostático, es decir, con un ancho pequeño $\sigma = \omega_v/2 = 3,75 \times 10^{-2}$ y baja magnitud de acople $G = \pi\sigma^2\omega_v \approx 3,3 \times 10^{-4}$. De esta manera, reemplazando σ y G en la ecuación 5.35, los elementos de matriz del acople electrostático quedan escritos de la forma

$$G_{\mu\tilde{\nu}} = \frac{\omega_v}{2} \exp\left\{-\frac{2}{\omega_v^2} \left[(E_{g\mu} - V_c)^2 + (E_{e\tilde{\nu}} - V_c)^2 \right]\right\}, \quad (5.46)$$

donde $V_c = V_c(\lambda)$ es la energía en el punto de cruce de las curvas electrónicas de energía potencial y carga con la dependencia de λ del acople. Variando λ se observan desdoblamientos energéticos suaves y continuos en torno a V_c (ver figura 5.7), además se presentan efectos repulsivos o cruces evitados entre los desdoblamientos energéticos adyacentes.

En la figura (5.7) se muestra un mapa de colores de los elementos de matriz del acople electrostático para el caso particular $\lambda = 2,2$, donde se puede ver que los estados vibrónicos que tienen mayor acople son $|g\ 16\rangle$ y $|e\ \tilde{3}\rangle$, y además se presentan acoples considerables diferentes de cero que involucran principalmente a los estados adyacentes $|g\ 15\rangle$, $|g\ 17\rangle$, $|e\ \tilde{2}\rangle$ y $|e\ \tilde{4}\rangle$. Preparando el estado molecular inicial en $t = 0$ como $|\psi(0)\rangle = |g\ 16\rangle$, se obtiene una inversión de población mayoritaria entre los estados vibrónicos con mayor acople, pero en ocasiones la inversión no alcanza la totalidad de la probabilidad debido a que los demás estados vibrónicos tienen también transiciones por sus acoples diferentes de cero (figura 5.8(a)). En el caso del acople tipo barrera estudiado en la sección 5.1.1, las probabilidades de ocupación vibrónica se obtenían con el inverso multiplicativo de la intensidad del acople; de forma similar para el presente tipo de acople, las probabilidades de ocupación vibrónica $P_{g16}(t)$ y $P_{e\tilde{3}}(t)$ tienen una periodicidad aproximada $\pi/G_{16\tilde{3}}$. Esto se verificó por medio de una transformada rápida de Fourier (Fast Fourier Transform o FFT por sus siglas en inglés) sobre $P_{g16}(t)$ de la forma

$$FFT\{P_{g16}(t)\}(k) = \sum_{n=0}^{N-1} e^{-2\pi i \frac{kn}{N}} P_{g16}(t_n), \quad (5.47)$$

donde k es una variable discreta de frecuencias y N es el número de tiempos discretos que se tomaron para construir $P_{g16}(t)$. Así se obtuvo un pico dominante en una frecuencia aproximada a $(\pi/G_{16\tilde{3}})^{-1}$ (figura 5.8(b)). El error relativo entre la frecuencia real y $(\pi/G_{16\tilde{3}})^{-1}$ es de 1%, y los pequeños picos que surgen alrededor del pico dominante dan cuentas de los aportes en fases

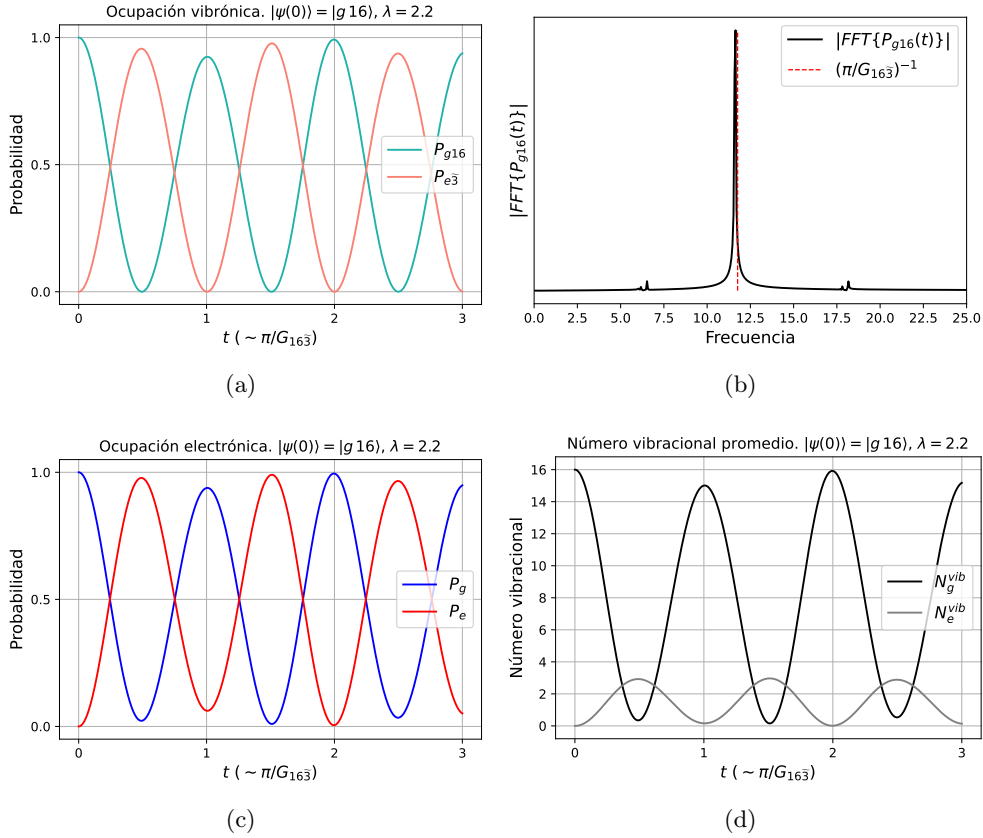


Figura 5.8: Gráficas del **Ejemplo 3:** dinámica temporal no-adiabática de la molécula aislada con acople electrostático diabático tipo gaussiana en el dominio de las energías para el caso resonante. El ancho del acople es $\sigma = \omega_v/2$ y su intensidad es $G = \pi\sigma^2\omega_v$, la frecuencia de los modos vibracionales es $\omega_v = 0,075$, la frecuencia natural de la molécula es $\omega_e = 0,975$ y el factor de Huang-Rhys es $\lambda = 2,2$. El estado inicial es $|g\ 16\rangle$, uno de los autoestados del hamiltoniano molecular diabaticado diagonal, el cual es el que presenta mayor acople electrostático junto con $|e\ \tilde{3}\rangle$ para el valor dado de λ . (a) Dinámica temporal de las probabilidades de ocupación vibrónica de los estados vibrónicos con mayor acople no-adiabático, $|g\ 16\rangle$ y $|e\ \tilde{3}\rangle$ (ver figura 5.7(b)). (b) Transformada rápida de Fourier de la probabilidad de ocupación vibrónica $P_{g16}(t)$, la cual presenta un pico máximo en una frecuencia aproximada a $(\pi/G_{16\tilde{3}})^{-1}$. (c) Dinámica temporal de la probabilidad de ocupación electrónica para los estados $|g\rangle$ y $|e\rangle$. (d) Número promedio vibracional para cada estado electrónico. La inversión de población entre los estados vibrónicos con mayor acople tiene una periodicidad aproximada a $\pi/G_{16\tilde{3}}$, y tiene momentos en los que no alcanza a darse por completo debido a que los demás estados vibrónicos también presentan transiciones por sus pequeños acoples diferentes de cero.

complejas de los demás estados vibrónicos que también presentan dinámica temporal.

Las probabilidades de ocupación electrónica $P_g(t)$ y $P_e(t)$ tienen también un comportamiento oscilatorio con el mismo periodo de de las probabilidades de ocupación vibrónicas $P_{g16}(t)$ y $P_{e\tilde{3}}(t)$, ya que éstas son las de mayor aporte en la suma de las probabilidades (figura 5.8(c)). Aún así, en general todos los estados vibrónicos de $|g\rangle$ están acoplados con los estados vibrónicos de $|e\rangle$, por esto la inversión de población electrónica tiene diferencias en los máximos y los mínimos locales comparada con la inversión de población de los estados vibrónicos de máximo acople electrostático $|g\ 16\rangle$ y $|e\ \tilde{3}\rangle$. Por ejemplo en $t \approx 1 \times \pi/G_{16\tilde{3}}$, la probabilidad de ocupación vibrónica $P_{e\tilde{3}}$ es

igual a cero (figura 5.8(a)), pero la probabilidad de ocupación electrónica P_e es diferente de cero 5.8(c); esto indica que los demás estados vibrónicos del estado electrónico excitado presentan probabilidades de ocupación diferentes de cero en este tiempo.

Finalmente, la gráfica del número vibracional promedio para cada estado electrónico muestra los promedios ponderados del número vibrónico. Para analizar bien la gráfica de la figura 5.8(d) debe notarse que el observable consta de un producto entre la población del estado electrónico fundamental $|g\rangle\langle g|$ y el operador número vibracional $\hat{b}^\dagger\hat{b}$, por lo que en los tiempos con máxima población electrónica P_g puede entenderse cuál es el número vibracional promedio, mas no significa que el sistema esté transitando por todos los estados vibrónicos desde $|g\ 16\rangle$ hasta $|g\ 0\rangle$. Por esto nos fijamos en los máximos y los mínimos de cada curva: en los tiempos $t = 0$ y $t \approx 2 \times \pi/G_{16\bar{3}}$ es el estado vibrónico $|g\ 16\rangle$ el que se encuentra con mayor ocupación, y en los tiempos $t \approx 1 \times \pi/G_{16\bar{3}}$ y $t \approx 3 \times \pi/G_{16\bar{3}}$ el promedio del número vibrónico del estado electrónico fundamental se encuentra en $|g\ 15\rangle$, pero hay una pequeña cantidad de estados vibrónicos del estado electrónico excitado que están poblados que hacen que N_e^{vib} sea diferente de cero. Ahora bien, puede verse cómo el número vibracional promedio del estado electrónico excitado nunca supera el valor $N_e^{\text{vib}} = 3$, por lo que en dichos tiempos el estado $|e\ \bar{3}\rangle$ es el que presenta mayor ocupación.

Ejemplo 4: acople diabático tipo gaussiana estrecha en el dominio de energías - dinámica temporal con $\lambda = 2,2$ y $|\psi(0)\rangle = |g\ \alpha\rangle$

Preparamos el estado molecular inicial como un estado coherente vibracional en el estado electrónico fundamental $|\psi(0)\rangle = |g\ \alpha\rangle$, con $|\alpha|^2 = 13$ para simular la situación en la que el estado vibrónico fundamental $|g\ 0\rangle$ es excitado hasta un estado con energía igual a la del primer modo vibracional del estado electrónico excitado $|e\ \bar{0}\rangle$, tal como se explicó en el segundo ejemplo de la sección 5.1.1. Las condiciones iniciales son las mismas dadas en la ecuación 5.28 y se muestran gráficamente en la figura 5.9.

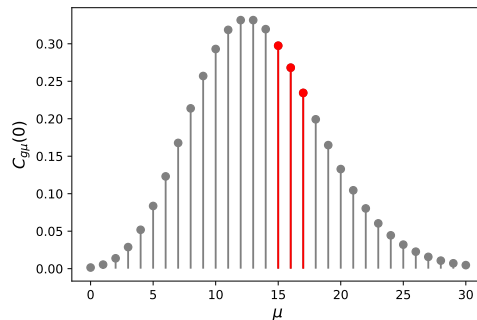


Figura 5.9: Gráfica para el **Ejemplo 4**: condiciones iniciales $C_{g\mu}(0)$ en función del número vibracional μ para el estado molecular $|\psi(0)\rangle = |g\ \alpha\rangle$, donde $|\alpha\rangle$ es un estado coherente en vibraciones con distribución Poissoniana centrada en $|\alpha|^2 = 13$. Se pintan de rojo los estados $|g\ 15\rangle$, $|g\ 16\rangle$ y $|g\ 17\rangle$ indicando que son los que presentan valores de acople electrostático considerable para el caso en el que el acople no-adiabático es construido como una gaussiana estrecha multivariada en el dominio de las energías, con ancho $\sigma = \omega_v/2$ e intensidad de acople $G = \pi\sigma^2\omega_v$.

A diferencia del segundo ejemplo realizado con el acople tipo barrera, ahora son tres estados

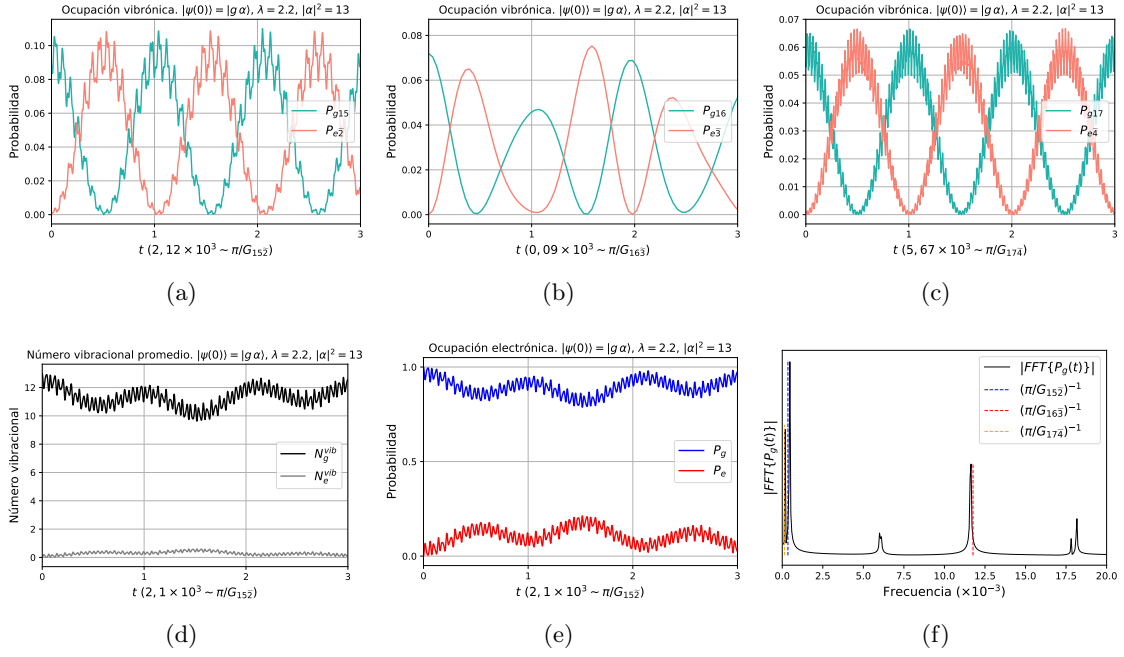


Figura 5.10: Gráficas del **Ejemplo 4:** dinámica temporal no-adiabática de la molécula aislada con acople electrostático diabático tipo gaussiana en el dominio de las energías para el caso resonante. El ancho del acople es $\sigma = \omega_v/2$ y su intensidad es $G = \pi\sigma^2\omega_v$, la frecuencia de los modos vibracionales es $\omega_v = 0,075$, la frecuencia natural de la molécula es $\omega_e = 0,975$ y el factor de Huang-Rhys es $\lambda = 2,2$. El estado inicial es $|g\alpha\rangle$, donde $|\alpha\rangle$ es un estado coherente en modos vibracionales con distribución Poissoniana centrada en $|\alpha|^2 = 13$. (a-b-c) Dinámica temporal de las probabilidades de ocupación vibrónica de los estados vibrónicos con acoples considerables. (d) Número promedio vibracional para cada estado electrónico. (e) Dinámica temporal de la probabilidad de ocupación electrónica para los estados $|g\rangle$ y $|e\rangle$. (f) Transformada rápida de Fourier de la probabilidad de ocupación electrónica $P_g(t)$, la cual presenta un pico máximo en una frecuencia cercana a $(\pi/G_{152})^{-1}$.

vibrónicos de $|g\rangle$ los que presentan acoples considerables con estados vibrónicos de $|e\rangle$ - ver el mapa de colores de los elementos de matriz del acople en la figura 5.7(a), y la gráfica de las condiciones iniciales en la figura 5.9 -, que son $|g15\rangle$, $|g16\rangle$ y $|g17\rangle$ junto con $|e\tilde{2}\rangle$, $|e\tilde{3}\rangle$ y $|e\tilde{4}\rangle$. Por lo tanto la dinámica temporal de las inversiones de población vibrónicas involucra principalmente los valores de los acoples $G_{\mu\tilde{\nu}}$ asociados a dichos estados vibrónicos acoplados. Los elementos de matriz extradiagonales del acople electrostático para los estados vibrónicos involucrados son los siguientes:

$$G_{15\tilde{2}} \approx 1,1 \times 10^{-3}, \quad G_{16\tilde{3}} \approx 37 \times 10^{-3}, \quad G_{17\tilde{4}} \approx 0,4 \times 10^{-3}. \quad (5.48)$$

Éstos valores determinan de forma aproximada la periodicidad dominante en la dinámica temporal de las probabilidades de ocupación vibrónica, pues sus periodos de oscilación dominantes son del orden de $\pi/G_{\mu\tilde{\nu}}$. De aquí se observa que $P_{g16}(t)$ y $P_{e\tilde{3}}(t)$ exhiben oscilaciones bastante rápidas comparadas con las de $(P_{g15}(t), P_{e\tilde{2}})$ y $(P_{g17}(t), P_{e\tilde{4}}(t))$, las cuales son de baja frecuencia (figuras 5.10(a), 5.10(b) y 5.10(c)). El aporte en las fases que dan los estados vibrónicos con máximo acoplamiento $|g16\rangle$ y $|e\tilde{3}\rangle$ es el que genera las oscilaciones rápidas en torno a las periodicidades dominantes de las demás probabilidades de ocupación vibrónica (figuras 5.10(a) y 5.10(a)), en la

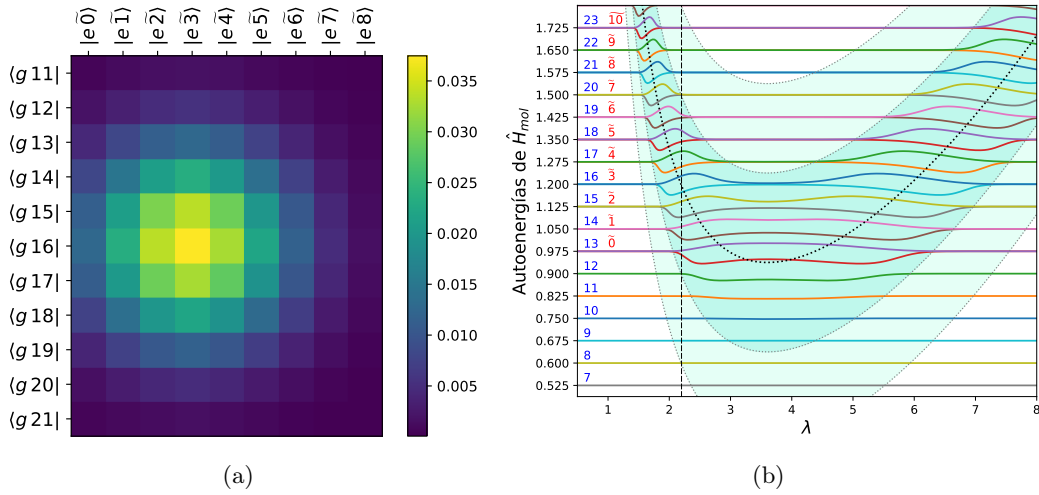


Figura 5.11: Gráficas para los *Ejemplos 5 y 6* con acople diabático tipo gaussiana ancha en el dominio de las energías. (a) Mapa de color del acople electrostático tipo gaussiana estrecha en el dominio de las energías en el caso resonante, con $\omega_e = 0,975$, $\omega_v = 0,075$, $\lambda = 2,2$, $\sigma = 2\omega_v = 0,15$ y $G = \pi\sigma^2\omega_v \approx 5,3 \times 10^{-3}$. Se muestran los estados vibrónicos con acoples considerables. (b) Espectro de energías vibrónicas en función del factor de Huang-Rhys λ del hamiltoniano molecular con acople electrostático tipo gaussiana estrecha en el dominio de las energías, donde se muestra la región en la que se evidencian los efectos del acople no-adiabático sobre las autoenergías del sistema. La curva negra punteada corresponde a la curva de la energía $V_c(\lambda)$ en el punto de cruce entre las curvas electrónicas de energía potencial y las columnas de números a la izquierda indican el modo vibracional de cada estado vibrónico (azul para $|g\rangle$ y rojo para $|e\rangle$). Las curvas grises punteadas que encierran el área sombreada interna azul son $V_c(\lambda) + 2\sigma$ (curva superior) y $V_c(\lambda) - 2\sigma$ (curva inferior), que muestran los bordes envolventes de los puntos donde comienzan y terminan los desdoblamientos energéticos, abarcando el 95.5% de la gaussiana multivariada, y las curvas grises punteadas que encierran el área sombreada externa azul claro son $V_c(\lambda) + 4\sigma$ (curva superior) y $V_c(\lambda) - 4\sigma$ (curva inferior), abarcando el 99.9% de la gaussiana multivariada. Se trazó una línea vertical en $\lambda = 2,2$ para mostrar que los estados vibrónicos involucrados en dicho caso particular de λ son los enunciados en el mapa de color debido a los cruces evitados que se presentan en sus respectivas energías.

probabilidad de ocupación electrónica (figura 5.10(e)) y en el número vibracional promedio para cada estado electrónico (figura 5.10(d)).

Es interesante el hecho de que el periodo dominante en la inversión de población electrónica (figura 5.10(e)) esté determinado por $G_{15\tilde{2}}$, lo cual se observa de forma inmediata con la transformada rápida de Fourier de la probabilidad de ocupación electrónica $P_g(t)$ (figura 5.10(f)). Tal efecto se da por las condiciones iniciales, ya que de los estados con valores de acople electrostático considerables, es $|g15\rangle$ el que tiene mayor amplitud por ser el más cercano al centro del estado coherente inicial (figura 5.9).

Por último, vemos cómo el número vibracional promedio del estado electrónico fundamental N_g^{vib} perdura en la evolución temporal con valores entre 10 y 13 (figura 5.10(d)), ya que hay una gran cantidad de estados vibrónicos de $|g\rangle$ que permanecen poblados. Lo contrario ocurre con el número vibracional promedio del estado electrónico $|e\rangle$, pues solo los tres estados vibrónicos $|e\tilde{2}\rangle$, $|e\tilde{3}\rangle$

y $|e\tilde{4}\rangle$ tienen acoples no-adiabáticos considerables que permiten que tengan probabilidades de ocupación diferentes de cero.

Ejemplo 5: acople diabático tipo gaussiana ancha en el dominio de energías - dinámica temporal con $\lambda = 2,2$ y $|\psi(0)\rangle = |g16\rangle$

Ahora consideramos el acople electrostático como una gaussiana multivariada ancha en el dominio de las energías, es decir, con un ancho mayor al considerado en los ejemplos 3 y 4. Tomamos entonces el ancho del acople como $\sigma = 2\omega_v = 0,15$ y la intensidad como $G = \pi\sigma^2\omega_v \approx 5,3 \times 10^{-3}$. De esta manera, los elementos de matriz del acople electrostático quedan escritos de la forma

$$G_{\mu\tilde{\nu}} = \frac{\omega_v}{2} \exp\left\{-\frac{1}{8\omega_v^2} [(E_{g\mu} - V_c)^2 + (E_{e\tilde{\nu}} - V_c)^2]\right\}. \quad (5.49)$$

Graficamos las autoenergías del hamiltoniano molecular en función del factor de Huang-Rhys λ para este caso de acople electrostático (ver figura 5.11(b)), y se obtuvo que efecto repulsivo de los desdoblamientos energéticos abarca una mayor cantidad de estados vibrónicos, generando dos bordes envolventes efectivos delimitados por las curvas $V_c(\lambda) \pm 2\sigma$ alrededor de la curva del punto de cruce que comprende el 95,5% de la gaussiana multivariada. Para $\lambda = 2,2$, los estados vibrónicos de máximo acople electrostático son $|g16\rangle$ y $|e\tilde{3}\rangle$; trazando una línea vertical en dicho valor del factor de Huang-Rhys notamos que su repulsión va aproximadamente desde $|g12\rangle$ hasta $|g20\rangle$. Ahora bien, lo anterior sirve para visualizar los estados vibrónicos con valores de acople considerables, pero en general todos los estados vibrónicos de $|g\rangle$ y $|e\rangle$ están acoplados entre sí, por lo que si trazamos curvas envolventes delimitadas por $V_c \pm 4\sigma$ abarcando el 99,9% de la gaussiana multivariada, vemos que el efecto repulsivo de los estados $|g16\rangle$ y $|e\tilde{3}\rangle$ puede bajar hasta el estado vibrónico $|g8\rangle$.

En la figura 5.11(a) se muestra un mapa de colores de los elementos de matriz del acople electrostático para el caso particular $\lambda = 2,2$, donde se puede ver que los estados vibrónicos con acoples considerables del estado electrónico fundamental van desde $|g11\rangle$ hasta $|g21\rangle$, y los del estado electrónico excitado van desde $|e\tilde{0}\rangle$ hasta $|e\tilde{8}\rangle$, que son aproximadamente todos los estados vibrónicos con energías entre las curvas $V_c(\lambda) - 2\sigma$ y $V_c(\lambda) + 2\sigma$, es decir, los que se encuentran dentro del 95.5% de la gaussiana multivariada. Los estados vibrónicos que tienen mayor acople son $|g16\rangle$ y $|e\tilde{3}\rangle$, que son los más que tienen energías más próximas a la energía en el punto de cruce de las curvas electrónicas de energía potencial $V_c \approx 1,2$.

Para este ejemplo se preparó el estado molecular inicial en $t = 0$ como $|\psi(0)\rangle = |g16\rangle$, uno de los autoestados del hamiltoniano molecular diabatizado diagonal. Debido al aumento de la cantidad de estados vibrónicos acoplados, se obtienen más interferencias debidas a todos los valores de acople electrostático, por lo que la evolución temporal de las probabilidades de ocupación electrónica tiene una forma más distorsionada (figura 5.12(a)). Analizamos las frecuencias dominantes de la dinámica temporal de la ocupación electrónica por medio de la transformada de Fourier rápida de $P_g(t)$. En la figura 5.12(c) se pueden observar dos picos dominantes en $0,07\omega_v \approx 5 \times 10^{-3}$ y en $0,11\omega_v \approx 8,4 \times 10^{-3}$, además de otros picos para frecuencias superiores, lo cual sucede por el

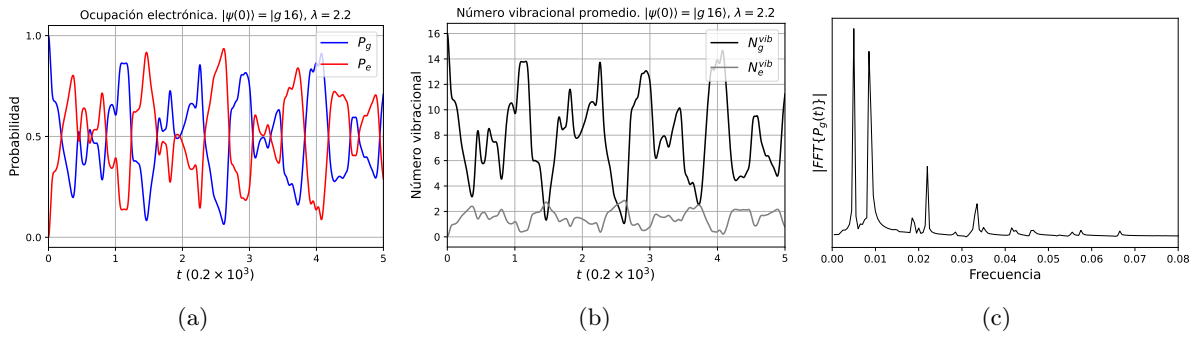


Figura 5.12: Gráficas del **Ejemplo 5:** dinámica temporal no-adiabática de la molécula aislada con acople electrostático diabático tipo gaussiana en el dominio de las energías para el caso resonante. El ancho del acople es $\sigma = 2\omega_v = 0,15$ y su intensidad es $G = \pi\sigma^2\omega_v \approx 5,3 \times 10^{-3}$, la frecuencia de los modos vibracionales es $\omega_v = 0,075$, la frecuencia natural de la molécula es $\omega_e = 0,975$ y el factor de Huang-Rhys es $\lambda = 2,2$. El estado inicial es $|g16\rangle$, uno de los autoestados del hamiltoniano molecular diabaticado diagonal, el cual es el que presenta mayor acople electrostático junto con $|e\tilde{3}\rangle$ para el valor dado de λ . (a) Dinámica temporal de la probabilidad de ocupación electrónica para los estados $|g\rangle$ y $|e\rangle$. (b) Número promedio vibracional para cada estado electrónico. (c) Transformada rápida de Fourier de la probabilidad de ocupación electrónica $P_g(t)$, la cual presenta dos picos dominantes, el máximo en la frecuencia $0,07\omega_v \approx 5 \times 10^{-3}$ y el siguiente en $0,11\omega_v \approx 8,4 \times 10^{-3}$.

aumento de aportes en las fases de la dinámica temporal de cada uno de los valores de acople. En la gráfica del número vibracional promedio (figura 5.12(b)) vemos que $N_g^{\text{vib}}(t)$ exhibe el mismo comportamiento de $P_g(t)$, al igual que $N_e^{\text{vib}}(t)$ presenta la misma dinámica de $P_e(t)$, salvo que las curvas de número vibracional están renormalizadas con el número vibracional.

Ejemplo 6: acople diabático tipo gaussiana ancha en el dominio de energías - dinámica temporal con $\lambda = 2,2$ y $|\psi(0)\rangle = |g\alpha\rangle$

Ahora con el estado molecular inicial preparado en $t = 0$ como un estado coherente vibracional en el estado electrónico fundamental, es decir $|\psi(0)\rangle = |g\alpha\rangle$, con $|\alpha|^2 = 13$, la energía inicial coincide con la energía del estado vibrónico $|e\tilde{0}\rangle$. Las condiciones iniciales se muestran gráficamente en la figura 5.13(c). En este caso que consideramos con acople electrostático tipo gaussiana ancha en el dominio de las energías, hay más estados vibrónicos de $|g\rangle$ que tienen acoples considerables con los estados vibrónicos de $|e\rangle$ (se pintan de rojo en la figura 5.13(c)). Por lo tanto, es más probable que el sistema se encuentre ocupando el estado electrónico fundamental, como puede observarse en la gráfica de probabilidades de ocupación electrónica en la figura 5.13(a).

A diferencia de los resultados obtenidos en el ejemplo 4, ya no hay una periodicidad dominante que permita que el sistema oscile con un patrón sinusoidal. Con la FFT de la probabilidad de ocupación electrónica $P_g(t)$ vemos que el número de picos es cada vez mayor, lo que explica el comportamiento errático de las probabilidades de ocupación. Aún así, vemos como dicho comportamiento se da alrededor de un valor estable de probabilidad aproximadamente igual a 0,7 para $P_g(t)$, y 0,3 para $P_e(t)$. De la misma forma podemos analizar el número vibracional promedio para cada estado electrónico (figura 5.13(b)): $N_g^{\text{vib}}(t)$ oscila alrededor del número vibracional 9, mientras $N_e^{\text{vib}}(t)$ no supera el número vibracional 1. Es mayor la cantidad de estados vibrónicos de $|g\rangle$

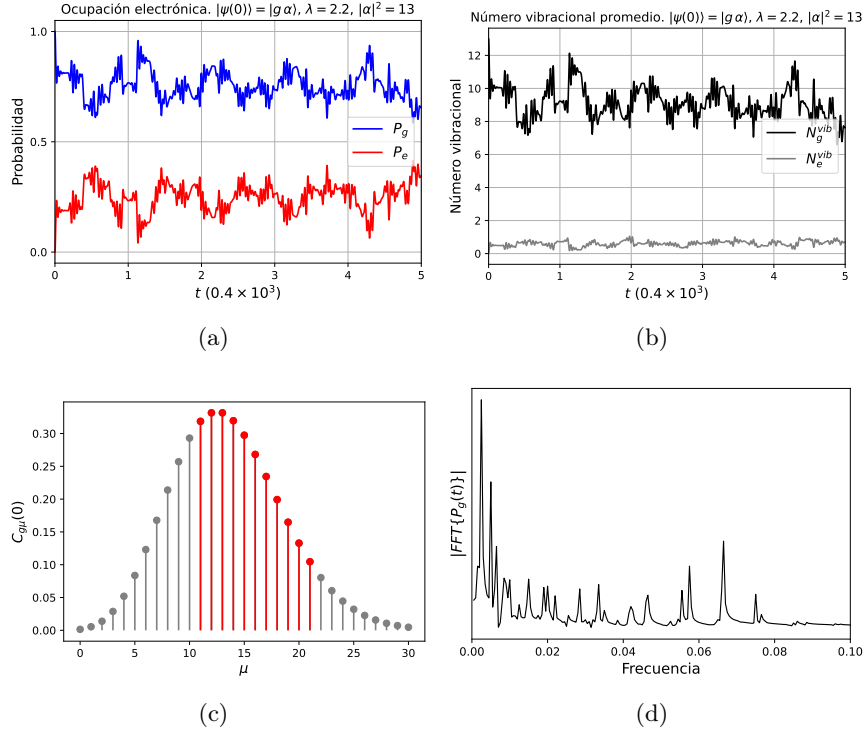


Figura 5.13: Gráficas del **Ejemplo 6:** dinámica temporal no-adiabática de la molécula aislada con acople electrostático diabático tipo gaussiana ancha en el dominio de las energías para el caso resonante. El ancho del acople es $\sigma = 2\omega_v = 0,15$ y su intensidad es $G = \pi\sigma^2\omega_v \approx 5,3 \times 10^{-3}$, la frecuencia de los modos vibracionales es $\omega_v = 0,075$, la frecuencia natural de la molécula es $\omega_e = 0,975$ y el factor de Huang-Rhys es $\lambda = 2,2$. El estado inicial es $|g\alpha\rangle$, donde $|\alpha\rangle$ es un estado coherente en modos vibracionales con distribución Poissoniana centrada en $|\alpha|^2 = 13$. (a) Dinámica temporal de la probabilidad de ocupación electrónica para los estados $|g\rangle$ y $|e\rangle$. (b) Número promedio vibracional para cada estado electrónico. (c) Condiciones iniciales $C_{g\mu}(0)$ en función del número vibracional μ para el estado molecular $|\psi(0)\rangle = |g\alpha\rangle$, donde $|\alpha\rangle$ es un estado coherente en vibraciones con distribución Poissoniana centrada en $|\alpha|^2 = 13$. Se pintan de rojo los estados vibrónicos que son los que presentan valores de acople electrostático considerable para el caso en el que el acople no-adiabático es construido como una gaussiana ancha multivariada en el dominio de las energías (ver mapa de color en la figura 5.11(a)). (d) Transformada de Fourier rápida de la probabilidad de ocupación electrónica $P_g(t)$, la cual presenta un pico máximo en la frecuencia $0,03\omega_v \approx 2,5 \times 10^{-3}$.

que se encuentran ocupados en el tiempo, por lo que hay mayor aporte en el número vibracional promedio; por el contrario, son menos los estados vibrónicos de $|e\rangle$ que se ocupan en el tiempo, por lo que hay menos aporte para el número vibracional promedio.

5.1.3. Acople diabático tipo gaussiana en el dominio de las coordenadas normales

Siguiendo el mismo razonamiento lógico, retomamos el potencial electrostático de acople diabático tipo gaussiana en coordenadas para construir el hamiltoniano molecular no-adiabático

$$\hat{H}_{\text{mol}} = \hat{H}_{\text{mol}}^{\text{dia}} + \hat{V}, \quad \hat{V} = \frac{V}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{(\hat{q} - q_c)^2}{2\sigma^2}\right\} (|g\rangle\langle e| + |e\rangle\langle g|), \quad (5.50)$$

donde V es la intensidad del acople, σ es su ancho, \hat{q} son las coordenadas normales que se escriben en términos de los operadores bosónicos vibracionales de creación y aniquilación como $\hat{q} = (\hat{b}^\dagger + \hat{b})/2\omega_v$, y q_c es la coordenada normal en donde se produce el cruce entre las curvas electrónicas de energía potencial dada en la ecuación 2.83, que tiene la forma

$$q_c = \left(\frac{1}{\sqrt{2\omega_v}}\right)\lambda + \left(\frac{\omega_e}{2\omega_v^2}\sqrt{2\omega_v}\right)\frac{1}{\lambda}.$$

Este potencial de acople electrostático fue bien desarrollado en la sección 2.4. El punto máximo de acople estará cerca del punto de cruce, mas no exactamente allí, pues los elementos de matriz del potencial de acople electrostático en la base desplazada incluyen el operador desplazamiento (ver elementos de matriz del acople en la base desplazada en la ecuación 2.98). En la figura 5.14 se puede observar un ejemplo de los elementos de matriz junto con el diagrama de energía para el caso resonante con $\omega_e = 0,975$ y $\lambda = 2,2$.

Decimos que este tipo de acople electrostático cuenta con estructura interna vibracional debido a que depende de las coordenadas normales, de hecho surgen nuevas variaciones energéticas además de las obtenidas en las cercanías de la energía en el punto de cruce entre las curvas electrónicas de energía potencial. Aún así, debe notarse un comportamiento alrededor del punto de cruce de forma similar a los modelos tipo barrera y tipo gaussiana energética. En los siguientes ejemplos veremos cómo varían las autoenergías en función del factor de Huang-Rhys λ , la estructura de la matriz de acople y la dinámica temporal para diferentes estados iniciales.

Ejemplo 7: acople diabático tipo gaussiana en el dominio de las coordenadas normales - dinámica temporal con $\lambda = 2,2$ y $|\psi(0)\rangle = |g\alpha\rangle$

Como último ejemplo de la dinámica temporal de la molécula con acople no-adiabático, presentamos el caso del acople electrostático tipo gaussiana en coordenadas normales, con ancho $\sigma = 0,5$ e intensidad $V = 0,6$. Los elementos de matriz del acople se muestran en la figura 5.15(a) para un conjunto de estados vibrónicos con acoples considerables, donde se observa que los valores de acople electrostático son tanto positivos como negativos con un patrón oscilante. Es importante entonces considerar una base vibracional de con un número elevado de elementos, ya que teórica-

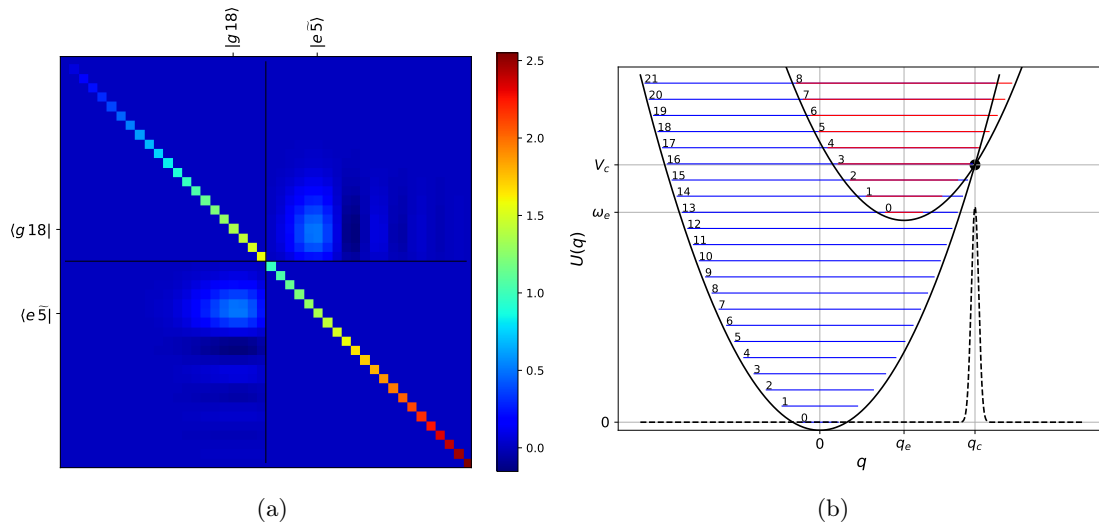


Figura 5.14: (a) Mapa de color de la matriz asociada al hamiltoniano molecular no-adiabático para el caso resonante, con acople diabático tipo gaussiana en el dominio de coordenadas normales (Se duplicó la intensidad del acople para visualizar los elementos de matriz en los bloques extradiagonales). (b) Diagrama de energías. En el diagrama de energía se muestran las curvas electrónicas de energía potencial (curvas negras), las energías de cada estado vibracional (azul para $|g\rangle$ y rojo para $|e\rangle$) y el acople gaussiano en el dominio de coordenadas normales de ancho σ (curva negra discontinua). La frecuencia de los modos vibracionales es $\omega_v = 0,075$, la frecuencia natural de la molécula es $\omega_e = 0,975$, el factor de Huang-Rhys es $\lambda = 2,2$, se toma el ancho del acople electrostático $\sigma = 0,5$ y su intensidad $V = \sqrt{2\pi}\sigma \approx 1,25$. En este modelo los elementos de matriz del acople se mueven según el punto de cruce entre las curvas electrónicas de energía potencial q_c que depende de λ . A pesar de que $|g16\rangle$ y $|e\tilde{3}\rangle$ son los estados vibrónicos que coinciden energéticamente con la energía en el punto de cruce $V_c \approx 1,2$, el máximo acople se obtiene entre los estados $|g18\rangle$ y $|e\tilde{5}\rangle$.

mente las soluciones incluyen la combinación lineal de la base completa, y en este caso los efectos del acople no-adiabático son notorios en casi toda la base de estados vibrónicos.

A diferencia del acople gaussiano en el dominio de energías, se obtiene una mayor cantidad de oscilaciones en las autoenergías dentro de la región energética abarcada por la energía del punto de cruce entre las curvas electrónicas de energía potencial $V_c(\lambda)$ (figura 5.15(b)), lo cual ocurre debido a que ahora el acople tiene estructura, y los valores de acople considerable ya no se acumulan en una región delimitada de estados vibrónicos. Aún así, el comportamiento en torno a la curva $V_c(\lambda)$ presenta bastante similitud, y es allí donde se evidencian los mayores efectos del acople no-adiabático.

Con el estado molecular inicial como un estado coherente vibracional en el estado electrónico fundamental $|g\alpha\rangle$, y $|\alpha|^2 = 13$, se puede ver que los estados vibrónicos de $|g\rangle$ en el tiempo inicial $t = 0$ que tienen valores de acople electrostático considerable van desde $|g8\rangle$ en adelante (figura 5.16(c)). A medida que se aumenta el valor del ancho de la gaussiana, mayor es la cantidad de estados vibrónicos que se ven involucrados de forma considerable en el acople electrostático. Esto genera que la probabilidad de ocupación vibrónica se reparta en general por más estados vibrónicos, y por lo tanto el estado electrónico excitado permanece siempre con probabilidades de

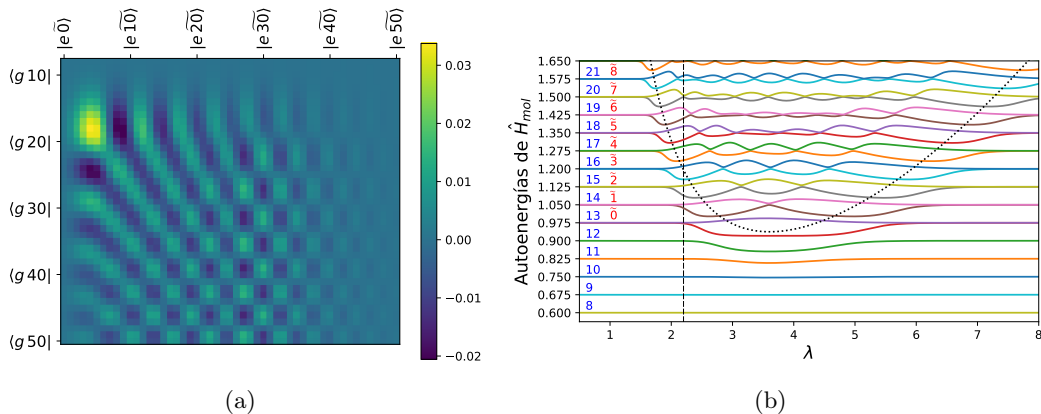


Figura 5.15: Gráficas para el **Ejemplo 7** con acople diabático tipo gaussiana ancha en el dominio de las coordenadas normales. (a) Mapa de color del acople electrostático tipo gaussiana estrecha en el dominio de las coordenadas normales en el caso resonante, con $\omega_e = 0,975$, $\omega_v = 0,075$, $\lambda = 2,2$, $\sigma = 0,5$ y $V = 0,6$. Se muestra un conjunto de estados vibrónicos con acoples considerables, donde se observa que los valores de acople electrostático son tanto positivos como negativos con un patrón oscilante. (b) Espectro de energías vibrónicas en función del factor de Huang-Rhys λ del hamiltoniano molecular con acople electrostático tipo gaussiana ancha en el dominio de las coordenadas normales, donde se muestra una región energética en la que se evidencian los efectos del acople no-adiabático sobre las autoenergías del sistema. La curva negra punteada corresponde a la curva de la energía $V_c(\lambda)$ en el punto de cruce entre las curvas electrónicas de energía potencial y las columnas de números a la izquierda indican el modo vibracional de cada estado vibrónico (azul para $|g\rangle$ y rojo para $|e\rangle$). Se trazó una línea vertical en $\lambda = 2,2$ para mostrar que los estados vibrónicos involucrados en dicho caso particular de λ son los enunciados en el mapa de color debido a los cruces evitados que se presentan en sus respectivas energías.

ocupación diferentes de cero (figura 5.16(a)). Si comparamos estos resultados con los obtenidos en el **Ejemplo 6** (figura 5.13), notamos que no hay diferencias a grandes rasgos, ya que la tendencia dominante de las autoenergías en función de λ es similar. Así, con los parámetros elegidos para el acople en coordenadas se obtienen resultados bastante similares al **Ejemplo 6**, con lo que se observa que el modelo de gaussiana en el dominio de las energías sirve como buena aproximación y simula el mismo comportamiento temporal que presenta la molécula con acople en coordenadas.

Concluimos entonces que para la molécula aislada y con acople electrostático de forma gaussiana, ya sea en el dominio de las energías o en el de las coordenadas normales, se forman cruces evitados en las energías de estados vibrónicos adyacentes en función del factor de Huang-Rhys, generando una envolvente efectiva que indica en promedio cuáles son los estados vibrónicos más probables para transitar en su evolución temporal. Además, si el estado molecular inicial es un paquete de onda coherente, las transiciones a ciertas regiones energéticas son más eficientes, pues tanto las probabilidades de ocupación electrónica como el número vibracional promedio oscilan con menos amplitud alrededor de un valor estable.

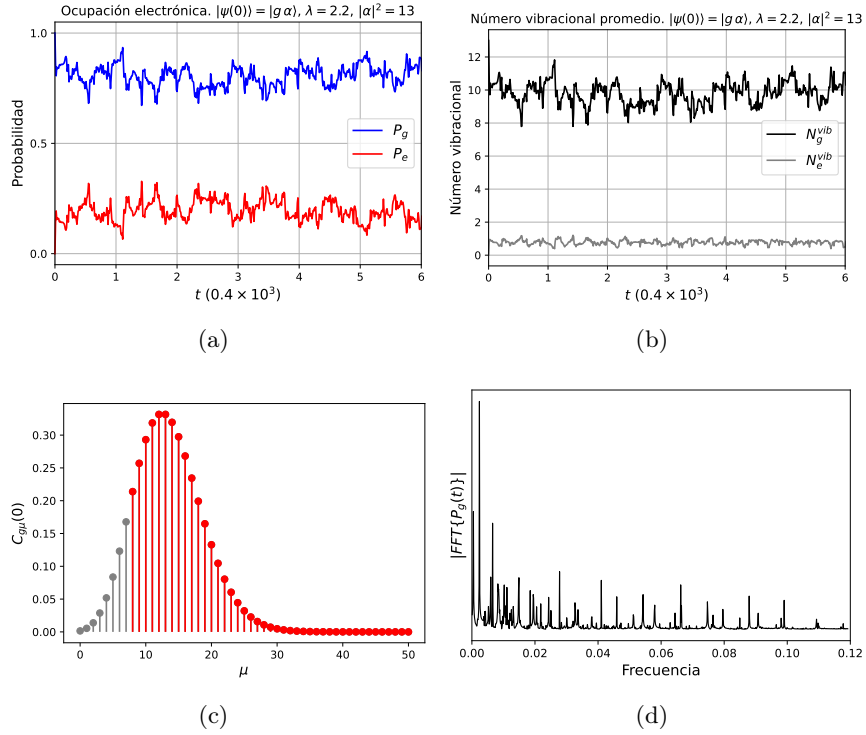


Figura 5.16: Gráficas del **Ejemplo 7:** dinámica temporal no-adiabática de la molécula aislada con acople electrostático diabático tipo gaussiana ancha en el dominio de las coordenadas normales para el caso resonante. El ancho del acople es $\sigma = 0,5$ y su intensidad es $V = 0,6$, la frecuencia de los modos vibracionales es $\omega_v = 0,075$, la frecuencia natural de la molécula es $\omega_e = 0,975$ y el factor de Huang-Rhys es $\lambda = 2,2$. El estado inicial es $|g\alpha\rangle$, donde $|\alpha\rangle$ es un estado coherente en modos vibracionales con distribución Poissoniana centrada en $|\alpha|^2 = 13$. (a) Dinámica temporal de la probabilidad de ocupación electrónica para los estados $|g\rangle$ y $|e\rangle$. (b) Número promedio vibracional para cada estado electrónico. (c) Condiciones iniciales $C_{g\mu}(0)$ en función del número vibracional μ para el estado molecular $|\psi(0)\rangle = |g\alpha\rangle$, donde $|\alpha\rangle$ es un estado coherente en vibraciones con distribución Poissoniana centrada en $|\alpha|^2 = 13$. Se pintan de rojo los estados vibrónicos que son los que presentan valores de acople electrostático considerable para el caso en el que el acople no-adiabático es construido como una gaussiana estrecha en el dominio de las coordenadas normales (ver mapa de color en la figura 5.15(a)). (d) Transformada de Fourier rápida de la probabilidad de ocupación electrónica $P_g(t)$.

5.2. Análisis estacionario y dinámico de los modelos de interacción radiación-materia

Nota: Para todos los casos se tomó resonancia entre la frecuencia de la cavidad ω_c y la frecuencia natural de la molécula ω_e ($\omega_c = \omega_e = 1$).

Como es bien sabido, un átomo o una molécula inmersa dentro de una microcavidad óptica con radiación cuantizada puede acoplarse a los modos de la cavidad, lo cual genera estados entrelazados entre radiación y materia (llamados polaritones brillantes), además de un conjunto de estados materiales que se acoplan al vacío radiativo (estados oscuros sin radiación). Al comparar las energías de los estados de la materia antes de acoplarse con la radiación (estados desnudos), con

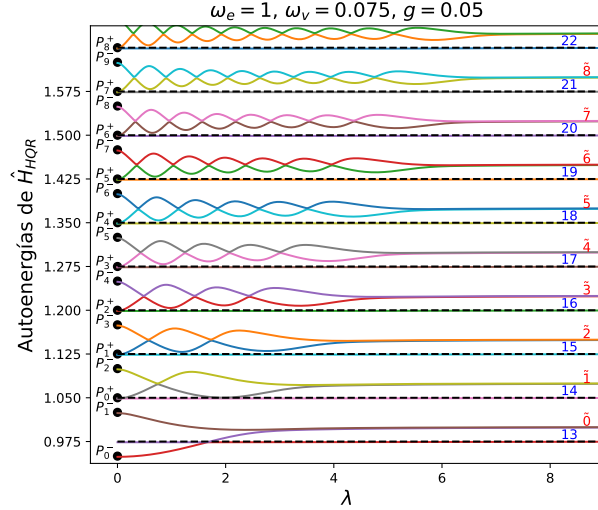


Figura 5.17: Autoenergías del modelo tipo Holstein-Quantum-Rabi en función del factor de Huang-Rhys λ . Los parámetros usados son $\omega_e = \omega_e = 1$, $\omega_v = 0,075$ y $g = 0,05$. Los puntos negros en $\lambda = 0$ corresponden a las energías de los polaritones de la forma $|P_\mu^\pm\rangle = (|1_c g \mu\rangle \pm |0_c e \mu\rangle)$. Las curvas de colores son las energías de los polaritones en función de λ y las líneas negras discontinuas que no se ven modificadas por el factor de Huang-Rhys son las energías de los estados oscuros sin radiación $|0_c g \mu\rangle$. En la gráfica se muestra una región que incluye una parte de energías de la primera variedad de excitación, es decir, estados polaritónicos acoplados al estado de radiación $|1_c\rangle$. En función de λ se presentan oscilaciones energéticas entre diferentes polaritones, llegando a una degeneración artificial para valores grandes de λ . La columna de números a la derecha indica el número vibracional de los estados vibrónicos (azul para $|g \mu\rangle$ y rojo para $|e \mu\rangle$).

las energías de los autoestados del modelo de interacción radiación-materia (estados vestidos), se notan desdoblamientos energéticos cuyas diferencias son proporcionales a la intensidad del acople radiación-materia g . En este trabajo se considera una molécula diatómica como sistema de dos niveles con modos vibracionales que se encuentra inmersa dentro de una microcavidad óptica, y por medio del modelo tipo Holstein-Quantum-Rabi (HQR) se investigaron casos en los que dichos desdoblamientos energéticos se ven modificados según la separación entre los mínimos de las curvas electrónicas de energía potencial que es determinada por el factor de Huang-Rhys λ . Luego se incorporaron al HQR diferentes modelos de acople electrostático de la molécula que genera transiciones no-adiabáticas entre estados vibrónicos de diferentes estados electrónicos, llamando al modelo total como Holstein-Quantum-Rabi no-adiabático (HQR-NA). A continuación se expone inicialmente el HQR sin acople electrostático, y finalmente el HQR-NA con acople electrostático.

5.2.1. Modelo HQR sin acople electrostático

El modelo de interacción radiación materia tipo Holstein-Quantum-Rabi dado en la ecuación 4.33 incluye el hamiltoniano molecular de la forma Holstein excitón-vibrónico, el hamiltoniano radiativo y el hamiltoniano de interacción, o término Rabi excitón-fotón, sin aproximación de onda rotante, como sigue:

$$\hat{H}_{\text{HQR}} = \omega_c \hat{a}^\dagger \hat{a} + \omega_e \hat{\sigma}^+ \hat{\sigma}^- + \underbrace{\omega_v \left[\hat{b}^\dagger \hat{b} - \lambda (\hat{b}^\dagger + \hat{b} - \lambda) \hat{\sigma}^+ \hat{\sigma}^- \right]}_{\text{Holstein excitón-vibrónico}} + \underbrace{g (\hat{\sigma}^+ + \hat{\sigma}^-) (\hat{a}^\dagger + \hat{a})}_{\text{Rabi excitón-fotón}} \quad (5.51)$$

Sus autoestados son de dos tipos: Polaritones brillantes, que constan de combinaciones lineales entre estados vibrónicos acoplados a los modos radiativos de la cavidad, y autoestados oscuros sin radiación. El factor de Huang-Rhys λ modifica las autoenergías polaritónicas como se observa en la figura 5.17, donde se agregaron puntos negros en $\lambda = 0$ que corresponden a las energías de los polaritones pertenecientes a la primera variedad de excitación, de la forma $|P_\mu^\pm\rangle = |\pm\rangle \otimes |\mu\rangle$, con $|\pm\rangle = (|1_c g\rangle \pm |0_c e\rangle)/\sqrt{2}$. Las líneas horizontales que permanecen invariantes son las energías de los autoestados oscuros sin radiación $|0_c g \mu\rangle$. Además, se observa cómo se presentan oscilaciones entre las energías de diferentes polaritones que se van desvaneciendo a medida que aumenta λ , hasta llegar a una degeneración artificial igual a la energía de los estados vibrónicos de $|e\rangle$. Si analizamos la gráfica de derecha a izquierda, vemos que a medida que disminuye λ , éste funciona como un parámetro de desdoblamiento energético entre diferentes polaritones, o dicho de otra forma, el subespacio polaritónico se ve como un sistema de dos niveles que se acopla y se desacopla en función de λ . Nótese que los polaritones cuyas energías oscilan hasta degenerarse corresponden a parejas de estados con números vibracionales pares e impares, a excepción de la primera pareja P_0^- y P_1^- .

Para estudiar la dinámica temporal del sistema, escribimos el estado radiación-materia con la base desplazada para los estados vibrónicos y evolucionado en el tiempo de la forma

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{n_c, \mu} [C_{n_c, \mu}^g(t) |n_c g \mu\rangle + C_{n_c, \tilde{\mu}}^e(t) |n_c e \tilde{\mu}\rangle], \quad (5.52)$$

donde $|n_c\rangle$ es el estado fotónico de la cavidad óptica, y $|g \mu\rangle$ y $|e \tilde{\mu}\rangle$ son estados vibrónicos de la molécula. Además consideramos los siguientes valores esperados de operadores de población: o de ocupación

- Número fotónico:

$$N(t) = \langle \hat{a}^\dagger \hat{a} \rangle (t) \quad (5.53)$$

- Número excitónico:

$$P_e(t) = \langle \hat{\sigma}^+ \hat{\sigma}^- \rangle (t). \quad (5.54)$$

- Número vibrónico fundamental promedio:

$$N_g^{\text{vib}}(t) = \langle \hat{b}^\dagger \hat{b} \hat{\sigma}^- \hat{\sigma}^+ \rangle (t). \quad (5.55)$$

- Número vibrónico excitado promedio:

$$N_e^{\text{vib}}(t) = \langle \hat{D}(\lambda) \hat{b}^\dagger \hat{b} \hat{D}^\dagger(\lambda) \hat{\sigma}^+ \hat{\sigma}^- \rangle (t). \quad (5.56)$$

Preparamos el estado inicial en $t = 0$ como el estado vibrónico fundamental del estado electrónico $|g\rangle$ acoplado al primer estado excitado de la cavidad $|1_c\rangle$, es decir, $|\psi(0)\rangle = |1_c g 0\rangle$. Este no es un autoestado del modelo HQR sino del Hamiltoniano completamente desacoplado, pero hace parte de la combinación lineal que conforma al los polaritones de mínima energía $|P_0^\pm\rangle$ en $\lambda = 0$. Así, la dinámica temporal tendrá que verse afectada por el valor del factor de Huang-Rhys por los

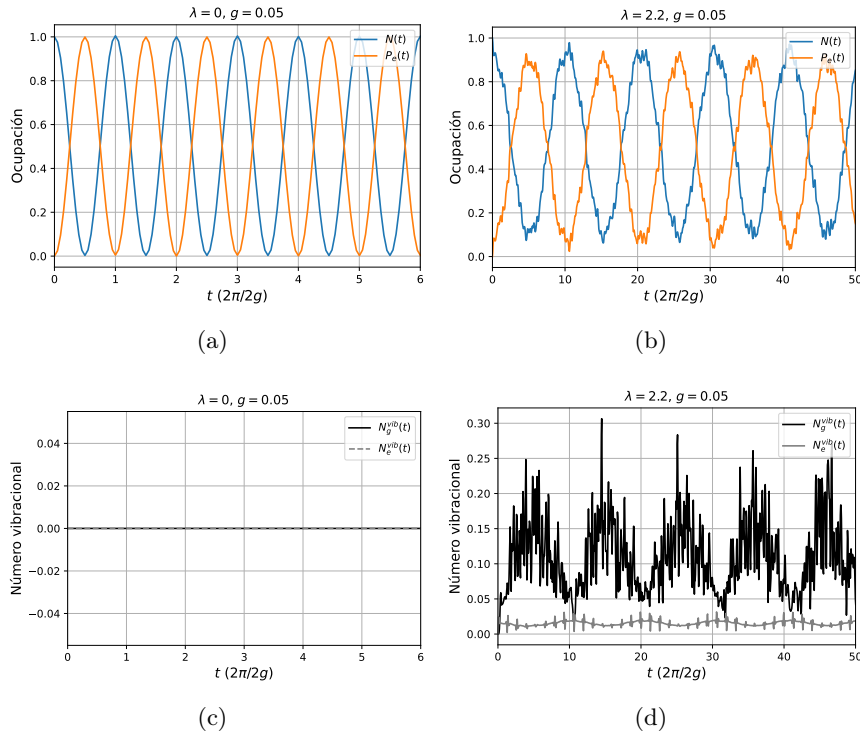


Figura 5.18: *Dinámica temporal del modelo Holstein-Quantum-Rabi sin acople electrostático, molécula inmersa dentro de una microcavidad óptica acoplada al primer estado excitado de radiación cuantizada. El acople radiación materia es $g=0.05$, la frecuencia natural de la molécula es $\omega_e = 1$, la frecuencia de los modos vibracionales moleculares es $\omega_v = 0,075$ y la radiación se encuentra en resonancia con la materia tal que $\omega_c = \omega_e$. El estado inicial en $t = 0$ es $|\psi(0)\rangle = |1_c g 0\rangle$, siendo $|1_c\rangle$ el primer estado excitado de la radiación cuantizada, y $|g 0\rangle$ el estado vibrónico de mínima energía del estado electrónico fundamental. (a-c) Dinámica temporal del número fotónico $N(t)$ y del número excitónico $P_e(t)$ para $\lambda = 0$ y $\lambda = 2,2$ respectivamente. (b-d) Número promedio vibracional para cada estado electrónico en el caso $\lambda = 0$ y $\lambda = 2,2$ respectivamente. La periodicidad de los intercambios de población fotón-excitón aumenta conforme λ , y el número vibracional promedio aumenta debido a los acoples entre los estados polaritónicos según λ (ver figura 5.17).*

acoples en función de λ que presentan P_0^- con P_1^- y P_0^+ con P_2^- .

En la figura 5.18 se encuentran las gráficas de la dinámica temporal del número fotónico en la primera variedad de excitación, el número excitónico y los números vibracionales promedio para cada estado electrónico. Los casos evaluados son $\lambda = 0$ y $\lambda = 2,2$, ambos con $g = 0,05$ como intensidad del acople radiación-materia, donde se evidencia que el factor de Huang-Rhys aumenta el periodo temporal con la que se presentan las oscilaciones tipo Rabi en la dinámica del número fotónico. El periodo de Rabi con $\lambda = 0$ es π/g (figura 5.18(a)) debido a que en este caso solo hay transiciones electrónicas, y con $\lambda = 2,2$ es aproximadamente $10\pi/g$, un orden de magnitud mayor (figura 5.18(b)), lo cual ocurre ya que con λ distinto de cero se involucran las transiciones entre estados vibracionales y esto retrasa la dinámica dada la menor diferencia de energía entre transiciones vibracionales frente a las electrónicas. Además, la probabilidad de ocupación electrónica $P_e(t)$ es complementaria con el número fotónico $N(t)$ sin importar el valor del factor de Huang-Rhys. El número vibracional promedio no se ve modificado en $\lambda = 0$ (figura 5.18(b)), ya que el

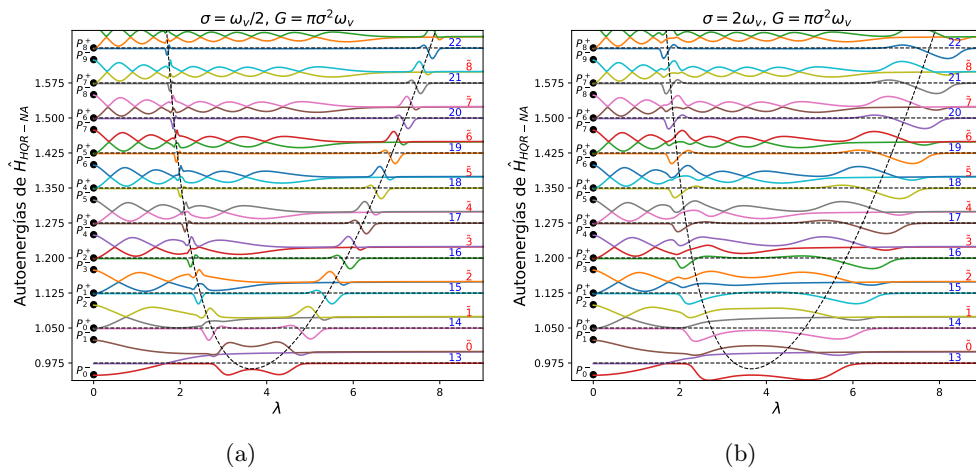


Figura 5.19: Autoenergías del modelo tipo Holstein-Quantum-Rabi no-adiabático en función del factor de Huang-Rhys λ . El acople electrostático adicionado es tipo gaussiana multivariada en el dominio de las energías. Los parámetros usados son $\omega_c = \omega_e = 1$, $\omega_v = 0,075$ y $g = 0,05$. Los puntos negros en $\lambda = 0$ corresponden a las energías de los polaritones de la forma $|P_{\mu}^{\pm}\rangle = (|1_c g \mu\rangle \pm |0_c e \mu\rangle)$. Las líneas horizontales negras discontinuas indican las energías de los estados oscuros sin radiación para el caso sin acople electrostático. La curva negra discontinua corresponde a la energía del punto de cruce entre las curvas electrónicas de energía potencial $V_c(\lambda)$ de la molécula aislada. En las gráficas se muestra una región que incluye una parte de energías de la primera variedad de excitación, es decir, estados polaritónicos acoplados al estado de radiación $|1_c\rangle$. (a) Modelo HQR-NA con acople electrostático tipo gaussiana estrecha en el dominio de las energías, con ancho $\sigma = \omega_v/2$ e intensidad $G = \pi\sigma^2\omega_v \approx 3,31 \times 10^{-4}$. (b) Modelo HQR-NA con acople electrostático tipo gaussiana ancha en el dominio de las energías, con ancho $\sigma = 2\omega_v$ e intensidad $G = \pi\sigma^2\omega_v \approx 5,30 \times 10^{-3}$. La presencia de acople electrostático hace que los estados polaritónicos se acoplen con los estados oscuros sin radiación de forma indirecta. Como resultado, la degeneración artificial se obtiene para valores de λ mayores a los del caso sin acople electrostático.

término Holstein excitón-vibrónico del hamiltoniano HQR se reduce a $\omega_v \hat{b}^\dagger \hat{b}$, conservando así el número vibracional inicial que en este caso es cero. Cuando aumenta λ , surgen probabilidades de ocupación vibrónica debido a los acoples que se generan entre diferentes polaritones en función del factor de Huang-Rhys, y por ende, tanto las ocupaciones fotónica y excitónica (figura 5.18(c)) como el número vibracional promedio (figura 5.18(d)) se ven modificados. A pesar de los cambios que presenta el número vibracional promedio, este no se aleja del valor cero, por lo que el estado con más peso en la dinámica es el estado vibrónico $|g0\rangle$.

5.2.2. Modelo HQR con acople diabatico electrostático

Anexando el acople electrostático al modelo de interacción radiación-materia tipo HQR se obtiene el modelo *Holstein-Quantum-Rabi No Adiabático* (HQR-NA). Desarrollamos el modelo adicionando el acople electrostático tipo gaussiano para representación diabática en el dominio de las energías \hat{G} , cuyos elementos de matriz están dados (5.35), ya que es un modelo aproximado al acople electrostático en el dominio de las coordenadas normales que implica menor costo computacional.

HQR-NA con acople electrostático tipo gaussiana multivariada en el dominio de las energías

El hamiltoniano de interacción radiación materia con acople electrostático tipo gaussiana en el dominio de las energías se construye como sigue:

$$\hat{H}_{HQR-NA} = \hat{H}_{HQR} + \hat{G}, \quad \hat{G} = \sum_{\mu\nu} G_{\mu\tilde{\nu}} (|g\mu\rangle\langle e\tilde{\nu}| + |e\tilde{\nu}\rangle\langle g\mu|), \quad (5.57)$$

donde \hat{H}_{HQR} es el hamiltoniano del modelo tipo Holstein-Quantum-Rabi sin acople electrostático presentado en (5.51), $G_{\mu\tilde{\nu}}$ son los elementos de matriz del acople electrostático dados en la ecuación (5.35). Los parámetros de $G_{\mu\tilde{\nu}}$ son el ancho de la gaussiana multivariada σ , y la intensidad del acople G .

En la figura 5.19 se exponen las autoenergías de este modelo de HQR-NA en dos casos diferentes del acople electrostático: gaussiana estrecha (figura 5.19(a)) y gaussiana ancha (figura 5.19(b)). En ambas gráficas se muestra un fragmento del sector polaritónico de la primera variedad de excitación, donde se puede ver que para los valores iniciales de λ el comportamiento de las energías es exactamente igual al obtenido en el HQR sin acople electrostático. Una vez se llega a las proximidades de la energía en el punto de cruce entre las curvas electrónicas de energía potencial $V_c(\lambda)$, tanto las energías polaritónicas como la de los estados oscuros se ven alteradas con nuevos cruces evitados, es decir, los estados polaritónicos brillantes y los estados oscuros sin radiación se acoplan para ciertos valores de λ .

Para entenderlo consideramos el siguiente **ejemplo cualitativo**: por un lado el estado vibrónico $|g13\rangle$ se acopla electrostáticamente con $|e\tilde{0}\rangle$, y por otro lado el estado $|0_c e\tilde{0}\rangle$ se acopla radiativamente con $|1_c g0\rangle$, por lo tanto el estado vibrónico $|e\tilde{0}\rangle$ sirve como mediador para generar un acople entre el estado oscuro $|0_c g13\rangle$ y los estados polaritónicos $|P_0^\pm\rangle$. De esta manera el acople electrostático rompe con parte de la degeneración artificial que se da en función de λ entre parejas de polaritones distintos, por lo menos hasta salir del dominio de λ delimitado por la curva V_c . Para el caso de la gaussiana estrecha, el efecto de ruptura de las degeneraciones polaritónicas se presenta sólo en una pequeña vecindad del borde derecho de la curva $V_c(\lambda)$, pero para el caso de la gaussiana ancha, la degeneración se destruye justo donde comienza en el caso sin acople electrostático y se regenera para valores de λ que se alejan del borde derecho de $V_c(\lambda)$.

Con el estado inicial en $t = 0$ tomado como un estado desacoplado de la forma $|\psi(0)\rangle = |1_c g0\rangle$ y con el factor de Huang-Rhys $\lambda = 2,2$, vemos que la dinámica temporal de los números fotónico y excitónico no exhiben muchas diferencias a grandes rasgos para los casos de acople estrecho (figura 5.20(a)) y acople ancho (figura 5.20(b)), únicamente se ve modificado el periodo de las oscilaciones tipo Rabi, que aumenta un poco dentro de los mismo órdenes de magnitud para el caso con acople ancho. Donde se aprecian diferencias considerables es en el número vibracional promedio del estado electrónico fundamental $N_g^{\text{vib}}(t)$: en el caso de acople electrostático estrecho el número vibracional promedio no supera 0.35 (figura 5.20(c)), mientras que en el caso de acople electrostático ancho el número vibracional promedio oscila alrededor de $N_g^{\text{vib}} = 1$ en promedio y

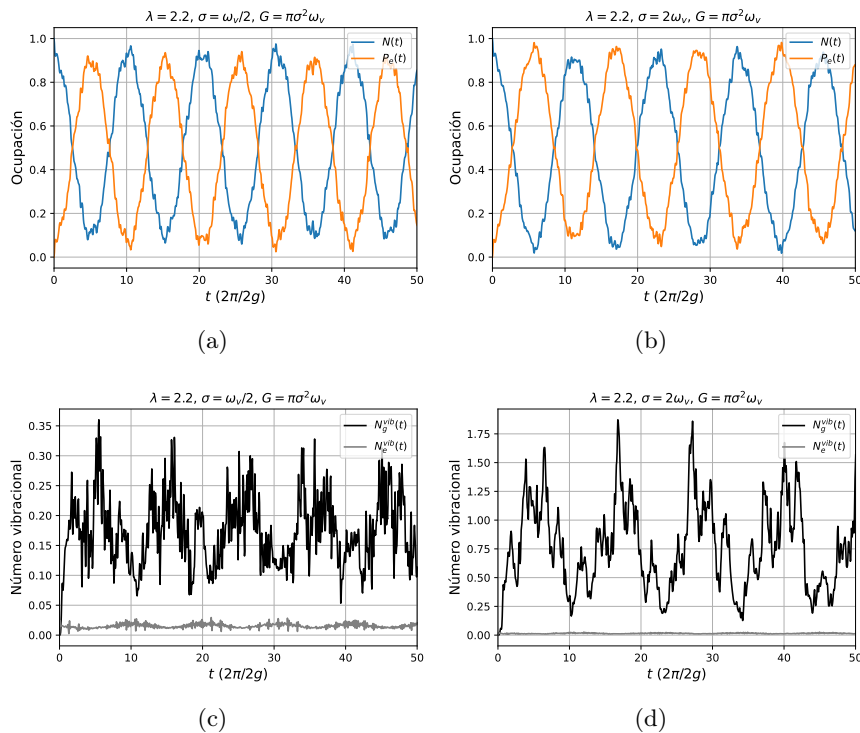


Figura 5.20: Dinámica temporal del modelo Holstein-Quantum-Rabi no-adiabático (HQR-NA) con acople electrostático tipo gaussiana en el dominio de las energías, para la molécula inmersa dentro de una microcavidad óptica acoplada al primer estado excitado de radiación cuantizada. El acople radiación materia es $g = 0,05$, la frecuencia natural de la molécula es $\omega_e = 1$, la frecuencia de los modos vibracionales moleculares es $\omega_v = 0,075$ y la radiación se encuentra en resonancia con la materia tal que $\omega_c = \omega_e$. El estado inicial en $t = 0$ es el estado desacoplado $|\psi(0)\rangle = |1_c g 0\rangle$, siendo $|1_c\rangle$ el primer estado excitado de la radiación cuantizada, y $|g 0\rangle$ el estado vibrónico de mínima energía del estado electrónico fundamental. (a-b) Dinámica temporal del número fotónico $N(t)$ y del número excitónico $P_e(t)$ para el acople estrecho ($\sigma = \omega_v/2$) y el acople ancho ($\sigma = 2\omega_v$) respectivamente. (c-d) Número promedio vibracional para cada estado electrónico para el acople estrecho y el acople ancho respectivamente. Entre las figuras (a) y (b) se ve cómo el periodo de las oscilaciones aumenta en el caso del acople con gaussiana ancha. En el número vibracional promedio del estado electrónico fundamental si se ve una gran diferencia, mientras (c) no supera 0.35 en general, en (d) llega casi hasta 2.

llega hasta un valor máximo de 1.8 aproximadamente, lo que implica que la presencia del acople electrostático incentiva eficientemente al sistema a tener transiciones vibrónicas transitando por diferentes estados polaritónicos (según lo explicado anteriormente en el ejemplo cualitativo).

Ocupaciones promedio de los modelos HQR sin acople electrostático y HQR-NA con acople electrostático tipo gaussiana en el dominio de las energías

Por último, analizamos cómo varían los promedios temporales de los números fotónico $N(t)$, excitónico $P_e(t)$ y vibracional promedio $N_g^{\text{vib}}(t)$ y $N_e^{\text{vib}}(t)$, todos en función del factor de Huang-Rhys λ , tanto para el modelo HQR como para el modelo HQR-NA con acople electrostático tipo gaussiana en el dominio de las energías. Seleccionamos este tipo de acople electrostático para el siguiente resultado porque su implementación genera menor costo computacional en los cálculos numéricos.

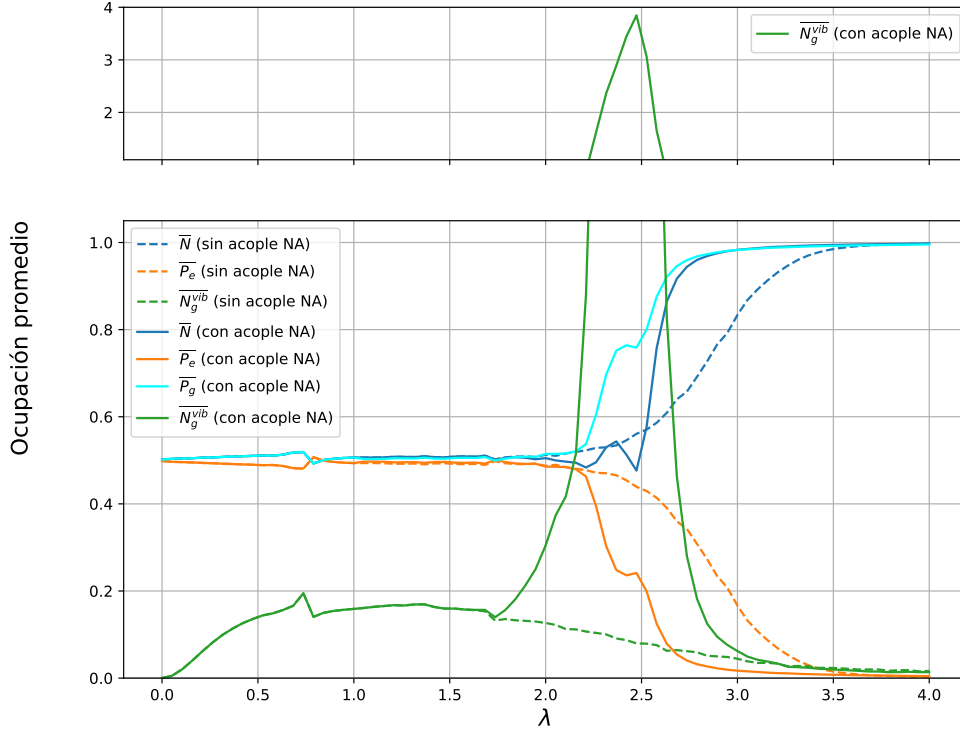


Figura 5.21: Promedios temporales de los números de ocupación fotónica, excitónica y vibracional en función del factor de Huang-Rhys. Las curvas discontinuas corresponden al modelo Holstein-Quantum-Rabi sin acople electrostático. Las curvas continuas están asociadas al modelo Holstein-Quantum-Rabi no-adiabático con acople electrostático tipo gaussiana ancha en el dominio de las energías.

Así pues, tomando $|1_c g 0\rangle$ como estado inicial, realizamos la evolución temporal desde $t = 0$ hasta $t = 200\pi/g$ para cada valor de λ , siendo $g = 0,05$ el valor del acople radiación-materia, tomamos la frecuencia de los modos vibracionales moleculares $\omega_v = 0,075$ y consideramos caso resonante entre la cavidad y la frecuencia natural del sistema $\omega_c = \omega_e = 1$. Para el acople electrostático elegimos el ancho de la gaussiana multivariada en el dominio de las energías como $\sigma = 2\omega_v$ y su intensidad $G = \pi\sigma^2\omega_v \approx 5,30 \times 10^{-3}$. Una vez realizada la evolución temporal, calculamos los números de ocupación con los valores esperados (5.53-5.56) y hallamos los promedios temporales de éstos.

Los resultados se muestran en la figura 5.21, tanto para el modelo HQR (curvas discontinuas) como para el HQR-NA (curvas continuas). El primer resultado fue obtenido en [21], donde se explica que el pico en $\lambda \approx 0,74$ se debe al cruce evitado que hay entre los polaritones P_0^+ y P_2^- (ver figura 5.17), los cuales son de paridad contraria. Además de lo anterior, en el modelo HQR sin acople electrostático, las ocupaciones fotónica y excitónica promedio son complementarias y tienen pequeñas variaciones alrededor de 0.5 hasta $\lambda = 2$, a partir de este punto comienza a darse la degeneración artificial de los estados polaritónicos decayendo en la energía de los estados vibrónicos de $|e\rangle$, y como el estado inicial se encuentra en $|g\rangle$, entonces para valores grandes de λ no encuentra cómo acoplarse a la parte electrónica excitada. Vemos también cómo el numero

vibracional promedio de $|g\rangle$ permanece con valores pequeños, ya que no hay un mecanismo eficiente de transiciones vibrónicas, por lo que el número vibracional promedio es siempre cercano al valor inicial 0.

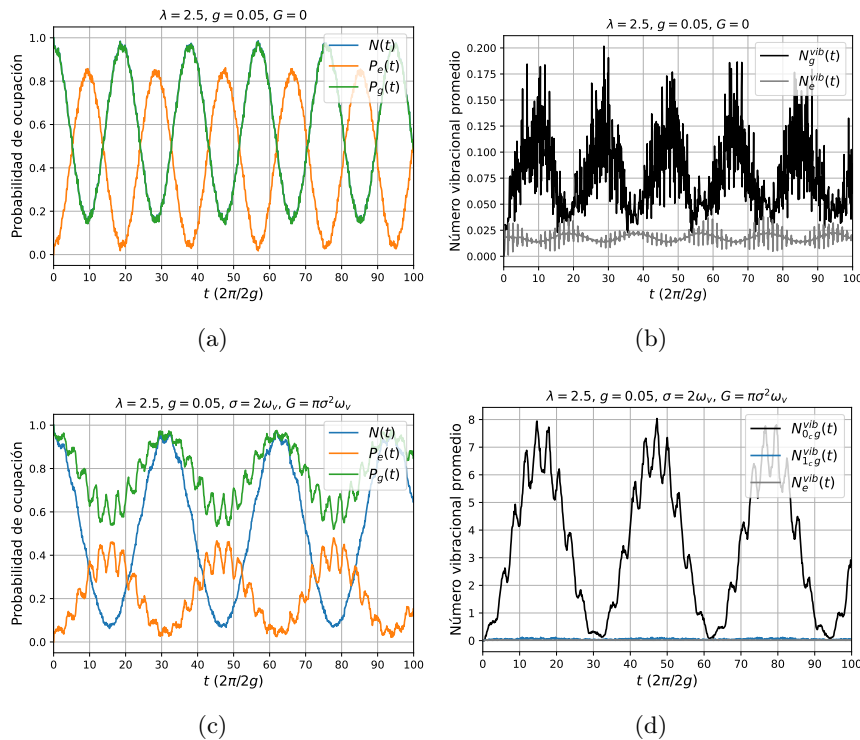


Figura 5.22: Dinámica temporal de las probabilidades de ocupación electrónica y el número vibracional promedio para los modelos Holstein-Quantum-Rabi sin acople no-adiabático (HQR) y Holstein-Quantum-Rabi con no-adiabático (HQR-NA) con acople electrostático tipo gaussiana en el dominio de las energías, para la molécula inmersa dentro de una microcavidad óptica acoplada al primer estado excitado de radiación cuantizada. El acople radiación materia es $g = 0,05$, el factor de Huang-Rhys es $\lambda = 2,5$, la frecuencia natural de la molécula es $\omega_e = 1$, la frecuencia de los modos vibracionales moleculares es $\omega_v = 0,075$ y la radiación se encuentra en resonancia con la materia tal que $\omega_c = \omega_e = 1$. El estado inicial en $t = 0$ es $|\psi(0)\rangle = |1_c g 0\rangle$, siendo $|1_c\rangle$ el primer estado excitado de la radiación cuantizada, y $|g 0\rangle$ el estado vibrónico de mínima energía del estado electrónico fundamental. (a-b) Dinámica temporal sin acople no-adiabático. (c-d) Dinámica temporal con acople no-adiabático. Entre las figuras (a) y (c) se ve cómo la población electrónica de $|g\rangle$ aumenta y la de $|e\rangle$ disminuye en presencia del acople electrostático, además la periodicidad aumenta. Entre las figuras (b) y (d) se observa cómo el número vibracional promedio del estado electrónico fundamental aumenta considerablemente hasta 8, con y el promedio temporal de dicha dinámica es aproximadamente 4.

Al adicionar el acople electrostático tipo gaussiana multivariada en el dominio de las energías \hat{G} , se puede ver que las ocupaciones fotónica y excitónica no son complementarias, ya que ahora se presentan transiciones entre estados electrónicos debidas al acople no adiabático y no al acople radiación-materia. También se nota cómo se prolonga la ruptura de degeneraciones polaritónicas hasta $\lambda = 2,5$, y a partir de este punto ocurre el desdoblamiento entre los promedios de número fotónico $N(t)$ y número excitónico $P_e(t)$. La segunda diferencia es bastante notoria, el número vibracional promedio de $|g\rangle$ presenta un pico que va hasta 4 para $1,7 < \lambda < 3$. Para estos valores de

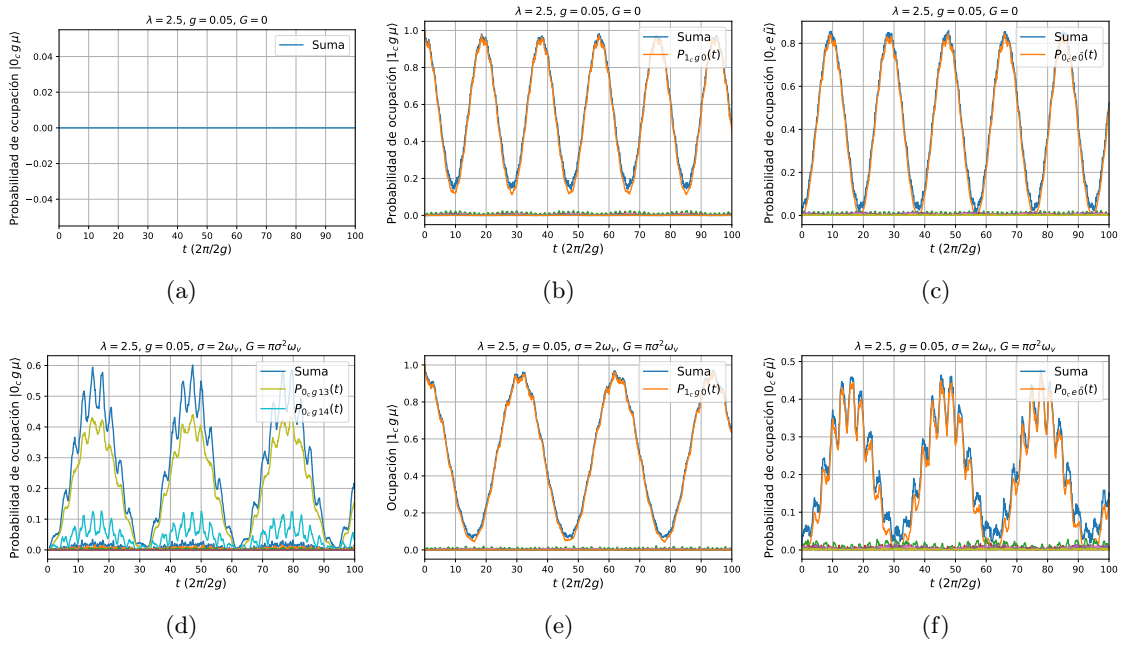


Figura 5.23: *Dinámica temporal de las probabilidades de ocupación de (a-d) los estados oscuros sin radiación $|0_c g \mu\rangle$, (b-e) los estados de $|g\rangle$ que conforman a los polaritones brillantes y (c-f) los estados de $|e\rangle$ que conforman a los polaritones brillantes. Las figuras (a-b-c) corresponden a las dinámicas temporales sin acople no-adiabático, y las (d-e-f) con acople no-adiabático. El acople radiación materia es $g = 0,05$, el factor de Huang-Rhys es $\lambda = 2,5$, la frecuencia natural de la molécula es $\omega_e = 1$, la frecuencia de los modos vibracionales moleculares es $\omega_v = 0,075$ y la radiación se encuentra en resonancia con la materia tal que $\omega_c = \omega_e = 1$. El estado inicial en $t = 0$ es $|\psi(0)\rangle = |1_c g 0\rangle$, siendo $|1_c\rangle$ el primer estado excitado de la radiación cuantizada, y $|g 0\rangle$ el estado vibrónico de mínima energía del estado electrónico fundamental.*

λ el acople electrostático funciona como mecanismo de transiciones vibrónicas, por lo que el sistema puede transitar entre diferentes estados vibrónicos gracias a los acoples indirectos que genera $|e\rangle$ entre los estados polaritónicos brillantes y los estados oscuros sin radiación. Con valores de λ que superen la envolvente efectiva de la energía del punto de cruce entre las curvas electrónicas de energía potencial $V_c(\lambda)$ se pierde dicho mecanismo de transiciones vibrónicas. Este resultado no ha sido reportado en la literatura de forma explícita como lo acabamos de desarrollar, adicionando un término de acople no-adiabático con forma de gaussiana al hamiltoniano de interacción radiación-materia.

Para comprender lo que ocurre en la región de λ donde se presenta el pico en el número vibracional promedio, presentamos la dinámica temporal para $\lambda = 2,5$ y comparamos las dos situaciones, sin acople electrostático ($G = 0$) y con acople electrostático ($G = \pi\sigma^2\omega_v$). Con las figuras 5.22(a) y 5.22(c) podemos notar cómo el número fotónico $N(t)$ deja de ser complementario al número excitónico $P_e(t)$; también se observa cómo disminuye la probabilidad de ocupación electrónica para $|e\rangle$ y aumenta para $|g\rangle$. Más adelante explicamos por qué el límite inferior para $P_g(t)$ es aproximadamente 0,6.

Ahora bien, con las figuras 5.22(b) y 5.22(d) comparamos el número vibracional promedio para

cada estado, donde evidentemente el acople no-adiabático genera un cambio abrupto, generando que los estados vibrónicos oscuros se activen y presenten probabilidades de ocupación. Sin acople electrostático el promedio temporal es cercano a cero, comparado con el caso con acople electrostático cuyo promedio temporal es aproximadamente 4, ya que los valores oscilan entre 0 y 8. Para entender cómo ocurre esto, en la figura 5.23 mostramos la dinámica temporal de las probabilidades de ocupación para los estados oscuros sin radiación $|0_c g \mu\rangle$, y los que conforman a los polaritones, que son $|1_c g \mu\rangle$ y $|0_c e \tilde{\mu}\rangle$.

Los estados oscuros sin radiación $|0_c g \mu\rangle$ no presentan dinámica temporal en el HQR sin acople electrostático (figura 5.23(a)), pero al adicional dicho acople estos presentan una dinámica activa bastante considerable (figura 5.23(d)), haciendo que aumente la ocupación electrónica de $|g\rangle$ y por lo tanto que disminuya la ocupación de $|e\rangle$. Este puede ser considerado como el resultado más importante de la investigación, ya que mostramos cómo al considerar acople no-adiabático se pueden activar los estados oscuros al acoplarse con los polaritones brillantes de forma indirecta. Nótese que el aporte de todas las probabilidades de ocupación de los estados oscuros tiene su máximo en 0,6, lo que explica por qué la ocupación de $|g\rangle$ tenga dicho valor como su límite inferior (figura 5.22(c)). Además, los estados oscuros están acoplados no-adiabáticamente con $|0_c e\rangle$, por lo que la dinámica presenta el mismo comportamiento tanto en las oscilaciones rápidas como en las lentas. Un tercer efecto que exhibe el sistema con acople no-adiabático es un aumento en la periodicidad dominante. De forma cualitativa se entiende que al aumentar el factor de Huang-Rhys λ se involucran las transiciones entre estados vibracionales y esto retrasa la dinámica, y al adicionar el acople electrostático se incluyen además las transiciones entre estados oscuros y polaritónicos, por lo que incrementa el retraso de la dinámica.

Conclusiones

Este trabajo de investigación ha permitido indagar sobre dos aspectos fundamentales de la descripción cuántica de moléculas diatómicas y su interacción con radiación cuantizada: Ir más allá de la aproximación de Born-Oppenheimer cuando las aproximaciones adiabáticas no son válidas, y ver los efectos de que esto genera sobre el espectro polaritónico y de estados oscuros cuando el sistema se encuentra inmerso en una cavidad óptica. Para desarrollar este estudio se ha implementado un modelo Hamiltoniano de dos niveles electrónicos moleculares del tipo Holstein-Quantum-Rabi, sin disipación, y se ha extendido al caso en el que incluya explícitamente los niveles vibracionales con acoples vibrónicos no-adiabáticos.

De este trabajo se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Se ha propuesto un modelo molecular de cruce diabático entre dos estados moleculares $|g\rangle$ y $|e\rangle$. En la representación diabática adoptada el acople electrostático ha sido representado con una gaussiana en el dominio de energías aplicando un principio de reflexión coordenadas-energía, determinando que ambas representaciones (coordenadas y energías) arrojan el mismo resultado.
- Para un potencial de acople electrostático tipo gaussiana centrado en el punto de cruce de las curvas electrónicas de energía potencial diabatizadas, se obtiene que los estados vibrónicos de $|g\rangle$ y $|e\rangle$ cuasidegenerados se acoplan para generar desdoblamiento en los niveles de energías con cruces evitados. Este tipo de desdoblamiento no-adiabático se pone de manifiesto involucrando diferentes grupos de estados vibracionales en función del factor de Huang-Rhys (desplazamiento entre los puntos de equilibrio de ambos potenciales). Así se puede estimar cualitativamente cuáles son los estados vibracionales mayormente acoplados y las posibles transiciones vibrónicas a que haya lugar en función del factor de Huang-Rhys.
- Basados en los resultados obtenidos con el modelo de acople diabático electrostático tipo barrera, logramos llegar a un criterio para estimar las frecuencias y los periodos dominantes en la evolución temporal con el acople tipo gaussiana estrecha en el dominio de las energías. Tomando los valores de los acoples electrostáticos $G_{\mu\bar{\nu}}$ entre los estados vibrónicos más próximos energéticamente entre sí, la periodicidad dominante en la evolución temporal es de mismo orden de $\pi/G_{\mu\bar{\nu}}$.
- El modelo tipo Holstein-Quantum-Rabi predice acoplamiento entre parejas de polaritones en función del factor de Huang-Rhys, que para valores grandes de éste se generan degeneraciones energéticas artificiales en diferentes pareja de polaritones brillantes. Al corregir el modelo adicionando el potencial de acople diabático electrostático tipo gaussiana que permite

las transiciones no-adiabáticas, las autoenergías exhiben una ruptura de las degeneraciones artificiales, alejando el punto donde se presenta la degeneración para valores que salgan de la envolvente efectiva en torno a la energía en el punto de cruce entre las curvas electrónicas de energía potencial diabaticadas.

- Con el modelo de Holstein-Quantum-Rabi con acople no-adiabático, en las regiones de λ donde las energías son próximas a la energía en el punto de cruce de las curvas electrónicas de energía potencial, los estados oscuros sin radiación se activan dinámicamente, presentando probabilidades de ocupación que aumentan la ocupación del estado electrónico fundamental. Este resultado no ha sido reportado en la literatura de forma explícita como se desarrolló en este trabajo, adicionando un término de acople no-adiabático con forma de gaussiana al hamiltoniano de interacción radiación-materia.

Proponemos como perspectivas para ampliar el modelo los siguientes puntos:

- Comparar los resultados implementando la aproximación de onda rotante (RWA) al término de interacción radiación-materia en el hamiltoniano tipo Holstein-Quantum-Rabi no-adiabático, para obtener así un modelo de la forma Holstein-Jaynes-Cummings no-adiabático.
- Extender el modelo añadiendo más moléculas al ensamble en modelos Holstein-Dicke (sin RWA) y Holstein-Tavis-Cummings (con RWA) considerando acoples no-adiabáticos para observar las modificaciones en la dinámica tanto de los polaritones brillantes como en los estados oscuros sin radiación.
- Introducir el sistema (con una o más moléculas) en un baño para disponer de un modelo de sistema cuántico abierto, resolviendo ecuaciones maestras tipo Liouville para determinar la dinámica polaritónica en colectivos moleculares dentro de medios condensados y en solución.
- Proponer métodos de control de la fotodinámica en los estados excitados moleculares a nivel vibrónico polaritónico con un modelo que incluya los ubicuos cruces evitados entre estados.
- Investigar la estadística fotónica en un acople fuerte colectivo adicionando potenciales de acople no-adiabático, para así observar las modificaciones que puedan surgir en los fenómenos de bunching y antibunching.

Agradecimientos

Deseo agradecer al profesor José Luis Sanz Vicario, por haber sido tan comprensivo ante las circunstancias en las que realicé la maestría y por tan excelentes asesorías. A los colegas que siempre estuvieron dispuestos para las discusiones y los debates en medio de los tintos, como Sebastián Martínez, Daniela Gallego, Carlos Gaviria, Andrés Estrada, Julián Calle y otros que posiblemente estoy pasando por alto. También estoy profundamente agradecido con el profesor Boris Anghelo Rodriguez, quien ha puesto su confianza en mi en momentos complicados y su apoyo fue crucial para poder continuar. Agradezco enormemente a mis padres Lilia y Alberto, por siempre motivarme a dar lo mejor. Agradezco a mi compañera de vida y antropóloga de la UdeA, Diana Marcela Escobar, que me ha impulsado a crecer como persona y a reflexionar sobre mi propio ser. Gracias UdeA.

Medellín, 2023

Arley Flórez López

Bibliografía

- [1] C. Gerry and P. Knight, *Introductory Quantum Optics*. Cambridge University Press, 2004.
- [2] T. W. Ebbesen, “Hybrid light–matter states in a molecular and material science perspective,” *Accounts of Chemical Research*, vol. 49, no. 11, pp. 2403–2412, 2016. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00295>
- [3] A. Frisk Kockum, A. Miranowicz, S. De Liberato, S. Savasta, and F. Nori, “Ultrastrong coupling between light and matter,” *Nature Reviews Physics*, vol. 1, no. 1, pp. 19–40, Jan 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/s42254-018-0006-2>
- [4] A. Thomas, J. George, A. Shalabney, M. Dryzhakov, S. J. Varma, J. Moran, T. Chervy, X. Zhong, E. Devaux, C. Genet, J. A. Hutchison, and T. W. Ebbesen, “Ground-state chemical reactivity under vibrational coupling to the vacuum electromagnetic field,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 55, no. 38, pp. 11 462–11 466, 2016. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.201605504>
- [5] J. A. Hutchison, T. Schwartz, C. Genet, E. Devaux, and T. W. Ebbesen, “Modifying chemical landscapes by coupling to vacuum fields,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 51, no. 7, pp. 1592–1596. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.201107033>
- [6] B. Munkhbat, M. Wersäll, D. G. Baranov, T. J. Antosiewicz, and T. Shegai, “Suppression of photo-oxidation of organic chromophores by strong coupling to plasmonic nanoantennas,” *Science Advances*, vol. 4, no. 7, 2018. [Online]. Available: <https://advances.sciencemag.org/content/4/7/eaas9552>
- [7] X. Zhong, T. Chervy, L. Zhang, A. Thomas, J. George, C. Genet, J. A. Hutchison, and T. W. Ebbesen, “Energy transfer between spatially separated entangled molecules,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 56, no. 31, pp. 9034–9038, 2017. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.201703539>
- [8] R. F. Ribeiro, L. A. Martínez-Martínez, M. Du, J. Campos-Gonzalez-Angulo, and J. Yuen-Zhou, “Polariton chemistry: controlling molecular dynamics with optical cavities,” *Chem. Sci.*, vol. 9, pp. 6325–6339, 2018. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/C8SC01043A>
- [9] J. del Pino, J. Feist, and F. J. Garcia-Vidal, “Signatures of vibrational strong coupling in raman scattering,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 52, pp. 29 132–29 137, 2015. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11654>

- [10] J. d. Pino, J. Feist, and F. J. Garcia-Vidal, “Quantum theory of collective strong coupling of molecular vibrations with a microcavity mode,” *New Journal of Physics*, vol. 17, no. 5, p. 053040, May 2015. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/17/5/053040>
- [11] E. T. Jaynes and F. W. Cummings, “Comparison of quantum and semiclassical radiation theories with application to the beam maser,” *Proceedings of the IEEE*, vol. 51, no. 1, pp. 89–109, 1963.
- [12] M. Tavis and F. W. Cummings, “Exact solution for an n -molecule-radiation-field hamiltonian,” *Phys. Rev.*, vol. 170, pp. 379–384, Jun 1968. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.170.379>
- [13] F. Herrera and F. C. Spano, “Theory of nanoscale organic cavities: The essential role of vibration-photon dressed states,” *ACS Photonics*, vol. 5, no. 1, pp. 65–79, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.7b00728>
- [14] —, “Cavity-controlled chemistry in molecular ensembles,” *Physical Review Letters*, vol. 116, no. 23, 2016. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.116.238301>
- [15] —, “Dark vibronic polaritons and the spectroscopy of organic microcavities,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 118, p. 223601, May 2017. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.118.223601>
- [16] C. Gonzalez-Ballester, J. Feist, E. Gonzalo Badía, E. Moreno, and F. J. Garcia-Vidal, “Uncoupled dark states can inherit polaritonic properties,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 117, p. 156402, Oct 2016. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.117.156402>
- [17] R. Sáez-Blázquez, J. Feist, F. J. García-Vidal, and A. I. Fernández-Domínguez, “Photon statistics in collective strong coupling: Nanocavities and microcavities,” *Phys. Rev. A*, vol. 98, p. 013839, Jul 2018. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.98.013839>
- [18] J. F. Triana, D. Peláez, and J. L. Sanz-Vicario, “Revealing Non-adiabatic effects in lithium fluoride induced by quantized fields,” High Dimensional Quantum Dynamics (HDQD), Aug. 2018, poster. [Online]. Available: <https://hal.science/hal-01863919>
- [19] J. F. Triana and J. L. Sanz-Vicario, “Revealing the presence of potential crossings in diatomics induced by quantum cavity radiation,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 122, p. 063603, Feb 2019. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.122.063603>
- [20] —, “Polar diatomic molecules in optical cavities: Photon scaling, rotational effects, and comparison with classical fields,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 154, no. 9, p. 094120, 03 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/5.0037995>
- [21] J. Calvo, D. Zueco, and L. Martin-Moreno, “Ultrastrong coupling effects in molecular cavity qed,” *Nanophotonics*, vol. 9, no. 2, pp. 277–281, 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1515/nanoph-2019-0403>

- [22] V. May and O. Kuhn, *Charge and energy transfer dynamics in molecular systems*, 3rd ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag, Feb. 2011.
- [23] M. Born, K. Huang, and M. Lax, “Dynamical theory of crystal lattices,” Oct 1955. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1119/1.1934059>
- [24] J. D. Jackson, *Classical electrodynamics*, 3rd ed. New York, NY: Wiley, 1999. [Online]. Available: <http://cdsweb.cern.ch/record/490457>
- [25] E. A. Power and S. Zienau, “Coulomb gauge in non-relativistic quantum electro-dynamics and the shape of spectral lines,” *Philos. Trans. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 251, no. 999, pp. 427–454, Sep. 1959.
- [26] R. G. Woolley, “Gauge invariant wave mechanics and the power-zienau-woolley transformation,” *Journal of Physics A: Mathematical and General*, vol. 13, no. 8, p. 2795–2805, Aug. 1980. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1088/0305-4470/13/8/027>
- [27] A. Mandal, T. D. Krauss, and P. Huo, “Polariton-mediated electron transfer via cavity quantum electrodynamics,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 124, no. 29, p. 6321–6340, Jun. 2020. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpccb.0c03227>
- [28] J. Johansson, P. Nation, and F. Nori, “Qutip: An open-source python framework for the dynamics of open quantum systems,” *Computer Physics Communications*, vol. 183, no. 8, pp. 1760 – 1772, 2012. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465512000835>
- [29] —, “Qutip 2: A python framework for the dynamics of open quantum systems,” *Computer Physics Communications*, vol. 184, no. 4, pp. 1234 – 1240, 2013. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465512003955>
- [30] J. Johansson, “Qutip - quantum toolbox in python,” <http://qutip.org/>, 2020.
- [31] C. R. Harris, K. J. Millman, S. J. van der Walt, R. Gommers, P. Virtanen, D. Cournapeau, E. Wieser, J. Taylor, S. Berg, N. J. Smith, R. Kern, M. Picus, S. Hoyer, M. H. van Kerkwijk, M. Brett, A. Haldane, J. F. del Río, M. Wiebe, P. Peterson, P. Gérard-Marchant, K. Sheppard, T. Reddy, W. Weckesser, H. Abbasi, C. Gohlke, and T. E. Oliphant, “Array programming with NumPy,” *Nature*, vol. 585, no. 7825, pp. 357–362, Sep. 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2649-2>
- [32] P. Virtanen, R. Gommers, T. E. Oliphant, M. Haberland, T. Reddy, D. Cournapeau, E. Burrowski, P. Peterson, W. Weckesser, J. Bright, S. J. van der Walt, M. Brett, J. Wilson, K. J. Millman, N. Mayorov, A. R. J. Nelson, E. Jones, R. Kern, E. Larson, C. J. Carey, Í. Polat, Y. Feng, E. W. Moore, J. VanderPlas, D. Laxalde, J. Perktold, R. Cimrman, I. Henriksen, E. A. Quintero, C. R. Harris, A. M. Archibald, A. H. Ribeiro, F. Pedregosa, P. van Mulbregt, and SciPy 1.0 Contributors, “SciPy 1.0: Fundamental Algorithms for Scientific Computing in Python,” *Nature Methods*, vol. 17, pp. 261–272, 2020.

- [33] J. D. Hunter, “Matplotlib: A 2d graphics environment,” *Computing in Science & Engineering*, vol. 9, no. 3, pp. 90–95, 2007.
- [34] F. Zhang, *The Schur Complement and Its Applications*. Springer-Verlag, 2005. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1007/b105056>

Abreviaciones

BOA	Aproximación de Born-Oppenheimer
RWA	Aproximación de onda rotante
QR	Quantum Rabi
JC	Jaynes-Cummings
HQR	Holstein Quantum Rabi
HJC	Holstein Jaynes-Cummings
HQR-NA	Holstein Quantum Rabi no-adiabático
HJC-NA	Holstein Jaynes-Cummings no-adiabático

