



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Estudio de los mecanismos de bombeo en sistemas de moléculas orgánicas fuertemente acopladas a campos de luz confinada

Gina Tatiana Rodríguez Martínez

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Física
Bogotá D.C., Colombia
2023

Estudio de los mecanismos de bombeo en sistemas de moléculas orgánicas fuertemente acopladas a campos de luz confinada

Gina Tatiana Rodríguez Martínez

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magíster en física

Director:
Dr. Herbert Vinck Posada

Línea de Investigación:
Óptica cuántica
Grupo de Investigación:
Grupo de óptica e información cuántica
Grupo de superconductividad y nanotecnología

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Física
Bogotá D.C., Colombia
2023

A mis padres y a ti mi Zzito

Agradecimientos

Inicio agradeciendo al profesor Dr. Herbert Vinck Posada por los espacios brindados con el fin de orientar y retroalimentar mi trabajo continuamente y estar dispuesto a dirigir mi proceso a pesar de mi intermitencia. A mis padres y hermanos por creer en mí, por ser mi soporte y darme fuerzas para continuar y culminar mi proceso, por su apoyo incondicional.

Agradezco especialmente a Andresito por su infinita colaboración, el tiempo dedicado, contigo fue posible terminar con éxito este trabajo. También por haber sido fuente de inspiración y luz en mi vida, por su apoyo incondicional, junto con mi familia, eres el regalo más valioso con el que Dios me ha sorprendido.

Resumen

Estudio de los mecanismos de bombeo en sistemas de moléculas orgánicas fuertemente acopladas a campos de luz confinada

Las moléculas orgánicas presentan algunas ventajas en comparación con otros emisores ópticos debido a sus características particulares. Entre estas, se destaca la formación de grandes momentos dipolares, induciendo un acoplamiento fuerte con la luz de manera prácticamente inherente y generando notables energías de Rabi. Además, exhiben un amplio rango de emisión, son fácilmente escalables y se distinguen por su bajo costo de producción mediante métodos de síntesis utilizados. Estas propiedades hacen que las moléculas orgánicas sean especialmente atractivas para aplicaciones en tecnologías ópticas, contribuyendo tanto en el avance de la investigación científica como el desarrollo de dispositivos cuánticos. El objetivo de esta tesis consistió en estudiar la respuesta óptica de estos sistemas orgánicos cuando han sido sometidos a diferentes mecanismos de bombeo. Para ello, se modeló la molécula como un sistema de dos niveles, la cual estuvo inmersa en una microcavidad. Adicionalmente, se consideraron las vibraciones moleculares como un mecanismo disipativo que facilita la interacción entre la radiación y el sistema orgánico. Para describir el estado del sistema, se empleó la matriz densidad y se incorporaron los efectos de los mecanismos disipativos mediante la aplicación de la ecuación maestra en las aproximaciones de Born y Markov. Los cálculos numéricos se llevaron a cabo mediante el uso de la librería de Python: Qtip. Inicialmente, se llevó a cabo un análisis hamiltoniano para investigar la influencia de las constantes de acoplamiento, definiendo así los parámetros necesarios para obtener diversos comportamientos de los estados vestidos del sistema. Posteriormente, mediante la aplicación de la teoría espectral en el sistema abierto, se determinó que los términos de asistencia vibracional redistribuyen las poblaciones del sistema, generando modificaciones en la emisión que resultan en la coalescencia o supresión de algunos picos. Además, se observó que el sistema puede funcionar como una fuente de fotones individuales y exhibe la propiedad adicional de generar fotones con polarización contraria al láser utilizado para su bombeo. Asimismo, se realizaron caracterizaciones de los espectros de emisión bajo diferentes mecanismos de bombeo, identificando las transiciones más relevantes. Por último, se propuso un modelo en el que la interacción tipo Förster induce transparencia electromagnética.

Palabras clave: molécula orgánica, espectro de emisión, microcavidades, EIT, asistencia vibracional, antiagrupamiento, polarización, acoplamiento fuerte..

Abstract

Study of the pumping mechanisms in organic molecules strongly coupled to confined light fields

Organic molecules offer distinct advantages over other optical emitters due to their particular characteristics. One notable feature is the formation of large dipole moments, leading to strong coupling with light almost inherently and generating remarkable Rabi energies. Additionally, they exhibit a broad emission range, are easily scalable, and stand out for their cost-effectiveness through commonly used synthesis methods. These properties make organic molecules particularly appealing for applications in optical technologies, contributing to both the advancement of scientific research and the development of quantum devices.

This thesis aimed to investigate the optical response of these organic systems when subjected to different pumping mechanisms. To achieve this, the molecule was modeled as a two-level system immersed in a microcavity. Additionally, molecular vibrations were considered as a dissipative mechanism facilitating the interaction between radiation and the organic system. To describe the system's state, density matrix formalism was employed, and the effects of dissipative mechanisms were incorporated using the master equation in Born and Markov approximations. Numerical calculations were performed using the Python library Qutip.

Initially, a Hamiltonian analysis was conducted to explore the influence of coupling constants, defining the necessary parameters to obtain various behaviors of the dressed states of the system. Subsequently, applying spectral theory in the open system determined that vibrational assistance terms redistributed the system's populations, resulting in modifications to the emission that led to the coalescence or suppression of certain peaks. Moreover, it was observed that the system could operate as a source of individual photons and exhibited the additional property of generating photons with polarization opposite to the laser used for pumping. Characterizations of emission spectra under different pumping mechanisms were also performed, identifying the most relevant transitions. Finally, a model was proposed in which Förster-type interaction induces electromagnetic transparency.

Keywords: Organic molecule, emission spectrum, microcavities, EIT, vibrational assistance, anti-bunching, polarization, strong coupling.

Contenido

Agradecimientos	vii
Resumen	ix
Introducción	1
1. Estado del Arte	5
1.1. Raymond & Cedric Chia (2022)	6
1.2. Herrera & Spano (2017)	8
2. Marco teórico	11
2.1. Microcavidades Orgánicas	11
2.1.1. Cuantización del campo electromagnético	13
2.2. Moléculas orgánicas	15
2.2.1. Cromóforos	17
2.2.2. Modelo teórico de un cromóforo	18
2.2.3. Energía de transferencia	20
2.3. Sistemas cuánticos abiertos	21
2.3.1. Funciones de correlación	23
2.3.2. Teorema de regresión cuántico	24
2.3.3. Teorema de Wiener-Khinchin	25
2.4. Transparencia Inducida Electromagnéticamente	26
3. Moléculas inmersas en una microcavidad orgánica sometida a un bombeo óptico incoherente	29
3.1. Sistema Hamiltoniano	29
3.1.1. Dinámica Hamiltoniana	37
3.2. Sistema cuántico abierto	41
3.3. Sistema abierto con asistencia fonónica	47
4. Moléculas inmersas en una microcavidad orgánica sometida a un bombeo óptico coherente	57
4.1. Bombeo coherente polarizado	57

4.2. Bombeo coherente polarizado pulsado	66
5. Transparencia electromagnética inducida	71
5.1. Sistema físico	71
Conclusiones	79
A. Anexo: Derivación del Hamiltoniano semiclásico	81
B. Anexo: Derivación de Liouviliano $\mathcal{L}^{n,n-1}$	87
C. Anexo: Ecuación maestra del sistema bajo bombeo polarizado continuo con tasa constante	95
Bibliografía	101

Lista de Figuras

1.1.	Espectros de emisión de la molécula de monóxido de carbono comparados con su contraparte experimental para: a) aproximación Franck-Condon donde solo se considera el elemento dipolo a orden cero, b) interacción Herzberg-Teller donde se considera la expansión del dipolo hasta el primer orden con respecto a la coordenada nuclear $x(t)$ y c) Expansión completa de la matriz de dipolo. La línea gris representa el resultado experimental, mientras que la línea azul muestra los resultados obtenidos a través del modelo teórico.	7
1.2.	a) Espectro de emisión y absorción de la cavidad para un dímero. Absorción convencional (línea negra) y absorción ligada (línea roja). Se fijaron: $\Omega = 2.0\omega_v$, $\lambda^2 = 1$, $\kappa = 0.9\omega_v$, $\gamma = 0.2\omega_v$ y $\omega_c = \omega_{00}$. b) Espectro de emisión teórico de la cavidad para 20 emisores (superior) y experimental obtenido por Hobson et al. (inferior) [1]. En el teórico se fijaron: $\sqrt{N}\Omega = 2.4\omega_v$, $\lambda^2 = 1$, $\kappa = 0.9\omega_v$ y $N\gamma = 3\omega_v$. Las líneas punteadas y sólidas en las gráficas de espectros de emisión incluyen transiciones con $\nu = 0$ y $\nu = 1$ excitaciones vibracionales, respectivamente. Las barras verticales indican la posición y la intensidad relativa de los máximos de los picos.	9
2.1.	Ilustración de una microcavidad orgánica plana con un ensamblaje de N moléculas individuales. Imagen tomada de [2].	11
2.2.	Esquema de una microcavidad semiconductor, conformada por dos <i>DBRs</i> $\lambda/4$ con 11 pares de capas de $\text{NbO}_5 - \text{SiO}_2$, y un material intermedio compuesto por un agregado TDBC en PVA, imagen tomada de [3].	12
2.3.	La primera y segunda figura representan el Lumo y Homo, respectivamente. La tercera figura ilustra la deformación de la molécula donde los círculos opacos y con color representan el sistema en estado base. Imagen tomada de [4].	16
2.4.	Representación del cromóforo antraquinona. Imagen tomada de [5]	17
2.5.	a) Esquema del experimento de Hanbury-Brown y Twiss, utilizado para determinar $g^{(2)}(\tau)$. b) Resultados típicos de la medición de la función de correlación de segundo orden para una fuente de un solo fotón [6].	24
2.6.	Las líneas roja y azul representan el espectro de absorción en función de un bombeo de prueba en presencia y ausencia de un campo de control eléctrico, respectivamente. Imagen tomada de [7].	26

- 3.1. Gráfica de la fase θ en función de la intensidad del acople Förster y la disonancia entre las frecuencias de los cromóforos según la ecuación (3.3). 31
- 3.2. Diagrama de dispersión para la variedad 1 y coeficientes de Hopfield para cada autoestado. Se han fijado $\omega_1 = 2.0$ eV, $g_1 = g_2 = 0.034$ eV, $J = 0.042$ eV y $\omega_2 = 3.0$ eV. 33
- 3.3. Diagrama de dispersión para la variedad 1 y coeficientes de Hopfield para cada autoestado. Se han fijado $\omega_1 = 2.0$ eV, $g_1 = g_2 = 0.034$ eV, $J = 0.042$ eV y $\omega_2 = 1.99$ eV. 34
- 3.4. Diagrama de dispersión para la variedad 1 y coeficientes de Hopfield para cada autoestado. Se han fijado $\omega_1 = 2.06$ eV , $g_1 = g_2 = 0.034$ eV, $J = 0.05$ eV y $\omega_2 = 2.0$ eV. 35
- 3.5. Diagramas de dispersión del sistema para la variedad de excitación 1. En el panel izquierdo superior se definió $g_1 = 0.034$ eV y $g_2 = 0.06$ eV. En panel superior derecho se definió $g_1 = 0.06$ eV y $g_2 = 0.034$ eV. En el panel inferior $g_1 = g_2 = 0.034$ eV. En cada caso se han mantenido fijos: $\omega_2 = 1.9$ eV, $\omega_1 = 2.0$ eV y $J = 0.042$ eV. 36
- 3.6. Diagrama de dispersión para la variedad 1 y coeficientes de Hopfield para cada autoestado. Se han fijado los siguientes parámetros: $\omega_1 = 2.0$ eV, $g_1 = g_2 = 0.034$ eV, $J = 0.042$ eV y $\omega_2 = 1.9$ eV. 37
- 3.7. Evolución temporal de las amplitudes de probabilidad de los estados del sistema aislado. Se han fijado $g_1 = g_2 = 0.032$ eV y $J = 0.042$ eV; con a) $\omega_1 = \omega_c = 2.0$ eV y $\omega_2 = 1.9$ eV; b) $\omega_1 = 2.0$ eV y $\omega_2 = \omega_c = 1.9$ eV; c) $\omega_1 = 2.0$ eV, $\omega_2 = 1.9$ eV y $\omega_c = 2.1$ eV y d) $\omega_1 = \omega_c = 2.0$ eV y $\omega_2 = 1.99$ eV. 39
- 3.8. Evolución temporal de las amplitudes de probabilidad de los estados del sistema aislado. Se han fijado $\omega_1 = \omega_c = 2.0$ eV y $\omega_2 = 1.9$ eV; con a) $g_1 = g_2 = 0.032$ eV, $J = 0.07$ eV y b) $g_1 = g_2 = 0.07$ eV, $J = 0.042$ eV. 40
- 3.9. Evolución de las poblaciones en la base de estados vestidos para materia y estados de Fock de luz con $n = 6$, siendo $\omega_1 = \omega_c = 2.0$ eV, $\omega_2 = 1.9$ eV, $g_1 = g_2 = 0.032$ eV y $J = 0.042$ eV, $\kappa = 5 \times 10^{-3}$ eV, $\gamma = 1 \times 10^{-5}$ eV y $P = 5 \times 10^{-3}$ eV. 42
- 3.10. Número medio de fotones en la cavidad y excitaciones de los cromóforos en función del tiempo cuando se han fijado $g_1 = g_2 = 0.032$ eV y $J = 0.042$ eV, $\kappa = 5 \times 10^{-3}$ eV, $\gamma = 1 \times 10^{-5}$ eV y $P = 5 \times 10^{-3}$ eV. En cada panel se describe que frecuencias propias del sistema se utilizaron. 43
- 3.11. Secuencia de espectros de emisión de la cavidad para diferentes valores de $\Delta = \omega_c - \omega_1$. Se han fijado $\omega_1 = 2.0$ eV y $\omega_2 = 1.9$ eV, $g_1 = g_2 = 0.032$ eV, $J = 0.042$ eV, $\kappa = 5 \times 10^{-3}$ eV, $\gamma = 1 \times 10^{-5}$ eV y $P = 5 \times 10^{-3}$ eV. 44

3.12. Espectro de emisión de la cavidad cuando $\omega_1 = \omega_c = 2.0$ eV y $\omega_2 = 1.9$ eV, $g_1 = g_2 = 0.032$ eV, $J = 0.042$ eV, $\kappa = 5 \times 10^{-3}$ eV, $\gamma = 1 \times 10^{-5}$ eV y $P = 5 \times 10^{-4}$ eV. Adicionalmente, se ilustran las transiciones ópticas que contribuyen en cada pico del espectro de emisión.	45
3.13. Torre de estados desnudos del sistema con los procesos físicos involucrados para la primera y n -ésima variedad de excitación. Las interacciones Hamiltonianas se representan con líneas continuas, mientras que las líneas punteadas están asociadas a los mecanismos disipativos. En el ket $ \alpha, \beta, k\rangle$, α y β corresponden a los estados del primer y segundo cromóforo, respectivamente, mientras que k es el estado del fotón.	48
3.14. Evolución de las poblaciones en la base de estados vestidos para materia y estados de Fock de luz con $n = 6$, siendo $\omega_1 = \omega_c = 2.0$ eV, $\omega_2 = 1.9$ eV, $g_1 = g_2 = 0.032$ eV y $J = 0.042$ eV, $\kappa = 5 \times 10^{-3}$ eV, $\gamma = 1 \times 10^{-5}$ eV, $P = 5 \times 10^{-3}$ eV, $\gamma_\theta = 0.09$ eV y $P_\theta = 0.001$ eV.	49
3.15. a) Evolución del número medio de fotones en la cavidad y excitaciones de los cromóforos, y b) el espectro de emisión cuando se han fijado $\omega_1 = \omega_c = 2.0$ eV, $\omega_2 = 1.9$ eV, $g_1 = g_2 = 0.032$ eV y $J = 0.042$ eV, $\kappa = 5 \times 10^{-3}$ eV, $\gamma = 1 \times 10^{-5}$ eV y $P = 5 \times 10^{-3}$ eV, $\gamma_\theta = 0.09$ eV y $P_\theta = 0.001$ eV. c) y d) muestran las secuencia de espectros de emisión en función de $\Delta = \omega_c - \omega_1$	50
3.16. a) y b) muestran las posiciones espectrales de los picos de emisión en función de γ_θ y P_θ , respectivamente. c) y d) representan los anchos de línea en función de γ_θ y P_θ . Se han fijado $\omega_1 = \omega_c = 2.0$ eV, $\omega_2 = 1.9$ eV, $g_1 = g_2 = 0.032$ eV, $J = 0.042$ eV, $\kappa = 5 \times 10^{-3}$ eV, $\gamma = 1 \times 10^{-5}$ eV y $P = 5 \times 10^{-3}$ eV.	53
3.17. Secuencia de espectros de emisión de la cavidad para diferentes valores de $\hbar\gamma_\theta$. Se han fijado $\omega_1 = 2.0$ eV y $\omega_2 = 1.9$ eV, $g_1 = g_2 = 0.032$ eV, $J = 0.042$ eV, $\kappa = 5 \times 10^{-3}$ eV, $\gamma = 1 \times 10^{-5}$ eV y $P = 5 \times 10^{-3}$ eV.	54
3.18. Secuencia de espectros de emisión de la cavidad para diferentes valores de $\hbar P_\theta$. Se ha fijado $\omega_1 = 2.0$ eV y $\omega_2 = 1.9$ eV, $g_1 = g_2 = 0.032$ eV, $J = 0.042$ eV, $\kappa = 5 \times 10^{-3}$ eV, $\gamma = 1 \times 10^{-5}$ eV y $P = 5 \times 10^{-3}$ eV.	55
4.1. a) Evolución de las ocupaciones y b) las coherencias en la base desnuda del sistema truncada a cuatro fotones para cada modo fotónico. c) Número medio de partículas para cada subsistema en función del tiempo. Se han tomado los siguientes parámetros: $\omega_1 = \omega_L = 2.0$ eV, $\omega_+ = 2.01$ eV, $\omega_- = 1.99$ eV, $\omega_2 = 1.9$ eV, $g = 0.032$ eV y $J = 0.042$ eV, $\kappa = 5 \times 10^{-3}$ eV, $\gamma = 1 \times 10^{-5}$ eV, $\gamma_\theta = 1 \times 10^{-4}$ eV, $P_\theta = 1 \times 10^{-3}$ eV y $\mathcal{E}_L = 0.004$ eV.	59

- 4.2. Número medio de partículas en el estado estacionario para cada subsistema, en función de las constantes de acople J y g para valores fijos de: $\omega_1 = \omega_L = 2.0$ eV, $\omega_+ = 2.01$ eV, $\omega_- = 1.99$ eV, $\omega_2 = 1.9$ eV, $\kappa = 5 \times 10^{-3}$ eV, $\gamma = 1 \times 10^{-5}$ eV, $\gamma_\theta = 1 \times 10^{-4}$ eV, $P_\theta = 1 \times 10^{-3}$ eV y $\mathcal{E}_L = 0.004$ eV. 61
- 4.3. Número medio de partículas en función de a) γ_θ y b) P_θ para valores fijos de: $\omega_1 = \omega_L = 2.0$ eV, $\omega_+ = 2.01$ eV, $\omega_- = 1.99$ eV, $\omega_2 = 1.9$ eV, $g = 0.032$ eV, $J = 0.042$ eV, $\kappa = 5 \times 10^{-3}$ eV, $\gamma = 1 \times 10^{-5}$ eV y $\mathcal{E}_L = 0.004$ eV. 62
- 4.4. Función de correlación de segundo orden del modo fotónico con a) polarización derecha y b) polarización izquierda en función de g y J con $\gamma_\theta = 1 \times 10^{-4}$ eV, $P_\theta = 1 \times 10^{-3}$ eV. Función de correlación de cada modo fotónico en función de c) P_θ y d) γ_θ con $g = 0.032$ eV y $J = 0.042$ eV. Se han fijado para todas las gráficas: $\omega_1 = \omega_L = 2.0$ eV, $\omega_+ = 2.01$ eV, $\omega_- = 1.99$ eV, $\omega_2 = 1.9$ eV, $\kappa = 5 \times 10^{-3}$ eV, $\gamma = 1 \times 10^{-5}$ eV y $\mathcal{E}_L = 0.004$ eV. 63
- 4.5. a) Espectro de fotoluminiscencia del modo fotónico con polarización derecha con las respectivas transiciones ópticas. b) descomposición fraccional de los estados vestidos involucrados en la emisión. $\mathcal{E}_P = 0.004$ eV, $\Delta_2 = -0.1$ eV, $\Delta_{a+} = 0.01$ eV, $\Delta_{a-} = -0.01$ eV, $g = 0.032$ eV, $J = 0.042$ eV, $\kappa = 5 \times 10^{-3}$ eV, $\gamma = 1 \times 10^{-5}$ eV, $\gamma_\theta = 1 \times 10^{-4}$ eV y $P_\theta = 1 \times 10^{-3}$ eV. 65
- 4.6. Número medio de partículas para cada subsistema cuando el modo fotónico con polarización a derecha ha sido sometido a un bombeo polarizado pulsado con centro en $g_1 t = 32$ y ancho $g_1 \tau_p = 1 \times 10^{-4}$. Se han fijado: $\omega_1 = \omega_L = 2.0$ eV, $\omega_2 = 1.9$ eV, $\omega_+ = 2.01$ eV, $\omega_- = 1.99$ eV $g_1 = g_2 = 0.032$ eV, $J = 0.042$ eV, $\kappa = 5 \times 10^{-3}$ eV, $\gamma = 1 \times 10^{-5}$ eV, $P = 5 \times 10^{-3}$ eV, $\gamma_\theta = 1 \times 10^{-3}$ eV y $P_\theta = 1 \times 10^{-2}$ eV. 66
- 4.7. En el panel derecho se presenta el espectro de emisión del modo fotónico con polarización a derecha en función del tiempo. En el panel izquierdo, se muestran los espectros de emisión en tres tiempos específicos. $\omega_1 = \omega_L = 2.0$ eV, $\omega_2 = 1.9$ eV, $\omega_+ = 2.01$ eV, $\omega_- = 1.99$ eV $g_1 = g_2 = 0.032$ eV, $J = 0.042$ eV, $\kappa = 5 \times 10^{-3}$ eV, $\gamma = 1 \times 10^{-5}$ eV, $\gamma_\theta = 1 \times 10^{-3}$ eV y $P_\theta = 1 \times 10^{-2}$ eV. $\epsilon_L = 0.05$ eV. 67
- 4.8. a) Espectro de fotoluminiscencia del modo fotónico con polarización derecha para $g_1 t = 12.1$ con las sus respectivas transiciones ópticas. b) descomposición fraccional de los estados vestidos involucrados en la emisión. $\mathcal{E}_L = 0.05$, $\Delta_2 = -0.1$ eV, $\Delta_{a+} = 0.01$ eV, $\Delta_{a-} = -0.01$ eV, $g_1 = g_2 = 0.032$ eV, $J = 0.042$ eV, $\kappa = 5 \times 10^{-3}$ eV, $\gamma = 1 \times 10^{-5}$ eV, $\gamma_\theta = 1 \times 10^{-4}$ eV y $P_\theta = 1 \times 10^{-3}$ eV. 69
- 4.9. Secuencia de espectros de emisión del modo con polarización derecha en $g_1 t = 12.8$ para diferentes valores de $\Delta = \omega_+ - \omega_1$. Se ha fijado $\omega_L = 2.0$ eV, $\omega_2 = 1.9$ eV, $\omega_- = 1.99$ eV $g_1 = g_2 = 0.032$ eV, $J = 0.042$ eV, $\kappa = 5 \times 10^{-3}$ eV, $\gamma = 1 \times 10^{-5}$ eV, $\gamma_\theta = 1 \times 10^{-3}$ eV y $P_\theta = 1 \times 10^{-2}$ eV. $\epsilon_L = 0.05$ eV. 70

5.1. Esquema del sistema físico. En el panel superior se muestran las transiciones producidas en el sistema por el mecanismo de bombeo. \mathcal{P}_{12} representa el elemento de matriz de dipolo entre estados.	71
5.2. Esquema de un sistema de tres niveles tipo λ que está siendo bombeado por un láser de prueba y uno de control. El campo de prueba interactúa con el dipolo de transición $ G\rangle - X_2\rangle$, mientras que el campo de control se sintoniza con la transición $ X_1\rangle - X_2\rangle$, y la transición $ G\rangle - X_1\rangle$ está prohibida.	72
5.3. Parte imaginaria de la susceptibilidad lineal del sistema como función de J y $\Delta_2 = \omega_2 - \omega_p$. Se han fijado $\gamma_1 = \gamma_2 = 0.004$ eV, $\Omega = 0.002$ eV y a) $\Delta_1 = 0.005$ eV. b) $\Delta_1 = 0$ eV. Adicionalmente, se muestra el espectro de absorción para $J = 0.042$ eV en cada caso.	74
5.4. Parte imaginaria de la susceptibilidad lineal del sistema en función de Ω y $\Delta_2 = \omega_2 - \omega_p$. Se ha fijado $\gamma_1 = \gamma_2 = 0.004$ eV, $J = 0.042$ eV y $\Delta_1 = 0.005$ eV.	75
5.5. Parte imaginaria de la susceptibilidad lineal del sistema en función de Ω y J . Se han fijado $\gamma_1 = \gamma_2 = 0.004$ eV y $\Delta_1 = \Delta_2 = 0.005$ eV.	76

Introducción

Para diferentes áreas de la física, la química y la biología, el estudio de la interacción entre radiación y materia ha sido un campo de interés constante, puesto que ha generado diversos avances tecnológicos y un continuo desarrollo en el ámbito investigativo. Una de las razones por la cual este tipo de interacción ha resultado atractivo para los investigadores, se debe a que permite conocer la estructura y dinámica de la materia, así como controlar sus propiedades y reacciones químicas [8–12].

La dinámica y los efectos físicos del acoplamiento de luz-materia pueden variar de acuerdo a la fuerza de interacción entre estos; en el régimen de acoplamiento fuerte, la interacción entre el fotón confinado en una cavidad y el excitón de un material, domina sobre los procesos de disipación, dando origen a una cuasipartícula bosónica conocida como polaritón [13–17].

Los materiales orgánicos utilizados para el estudio de la interacción radiación-materia principalmente han sido cristales orgánicos y agregados moleculares (que poseen un grado de desorden en su estructura), acoplados a diversos sistemas fotónicos como microcavidades semiconductoras, microcavidades metálicas y sistemas plasmónicos [18–21]. El acoplamiento fuerte entre la radiación y la materia en materiales orgánicos se ha estudiado desde hace varios años, destacándose algunas diferencias respecto a sistemas inorgánicos; por ejemplo, el hecho de que los excitones tipo Frenkel formados en materiales orgánicos tengan una energía de ligadura mucho más grande que en los semiconductores inorgánicos, generando así que la separación de Rabí tenga una energía significativa (alrededor de 1 eV) [22] por lo tanto, el polaritón alcanza un tiempo de vida largo. Adicionalmente, se ha observado en algunos experimentos que el tiempo de vida del estado de polaritón más bajo es mayor al del excitón de la molécula y del fotón de la cavidad, de hecho los tiempos de vida de los estados del polaritón difieren [23]. La distinción entre el comportamiento de los sistemas orgánicos e inorgánicos se basa fundamentalmente en que la relajación vibracional domina en los procesos de disipación de los materiales orgánicos.

Los condensados de bosones atómicos suelen ocurrir en condiciones de temperaturas bajas y densidades altas, de tal forma que las partículas se encuentran en su estado de más baja energía y mantienen una coherencia espacial y temporal, es decir, que se puede formar un láser de polaritones. La gran ventaja que tienen los sistemas biológicos es que permiten que los condensados se produzcan a altas temperaturas, esto se debe a la energía de ligadura del

excitón y la alta densidad de las moléculas [24]. Para el caso de semiconductores inorgánicos, no se ha logrado conseguir experimentalmente la condensación de polaritones a temperatura ambiente, pues en esta región el excitón no permanece estable. Cabe destacar que en el caso de polaritones orgánicos se ha logrado obtener el estado condensado a través de la aplicación de pulsos ultracortos (picosegundos) sobre el sistema [25,26], manteniendo así una alta densidad de excitones. Hasta el 2016 [27] se lograron formar condensados y láseres de polaritones a temperatura ambiente con pulsos convencionales (nanosegundos). Esto puede abrir el camino a estudios en un futuro de efectos de interferencia cuántica macroscópica.

El acople fuerte de la luz con moléculas vibracionales también puede generar un láser Raman, es decir, que el sistema orgánico bombeado inicialmente con un láser es capaz de emitir luz coherente en dos frecuencias distintas [28–31]. Este tipo de complejos moleculares fluorescentes son de interés por su geometría única, haciéndolos emisores eficientes; esto resulta aplicable en tecnologías de detección biológica, citometría, transducción de señales, entre otras [32]. Una de estas aplicaciones es el biosensor fluorescente, el cual podría detectar con una alta sensibilidad, si una célula está enferma, y en función del diagnóstico, actuar de una u otra forma, dando la posibilidad de identificar que parte específica de la célula debe ser intervenida. También permitiría el estudio de parámetros intracelulares, a nivel de célula única in vivo y en tiempo real, sin afectar su estructura o funcionamiento [33–36]. Por ejemplo, investigadores han desarrollado un sensor que mide la acidez de una célula a través de la fluorescencia [37].

Planteamiento del problema

En el presente trabajo, se estudian los efectos de varios mecanismos de bombeo en un sistema compuesto por una molécula orgánica fuertemente acoplada a un modo de luz confinado en una microcavidad. En el modelo teórico propuesto, la molécula está constituida por dos cromóforos, cada uno descrito como un sistema de dos niveles, y la interacción entre los cromóforos se da a través del mecanismo de transferencia de energía de Förster. Además, se consideran los efectos de las vibraciones de los cromóforos en el sistema mediante mecanismos disipativos que inducen transferencia de energía entre la cavidad y la materia [38]. La interacción entre los cromóforos y el modo fotónico se modela a través de una forma dipolar, asumiendo amplitudes de interacción iguales para ambos acoplamientos. Además, los parámetros utilizados en el modelo teórico han sido seleccionados de manera que sean consistentes con los parámetros experimentales típicos observados en materiales orgánicos. Específicamente se consideran tres mecanismos de bombeo óptico: incoherente y constante, polarizado coherente y polarizado pulsado coherente. En los casos del bombeo coherente, se incluyen dos modos fotónicos ortogonales en el sistema, cada uno de ellos acoplado únicamente a un cromóforo.

Con el fin de reconocer la respuesta óptica de este tipo de sistemas, se realiza la caracterización de la dinámica de la matriz densidad y se analiza el espectro de fotoluminiscencia. Adicionalmente, se estudian los efectos de incluir los términos de asistencia fonónica sobre la dinámica y emisión del sistema. Finalmente, se exploran parámetros para los cuales se pueda observar la transparencia electromagnética inducida en el sistema propuesto.

1. Estado del Arte

En la última década, ha cobrado nuevamente vigencia el estudio de las moléculas orgánicas debido a las propiedades físicas atractivas que presentan este tipo de sistemas, como lo son: el amplio rango de emisión [39], la facilidad de depositar material en matrices de soporte que permiten escalabilidad [40] y sus grandes momentos dipolares en comparación con otros sistemas materiales [41]. Esto ha llevado al desarrollo de diversas tecnologías y avances en ciencia básica, entre las que se encuentran: la condensación dinámica de Bose-Einstein para los polaritones [42–44] y el láser polaritónico a temperatura ambiente [27, 45–47]. Además, las moléculas orgánicas prometen ser fuentes de alta calidad de fotones individuales [48–51], y su sensibilidad al entorno las hace ideales para aplicaciones en sensores [52–55]. También se ha demostrado que estas moléculas son altamente manipulables a nivel químico [56, 57]. Para comprender y controlar las propiedades ópticas, cuánticas y químicas de estos sistemas materiales, es crucial estudiar su interacción con la radiación. En este sentido, las microcavidades son herramientas que permiten mejorar y optimizar dicha interacción. Las moléculas orgánicas presentan una capacidad intrínseca de acoplamiento fuerte con los modos fotónicos, lo que resulta en energías de Rabi significativas de alrededor de 1 eV, superando las tasas de disipación de los subsistemas involucrados [22]. El primer experimento que demostró el acoplamiento fuerte entre un J -agregado molecular y una microcavidad se realizó en 1998 [58], y desde entonces se han reportado casos exitosos de acople fuerte en polímeros [59] y, más recientemente, en moléculas individuales [60, 61].

Inicialmente, las moléculas orgánicas se describían como sistemas de dos niveles, un modelo efectivo que ha sido útil para comprender los efectos fundamentales del acoplamiento fuerte y sus implicaciones en las propiedades óptico - cuánticas observadas en resultados experimentales [62–64]. Sin embargo, en investigaciones más recientes se han propuesto nuevos modelos que consideran no solo los grados de libertad de las transiciones electrónicas, sino también las vibraciones intra e inter-moleculares. Esto se debe a que se ha demostrado que estas vibraciones juegan un papel importante en la interacción radiación-materia y pueden ser controladas cuando las moléculas están inmersas en microcavidades o resonadores plasmónicos. Estos enfoques permiten suprimir los efectos indeseados de las vibraciones en el sistema [65] o utilizarlas como herramientas potenciales para diversas aplicaciones. La incorporación de las vibraciones se ha logrado a través de mecanismos de disipación, donde los polaritones pueden decaer mediante una emisión no radiativa [66–69]. Además, se

han propuesto modelos que consideran el acople lineal entre los excitones de la molécula y los modos vibracionales asociados a esta, lo cual se describe mediante el Hamiltoniano de Holstein-Tavis-Cummings [28, 70–72]. También, se han propuesto modelos que consideran un entorno no Markoviano para explicar fenómenos observados en sistemas acoplados de moléculas orgánicas. Se han logrado explicar diferencias en los tiempos de vida de los polaritones P_+ y P_- , que pueden ser más largos que el tiempo de vida del excitón [23]. Recientemente, se ha demostrado que los modos vibracionales de las moléculas en su estado base pueden acoplarse fuertemente con la cavidad si su frecuencia se encuentra en la región del infrarrojo. Este acople proporciona información detallada sobre las propiedades vibracionales y la dinámica de la molécula, lo que puede mejorar la sensibilidad en aplicaciones de espectroscopía Raman [73–75].

1.1. Raymond & Cedric Chia (2022)

En el trabajo desarrollado por Raymond & Cedric Chia [68], se propone una ecuación maestra cuántica para el estudio del comportamiento de moléculas poliatómicas. El modelo asume que el potencial nuclear de la molécula varía en función del estado electrónico. Para describir los modos vibracionales, se utilizan dos operadores bosónicos, uno para el estado base y otro para el estado excitado. Además, se establece una relación lineal entre los elementos de matriz de dipolo y las coordenadas vibracionales de la molécula. Esto permite expandir el operador de dipolo utilizando una serie de Taylor hasta primer orden alrededor de estas coordenadas. Los términos Hamiltonianos de interacción resultantes de esta aproximación son los siguientes:

$$\begin{aligned} V_{\text{el-rad}} &= \hbar \sum_i \sum_{\mathbf{k}} \zeta_{i,\mathbf{k}}^{(eg)} (\sigma^\dagger + \sigma) (a_{\mathbf{k}} + a_{\mathbf{k}}^\dagger) \\ V_{\text{el-vib-rad}}^{(\alpha)} &= \hbar \sum_i \sum_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k},i}^{(\alpha)} (b_i + b_i^\dagger) (\sigma^\dagger + \sigma) (a_{\mathbf{k}} + a_{\mathbf{k}}^\dagger) \end{aligned} \quad (1.1)$$

Donde σ representa el operador de aniquilación de excitaciones en la molécula, a es el operador aniquilación de fotones del campo electromagnético, b es el operador de aniquilación de los modos vibracionales, $\zeta_{i,\mathbf{k}}^{(eg)}$ es la constante de interacción radiación-materia y $\xi_{\mathbf{k},i}^{(\alpha)}$ representa la constante de interacción entre los tres subsistemas (fonón, excitón y vibración). La primera ecuación en (1.1) corresponde al término de aproximación Franck-Condon, mientras que la segunda ecuación representa la interacción Herzberg-Teller. Además, se asume que los subsistemas de la molécula pueden acoplarse a un mismo reservorio, lo cual resulta en la aparición del término cruzado en la ecuación maestra, junto con el corrimiento Lamb. Este término describe la interacción entre los diferentes subsistemas que están acoplados al mismo

reservorio, como el sistema de dos niveles, la radiación y los modos vibracionales. Realizando una traza parcial sobre los estados fonónicos, este mecanismo de interacción es responsable de una fuente de decoherencia adicional en el sistema.

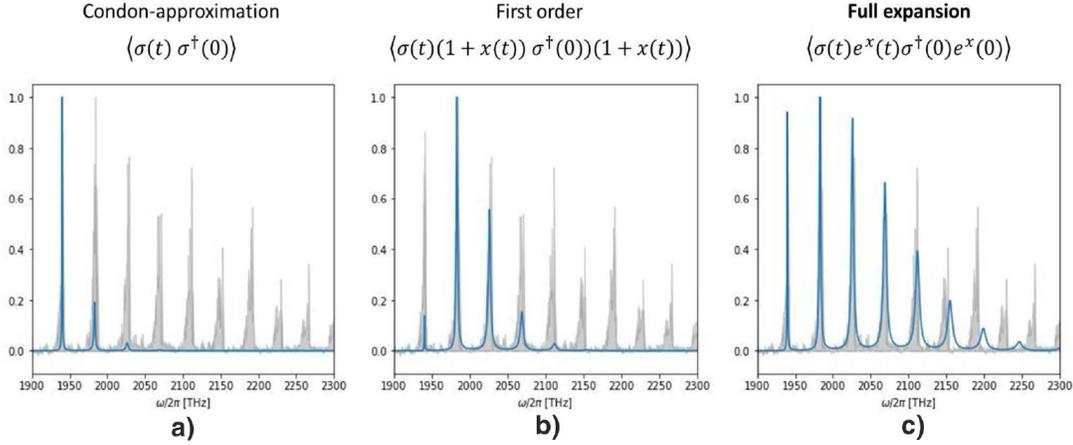


Figura 1.1.: Espectros de emisión de la molécula de monóxido de carbono comparados con su contraparte experimental para: a) aproximación Franck-Condon donde solo se considera el elemento dipolo a orden cero, b) interacción Herzberg-Teller donde se considera la expansión del dipolo hasta el primer orden con respecto a la coordenada nuclear $x(t)$ y c) Expansión completa de la matriz de dipolo. La línea gris representa el resultado experimental, mientras que la línea azul muestra los resultados obtenidos a través del modelo teórico.

El sistema se modela como una molécula con dos niveles de energía efectivos, donde cada nivel tiene modos vibracionales con frecuencias diferentes. La interacción de la molécula con el reservorio de fonones y radiación se trata utilizando la aproximación de Markov. Para investigar el comportamiento dinámico del sistema se resuelve la ecuación maestra de forma numérica. En el trabajo publicado por los autores, se calcula el espectro de absorción y emisión para dos moléculas diferentes, el monóxido de carbono y el dióxido de nitrógeno. En la figura 1.1, se muestra el espectro de absorción teórico del monóxido de carbono superpuesto con los datos experimentales medidos, uno de los resultados destacados en este artículo. Esta gráfica se obtuvo al considerar un único modo de vibración y al omitir los términos cruzados y los términos anti-rotantes en la ecuación maestra. En esta simplificación, se encontró que solo se puede capturar la transición hacia el estado vibracional fundamental bajo la aproximación de Franck-Condon. Sin embargo, al considerar completamente los elementos de matriz del operador de dipolo, se observa una concordancia con los datos experimentales. Los autores también encuentran una violación de la simetría de imagen especular en el espectro de emisión y absorción cuando se considera la interacción Herzberg-Teller, lo cual es consistente con lo observado en moléculas orgánicas conjugadas π . En general, concluyen que la ecuación

maestra propuesta, que incluye los términos cruzados y Herzberg-Teller, contribuye a la reproducción de espectros de emisión y absorción experimentales. Además, muestran cómo se produce naturalmente el corrimiento Lamb al considerar el término cruzado.

1.2. Herrera & Spano (2017)

Herrera & Spano (2017) [76], desarrollan una teoría que explica varias características espectroscópicas cualitativas de las microcavidades orgánicas. Para ello, describen el sistema con el Hamiltoniano Holstein-Tavis-Cummings [77], dado por la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned}
 H = & \omega_c \hat{a}^\dagger \hat{a} + \omega_v \sum_{n=1}^N \hat{b}_n^\dagger \hat{b}_n + \omega_v \sum_{n=1}^N \left[(\omega_e + \lambda^2) + \lambda \omega_v (\hat{b}_n^\dagger + \hat{b}_n) \right] |e_n\rangle \langle e_n| \\
 & + \frac{\Omega}{2} \sum_{n=1}^N (|g_n\rangle \langle e_n| \hat{a}^\dagger + |e_n\rangle \langle g_n| \hat{a}). \tag{1.2}
 \end{aligned}$$

Este Hamiltoniano describe un sistema compuesto por N emisores orgánicos inmersos en una microcavidad de baja calidad, donde las excitaciones moleculares se acoplan linealmente a sus respectivos modos vibracionales. El parámetro λ^2 representa la fuerza del acoplamiento vibracional. Además, se asume que el sistema exhibe un comportamiento Markoviano, lo que implica que los procesos de emisión espontánea y pérdida de fotones por los espejos de la cavidad pueden introducirse mediante operadores de Lindblad. También se considera la presencia de un bombeo coherente débil en el sistema.

En el desarrollo teórico, se definen los estados polaritónicos diabáticos, que se clasifican en simétricos y asimétricos. La base de esta teoría se centra en la introducción del concepto de polaritones vibracionales oscuros, los cuales se dividen en dos tipos: X e Y . Los polaritones X son oscuros en absorción debido principalmente a efectos de interferencia destructiva entre polaritones diabáticos simétricos. Por otro lado, los polaritones Y son completamente invisibles en absorción, ya que no decaen al estado base del sistema. Estos polaritones Y resultan de la mezcla de estados diabáticos de polaritones de dos partículas con excitaciones vibracionales asimétricas. Sin embargo, a pesar de ser oscuros, tienen una fuerte influencia en el espectro de emisión. Este fenómeno, según los autores, ocurre en un régimen intermedio, donde los subsistemas están entrelazados, lo cual se cumple cuando la energía de Rabi es aproximadamente el doble de la frecuencia de vibración intramolecular. Los resultados teóricos se presentan para sistemas con una, dos y $N = 20$ moléculas.

En el espectro de emisión de una molécula, al incluir una excitación vibracional, la intensidad de emisión del pico cercano a la frecuencia molecular desnuda aumenta en comparación con el pico del polaritón inferior. Este último está asociado a las transiciones desde los

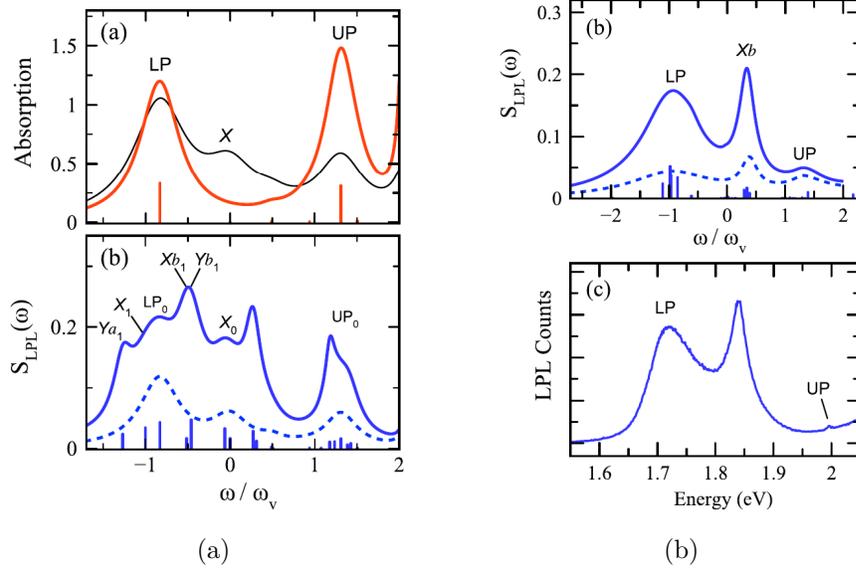


Figura 1.2.: a) Espectro de emisión y absorción de la cavidad para un dímero. Absorción convencional (línea negra) y absorción ligada (línea roja). Se fijaron: $\Omega = 2.0\omega_v$, $\lambda^2 = 1$, $\kappa = 0.9\omega_v$, $\gamma = 0.2\omega_v$ y $\omega_c = \omega_{00}$. b) Espectro de emisión teórico de la cavidad para 20 emisores (superior) y experimental obtenido por Hobson et al. (inferior) [1]. En el teórico se fijaron: $\sqrt{N}\Omega = 2.4\omega_v$, $\lambda^2 = 1$, $\kappa = 0.9\omega_v$ y $N\gamma = 3\omega_v$. Las líneas punteadas y sólidas en las gráficas de espectros de emisión incluyen transiciones con $\nu = 0$ y $\nu = 1$ excitaciones vibracionales, respectivamente. Las barras verticales indican la posición y la intensidad relativa de los máximos de los picos.

polaritones vibracionales oscuros tipo X . En la figura 1.2a se muestran los espectros de emisión y absorción para dos moléculas. Estos espectros confirman lo mencionado acerca de los tipos de polaritones vibracionales oscuros. Los polaritones Y son invisibles en el espectro de absorción, mientras que los polaritones X son débilmente visibles debido a la interferencia destructiva incompleta. También se observan múltiples picos de emisión cerca de la frecuencia del polaritón inferior LP_0 , lo que produce una forma amplia en los anchos de línea.

En la figura 1.2b, los resultados teóricos se comparan con el espectro de emisión medido experimentalmente por Hobson *et. al* [1]. Aquí se evidencia la consistencia del modelo teórico al reproducir cualitativamente los picos de emisión experimentales. Por ejemplo, las intensidades relativas coinciden. Además, los autores explican la aparición de un pico alrededor de la frecuencia desnuda de la molécula con las transiciones de los polaritones vibracionales oscuros tipo X , así como el ensanchamiento y corrimiento hacia el azul del pico de emisión asociado al polaritón inferior con las transiciones de los polaritones tipo Y . La línea punteada muestra el espectro de emisión en ausencia de vibraciones, el cual no coincide con los

resultados experimentales. Por último, en el trabajo se destaca cómo se simplifica el espectro para valores grandes del número de emisores orgánicos en comparación con el caso del dímero, debido a la mayor cercanía entre las líneas espectrales.

2. Marco teórico

2.1. Microcavidades Orgánicas

Una microcavidad es un resonador óptico de tamaño nanométrico que confina la luz en un rango específico de frecuencias del espectro electromagnético [78]. Este confinamiento se logra mediante múltiples reflexiones internas de la luz entre dos reflectores de Bragg (*DBRs*). Los *DBRs* están compuestos por capas repetidas de materiales semiconductores o dieléctricos con diferentes índices de refracción. Cada capa tiene un grosor de un cuarto de la longitud de onda deseada ($\lambda/4n$), y están dispuestas de manera que el material con el índice de refracción más alto se encuentra en la primera capa. Además, el número de capas se utiliza como parámetro para maximizar la reflectividad de los espejos *DBRs* [79]. En consecuencia, el modo del campo electromagnético confinado depende de la diferencia entre los índices de refracción, el ancho de las capas y el número de repeticiones de las mismas [80]. Por otro lado, existen microcavidades construidas con un par de espejos metálicos, que utilizan la reflectividad en las interfaces para confinar la luz. Sin embargo, estas microcavidades presentan algunas desventajas en comparación con las microcavidades *DBRs*, como una limitada selección de longitud de onda en la región óptica y una reflectividad inferior del modo fotónico deseado [78]. El tamaño de la cavidad es $m\lambda/2n$ donde m determina el número de antinodos que se encuentran al interior de esta [81].

Las microcavidades ópticas, en escenarios comunes, pueden albergar un medio activo entre los dos espejos reflectantes. Dependiendo de la composición del medio activo inmerso, se pueden

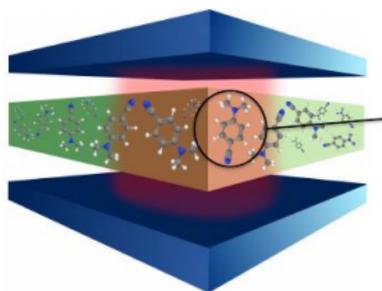


Figura 2.1.: Ilustración de una microcavidad orgánica plana con un ensamblaje de N moléculas individuales. Imagen tomada de [2].

obtener diferentes tipos de sistemas de microcavidad - medio activo, como las inorgánicas en las que se generan excitones de Wannier, las orgánicas donde se generan excitones de Frenkel, y las híbridas que combinan ambos tipos de excitones.

A su vez, las microcavidades orgánicas se dividen en dos categorías: no cristalinas, que incluyen moléculas pequeñas y J -agregados, donde los efectos del desorden son relevantes y tienen un impacto en la emisión del sistema; y cristalinas, como el antraceno. Estas microcavidades se denominan orgánicas porque su medio activo contiene átomos de carbono y presentan características particulares entre las que se encuentran: la formación de excitones de Frenkel, la generación de interacción fuerte entre los fonones y los excitones y constante de acople luz-materia de gran amplitud (hasta aproximadamente 1 eV). Estas propiedades las hacen muy atractivas para la experimentación, ya que permiten lograr un acoplamiento fuerte entre la radiación y la materia utilizando reflectores de menor calidad (el excitón de Frenkel se acopla fuertemente debido a la interacción de Coulomb) [82]. En la figura 2.1 se ilustra una microcavidad orgánica planar.

El factor de calidad (Q) de una cavidad, que determina la cantidad de energía disipada, está directamente relacionado con la reflectividad de los espejos [83]. En el caso de microcavidades orgánicas metálicas se ha logrado un acoplamiento fuerte con factores de calidad de $Q = 10 - 65$, mientras que las microcavidades construidas con *DBRs* han obtenido factores de calidad entre 100 y 1000 [84].

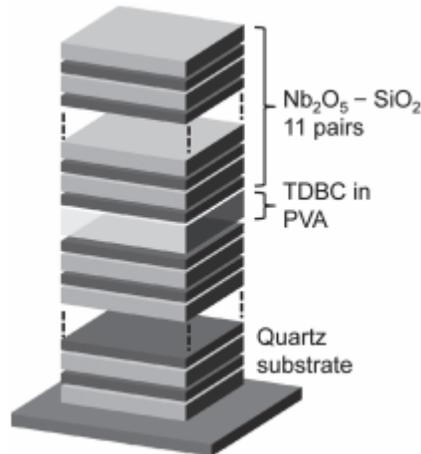


Figura 2.2.: Esquema de una microcavidad semiconductor, conformada por dos *DBRs* $\lambda/4$ con 11 pares de capas de $\text{NbO}_5 - \text{SiO}_2$, y un material intermedio compuesto por un agregado TDBC en PVA, imagen tomada de [3].

Los dieléctricos son los materiales más utilizados para construir los reflectores en las microcavidades. Por ejemplo, se emplean materiales como el SiO_2 y el LiF para las capas de menor índice de refracción, mientras que se utilizan SiN_x , HfO_2 y TiO_2 para las capas de

mayor índice de refracción [83]. En la figura 2.2, se muestra un ejemplo de una microcavidad orgánica de J -agregados, donde el medio activo TDBC¹ J -agregado se encuentra diseminado en un solvente de alcohol polivinilo (PVA).

2.1.1. Cuantización del campo electromagnético

Un indicio de la naturaleza cuántica de la luz fue propuesto por Einstein, quien sugirió que la energía electromagnética se distribuye en paquetes discretos llamados fotones. Las primeras observaciones directas de la naturaleza intrínsecamente cuántica del campo electromagnético se realizaron en 1976, cuando Kimble *et al.* [85] observaron el fenómeno de anti-agrupamiento (anti-bunching) de fotones.

En la teoría clásica, la energía del campo electromagnético en el interior de un resonador se describe mediante la siguiente expresión en unidades gaussianas:

$$H = \frac{1}{8\pi} \int [\mathbf{E}(\mathbf{r})^2 + c^2 \mathbf{B}(\mathbf{r})^2] d^3r. \quad (2.1)$$

Donde ϵ es la permitividad eléctrica del medio, c la velocidad de la luz y $\mathbf{E}(\mathbf{r})^2$, $\mathbf{B}(\mathbf{r})^2$ son las densidades del campo eléctrico y magnético, respectivamente. En el gauge de Coulomb ($\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$), la ecuación de onda para el vector potencial magnético \mathbf{A} , en una cavidad sin medio activo, se puede escribir como:

$$\nabla^2 \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = 0. \quad (2.2)$$

Imponiendo condiciones de frontera cuando la longitud del resonador tiende a infinito, $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ se puede expandir en series de Fourier como sigue [86]:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \sum_k (v)^{-\frac{1}{2}} \mathbf{e}_k [c_k(t)e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + c_k^*(t)e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}]. \quad (2.3)$$

En esta relación, v representa el volumen de confinamiento del campo electromagnético, k es el número de onda, \mathbf{e}_k es el vector de polarización para cada modo del campo y $c_k(t)$ sus correspondientes amplitudes. Reemplazando la expresión (2.3) en la ecuación (2.2) se encuentra que las amplitudes $c_k(t)$ se comportan como osciladores armónicos cada uno oscilando con frecuencia característica ω_k . Esto permite proponer una estrategia de cuantización canónica en torno a las hipótesis de sistemas clásicos. Por lo tanto, utilizando este formalismo

¹TDBC son las siglas para referirse al agregado molecular conocido como tetraclorobencimidazolocarboquina.

de cuantización ($c_k \rightarrow \left(\frac{\hbar c^2 4\pi}{2\omega_k}\right)^{1/2} \hat{c}_k$, $c_k^* \rightarrow \left(\frac{\hbar c^2 4\pi}{2\omega_k}\right)^{1/2} \hat{c}_k^\dagger$), se definen los siguientes operadores:

$$\begin{aligned}\hat{q}_k &= \sqrt{\frac{\hbar}{2}} (\hat{c}_k + \hat{c}_k^\dagger) \\ \hat{p}_k &= -i\sqrt{\frac{\hbar}{2}}\omega_k (\hat{c}_k - \hat{c}_k^\dagger).\end{aligned}\tag{2.4}$$

Estos operadores cumplen con la regla de conmutación canónica: $[\hat{q}_k, \hat{p}_{k'}] = i\hbar\delta_{k,k'}$. Con base en la relación (2.3) es posible encontrar una expresión para el campo eléctrico y magnético; reemplazándolas en la ecuación (2.1) y expresando en términos de los operadores (2.4), se obtiene el siguiente Hamiltoniano:

$$H = \frac{1}{2} \sum_k (\hat{p}_k^2 + \omega_k^2 \hat{q}_k^2).\tag{2.5}$$

Ahora, para evitar describir la energía del campo electromagnético a través de las posiciones y momentos (\hat{q}_k, \hat{p}_k) de los osciladores armónicos libres, se introducen los siguientes operadores de creación y aniquilación:

$$\begin{aligned}\hat{a}_k &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_k}} (\omega_k \hat{q}_k + i\hat{p}_k) \\ \hat{a}_k^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_k}} (\omega_k \hat{q}_k - i\hat{p}_k).\end{aligned}\tag{2.6}$$

Estos operadores no-hermíticos, cumplen con las siguientes relaciones de conmutación:

$$\begin{aligned}[\hat{a}_k, \hat{a}_{k'}] &= [\hat{a}_k^\dagger, \hat{a}_{k'}^\dagger] = 0 \\ [\hat{a}_k, \hat{a}_{k'}^\dagger] &= \delta_{kk'}.\end{aligned}\tag{2.7}$$

Escribiendo \hat{q}_k y \hat{p}_k en términos de los operadores $\hat{a}_k, \hat{a}_k^\dagger$ y sustituyendo este resultado en (2.5), se obtiene finalmente la siguiente relación para el Hamiltoniano del campo electromagnético:

$$H = \sum_k \hbar\omega_k \left(\hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k + \frac{1}{2} \right).\tag{2.8}$$

Aquí ω_k corresponde a la frecuencia del fotón perteneciente al modo con vector de onda \mathbf{k} y se ha incluido el índice de polarización [87].

A partir de \hat{a}_k^\dagger y \hat{a}_k se pueden definir el operador número $\hat{n}_k = \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k$. Este operador representa el número de fotones en el modo \mathbf{k} . Es importante destacar que el operador \hat{n}_k conmuta

con el Hamiltoniano (2.8). Por lo tanto, es posible definir un conjunto de autoestados de la forma $|n_k\rangle$ que diagonalizan el Hamiltoniano (2.8) y el operador número de fotones de forma simultánea. Tales autoestados son conocidos como estados de Fock. En estos estados, los operadores de creación y aniquilación actúan de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}\hat{a}_k|n_k\rangle &= \sqrt{n_k}|n_k - 1\rangle \\ \hat{a}_k^\dagger|n_k\rangle &= \sqrt{n_k + 1}|n_k + 1\rangle.\end{aligned}\tag{2.9}$$

2.2. Moléculas orgánicas

Una molécula está compuesta por un conjunto de átomos que forman una estructura geométrica de equilibrio, con distancias y ángulos de enlace fijos. Existen moléculas simples como las diatómicas hasta complejos moleculares, los cuales a su vez están constituidos por muchos átomos que forman estructuras geométricas complejas. Por su parte, los cromóforos son un número determinado de átomos en la molécula, responsables de su coloración. Una molécula puede contener desde un solo cromóforo hasta varios de ellos. Por ejemplo, la proteína FMO (Fenna-Matthews-Olson) contiene siete cromóforos [88], mientras que, la proteína GFP (verde fluorescente) posee un solo cromóforo [89].

Las moléculas se caracterizan por tener energías asociadas con transiciones electrónicas, vibracionales y rotacionales. Las energías asociadas a las rotaciones moleculares en sistemas con enlace π , suelen ser pequeñas comparadas a las energías producidas por los otros dos mecanismos. Por otro lado, debido a que las moléculas están compuestas por múltiples átomos que interactúan entre sí, estas se encuentran constantemente en movimiento, luego las vibraciones intramoleculares pueden afectar a varios átomos en una molécula, produciendo cambios en las distancias y orientaciones relativas entre estos. Estas vibraciones intramoleculares han sido observadas experimentalmente a temperatura ambiente, mediante la interacción de pulsos láser con una sola molécula, lo que demuestra que estas vibraciones dependen únicamente de la estructura interna de la molécula sin verse afectadas por la interacción con otras. Este hecho ha abierto la posibilidad de controlar las vibraciones intramoleculares [90].

Teniendo en cuenta que las vibraciones moleculares suelen ser fuertes en materiales orgánicos, debido al pequeño radio dipolar que posee el excitón de Frenkel, una molécula se puede describir como un sistema de N cromóforos que vibran. Despreciando los efectos generados por las rotaciones moleculares, el Hamiltoniano que modela este sistema está representado por:

$$H_m = \sum_{n=1}^N \epsilon_n \hat{\sigma}_n^\dagger \hat{\sigma}_n + \sum_{n \neq m} J_{nm} \hat{\sigma}_n^\dagger \hat{\sigma}_m + \sum_{n=1}^N \omega_n \hat{b}_n^\dagger \hat{b}_n + \sum_{n=1}^N \lambda_n \omega_n \hat{\sigma}_n^\dagger \hat{\sigma}_n (\hat{b}_n + \hat{b}_n^\dagger). \quad (2.10)$$

El primer término representa la energía de excitación de los N cromóforos, mientras que, el segundo término describe la interacción entre estos, tal como se explica en la sección 2.2.2. Por otro lado, el tercer término describe la energía asociada a las vibraciones de los cromóforos, donde ω_n representa la frecuencia de vibración de los modos normales de la molécula. Para describir estas vibraciones, se utilizan los operadores bosónicos de creación y aniquilación \hat{b}_n^\dagger y \hat{b}_n del modo n de vibración. Finalmente, el último término representa la interacción entre los excitones y fonones (modos de vibración). Cuando esta interacción es fuerte se forma el polarón (cuasipartícula conformada por un fonón y un excitón). La fuerza de acoplamiento de la excitación-vibración está dada por λ_n que es proporcional al factor de Huang-Rhys. Cuando un cromóforo se excita se presenta una transferencia electrónica del HOMO al LUMO, lo cual genera un cambio en las distancias del enlace en la molécula, es decir, que su estructura geométrica cambia, generándose una deformación y así mismo vibraciones en el sistema (ver figura 2.3) [4]. El factor de Huang-Rhys mide el número promedio de excitaciones vibracionales absorbidas o emitidas en las transiciones electrónicas [91].

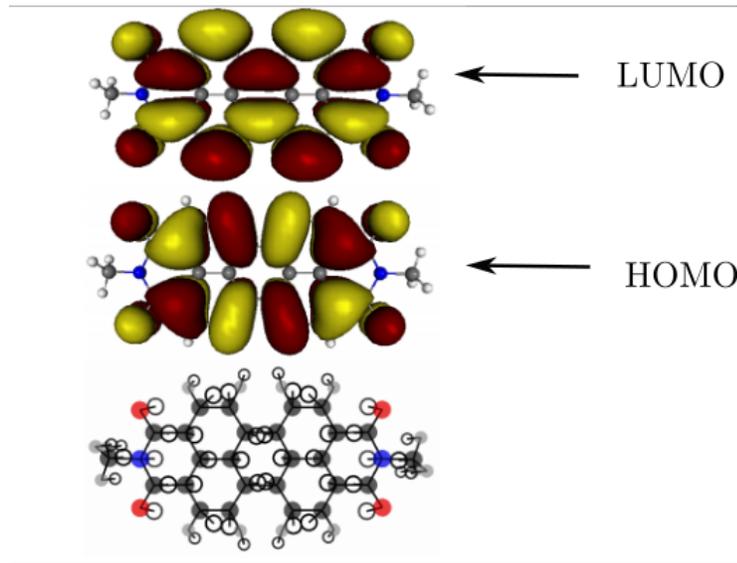


Figura 2.3.: La primera y segunda figura representan el LUMO y HOMO, respectivamente. La tercera figura ilustra la deformación de la molécula donde los círculos opacos y con color representan el sistema en estado base. Imagen tomada de [4].

2.2.1. Cromóforos

Los cromóforos son fuentes orgánicas fotoemisivas que absorben y emiten luz visible (400 – 780 nm) y ultravioleta (200 – 400 nm), dependiendo de su estructura interna. Estos son los responsables del color en una molécula orgánica. Se caracterizan por la presencia de orbitales π , cuya cantidad favorece que la frecuencia del cromóforo se acerque al rango visible. En la figura 2.4 se muestra el ejemplo de un cromóforo.

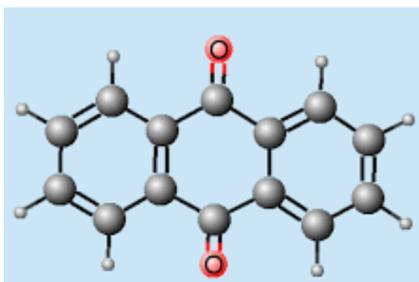


Figura 2.4.: Representación del cromóforo antraquinona. Imagen tomada de [5]

La superposición de los orbitales atómicos da lugar a la formación de los orbitales moleculares, los cuales se dividen en aquellos de menor energía que los orbitales atómicos (σ , π , n) y aquellos de mayor energía (σ^* , π^*). Dentro de estos, se destacan el HOMO (orbital molecular de más alta energía ocupado) y el LUMO (orbital molecular de más baja energía desocupado). Estos orbitales son los que generalmente están involucrados en las transiciones electrónicas de los cromóforos. La diferencia de energía entre estos orbitales se denomina brecha o gap, y determina la energía de transición del excitón.

Las excitaciones que se forman en los cromóforos se conocen como excitones de tipo Frenkel. Estos excitones se generan cuando un electrón y un hueco se encuentran en la misma molécula, específicamente en el LUMO y HOMO, respectivamente. Esta configuración implica un acoplamiento fuerte de corto alcance, basado en la interacción de Coulomb. Los excitones de tipo Frenkel se caracterizan por tener una energía dipolar del orden de 100 – 300 meV y una distancia entre el electrón y el hueco menor a 1 nm [92].

Todas las transiciones posibles entre el estado base y los estados excitados de un cromóforo contribuyen en la respuesta óptica de este. Dichas contribuciones dependen del peso de cada transición, es decir, del momento dipolar entre el estado fundamental y un cierto estado excitado y la desintonía entre la energía de excitación y la frecuencia del campo incidente. Basándose en las condiciones mencionadas, si una de las transiciones es dominante, el cromóforo se puede restringir a dos niveles únicamente. En general, las propiedades relevantes de los excitones de Frenkel se pueden explicar desde un sistema de dos niveles, tal como se presenta experimentalmente en [93].

2.2.2. Modelo teórico de un cromóforo

Teniendo en cuenta que un cromóforo está constituido por un conjunto de átomos enlazados, el Hamiltoniano de una molécula compuesta por un número determinado de núcleos (N_{nuc}) y electrones (N_{el}), en el sistema Gaussiano de unidades, se puede escribir como:

$$H = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_e} + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{2|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,I} \frac{z_I e^2}{2|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \sum_{I=1}^{N_{nuc}} \frac{\mathbf{P}_I^2}{2M_I} + \sum_{I \neq J} \frac{z_I z_J e^2}{2|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}. \quad (2.11)$$

Donde la posición y el momento lineal del electrón y el núcleo corresponden a $\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i$ y $\mathbf{R}_I, \mathbf{P}_I$, respectivamente. Los primeros tres términos de la ecuación (2.11) representan respectivamente: la energía cinética de los electrones, la interacción de Coulomb entre electrón-electrón y núcleo-electrón, siendo e y m_e la carga y masa del electrón. Mientras que los dos últimos términos describen la energía cinética de los núcleos y la energía de interacción entre estos, con M_I la masa del núcleo I-ésimo y z_i su respectivo número atómico.

Los estados de excitación del electrón se pueden determinar mediante la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$H_e(\mathbf{R})\phi_a(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_a(\mathbf{R})\phi_a(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (2.12)$$

Siendo, H_e el Hamiltoniano descrito por los primeros tres términos de la ecuación (2.11), $\phi_a(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ la función de onda que define el estado a del electrón y E_a la energía de dicho estado; las variables \mathbf{r} y \mathbf{R} representan las coordenadas colectivas de todos los electrones y núcleos, respectivamente. Se puede notar de la expresión (2.12) que los niveles de energía del cromóforo dependen de la estructura de este, es decir, la distribución atómica.

Debido a que el electrón tiene una masa mucho menor que el núcleo ($m_e/M_I < 10^{-4}$) se puede considerar que el electrón se mueve más rápido y reacciona instantáneamente frente a movimientos nucleares, en consecuencia se puede definir a \mathbf{R} como un parámetro. Por tanto, es posible aplicar la aproximación de Born-Oppenheimer, la cual reduce el movimiento de la función de onda nuclear a una única superficie de energía potencial y desacopla los grados de libertad de los electrones y los núcleos. Finalmente, para un estado a del electrón, la superficie de energía potencial de la molécula está dada por [94]

$$U_a(\mathbf{R}) = E_a(\mathbf{R}) + \sum_{I \neq J} \frac{z_I z_J e^2}{2|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}, \quad (2.13)$$

donde $U_a(\mathbf{R})$ es la superficie de energía potencial de una molécula en el estado a . Teniendo en cuenta que el interés se centra en procesos de excitación - desexcitación de la molécula,

entonces se puede asumir que el cambio de las posiciones nucleares es mínima, de esta forma se puede realizar una expansión de Taylor hasta segundo orden alrededor del punto de equilibrio $\mathbf{R}^{(a)}$ de la superficie de energía potencial (PES).

$$U_a(\mathbf{r}) = U(\mathbf{R}^{(a)}) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta=1}^{3N_{nuc}} \left(\frac{\partial^2 U_a}{\partial R_\alpha \partial R_\beta} \right) \Delta R_\alpha^{(a)} \Delta R_\beta^{(a)}. \quad (2.14)$$

Reescribiendo en coordenadas adimensionales del modo normal Q

$$U_a(\mathbf{Q}) = E_a(\mathbf{0}) + \frac{1}{4} \sum_{\zeta=1}^{3N_{nuc}-6} \hbar\omega_{a,\zeta} Q_{a,\zeta}^2. \quad (2.15)$$

Con la ecuación (2.15) se puede representar la superficie de energía potencial de la molécula cuando el electrón se encuentra en un estado a , donde la distancia entre los mínimos de dichas curvas (estado base y primer estado excitado) indicará el valor de la energía necesaria para formar el excitón.

Dado que los núcleos se mueven ligeramente alrededor del punto mínimo de la superficie de energía potencial. Cuando la molécula se excita, los electrones se redistribuyen, lo que a su vez altera las fuerzas ejercidas sobre los núcleos. Esto suele resultar en un reordenamiento de los núcleos, lo cual modifica el punto de equilibrio y la forma de la superficie de energía potencial. Por simplicidad, se considera que solo hay un cambio en la posición de equilibrio de los núcleos para cada estado, entonces:

$$\begin{aligned} U_g(\mathbf{Q}) &= E_g(\mathbf{0}) + \frac{1}{4} \sum_{\zeta=1}^{3N_{nuc}-6} \hbar\omega_\zeta Q_\zeta^2, \\ U_e(\mathbf{Q}) &= E_e(\mathbf{0}) + \frac{1}{4} \sum_{\zeta=1}^{3N_{nuc}-6} \hbar\omega_\zeta [(Q_\zeta + 2g_\zeta)^2], \\ \Delta U(\mathbf{Q}) &= [E_e(\mathbf{0}) - E_g(\mathbf{0})] + \frac{1}{4} \sum_{\zeta=1}^{3N_{nuc}-6} \hbar\omega_\zeta [4g_\zeta Q_\zeta + 4g_\zeta^2]. \end{aligned} \quad (2.16)$$

La ecuación (2.16) asume que las transiciones electrónicas son más rápidas que el movimiento de los núcleos. Esto significa que la excitación ocurre de forma vertical, siguiendo el principio de Franck-Condon. Debido a que los puntos de equilibrio son diferentes para los dos estados, es probable que se genere un modo vibracional. De hecho, esto demuestra que existe un acoplamiento entre el excitón y los modos vibracionales. Por tanto, el Hamiltoniano efectivo que describe un cromóforo con vibraciones intra-moleculares se expresa como [95]:

$$H = \hbar(\omega_1 + \lambda^2)\hat{\sigma}^\dagger\hat{\sigma} + \hbar\omega_v\hat{b}^\dagger\hat{b} + \hbar\omega_v\lambda(b^\dagger + b)\sigma^\dagger\sigma. \quad (2.17)$$

En este caso, ω_1 representa la frecuencia de transición, siendo σ y $\hat{\sigma}^\dagger$ los operadores que destruyen y crean excitaciones, respectivamente; mientras que ω_v es la frecuencia de vibración con \hat{b}^\dagger (\hat{b}) los operadores de creación (aniquilación) del modo vibracional. El Hamiltoniano describe una molécula que se modela como un sistema de dos niveles. Este sistema está acoplado a un modo vibracional localizado de alta frecuencia ($\approx 1400 \text{ cm}^{-1}$) mediante la constante de interacción Huang-Rhys λ .

Si el cromóforo permanece dentro de un complejo molecular, interactuará con otras moléculas, aunque sea débilmente. Esta interacción da lugar a modos vibracionales colectivos deslocalizados, conocidos como fonones, que pueden acoplarse a la molécula. Estos fonones se caracterizan por tener una baja frecuencia ($\approx 100 \text{ cm}^{-1}$). Este tipo de interacción se suele modelar como [96]:

$$H_f = \sum_n g_f \omega_f (\hat{b}_n^\dagger + \hat{b}_n) (\hat{\sigma}_{n+1}^\dagger \hat{\sigma}_n + \hat{\sigma}_n^\dagger \hat{\sigma}_{n+1}). \quad (2.18)$$

2.2.3. Energía de transferencia

Cuando los cromóforos se encuentran a distancias inferiores a 10 nm, pueden interactuar entre sí transfiriendo energía de excitación de uno a otro sin que ocurra una emisión de fotones. Esta transferencia de energía puede ocurrir a través de dos mecanismos distintos. El primero de ellos es conocido como transferencia de Förster, que se produce debido a una interacción de tipo Coulomb a largas distancias (2 a 10 nm). En este mecanismo, la transferencia de energía se debe a la interacción dipolo-dipolo entre los cromóforos [97]. El segundo mecanismo, conocido como transferencia de Dexter, ocurre a distancias cortas, generalmente inferiores a 1 nm. En este caso, la transferencia de energía se produce mediante una interacción que implica el intercambio electrónico entre los orbitales LUMO y HOMO de los cromóforos involucrados. [98].

La eficiencia de la transferencia es inversamente proporcional a la sexta potencia de la distancia entre los cromóforos y también depende de la orientación relativa entre los dipolos, el índice de refracción del solvente, la desintonía entre las energías de excitación de los cromóforos y la emisión del donador. [99].

Entendiendo el concepto de interacción Förster y realizando algunas aproximaciones, como la aproximación de Heitler-London, que consiste en despreciar las excitaciones o desexcitaciones simultáneas en las dos moléculas cuando la constante de acople es mucho menor que la superposición de las frecuencias del sistema, se puede obtener una expresión efectiva para

describir la transferencia de energía [93]:

$$H_F = J(\sigma_1^\dagger \sigma_2 + \sigma_1 \sigma_2^\dagger), \quad (2.19)$$

donde $\hat{\sigma}_1^\dagger \hat{\sigma}_2$ crea una excitación en el primer cromóforo mientras se desexcita el otro; J es la constante de acoplamiento entre los dos cromóforos que describe la eficiencia de la transferencia.

2.3. Sistemas cuánticos abiertos

Si se desea estudiar la emisión de un sistema con el fin de conocer su estructura o establecer un control sobre él, es común recurrir al análisis del espectro o a la medición de sus observables. Para realizar esto de manera precisa, es necesario considerar las interacciones del sistema con su entorno. El reservorio se suele modelar como un número infinito de osciladores que se acoplan a los grados de libertad del sistema.

Desde el punto de vista de los sistemas abiertos, se utiliza el método de la ecuación maestra en las aproximaciones de Born y Markov para resolver este tipo de problemas. Generalmente, la dinámica del reservorio es compleja y debido a que el interés usualmente es sobre las propiedades del sistema, se puede utilizar el formalismo de matriz densidad y realizar una traza parcial sobre los grados de libertad del entorno. La relación obtenida se define como la matriz densidad reducida ρ_s :

$$\rho_s = \text{Tr}_R\{\rho\}. \quad (2.20)$$

Donde ρ es la matriz densidad del sistema completo. A partir de la matriz densidad también es posible calcular el valor esperado de un operador \hat{A} de la siguiente forma.

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Tr}\{\rho_s \hat{A}\}. \quad (2.21)$$

La evolución temporal de ρ en el cuadro de interacción se puede obtener a partir de la ecuación de Liouville-Von Neumann $\dot{\rho} = \frac{1}{i\hbar}[H_{RS}, \rho]$, con H_{RS} el Hamiltoniano de acople entre el sistema y su entorno. Integrando la matriz densidad completa y encontrando la evolución temporal de esta, se deduce que

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{1}{i\hbar}[H_{RS}(t), \rho(0)] - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t [H_{RS}(t), [H_{RS}(t'), \rho(t')]] dt'. \quad (2.22)$$

Como el fin es obtener la ecuación maestra del sistema, entonces se pueden realizar las siguientes de aproximaciones [100]:

- Se considera que en $t = 0$, el estado del sistema y el reservorio son separables, es decir, $\rho(0) = \rho_s(0) \otimes R_0$, donde R_0 es la matriz densidad del reservorio en un tiempo inicial.
- También se asume que el reservorio no se ve significativamente afectado por el sistema, ya que el baño tiene muchos más grados de libertad. Además, el Hamiltoniano de interacción (H_{RS}) es mucho menor que el Hamiltoniano del sistema (H_S) y el reservorio (H_R). Estas dos razones indican que las correlaciones entre el sistema y el entorno son apreciables hasta segundo orden, conocido como aproximación de Born:

$$\rho = \rho_s(t) \otimes R_0 + O(H_{RS}). \quad (2.23)$$

- Se supone que el sistema es Markoviano, lo que implica que los tiempos de relajación del entorno son mucho más rápidos en comparación con los tiempos de interacción del sistema con su entorno. Como resultado, el estado del sistema $\rho(t)$ en un momento dado depende únicamente de su estado actual.

Teniendo en cuenta que el sistema es separable, se aplica la traza sobre los grados de libertad del reservorio, encontrándose que:

$$\frac{d\rho_s}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \text{Tr}_R\{[H_{RS}(t), \rho(0)]\} - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t \text{Tr}_R\{[H_{RS}(t), [H_{RS}(t'), \rho(t')]]\} dt'. \quad (2.24)$$

Con base en las aproximaciones mencionadas anteriormente, se obtiene que la expresión (2.24) se puede escribir como:

$$\frac{d\rho_s}{dt} = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty \text{Tr}_R\{[H_{RS}(t), [H_{RS}(t-t'), \rho_s(t) \otimes R_0]]\} dt'. \quad (2.25)$$

Finalmente, desarrollando la integral (2.25) y despreciando los términos anti-rotantes que resultan de la interacción del sistema con el entorno para garantizar la positividad del operador densidad (aproximación secular), se encuentra en la imagen de Schrödinger la ecuación maestra en la forma de Lindblad:

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [H_s, \rho] + \mathcal{L}_O(\rho). \quad (2.26)$$

Con \hat{L} el operador de Lindblad que actúa como:

$$\mathcal{L}_O(\rho) = \alpha(2\hat{O}\rho\hat{O}^\dagger - \hat{O}^\dagger\hat{O}\rho - \rho\hat{O}^\dagger\hat{O}). \quad (2.27)$$

Donde α es la tasa de disipación asociada a un proceso de decoherencia en el sistema, \hat{O} el operador de decaimiento que genera el proceso disipativo. En la ecuación maestra pueden incluirse mediante el operador de Lindblad efectos como la emisión estimulada, el bombeo, pérdida de fase, la emisión espontánea, etc. Las tasas que describen dichos fenómenos se obtienen a partir de las correlaciones a primer orden de los operadores que actúan sobre los estados del reservorio. Dichas tasas pueden depender del tiempo [101].

2.3.1. Funciones de correlación

A partir de la matriz densidad se puede obtener el valor esperado de cualquier operador que actúa sobre el espacio de Hilbert del sistema, pero existen otras cantidades medibles, por ejemplo, la correlación cuántica entre dos operadores evaluados en tiempos diferentes, el espectro de fotoluminiscencia o las propiedades estadísticas de la luz emitida por un sistema.

Para un sistema en equilibrio se define la función normalizada de correlación a primer orden asociada a un operador \hat{A} como:

$$g^{(1)}(\tau) = \frac{\langle \hat{A}^\dagger(t)\hat{A}(t+\tau) \rangle}{\langle \hat{A}^\dagger(t)\hat{A}(t) \rangle}, \quad (2.28)$$

con τ el retraso temporal entre la detección simultánea, tal que al ser estacionario, $g^{(1)}(\tau)$ no depende de t sino del tiempo de correlación [102]. Además, esta función de correlación permite cuantificar el grado de coherencia de la emisión de radiación del sistema de modo que si $|g^{(1)}(\tau)| = 1$ se tiene coherencia completa.

Por otro lado, la función de correlación de segundo orden permite caracterizar el tipo de luz emitida por el sistema en algún instante de tiempo mediante la relación de intensidades del campo. Se define como:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle \hat{A}^\dagger(t)\hat{A}^\dagger(t+\tau)\hat{A}(t+\tau)\hat{A}(t) \rangle}{\langle \hat{A}^\dagger(t)\hat{A}(t) \rangle^2}. \quad (2.29)$$

Donde se tiene agrupamiento de fotones si $g^{(2)}(0) > g^{(2)}(\tau)$; por el contrario, cuando $g^{(2)}(0) < g^{(2)}(\tau)$ se presenta un desagrupamiento de estos. Adicionalmente, $g^{(2)}(0) < 1$ es un indicio de que el sistema presenta un comportamiento no clásico con estadística sub-poissoniana, mientras que $g^{(2)}(0) > 1$ evidencia un comportamiento clásico con estadística super-poissoniana, específicamente se tiene fuente térmica cuando $g^{(2)}(0) = 2$. En el caso de $g^{(2)}(0) = 1$ se tiene

un sistema láser con luz poissoniana [103].

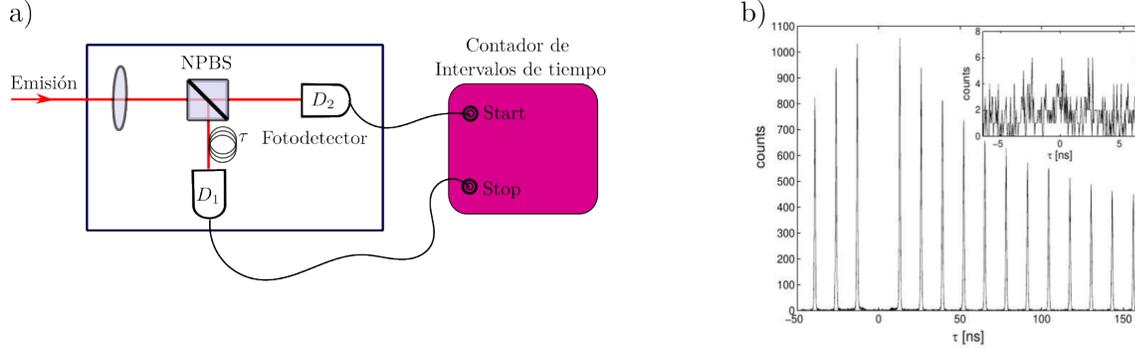


Figura 2.5.: a) Esquema del experimento de Hanbury-Brown y Twiss, utilizado para determinar $g^{(2)}(\tau)$. b) Resultados típicos de la medición de la función de correlación de segundo orden para una fuente de un solo fotón [6].

La función de correlación de segundo orden se puede medir utilizando el interferómetro HBT (ver figura 2.5), cuyo montaje consiste en colimar un haz de fotones, el cual se hace pasar por un divisor de haz que los dirigen a dos detectores (D_1 y D_2), a su vez, estos están conectados a un contador de intervalos que registra el número de pulsos en cada uno y el tiempo transcurrido de detección en D_1 y D_2 , es decir, las coincidencias con un retaso temporal τ .

2.3.2. Teorema de regresión cuántico

El teorema dice que si se tiene un conjunto cerrado de operadores cuánticos \hat{A}_i que cumplen la relación:

$$\frac{d\langle \hat{A}_i \rangle}{dt} = \sum_j M_{ij} \langle \hat{A}_j \rangle, \quad (2.30)$$

entonces, la función de correlación de primer orden evaluada en dos tiempos, satisface la misma regla de evolución dinámica que el conjunto de operadores A_i . Esto es:

$$\frac{d}{d\tau} \langle B(t) \hat{A}_i(t + \tau) \rangle = \sum_j M_{ij} \langle B(t) \hat{A}_j(t + \tau) \rangle \quad (2.31)$$

Donde la condición inicial tiene la forma,

$$\langle B(t) \hat{A}_i(t + \tau) \rangle \Big|_{\tau=0} = \langle B(t) A(t) \rangle. \quad (2.32)$$

Por tanto, como primera condición es necesario que la ecuación de movimiento de los valores esperados sea lineal.

Para realizar la demostración se puede partir desde una visión microscópica donde se incluye el sistema y su entorno. El promedio de un producto de operadores evaluado en dos tiempos diferentes se puede expresar como:

$$\langle \hat{A}(t_1)\hat{B}(t_2) \rangle = \text{Tr}_{S \otimes R} \{ \rho(0)\hat{A}(t_1)\hat{B}(t_2) \}. \quad (2.33)$$

Donde \hat{A} , \hat{B} son operadores del sistema. Dado que, estos operadores satisfacen la ecuación de Liouville von Neumann: $\frac{d\hat{O}}{dt} = [H, \hat{O}]$, si el Hamiltoniano no depende explícitamente del tiempo, la evolución temporal de los operadores, se puede escribir como:

$$\begin{aligned} \hat{A}(t_1) &= e^{\frac{i}{\hbar}Ht_1} \hat{A}(0) e^{-\frac{i}{\hbar}Ht_1}, \\ \hat{B}(t_2) &= e^{\frac{i}{\hbar}Ht_2} \hat{B}(0) e^{-\frac{i}{\hbar}Ht_2}. \end{aligned} \quad (2.34)$$

Análogamente, de la ecuación de Liouville-Von Neumann se encuentra una expresión para la evolución temporal de la matriz densidad $\rho(0) = e^{\frac{i}{\hbar}Ht_1} \lambda(t_1) e^{-\frac{i}{\hbar}Ht_1}$. Finalmente, se puede reescribir la relación (2.33) como:

$$\begin{aligned} \langle \hat{A}(t_1)\hat{B}(t_2) \rangle &= \text{Tr}_{S \otimes R} \{ e^{\frac{i}{\hbar}Ht_1} \rho(t_1) e^{-\frac{i}{\hbar}Ht_1} e^{\frac{i}{\hbar}Ht_1} \hat{A}(0) e^{-\frac{i}{\hbar}Ht_1} e^{\frac{i}{\hbar}Ht_2} \hat{B}(0) e^{-\frac{i}{\hbar}Ht_2} \} \\ &= \text{Tr}_{S \otimes R} \{ \hat{B}(0) e^{-\frac{i}{\hbar}H(t_2-t_1)} \rho(t_1) \hat{A}(0) e^{\frac{i}{\hbar}H(t_2-t_1)} \} \\ &= \text{Tr}_S \{ \hat{B}(0) \text{Tr}_R \{ e^{-\frac{i}{\hbar}H(t_2-t_1)} \rho(t_1) \hat{A}(0) e^{\frac{i}{\hbar}H(t_2-t_1)} \} \}. \end{aligned} \quad (2.35)$$

En el segundo paso se utilizó la propiedad de que la traza es cíclica, mientras que en el paso final se tiene en cuenta que \hat{B} es un operador del sistema solamente [104, 105].

Se puede ver efectivamente que la función de correlación de primer orden depende solamente del intervalo de tiempo entre medición. Definiendo $\tau = t_2 - t_1$ y $\rho_{\hat{A}}(\tau) = e^{-\frac{i}{\hbar}H\tau} \rho(t_1) \hat{A}(0) e^{\frac{i}{\hbar}H\tau}$, entonces se puede encontrar su correspondiente operador densidad reducido: $\rho_{\hat{A}}(\tau) = \text{Tr}_R \{ \rho_{\hat{A}}(\tau) \}$. Generalmente, se desea conocer esta expresión para $\tau = 0$ pues será la condición inicial de la evolución de la función de correlación. En efecto, $\rho_{\hat{A}}(0) = \hat{A}\rho(t)$. Es importante resaltar que para utilizar el teorema de regresión cuántico, el sistema tiene que ser Markoviano.

2.3.3. Teorema de Wiener-Khinchin

Este teorema establece esencialmente una relación entre la densidad espectral de procesos estocásticos o sistemas estacionarios y su función de autocorrelación. La densidad espectral

es la descomposición de una señal en sus frecuencias propias; experimentalmente se puede obtener al medir la cantidad de fotones de una energía determinada, teniendo en cuenta la relación $E = \hbar\nu$ [78].

En síntesis, con el teorema de Wiener y Khinchin se deduce que el espectro de emisión es la transformada de Fourier de su función de autocorrelación a través de la siguiente relación [106]:

$$S(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Re} \left[\int_0^{\infty} g^{(1)}(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau \right]. \quad (2.36)$$

2.4. Transparencia Inducida Electromagnéticamente

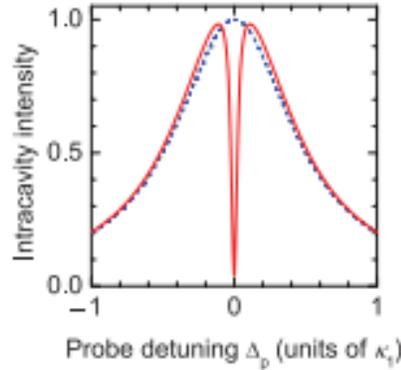


Figura 2.6.: Las líneas roja y azul representan el espectro de absorción en función de un bombeo de prueba en presencia y ausencia de un campo de control eléctrico, respectivamente. Imagen tomada de [7].

La transparencia electromagnética inducida (EIT) es un fenómeno que permite eliminar los efectos de un medio sobre un haz que se propaga cuando son resonantes [107]. Mediante el control de las interacciones entre campos electromagnéticos coherentes y sistemas atómicos, es posible manipular la respuesta óptica de dichos sistemas. Esto permite suprimir la absorción en la frecuencia de resonancia y crear una transparencia con un ancho de línea más estrecho en materiales opacos. Esta manipulación mejora la no linealidad asociada a los efectos cerca de la resonancia [108]. Este efecto se logra gracias a las interferencias cuánticas entre diferentes caminos de excitación del átomo. Un ejemplo para comprender mejor este concepto, es un sistema de tres niveles tipo lambda sometido al método de *bombeo - prueba*. En este caso, hay un modo del campo que está fuertemente acoplado al sistema, excitándolo desde el segundo al tercer nivel, y además se aplica un bombeo coherente con un campo de

menor intensidad que excita el tercer nivel desde el estado base. De esta manera, el último nivel puede ser excitado por dos caminos diferentes. Si se eligen parámetros adecuados, cuando el campo de prueba está en resonancia con la energía del estado más excitado, las transiciones pueden interferir destructivamente. Esto significa que las transiciones al estado excitado se cancelan efectivamente, logrando una supresión de la absorción en esa frecuencia particular [7] (ver figura 2.6).

La transparencia electromagnética inducida se ha observado en sistemas moleculares, de estado sólido y circuitos superconductores, resultando interesante en aplicaciones de detección biológica.

Como se mencionó, para observar la transparencia en un sistema, se analiza el espectro de absorción, el cual está relacionado con la susceptibilidad del sistema. Para calcular la susceptibilidad a diferentes órdenes, se puede utilizar un tratamiento semiclásico del sistema, como se describe en el trabajo de referencia [109]. Sin embargo, es posible calcular la susceptibilidad con un tratamiento completamente cuántico del sistema, como se discute en [110, 111].

3. Moléculas inmersas en una microcavidad orgánica sometida a un bombeo óptico incoherente

En este capítulo, se caracteriza el sistema bajo estudio cuando está siendo sometido a un bombeo óptico incoherente y se estudia la influencia de los términos de asistencia fonónica sobre las propiedades ópticas de este. El sistema consiste en dos cromóforos acoplados que están interactuando con un modo fotónico confinado. Primero se presenta un análisis Hamiltoniano con ayuda del diagrama de dispersión de energía, los coeficientes de Hopfield y la evolución de los estados. Luego se incluyen la emisión espontánea, la pérdida de fotones por los espejos de la cavidad y el bombeo incoherente, y se analizan las poblaciones, el número promedio de partículas y el espectro de emisión, junto con las transiciones ópticas involucradas. En la última sección se incluyen los términos disipativos fonónicos, haciendo un comparativo con el caso en que no están incluidos y se calculan los espectros de emisión en función de dichos parámetros con el fin de comprender sus efectos sobre el sistema.

3.1. Sistema Hamiltoniano

En este trabajo, se va a representar la molécula orgánica como dos cromóforos que se encuentran lo suficientemente cerca para acoplarse a través de la interacción Förster [112]. En cada uno se puede formar un excitón de tipo Frenkel, el cual se modela como un sistema de dos niveles, al asumir que hay una transición electrónica dominante. Así que el Hamiltoniano que describe dicho sistema está dado por ($\hbar = 1$):

$$H = \omega_1 \sigma_1^\dagger \sigma_1 + \omega_2 \sigma_2^\dagger \sigma_2 + J \left(\sigma_1^\dagger \sigma_2 + \sigma_2^\dagger \sigma_1 \right), \quad (3.1)$$

donde, ω_1 (ω_2) corresponden a las frecuencias de gap del primer y (segundo) cromóforo, cuyos valores están en un rango típico de 1.6 – 4.5 eV, y J es la constante de acoplamiento entre estos, cuyo valor es dos órdenes de magnitud menor que la energía de excitación. σ_1 (σ_2) son los operadores de aniquilación que destruyen la excitación del primer (segundo)

cromóforo. La base de estados desnudos para el problema, se construye con los cuatro estados: $\{|G, G\rangle, |X_1, G\rangle, |G, X_2\rangle, |X_1, X_2\rangle\}$; el estado base, dos estados de una excitación y un estado donde cada cromóforo está excitado. El Hamiltoniano (3.1) se puede expresar en forma matricial como:

$$H = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \omega_1 & J & 0 \\ 0 & J & \omega_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \omega_1 + \omega_2 \end{bmatrix} \quad (3.2)$$

Diagonalizando el Hamiltoniano (3.2) se obtienen los siguientes autovalores y autovectores:

Autovalores	Autofunciones
$E_1 = 0$	$ 1\rangle = G, G\rangle$
$E_2 = \frac{1}{2} \left(\omega_1 + \omega_2 - \sqrt{4J^2 + (\omega_1 - \omega_2)^2} \right)$	$ 2\rangle = \sin(\theta) X_1, G\rangle - \cos(\theta) G, X_2\rangle$
$E_3 = \frac{1}{2} \left(\omega_1 + \omega_2 + \sqrt{4J^2 + (\omega_1 - \omega_2)^2} \right)$	$ 3\rangle = \cos(\theta) X_1, G\rangle + \sin(\theta) G, X_2\rangle$
$E_4 = \omega_1 + \omega_2$	$ 4\rangle = X_1, X_2\rangle$

Tabla 3.1.: Autovalores y autofunciones del Hamiltoniano (3.1).

Con θ , la fase que determina la composición de los estados vestidos en términos de la base de estados desnudos del sistema. Esta se define como:

$$\tan(\theta) = \frac{2J}{(\omega_1 - \omega_2) + \sqrt{4J^2 + (\omega_1 - \omega_2)^2}}. \quad (3.3)$$

En la tabla se puede (3.1) se evidencia que los estados desnudos que se pueden entrelazar corresponden a $|X_1, G\rangle$ y $|G, X_2\rangle$. Para reescribir el Hamiltoniano (3.1) en la base de estados vestidos, es necesario transformar los operadores de creación y destrucción de excitaciones en cada cromóforo a esta base, tal como se muestra en las siguientes expresiones:

$$\sigma_1 = \sin(\theta) (|1\rangle\langle 2| + |3\rangle\langle 4|) + \cos(\theta) (|1\rangle\langle 3| - |2\rangle\langle 4|) \quad (3.4)$$

$$\sigma_2 = \sin(\theta) (|1\rangle\langle 3| + |2\rangle\langle 4|) + \cos(\theta) (|3\rangle\langle 4| - |1\rangle\langle 2|). \quad (3.5)$$

Empleando esta transformación, el Hamiltoniano se escribe como:

$$\begin{aligned}
\hat{H} &= (\omega_1 + \omega_2)|4\rangle\langle 4| \\
&+ (\omega_1 \sin^2(\theta) + \omega_2 \cos^2(\theta) - 2J \sin(\theta) \cos(\theta)) |2\rangle\langle 2| \\
&+ (\omega_2 \sin^2(\theta) + \omega_1 \cos^2(\theta) + 2J \sin(\theta) \cos(\theta)) |3\rangle\langle 3| \\
&= \sum_{i=2}^4 E_i |i\rangle\langle i|
\end{aligned} \tag{3.6}$$

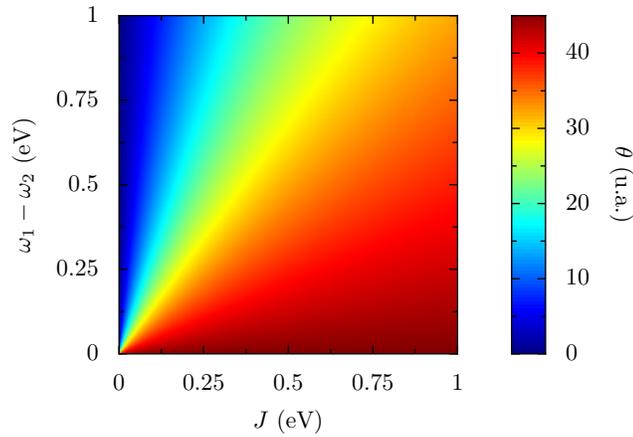


Figura 3.1.: Gráfica de la fase θ en función de la intensidad del acople Förster y la disonancia entre las frecuencias de los cromóforos según la ecuación (3.3).

Mediante la figura 3.1 se puede visualizar de forma más clara la relación entre el ángulo de fase y los parámetros del sistema que la afectan. Se puede observar que en los estados vestidos a una excitación (ver tabla 3.1), si $\theta = 0$, es decir, $\omega_1 - \omega_2 \gg J$ con al menos una diferencia de dos órdenes de magnitud, los cromóforos se desacoplan tal que los excitones permanecen localizados, produciendo un pico en el espectro de emisión centrado en la frecuencia de cada cromóforo. En caso contrario, si $\theta = \pi/4$, es decir $\omega_1 - \omega_2 = 0$, se maximiza la mezcla, lo cual deslocaliza el excitón y muestra dos picos de emisión distanciados $2J$, esto también se obtiene cuando la constante de acoplamiento es mucho mayor que la diferencia de energías de excitación de los cromóforos.

El sistema de interés consiste en una molécula conformada por dos cromóforos acoplados vía Förster, inmersa en una microcavidad óptica, donde cada cromóforo interactúa con el modo de luz confinado en dicha cavidad. Se asume que la cavidad está construida de tal forma que la distancia energética de los modos es suficientemente grande para considerar el acople con únicamente uno de ellos (2.8). Por tanto, el Hamiltoniano que modela el sistema se escribe como:

$$\hat{H} = \sum_{i=2}^4 E_i |i\rangle \langle i| + \omega_c \hat{a}^\dagger \hat{a} + g_1 \left(\hat{a}^\dagger \hat{\sigma}_1 + \hat{a} \hat{\sigma}_1^\dagger \right) + g_2 \left(\hat{a}^\dagger \hat{\sigma}_2 + \hat{a} \hat{\sigma}_2^\dagger \right) \quad (3.7)$$

El primer término modela la energía de excitación de la molécula, tal como se explicó anteriormente. El segundo término corresponde a la energía (ω_c) del modo fotónico, con \hat{a} el operador de aniquilación de fotones; mientras que, las dos últimas expresiones describen un intercambio coherente de energía entre cada cromóforo y el modo de la microcavidad, siendo $g_1(g_2)$ la eficiencia del acoplamiento entre el primer (segundo) cromóforo y el modo de radiación. Cabe destacar, que para obtener estas expresiones se asume una interacción dipolar donde la materia percibe al campo constante debido a que la longitud de onda es más grande que el tamaño del sistema de pocas moléculas o J -agregado, provocando que g sea constante. Adicionalmente, se ha realizado la aproximación de onda rotante, ya que las constantes de acople son por lo menos dos órdenes de magnitud menor que el valor de las frecuencias típicas del sistema y de esta manera se pueda despreciar los términos anti-rotantes.

El espacio de Hilbert para el sistema (3.7) está constituido por un producto tensorial de dimensión $4 \times n$, cuyos estados tienen la forma de $|i, n\rangle$ con $i = 1, 2, 3, 4$ los estados de molécula y $|n\rangle$ el estado de Fock del modo de la microcavidad. Este sistema conserva la variedad de excitación ($\hat{N} = \hat{\sigma}_1^\dagger \hat{\sigma}_1 + \hat{\sigma}_2^\dagger \hat{\sigma}_2 + \hat{a}^\dagger \hat{a}$), es decir, el Hamiltoniano es diagonal por bloques y se puede encontrar los autovalores del sistema diagonalizando en un sector de la base desnuda con número fijo de excitaciones. Es importante mencionar, que para la primera variedad el estado de molécula de dos excitaciones no está permitido, por lo cual hay una diferencia en el tamaño de la base de esta submatriz respecto a las otras variedades. En esta sección se va a analizar el sistema a primera variedad, dado que se puede garantizar que bajo condiciones experimentales específicas la dinámica del sistema puede tener una alta probabilidad de ocupar estados de esta variedad. El Hamiltoniano a primera variedad de excitación se puede expresar como:

$$H = \begin{pmatrix} \omega_c & \sin(\theta)g_1 - \cos(\theta)g_2 & \cos(\theta)g_1 + \sin(\theta)g_2 \\ \sin(\theta)g_1 - \cos(\theta)g_2 & E_2 & 0 \\ \cos(\theta)g_1 + \sin(\theta)g_2 & 0 & E_3 \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

Al diagonalizar el Hamiltoniano (3.8) se encuentran los autovalores λ_i y estados propios del sistema a primera variedad de excitación; las autoenergías se pueden graficar en función de la diferencia de frecuencias propias del sistema, esto es conocido como diagrama de dispersión. En la figura 3.2 se muestra el diagrama de dispersión como función de la disonancia entre las frecuencias del primer cromóforo y el modo confinado del campo electromagnético ($\Delta = \omega_c - \omega_1$). Adicionalmente, se grafican los coeficientes de Hopfield para los tres autoestados, los cuales permiten describir su composición fraccional en términos de los estados de la base

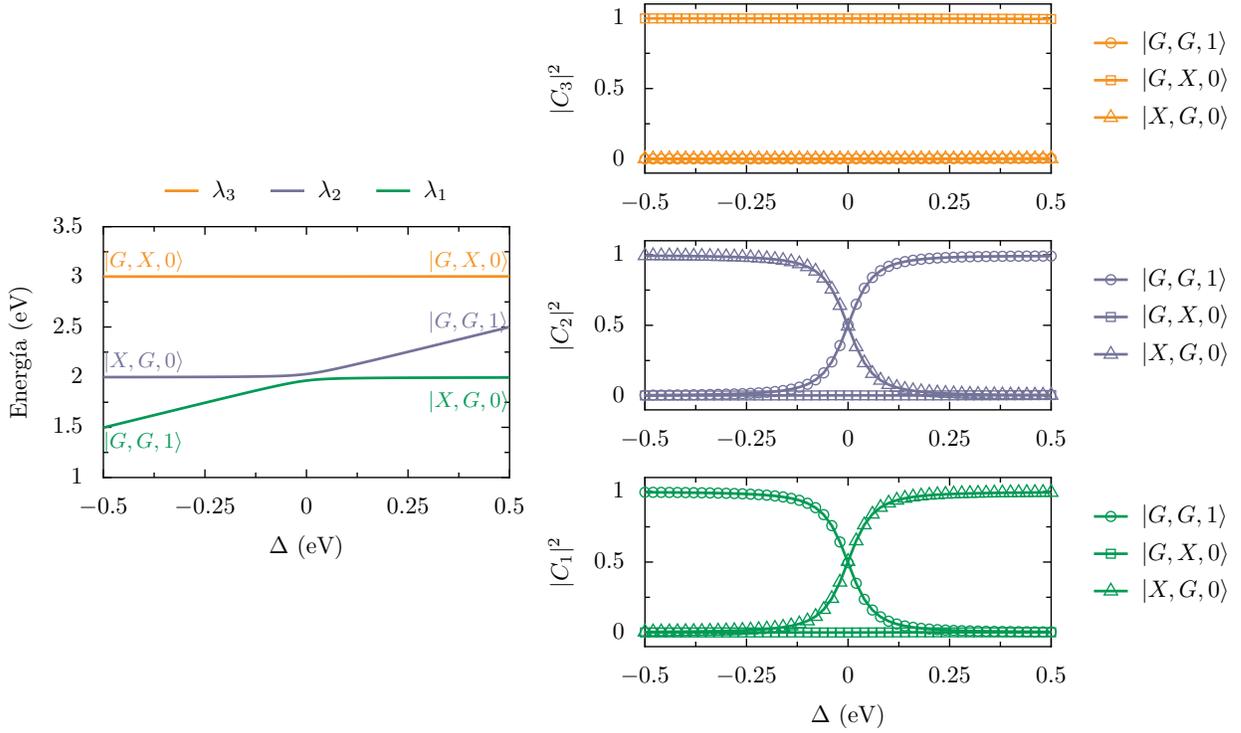


Figura 3.2.: Diagrama de dispersión para la variedad 1 y coeficientes de Hopfield para cada autoestado. Se han fijado $\omega_1 = 2.0$ eV, $g_1 = g_2 = 0.034$ eV, $J = 0.042$ eV y $\omega_2 = 3.0$ eV.

desnuda.

En la figura 3.2, se puede comprobar lo que se mencionó anteriormente respecto al estado molecular. En este caso, donde $\theta \rightarrow 0$, al observar los coeficientes de Hopfield se encuentra que los cromóforos se desacoplan. En consecuencia, el anticruce mide $2g$ y los autoestados $|\hat{2}\rangle$ y $|\tilde{3}\rangle$ solo tienen contribución fotónica y del primer cromóforo que está cercano en frecuencia al modo, de hecho para valores grandes de Δ las autoenergías corresponden a las de los estados desnudos. Por otro lado, en el caso de la figura 3.3 donde J es del mismo orden de magnitud que la diferencia de las frecuencias entre los cromóforos, con $\theta \approx \pi/4$, la materia se describe como un estado de Bell molecular; por ejemplo, en el diagrama de dispersión para disonancias grandes, los autovalores tienden a la energía del modo fotónico, pero difieren a las de los cromóforos, los anticruces dependen de todas las constantes de acoplamiento. Los coeficientes de Hopfield muestran que se tiene un estado de materia deslocalizado, donde el estado excitado de cada cromóforo interfiere notoriamente, es decir, que bajo estos parámetros se puede ver el sistema de forma efectiva como un modo fotónico interaccionando con una molécula. El estado $|\tilde{3}\rangle$ en la resonancia se comporta como un polaritón molecular. En esta aproximación es posible encontrar una expresión analítica para los autovalores y los

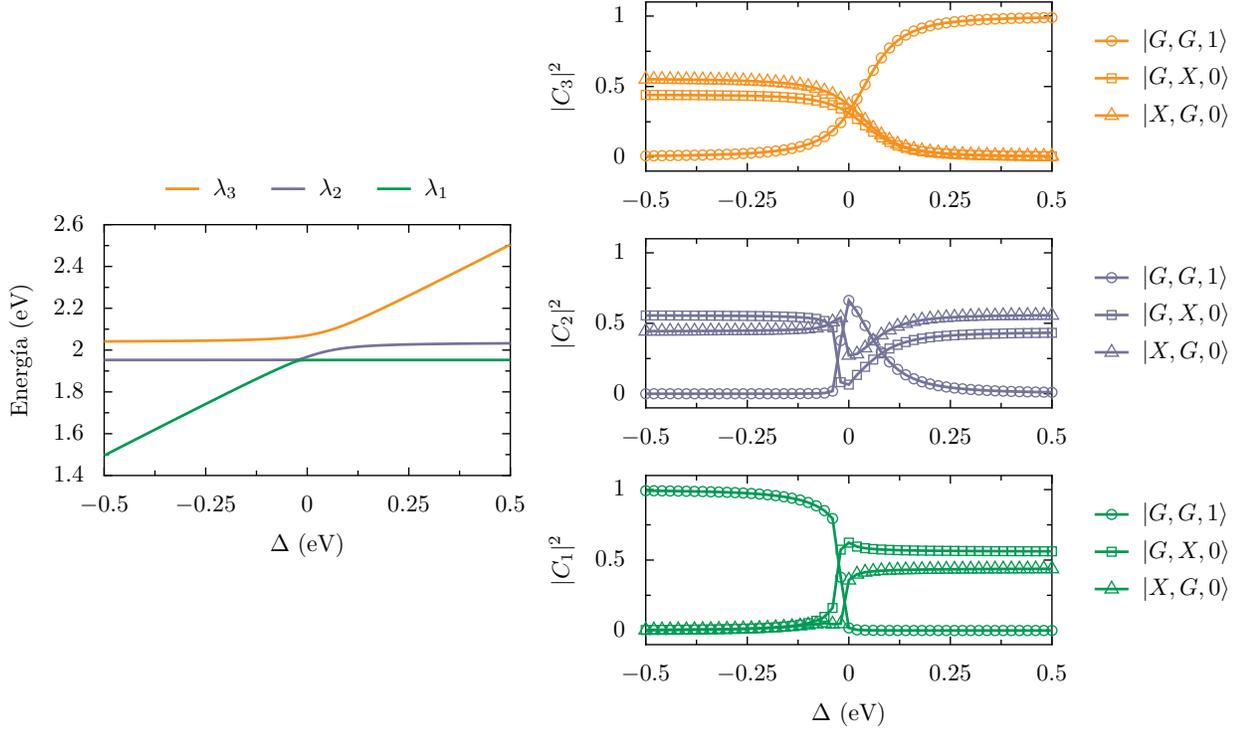


Figura 3.3.: Diagrama de dispersión para la variedad 1 y coeficientes de Hopfield para cada autoestado. Se han fijado $\omega_1 = 2.0\text{eV}$, $g_1 = g_2 = 0.034\text{ eV}$, $J = 0.042\text{ eV}$ y $\omega_2 = 1.99\text{ eV}$.

autovectores, tal como se muestra en la tabla 3.2, ya que algunos elementos de la matriz 3.8 se hacen cero.

Autovalores	Autofunciones
$\lambda_1 = E_2$	$ \tilde{1}\rangle = 2, 0\rangle$
$\lambda_2 = \frac{1}{2} \left(E_3 + \omega_c - \sqrt{8g^2 + (E_3 - \omega_c)^2} \right)$	$ \tilde{2}\rangle = -\cos(\alpha) 1, 1\rangle + \sin(\alpha) 3, 0\rangle$
$\lambda_3 = \frac{1}{2} \left(E_3 + \omega_c + \sqrt{8g^2 + (E_3 - \omega_c)^2} \right)$	$ \tilde{3}\rangle = \cos(\alpha) 3, 0\rangle + \sin(\alpha) 1, 1\rangle$

Tabla 3.2.: Autovalores y autofunciones del Hamiltoniano (3.8).

Con α , la fase que determina la composición de los estados vestidos en términos de la base de estados desnudos del sistema (3.7). Esta se define como:

$$\tan(\alpha) = \frac{2\sqrt{2}g}{(E_3 - \omega_c) + \sqrt{8g^2 + (E_3 - \omega_c)^2}}. \quad (3.9)$$

Donde se puede identificar que la constante de interacción efectiva es $\sqrt{2}g$ para esta situación

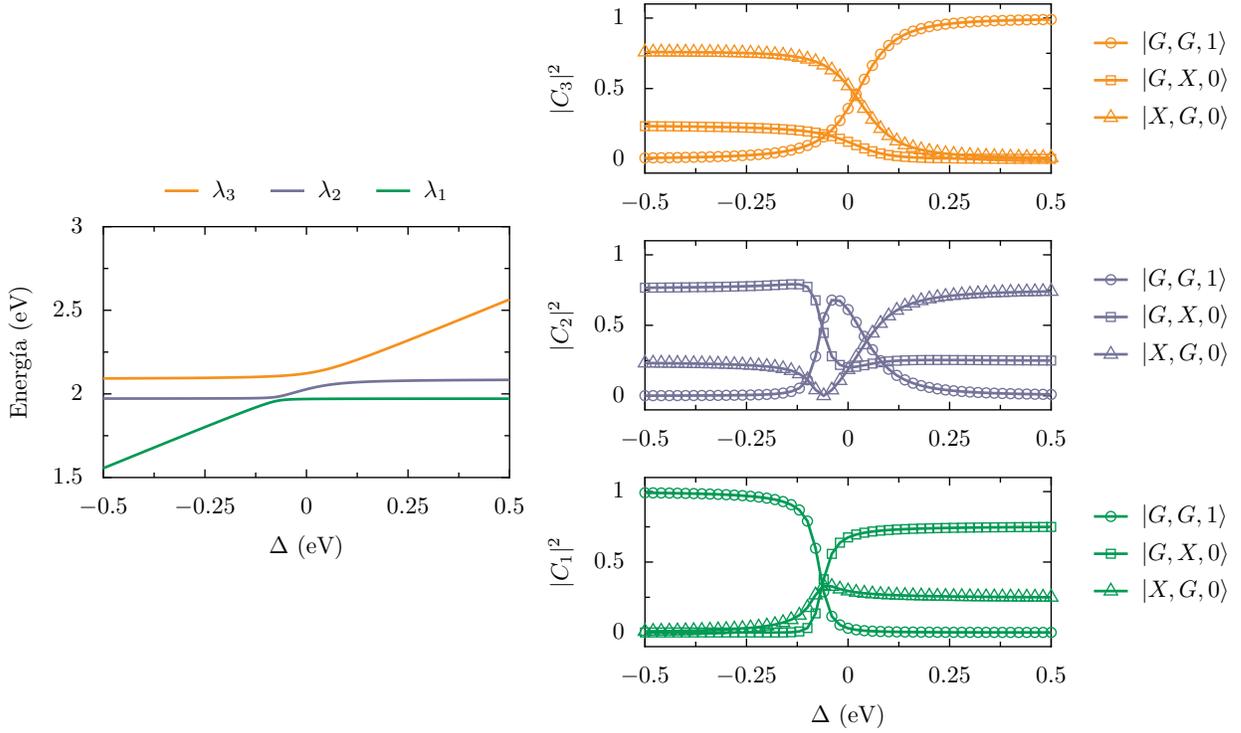


Figura 3.4.: Diagrama de dispersión para la variedad 1 y coeficientes de Hopfield para cada autoestado. Se han fijado $\omega_1 = 2.06$ eV , $g_1 = g_2 = 0.034$ eV , $J = 0.05$ eV y $\omega_2 = 2.0$ eV.

particular.

En la figura 3.4, se ilustra el diagrama de dispersión y los coeficientes de Hopfield a primera variedad de excitación cuando $\theta = \pi/6$, siendo la constante Förster comparable con la disonancia entre los cromóforos, según la figura 3.1. Se observa en el diagrama de dispersión 3.4 que para grandes disonancias el estado vestido del sistema tiende a vectores propios de materia molecular (combinación lineal del estado excitado de cada cromóforo) o al estado fotónico. Así mismo, se identifica dos anticruces, aproximadamente en $\Delta = -0.06$ eV y $\Delta = 0.03$ eV, los cuales corresponden respectivamente a una interacción fuerte entre los estados $|2, 0\rangle \leftrightarrow |1, 1\rangle$ y $|3, 0\rangle \leftrightarrow |1, 1\rangle$; tal que dichos cruces evitados se dan cuando el campo entra en resonancia con cada estado molecular.

En relación con el estado $|\tilde{2}\rangle$, en $\Delta \approx 0.06$ eV se puede obtener un polaritón formado por el modo fotónico y el segundo cromóforo. También se favorece un estado de molécula a una excitación $|2\rangle$ ($|3\rangle$), cuando el campo se modula a una frecuencia perceptible por debajo (encima) del primer cromóforo. Por otro lado, el estado $|\tilde{1}\rangle$ muestra un estado de Bell conformado por todos los subsistemas si la disonancia entre el primer cromóforo y el modo del campo es aproximadamente -0.06 eV.

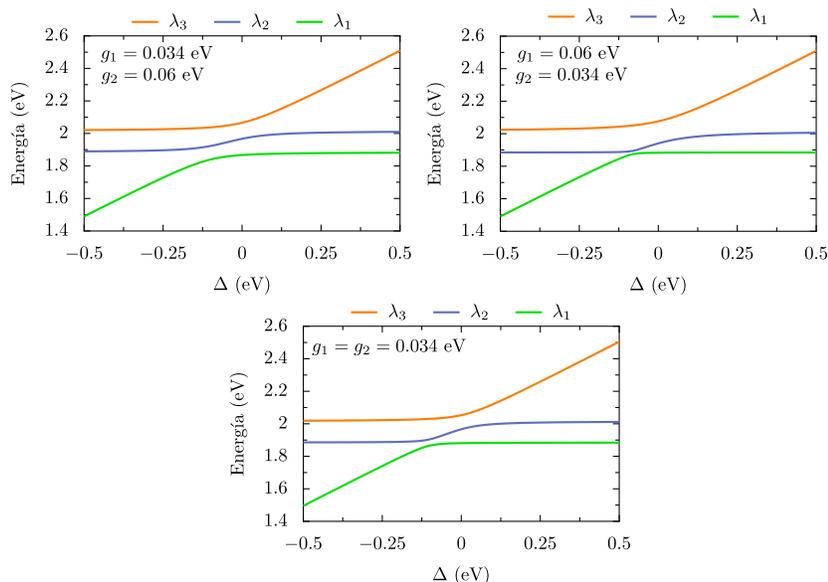


Figura 3.5.: Diagramas de dispersión del sistema para la variedad de excitación 1. En el panel izquierdo superior se definió $g_1 = 0.034$ eV y $g_2 = 0.06$ eV. En panel superior derecho se definió $g_1 = 0.06$ eV y $g_2 = 0.034$ eV. En el panel inferior $g_1 = g_2 = 0.034$ eV. En cada caso se han mantenido fijos: $\omega_2 = 1.9$ eV, $\omega_1 = 2.0$ eV y $J = 0.042$ eV.

Si se contrastan los diagramas de dispersión mostrados en la figura 3.5, se deduce que a medida que crece g_1 la magnitud del primer y segundo anticruce disminuye y aumenta respectivamente. Por otro lado, al intensificar g_2 dichos anticruces aumentan. Esto genera que efectivamente cada anticruce dependa de los tres parámetros de acople (J, g_1, g_2), luego no se tiene una expresión general para determinar su magnitud.

En los cálculos posteriores, se van a utilizar principalmente los parámetros definidos en la figura 3.6. En general, los valores elegidos para las frecuencias de los cromóforos, las constantes de acople radiación - materia e interacción Förster se fijan respecto a los valores de parámetros utilizados en microcavidades orgánicas, disponibles en la literatura [71, 113–115]. Adicionalmente, para simplificar el problema se asume que $g_1 = g_2$.

En la figura 3.6, se observa que para grandes disonancias los autoestados tienen alta probabilidad de desacoplarse, ya sea en un estado fotónico o en alguno de los dos cromóforos. Además, en el diagrama de dispersión se identifican dos anticruces: $\Delta \approx -0.1$ eV y $\Delta \approx -0.01$ eV. De acuerdo con los coeficientes de Hopfield cuando la disonancia es -0.1 eV para el autovector $|\tilde{1}\rangle$ se evidencia una superposición máxima entre los estados $|G, X, 0\rangle$ y $|G, G, 1\rangle$, los cuales se encuentran resonancia. El segundo anticruce indica que los vectores propios $|\tilde{2}\rangle$ y $|\tilde{3}\rangle$ en ese punto tienen una alta contribución del estado de luz y del primer cromóforo.

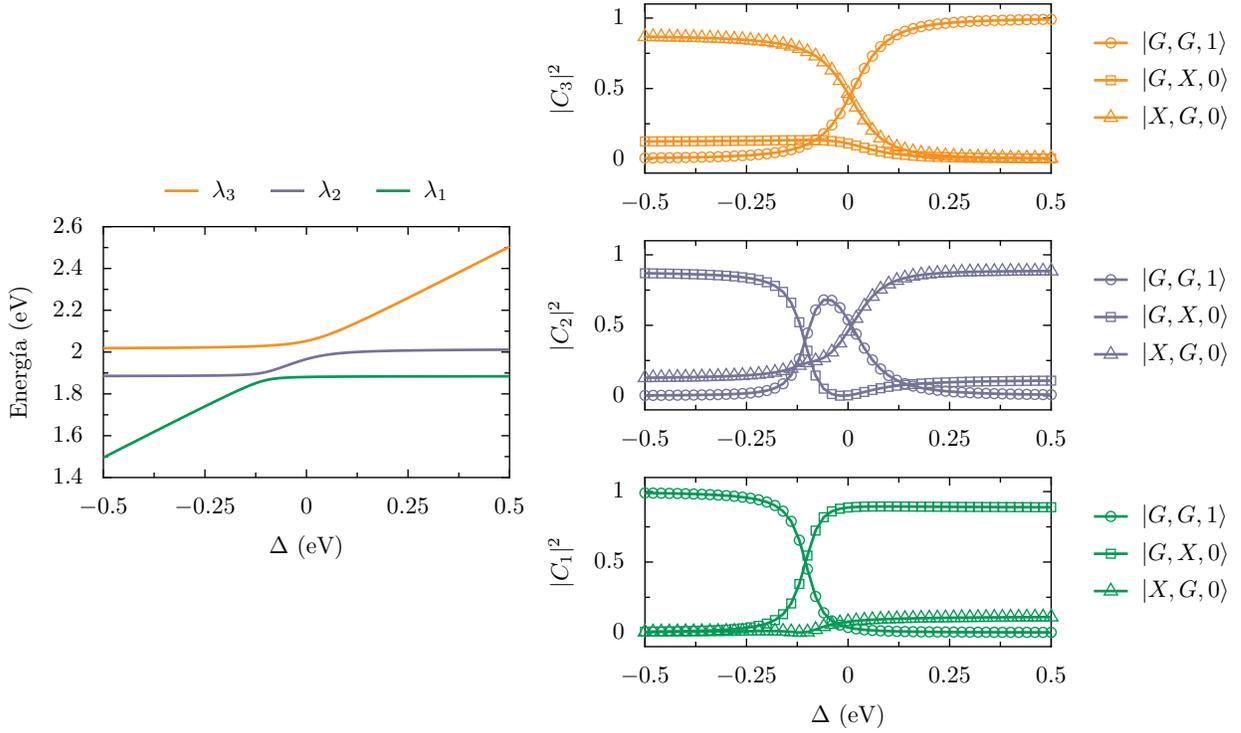


Figura 3.6.: Diagrama de dispersión para la variedad 1 y coeficientes de Hopfield para cada autoestado. Se han fijado los siguientes parámetros: $\omega_1 = 2.0$ eV, $g_1 = g_2 = 0.034$ eV, $J = 0.042$ eV y $\omega_2 = 1.9$ eV.

3.1.1. Dinámica Hamiltoniana

Para analizar como evolucionan los estados del sistema aislado, se resuelve la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para el Hamiltoniano (3.7). Dado que este conserva la variedad de excitación, se puede afirmar que fijada una condición inicial, la dinámica permanecerá en dicha variedad pues el número de partículas permanece constante. Por tanto, en el caso de $\hat{N} = 1$, el estado del sistema se expresa de forma general como:

$$|\Psi(t)\rangle = \Psi_{11}(t)|1, 1\rangle + \Psi_{20}(t)|2, 0\rangle + \Psi_{30}(t)|3, 0\rangle, \quad (3.10)$$

donde $\Psi_{ab}(t)$ corresponden a las amplitudes de probabilidad de ocupación del estado $|a, b\rangle$. Reemplazando la expansión (3.10) en la ecuación de Schrödinger para el Hamiltoniano (3.7), entonces se obtiene un conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas (3.11) para las amplitudes $\Psi_{a,b}(t)$, que se pueden solucionar numéricamente:

$$i \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \Psi_{11}(t) \\ \Psi_{20}(t) \\ \Psi_{30}(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \omega_c & \beta g_1 - \alpha g_2 & \alpha g_1 + \beta g_2 \\ \beta g_1 - \alpha g_2 & \lambda_2 & 0 \\ \alpha g_1 + \beta g_2 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_{11}(t) \\ \Psi_{20}(t) \\ \Psi_{30}(t) \end{pmatrix}; \quad \Psi_{11}(0) = 1. \quad (3.11)$$

Donde λ_i representa las autoenergías en la primera variedad de (3.7), $\alpha = \cos(\theta)$, $\beta = \sin(\theta)$ y $\Psi_{11}(0)$ corresponde a la condición inicial del problema. Integrando el conjunto de ecuaciones (3.11), se grafican las probabilidades de ocupación de los tres estados desnudos del sistema para la primera variedad de excitación en función del tiempo. Complementariamente, se calcula el número medio de fotones y de excitaciones para cada cromóforo, empleando la relación $\langle \Psi(t) | \hat{O}^\dagger \hat{O} | \Psi(t) \rangle$.

En la figura 3.7, se presenta la evolución temporal de los estados para diferentes valores de las frecuencias y constantes de los subsistemas. En el caso del panel 3.7a, se observa que las probabilidades de excitación de la molécula y la ocupación fotónica siguen un comportamiento oscilatorio armónico, aunque sus periodos son distintos, tal que se favorece el intercambio de energía coherente entre un estado molecular y el modo fotónico. Por la condición inicial se tiene en principio un fotón, luego de un tiempo (≈ 35 fs) el fotón es absorbido por la materia y queda en el estado $|3, 0\rangle$, este a su vez transcurrido nuevamente dicho tiempo característico emite un fotón, repitiéndose esta situación de forma periódica y con amplitud máxima de probabilidad que puede explicarse, ya que el primer cromóforo y el campo están en resonancia y hay una diferencia de 100 meV respecto al segundo (mayor a la intensidad de acople).

Por el contrario, en la gráfica 3.7d se muestran las ocupaciones del sistema con los mismos parámetros, a excepción de que la diferencia entre las frecuencias del segundo cromóforo y el modo fotónico es de 10 meV, lo cual genera que las disonancias sean menores a las constantes de interacción. Las amplitudes de probabilidad de los estados siguen un movimiento oscilatorio, en el caso molecular, con amplitud modulada, y en el fónico, un comportamiento armónico. Aproximadamente cada 60 fs hay un fotón en la cavidad, puesto que $|\Psi_{11}(t)|^2$ alcanza la máxima probabilidad a pesar de que se reduce su amplitud de oscilación. Respecto a $|\Psi_{20}(t)|^2$ y $|\Psi_{30}(t)|^2$ sus transiciones son más rápidas, tienen el mismo periodo (≈ 428 fs), pero están desfasadas entre sí, tal que para algunos tiempos es más probable que el sistema se encuentre en el estado $|3, 0\rangle$, y en otros hay mezcla de los estados. A diferencia de la gráfica 3.7a, las amplitudes de probabilidad de los estados moleculares son cercanas, consecuencia de la interacción Förster y la pequeña desintonía.

En la gráfica 3.7c, se definió una disonancia entre las frecuencias de los tres subsistemas, lo cual generó en cada curva una reducción notoria en las amplitudes de oscilación y un aumento de su frecuencia. Además, se ve que la amplitud de probabilidad de $|\Psi_{20}(t)|^2$ mantiene una forma irregular a la vez que las amplitudes de los otros dos estados son armónicas. Por

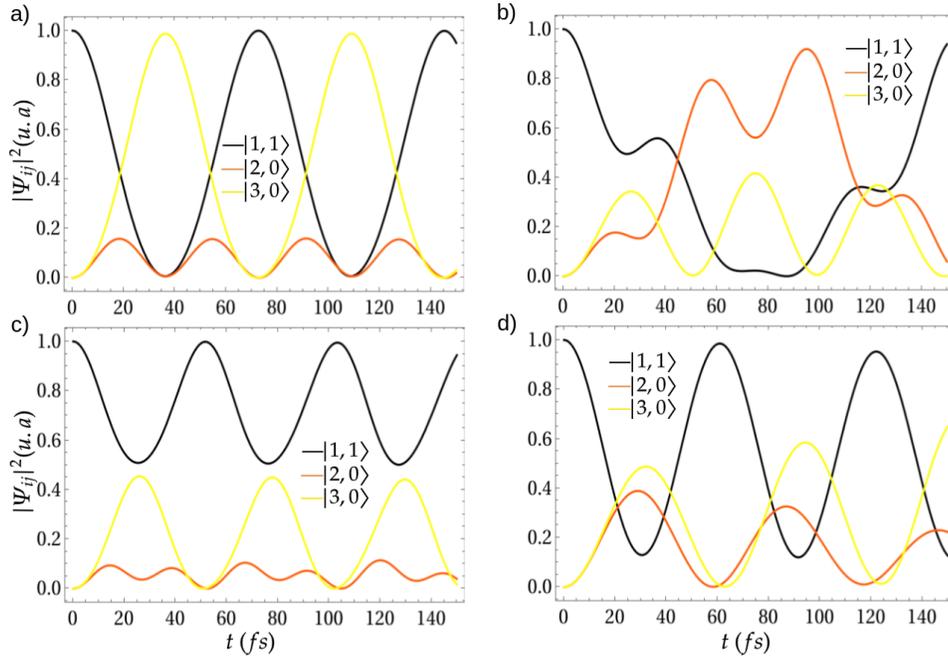


Figura 3.7.: Evolución temporal de las amplitudes de probabilidad de los estados del sistema aislado. Se han fijado $g_1 = g_2 = 0.032$ eV y $J = 0.042$ eV; con a) $\omega_1 = \omega_c = 2.0$ eV y $\omega_2 = 1.9$ eV; b) $\omega_1 = 2.0$ eV y $\omega_2 = \omega_c = 1.9$ eV; c) $\omega_1 = 2.0$ eV, $\omega_2 = 1.9$ eV y $\omega_c = 2.1$ eV y d) $\omega_1 = \omega_c = 2.0$ eV y $\omega_2 = 1.99$ eV.

otra parte, no se puede garantizar una transferencia de energía entre la materia y el campo electromagnético, sino la formación de polaritones (combinación lineal entre un estado de molécula y el fotónico). En este caso también se favorece un estado molecular, ya que se asumió una asimetría en las disonancias entre el campo y cada cromóforo.

Finalmente, en la gráfica 3.7b se tienen los mismos parámetros de 3.7a, solo que ahora es el segundo cromóforo el que está en resonancia con el modo fotónico. Esto ocasiona un cambio abrupto en las amplitudes de probabilidad, donde $|\Psi_{11}(t)|^2$ oscila, pero $|\Psi_{11}(t)|^2$ y $|\Psi_{20}(t)|^2$ tienen formas irregulares. A diferencia de los otros parámetros utilizados, estos coinciden con los del anticruce, de manera que hay una interacción fuerte entre el segundo cromóforo y el modo fotónico con transferencias de energía muy rápidas, hecho que puede justificar la curva que siguen las amplitudes de probabilidad para cada estado. En general se observa en ≈ 75 fs una absorción del fotón que produce un estado molecular de una excitación deslocalizado, luego ocurren otros tipos de transiciones antes de se vea nuevamente lo descrito (no se muestra en la gráfica ≈ 600 fs); de forma que no se puede establecer un patrón conocido como oscilaciones de Rabí, que si es identificable en las otras gráficas.

En la figura 3.8a se muestra la evolución de las ocupaciones del sistema con $J = 0.07$ eV

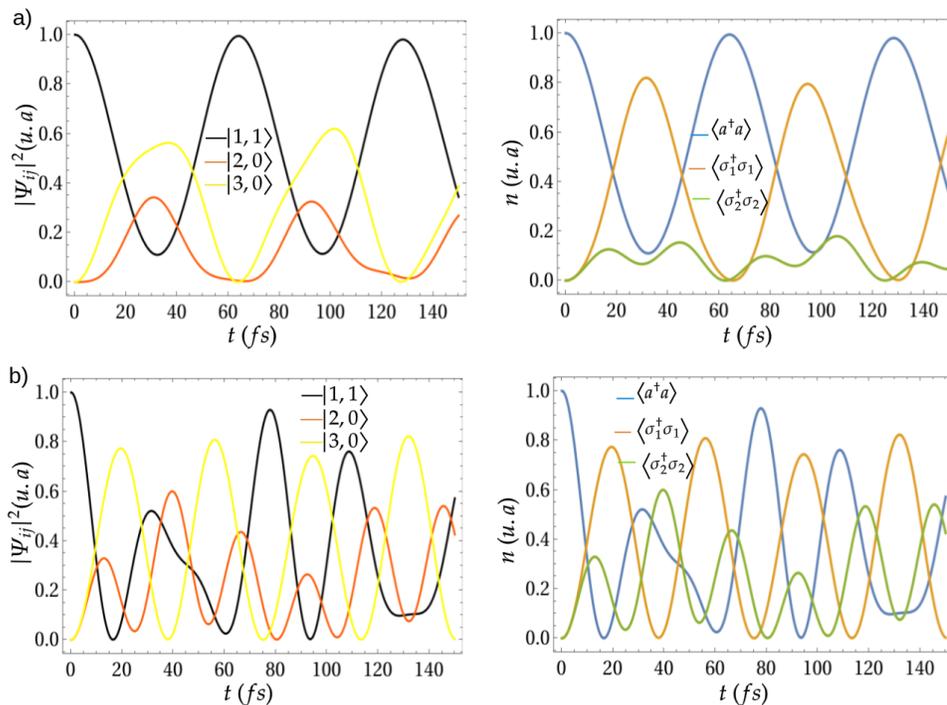


Figura 3.8.: Evolución temporal de las amplitudes de probabilidad de los estados del sistema aislado. Se han fijado $\omega_1 = \omega_c = 2.0$ eV y $\omega_2 = 1.9$ eV; con a) $g_1 = g_2 = 0.032$ eV, $J = 0.07$ eV y b) $g_1 = g_2 = 0.07$ eV, $J = 0.042$ eV.

y el resto de parámetros idénticos a los utilizados en la gráfica 3.7a; estas tienen un comportamiento oscilatorio, donde indirectamente por el acople radiación-materia, la frecuencia y amplitud de oscilación de la población fotónica aumenta y disminuye respectivamente, manteniendo una forma armónica cuyo periodo es 64 fs aproximadamente; tal que en dichos puntos se emite un fotón a la cavidad. Según la evolución del número medio de excitaciones es más probable obtener una excitación del primer cromóforo, que está en resonancia con el campo electromagnético.

En cuanto a la figura 3.8b, se modificaron los valores de g_1 y g_2 respecto a aquellos definidos en la gráfica 3.7a, fijando ambos con un valor de 0.07 eV. Se puede inferir que al aumentar las constantes de acople radiación-materia hay un crecimiento notorio de la frecuencia de oscilación de las poblaciones y tienen amplitudes moduladas, esto debido a que es más fuerte la interferencia entre los estados del sistema. En este caso ocurren interacciones intermedias antes de que se produzca una inversión de población, dependiendo de su valor se puede favorecer un estado molecular.

3.2. Sistema cuántico abierto

Con el fin de proporcionar una descripción ajustada a un sistema real, es necesario tener en cuenta que este interactúa con su entorno, por lo tanto, debe considerarse los efectos que se pueden generar sobre las propiedades cuánticas del sistema mediante mecanismos de disipación. De acuerdo a lo descrito en el capítulo anterior, el método que se utilizará en este trabajo para abordar el problema de sistema abierto es la ecuación maestra en la forma de Lindblad, la cual describe la dinámica de la matriz densidad del sistema. Para esta sección se describe como:

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}\rho = & -\frac{i}{\hbar}[H, \rho] + \frac{\kappa}{2} (2\hat{a}\rho\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger\hat{a}\rho - \rho\hat{a}^\dagger\hat{a}) + \frac{\gamma}{2} (2\hat{\sigma}_1\rho\hat{\sigma}_1^\dagger - \hat{\sigma}_1^\dagger\hat{\sigma}_1\rho - \rho\hat{\sigma}_1^\dagger\hat{\sigma}_1) \\
& + \frac{\gamma}{2} (2\hat{\sigma}_2\rho\hat{\sigma}_2^\dagger - \hat{\sigma}_2^\dagger\hat{\sigma}_2\rho - \rho\hat{\sigma}_2^\dagger\hat{\sigma}_2) + \frac{P}{2} (2\hat{\sigma}_1^\dagger\rho\hat{\sigma}_1 - \hat{\sigma}_1\hat{\sigma}_1^\dagger\rho - \rho\hat{\sigma}_1\hat{\sigma}_1^\dagger) \\
& + \frac{P}{2} (2\hat{\sigma}_2^\dagger\rho\hat{\sigma}_2 - \hat{\sigma}_2\hat{\sigma}_2^\dagger\rho - \rho\hat{\sigma}_2\hat{\sigma}_2^\dagger)
\end{aligned} \tag{3.12}$$

Donde H es el Hamiltoniano expresado en la ecuación (3.7), κ es la tasa de pérdida de fotones a través de los espejos de la cavidad para el modo del campo electromagnético confinado, debido a que los espejos de la cavidad no son perfectos. Dado que son microcavidades orgánicas, el rango definido para este trabajo será del orden de $10^{-1} - 10^{-3}$ eV, donde las cavidades tienen un factor de calidad $Q \approx 10 - 10^3$. Adicionalmente, se contemplan los procesos de emisión espontánea de los cromóforos, siendo γ la tasa de decaimiento de excitación. P es el mecanismo por el cual se le transfiere energía al sistema, tal que su respectivo operador del Lindblad modela un bombeo incoherente de excitones sobre cada cromóforo, y como P es constante se dice que el bombeo es continuo. Por simplicidad, las tasas de bombeo y emisión espontánea se asumieron iguales para los dos cromóforos.

Integrando numéricamente la ecuación maestra se obtiene la dinámica de la matriz densidad, lo que permite describir la evolución temporal del sistema y determinar las probabilidades de transición entre los estados de este. En la figura 3.9 se muestra la evolución de las poblaciones del sistema, es decir, los elementos diagonales de la matriz densidad en función del tiempo. Inicialmente, tanto la molécula como el modo fotónico se encuentran en el estado base. A medida que se aplica el bombeo incoherente sobre los dos cromóforos, se observa la participación de estados de diferentes variedades en la dinámica. En principio, los estados con una excitación en la molécula aumentan rápidamente su probabilidad de ocupación. Además, a través de la interacción con el modo fotónico, estimulan el crecimiento de la población del estado que involucra un solo fotón, lo que resulta en cortas oscilaciones de Rabi, como se muestra en la gráfica 3.9a. También se evidencia un crecimiento en las ocupaciones de los estados de una segunda variedad, en particular dos estados son notables: uno corresponde al estado de la molécula con dos excitaciones, ilustrado en la gráfica 3.9d, y el otro es el estado

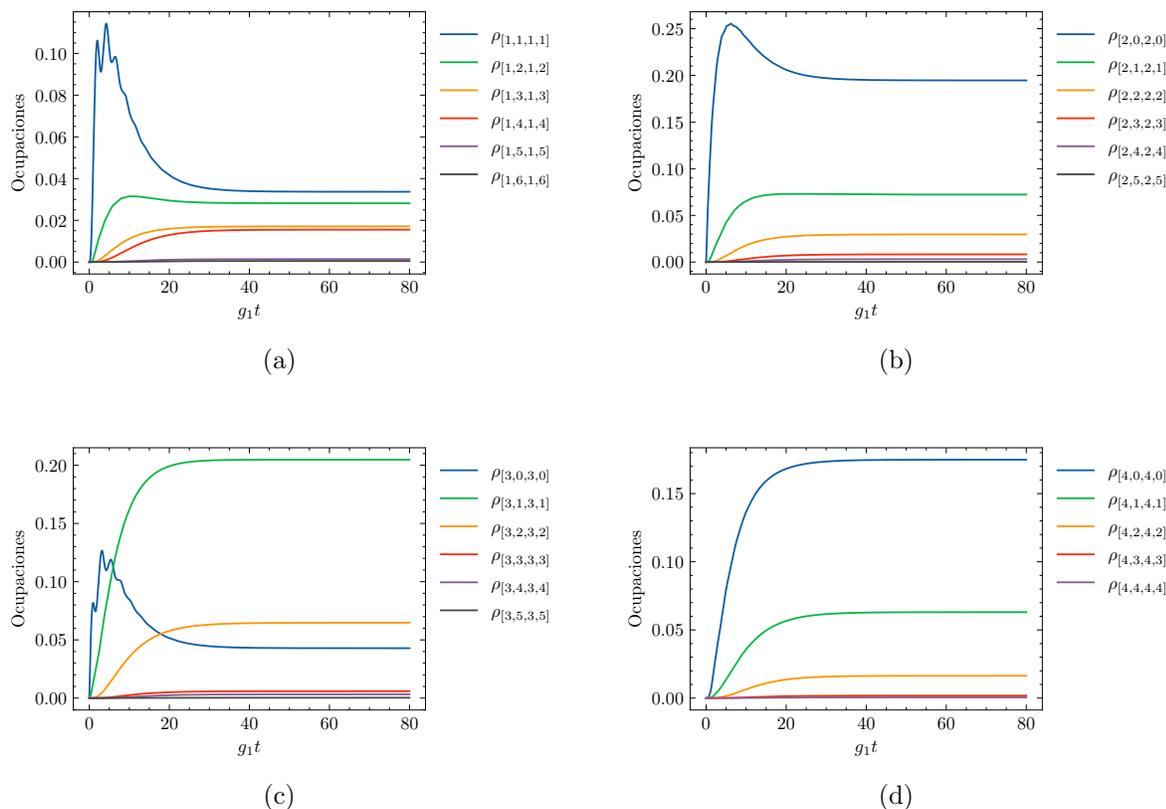


Figura 3.9.: Evolución de las poblaciones en la base de estados vestidos para materia y estados de Fock de luz con $n = 6$, siendo $\omega_1 = \omega_c = 2.0$ eV, $\omega_2 = 1.9$ eV, $g_1 = g_2 = 0.032$ eV y $J = 0.042$ eV, $\kappa = 5 \times 10^{-3}$ eV, $\gamma = 1 \times 10^{-5}$ eV y $P = 5 \times 10^{-3}$ eV.

$|3, 1\rangle$, que muestra el acoplamiento entre un estado molecular con un excitón y un fotón (ver gráfica 3.9c). Esto puede ser el resultado de un bombeo continuo que es comparable a la tasa de emisión estimulada. Las probabilidades de ocupación de los estados de la tercera variedad son relativamente bajas, lo cual indica que este sistema, bajo los parámetros definidos, se encuentra en un régimen de baja excitación debido al bombeo.

En general, se observa que el sistema comienza en su estado base y, cuando alcanza su estado estacionario, tiene altas probabilidades de ocupar estados puramente moleculares ($|2, 0\rangle$ y $|4, 0\rangle$) y estados que combinan luz y materia ($|3, 1\rangle$) con valores de ocupación cercanos a 0.20. Esto indica que las poblaciones en el estado estacionario no conservan la variedad de estados iniciales.

Otro observable importante para caracterizar la dinámica del sistema es el número medio de partículas, el cual se puede calcular a partir de la matriz densidad ρ como $\langle \hat{N} \rangle = \text{Tr}(\rho \hat{N})$. En la figura 3.10 se grafica el número medio de partículas en cada subsistema para diferentes

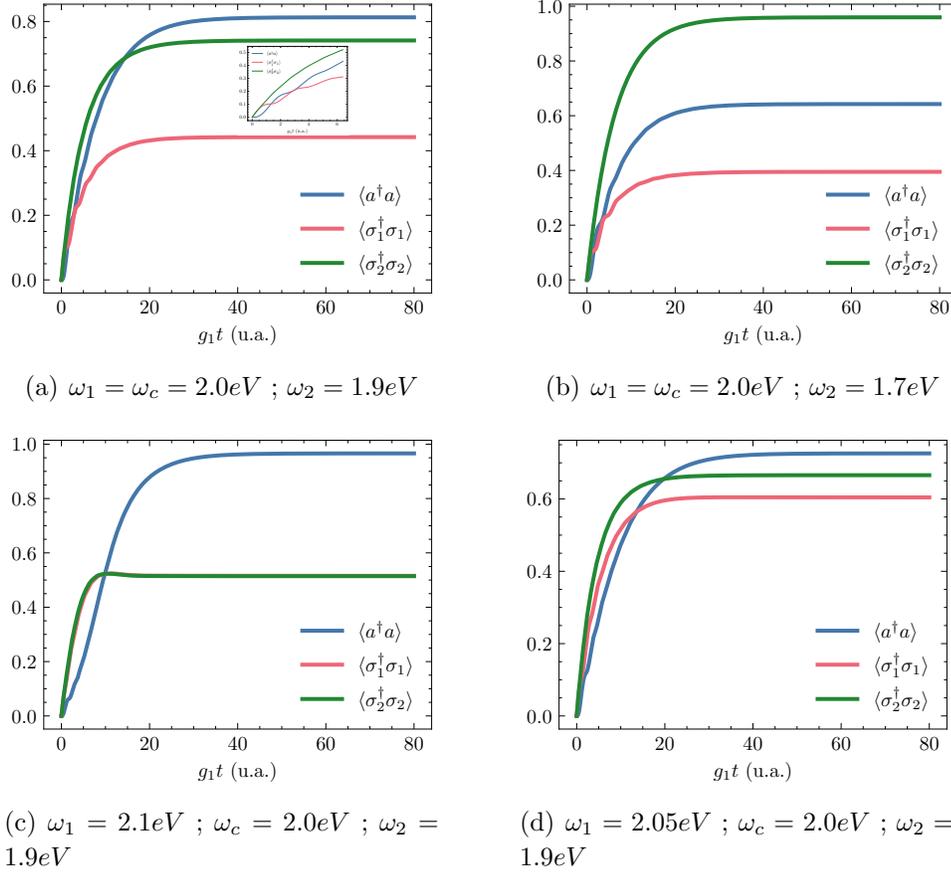


Figura 3.10.: Número medio de fotones en la cavidad y excitaciones de los cromóforos en función del tiempo cuando se han fijado $g_1 = g_2 = 0.032$ eV y $J = 0.042$ eV, $\kappa = 5 \times 10^{-3}$ eV, $\gamma = 1 \times 10^{-5}$ eV y $P = 5 \times 10^{-3}$ eV. En cada panel se describe que frecuencias propias del sistema se utilizaron.

valores de frecuencia de excitación. Se considera que ambos cromóforos están siendo bombardeados con la misma intensidad y se asume que emiten espontáneamente a la misma tasa. Además, están acoplados directamente mediante la interacción Förster y de manera indirecta a través del modo fotónico. Bajo estas condiciones, se puede observar en la gráfica 3.10a que inicialmente el sistema se encuentra en el estado base y, en efecto, no hay partículas presentes. Luego el número medio de fotones en la cavidad y excitaciones en cada cromóforo empiezan a aumentar de tal forma que se evidencia, durante un periodo corto, variaciones no lineales en las curvas asociadas al modo fotónico y el primer cromóforo, lo cual puede ser un indicio de interacción no lineal que cambia la velocidad en el crecimiento del número de partículas. Esto es evidencia de un acoplamiento fuerte entre estos dos subsistemas, resultado del hecho de que se encuentran en resonancia. Cabe destacar que el segundo cromóforo también afecta la dinámica del sistema e influye en el aumento del número medio de fotones, aunque con

menor peso por las disonancias. Dicha influencia se puede ver al comparar las gráficas 3.10a y 3.10b, donde al disminuir la interacción entre el segundo cromóforo con los otros subsistemas mediante la disonancia se encuentra que efectivamente se reduce el número medio de fotones. Con esto se puede inferir que en la gráfica 3.10a luego de que el número medio de excitaciones del primer cromóforo llega a un punto de equilibrio, el segundo cromóforo sigue transfiriendo energía al modo fotónico hasta que las curvas se estabilizan en el estado estacionario, donde el número medio de fotones es mayor respecto a las otras partículas. Es importante mencionar que estos resultados se obtienen con la condición de que la tasa de perdida de fotones por los espejos de la cavidad es al menos un orden de magnitud menor que las constantes de acople.

Al comparar las gráficas de la figura 3.10 se encuentra que el número medio de partículas dependen del valor de las disonancias y la simetría entre estas. Por ejemplo, en la figura 3.10c se tiene un valor más grande del número medio de fotones cuando alcanza el equilibrio con respecto a 3.10a, a pesar de que todos los tres subsistemas estén en disonancia con valores iguales o mayores que en la gráfica de referencia.

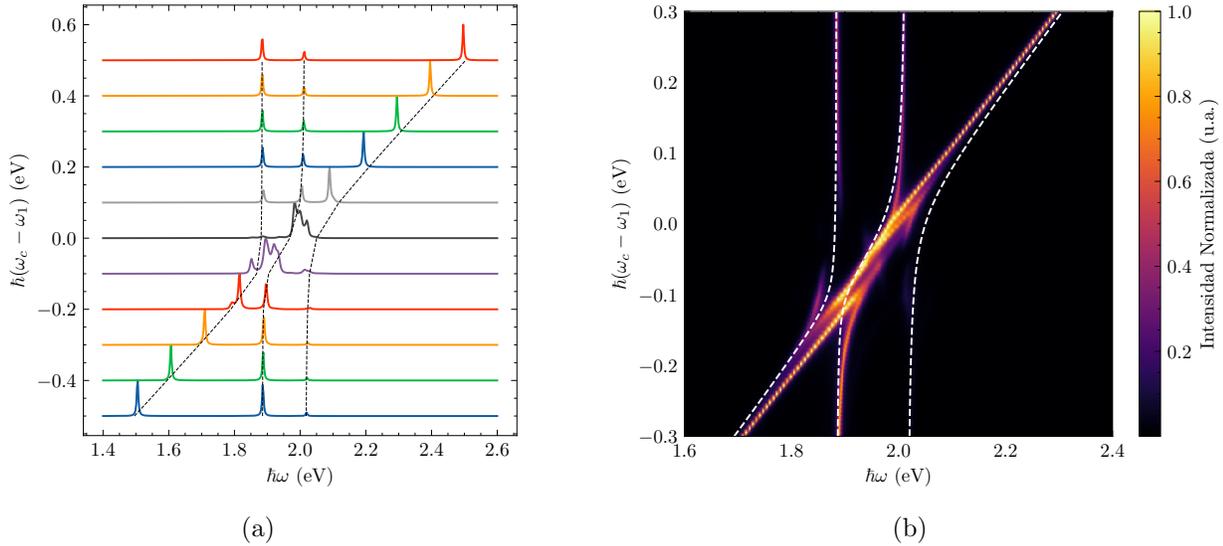


Figura 3.11.: Secuencia de espectros de emisión de la cavidad para diferentes valores de $\Delta = \omega_c - \omega_1$. Se han fijado $\omega_1 = 2.0$ eV y $\omega_2 = 1.9$ eV, $g_1 = g_2 = 0.032$ eV, $J = 0.042$ eV, $\kappa = 5 \times 10^{-3}$ eV, $\gamma = 1 \times 10^{-5}$ eV y $P = 5 \times 10^{-3}$ eV.

El espectro de emisión es otro de los observables que es esencial para caracterizar las propiedades ópticas y cuánticas del sistema. En este caso se utiliza el teorema de regresión cuántico para calcular la función de correlación de primer orden para los fotones. Esta función proporciona información sobre las correlaciones entre los fotones emitidos por la cavidad. Finalmente, para obtener el espectro, se realiza la transformada de Fourier de esta función

de correlación utilizando el teorema de Wiener-Khintchin.

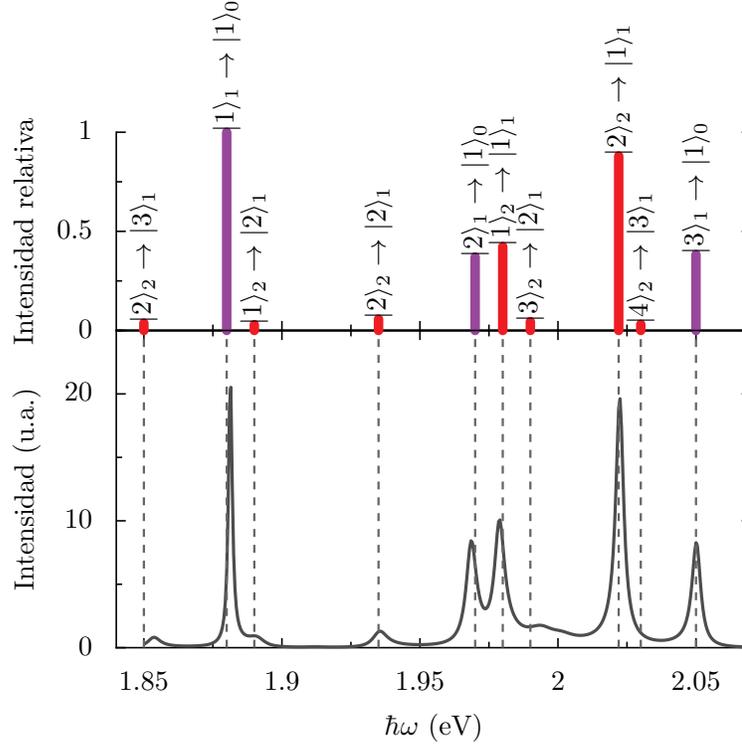


Figura 3.12.: Espectro de emisión de la cavidad cuando $\omega_1 = \omega_c = 2.0$ eV y $\omega_2 = 1.9$ eV, $g_1 = g_2 = 0.032$ eV, $J = 0.042$ eV, $\kappa = 5 \times 10^{-3}$ eV, $\gamma = 1 \times 10^{-5}$ eV y $P = 5 \times 10^{-4}$ eV. Adicionalmente, se ilustran las transiciones ópticas que contribuyen en cada pico del espectro de emisión.

En la figura 3.11 se presenta una secuencia de espectros de emisión de la cavidad en función de la diferencia de frecuencia entre el campo electromagnético y el primer cromóforo (Δ). Las intensidades de los picos de emisión se han normalizado con relación al valor máximo. Adicionalmente, se ha superpuesto con el diagrama de dispersión de energías del sistema a primera variedad de excitación. Se observa que la secuencia de espectros reproduce, en buena aproximación, el diagrama de dispersión, es decir, las posiciones de los picos coinciden con los valores de las autoenergías. Esto indica que los picos de emisión son el resultado de las transiciones entre un estado vestido de la primera variedad y el estado base, y proporcionan información sobre la diferencia de energía entre dichos estados a través de su posición. Adicionalmente, en la secuencia de espectros de emisión se aprecian dos cruces evitados, lo cual indica que el sistema se encuentra en régimen de acoplamiento fuerte. Es importante destacar que, para grandes diferencias de frecuencia, los picos tienden a las energías del sistema molecular y del modo fotónico. Sin embargo, cuando algunos de los subsistemas entran en resonancia, se observan los efectos del acoplamiento fuerte, como la aparición de

más picos, el ensanchamiento y corrimiento de estos. Es necesario mencionar que el bombeo puede influir en el ensanchamiento y amplitud de dichos picos de emisión.

Por otro lado, de acuerdo con la gráfica 3.11b, se observa que las intensidades de los picos de emisión pueden variar según el valor de Δ , es decir, si es positivo o negativo. En este sentido, las disonancias favorecen ciertas transiciones sobre otras.

Basados en lo expuesto en el párrafo anterior, es posible determinar cuáles son los estados asociados a la transición de cada pico de emisión, realizando una descomposición espectral. Para esto se calculan las autoenergías y autovectores del Hamiltoniano (3.7) y se encuentran las amplitudes transición a un fotón. Asimismo, se calcula la diferencia de energía entre dichos autoestados para identificar el pico de emisión correspondiente. La figura 3.12 muestra el espectro de emisión cuando el modo fotónico y el primer cromóforo están en resonancia; además, se ilustran las intensidades relativas de cada transición óptica mediante un diagrama de barras y se identifican los estados involucrados en dichas transiciones. Se observa que cada autoestado de la primera variedad contribuye a la formación de un pico de emisión distinto, y también se destaca la influencia significativa de las transiciones que provienen de los estados de la segunda variedad. De hecho, en 1.88 y 2.02 eV están ubicados los dos picos de emisión con mayor intensidad, los cuales provienen de transiciones de estados de primera ($|1\rangle_1$) y segunda ($|2\rangle_2$, $|4\rangle_2$) variedad respectivamente. Estos resultados concuerdan con lo encontrado en la figura 3.9, donde se evidencia la ocupación de estados de primera y segunda variedad en el estado estacionario. A continuación, se describen los autovectores de interés en términos de los estados desnudos:

$$\begin{aligned}
 |1\rangle_1 &= 0.19|0, 0, 1\rangle - 0.94|0, 1, 0\rangle + 0.28|1, 0, 0\rangle \\
 |2\rangle_1 &= -0.74|0, 0, 1\rangle + 0.05|0, 1, 0\rangle + 0.68|1, 0, 0\rangle \\
 |3\rangle_1 &= 0.65|0, 0, 1\rangle - 0.33|0, 1, 0\rangle + 0.68|1, 0, 0\rangle \\
 |1\rangle_2 &= 0.26|0, 0, 2\rangle - 0.76|0, 1, 1\rangle - 0.01|1, 0, 1\rangle + 0.01|1, 1, 0\rangle \\
 |2\rangle_2 &= -0.04|0, 0, 2\rangle + 0.55|0, 1, 1\rangle - 0.47|1, 0, 1\rangle + 0.70|1, 1, 0\rangle \\
 |3\rangle_2 &= 0.73|0, 0, 2\rangle - 0.02|0, 1, 1\rangle - 0.59|1, 0, 1\rangle - 0.34|1, 1, 0\rangle \\
 |4\rangle_2 &= -0.63|0, 0, 2\rangle - 0.36|0, 1, 1\rangle - 0.66|1, 0, 1\rangle - 0.20|1, 1, 0\rangle, \tag{3.13}
 \end{aligned}$$

donde los estados desnudos están descritos por el producto tensorial entre las bases de Fock, primer y segundo cromóforo. De acuerdo a las relaciones (3.13), el estado $|1\rangle_1$ se caracteriza por una predominancia molecular, mientras $|2\rangle_2$ corresponde a una combinación lineal de los estados de molécula y polaritones.

Las intensidades relativas de los picos en el espectro de emisión coinciden con las esperadas según las amplitudes de las distribuciones de las transiciones obtenidas en la descomposición espectral.

3.3. Sistema abierto con asistencia fonónica

En este trabajo, se plantea que las vibraciones de la molécula afectan la forma en que la radiación interactúa con la materia. Dentro de una cavidad, las vibraciones de los átomos actúan como mediadores del acoplamiento entre los cromóforos y el modo fotónico. Esto significa que la diferencia de energía entre los fotones de la cavidad y la molécula se compensa mediante la emisión o absorción de energía vibracional. A esta interacción se le conoce como el efecto Herzberg-Teller. Bajo la aproximación de la onda rotante, el modelo utilizado para describir esta interacción es el Hamiltoniano [68]:

$$H_{v-s} = \sum_i \zeta_i (\hat{b}_i^\dagger + \hat{b}_i) (\hat{\sigma}^\dagger \hat{a} + \hat{a}^\dagger \hat{\sigma}). \quad (3.14)$$

Siendo b el operador de aniquilación del modo vibracional. Al realizar la traza parcial sobre los grados de libertad de las vibraciones moleculares se encuentran dos términos efectivos en la forma de Lindblad:

$$\mathcal{L}_{\hat{\sigma}^\dagger \hat{a}}(\rho) = \frac{\gamma_\theta}{2} (2\hat{\sigma}^\dagger \hat{a} \rho \hat{a}^\dagger \hat{\sigma} - \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{\sigma} \hat{\sigma}^\dagger \rho - \rho \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{\sigma} \hat{\sigma}^\dagger) \quad (3.15)$$

$$\mathcal{L}_{\hat{a}^\dagger \hat{\sigma}}(\rho) = \frac{P_\theta}{2} (2\hat{a}^\dagger \hat{\sigma} \rho \hat{\sigma}^\dagger \hat{a} - \hat{\sigma}^\dagger \hat{\sigma} \hat{a} \hat{a}^\dagger \rho - \rho \hat{\sigma}^\dagger \hat{\sigma} \hat{a} \hat{a}^\dagger). \quad (3.16)$$

El término (3.15) representa la aniquilación de un fotón de la cavidad y la excitación del cromóforo mediante la creación o destrucción de un cuanto de vibración con una tasa de decaimiento γ_θ . De manera similar, la expresión (3.16) indica la transferencia de excitación del cromóforo a la microcavidad inducida por las vibraciones con una tasa de P_θ . Los detalles sobre la derivación de los términos disipativos fonónicos (3.15) y (3.16) a partir del Hamiltoniano (3.14) se pueden revisar en los anexos de la tesis doctoral [116]. Dado que el sistema sigue teniendo un comportamiento Markoviano, la interacción mediada por fonones entre los cromóforos y el modo fotónico pueden ser incluidos en la ecuación maestra (3.12), tomando la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \rho = & -\frac{i}{\hbar} [H, \rho] + \frac{\kappa}{2} (2\hat{a} \rho \hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger \hat{a} \rho - \rho \hat{a}^\dagger \hat{a}) + \frac{\gamma}{2} (2\hat{\sigma}_1 \rho \hat{\sigma}_1^\dagger - \hat{\sigma}_1^\dagger \hat{\sigma}_1 \rho - \rho \hat{\sigma}_1^\dagger \hat{\sigma}_1) \\ & + \frac{\gamma}{2} (2\hat{\sigma}_2 \rho \hat{\sigma}_2^\dagger - \hat{\sigma}_2^\dagger \hat{\sigma}_2 \rho - \rho \hat{\sigma}_2^\dagger \hat{\sigma}_2) + \frac{P}{2} (2\hat{\sigma}_1^\dagger \rho \hat{\sigma}_1 - \hat{\sigma}_1 \hat{\sigma}_1^\dagger \rho - \rho \hat{\sigma}_1 \hat{\sigma}_1^\dagger) \\ & + \frac{P}{2} (2\hat{\sigma}_2^\dagger \rho \hat{\sigma}_2 - \hat{\sigma}_2 \hat{\sigma}_2^\dagger \rho - \rho \hat{\sigma}_2 \hat{\sigma}_2^\dagger) + \frac{\gamma_\theta}{2} (2\hat{\sigma}_1^\dagger \hat{a} \rho \hat{a}^\dagger \hat{\sigma}_1 - \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{\sigma}_1 \hat{\sigma}_1^\dagger \rho - \rho \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{\sigma}_1 \hat{\sigma}_1^\dagger) \\ & + \frac{\gamma_\theta}{2} (2\hat{\sigma}_2^\dagger \hat{a} \rho \hat{a}^\dagger \hat{\sigma}_2 - \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{\sigma}_2 \hat{\sigma}_2^\dagger \rho - \rho \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{\sigma}_2 \hat{\sigma}_2^\dagger) + \frac{P_\theta}{2} (2\hat{a}^\dagger \hat{\sigma}_1 \rho \hat{\sigma}_1^\dagger \hat{a} - \hat{\sigma}_1^\dagger \hat{\sigma}_1 \hat{a} \hat{a}^\dagger \rho - \rho \hat{\sigma}_1^\dagger \hat{\sigma}_1 \hat{a} \hat{a}^\dagger) \\ & + \frac{P_\theta}{2} (2\hat{a}^\dagger \hat{\sigma}_2 \rho \hat{\sigma}_2^\dagger \hat{a} - \hat{\sigma}_2^\dagger \hat{\sigma}_2 \hat{a} \hat{a}^\dagger \rho - \rho \hat{\sigma}_2^\dagger \hat{\sigma}_2 \hat{a} \hat{a}^\dagger). \end{aligned} \quad (3.17)$$

Donde las vibraciones pueden inducir transferencia de energía entre cada cromóforo y el modo fotónico con las mismas tasas. La figura 3.13 ilustra los efectos que cada mecanismo tiene sobre la dinámica del sistema mediante la representación de su torre de estados en la base de estados desnudos. Se puede observar que las interacciones Hamiltonianas solo afectan a los estados de la misma variedad de excitación (representados por líneas continuas), lo que implica que el problema se puede abordar con un número fijo de partículas. Los mecanismos que describen las interacciones mediadas por los modos vibracionales también conservan la variedad de excitación, lo que genera transferencia de energía entre los diferentes estados de la misma variedad. En el caso de los mecanismos disipativos, se muestra que inducen transiciones entre los estados de variedades consecutivas (representados por líneas punteadas). Los estados están ordenados de manera que la primera entrada corresponde al primer cromóforo, la segunda entrada al segundo cromóforo y la tercera entrada al fotón.

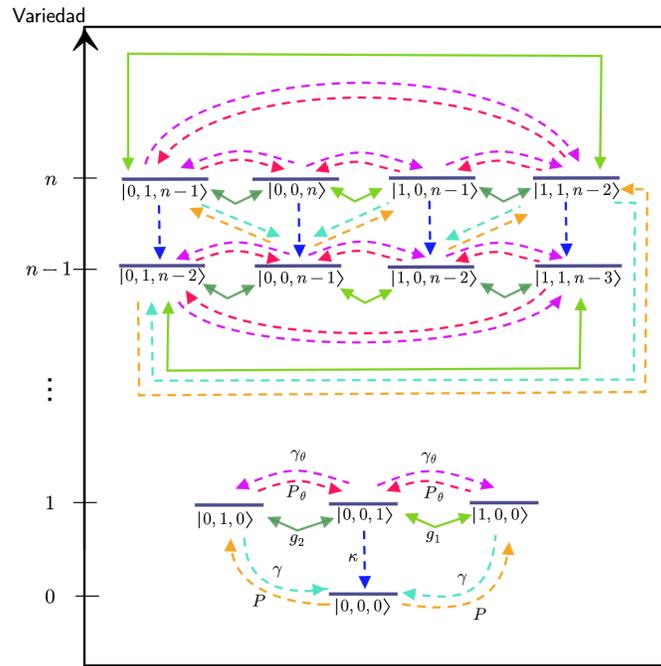


Figura 3.13.: Torre de estados desnudos del sistema con los procesos físicos involucrados para la primera y n -ésima variedad de excitación. Las interacciones Hamiltonianas se representan con líneas continuas, mientras que las líneas punteadas están asociadas a los mecanismos disipativos. En el ket $|\alpha, \beta, k\rangle$, α y β corresponden a los estados del primer y segundo cromóforo, respectivamente, mientras que k es el estado del fotón.

Con el objetivo de analizar la influencia de los mecanismos disipativos fonónicos, se calcula el número medio de fotones, las poblaciones y el espectro de emisión del sistema. De acuerdo

con la figura 3.14 inicialmente, tanto la molécula como el modo fotónico se encuentran en su estado base. Al bombear los cromóforos, se observa que los estados con hasta tres excitaciones son los más relevantes en la dinámica del sistema. En la fase inicial, las poblaciones de los estados con una excitación aumentan rápidamente hasta alcanzar un valor crítico. Luego, comienzan a disminuir y eventualmente llegan a un equilibrio estable. Al mismo tiempo, se observa un crecimiento en las poblaciones de los estados de segunda variedad hasta que alcanzan un estado estacionario, con excepción del estado fotónico. Esto podría estar relacionado con el hecho de que los términos disipativos relacionados con los fonones afectan la transferencia de energía entre los cromóforos y el modo fotónico. A medida que evolucionan las poblaciones, también se nota un aumento en la probabilidad de ocupación del estado en el que los cromóforos excitados se acoplan con un fotón.

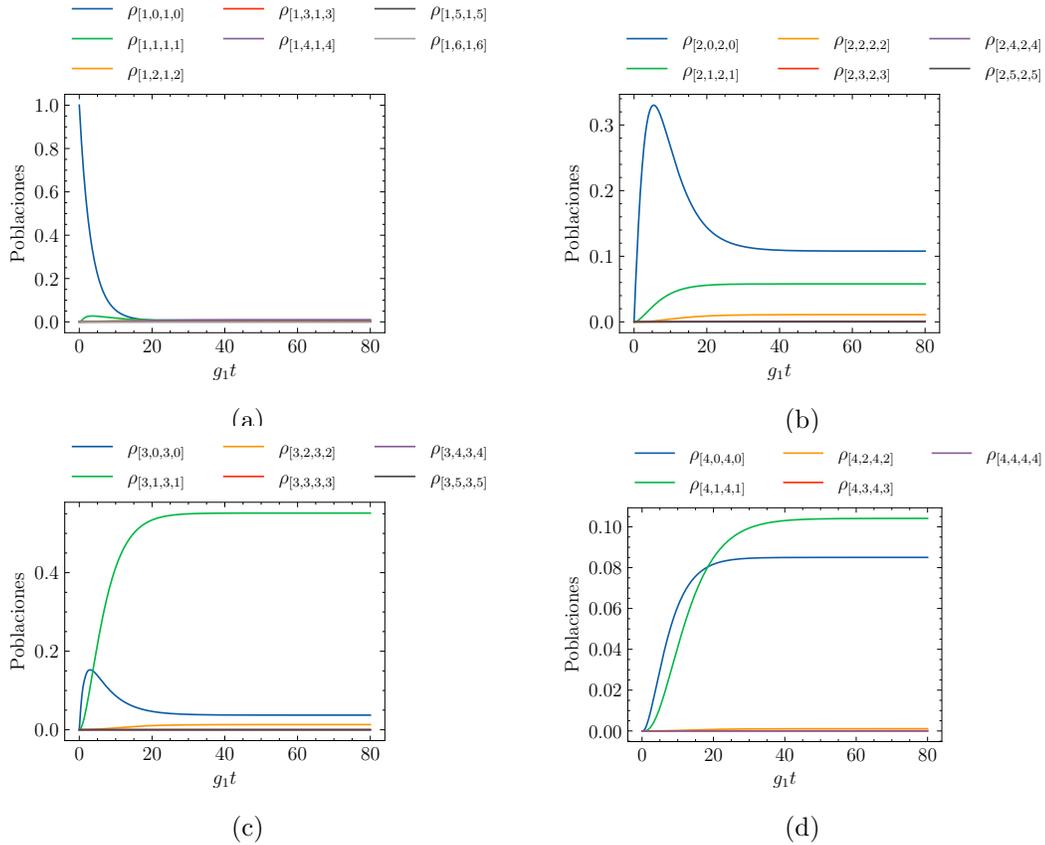


Figura 3.14.: Evolución de las poblaciones en la base de estados vestidos para materia y estados de Fock de luz con $n = 6$, siendo $\omega_1 = \omega_c = 2.0$ eV, $\omega_2 = 1.9$ eV, $g_1 = g_2 = 0.032$ eV y $J = 0.042$ eV, $\kappa = 5 \times 10^{-3}$ eV, $\gamma = 1 \times 10^{-5}$ eV, $P = 5 \times 10^{-3}$ eV, $\gamma_\theta = 0.09$ eV y $P_\theta = 0.001$ eV.

Para calcular las poblaciones presentadas en la figura 3.14, se utilizaron los mismos paráme-

tros en comparación con la figura 3.9. Además, se definieron los valores de γ_θ y P_θ de forma tal que su diferencia sea aproximadamente de 0.09 eV. Al comparar las dos figuras, se puede notar que los términos de asistencia fonónica redistribuyen las poblaciones de manera que, cuando el sistema alcanza su estado estacionario, se favorece la ocupación del estado que describe el acoplamiento entre un estado excitado de la molécula y un fotón $|3, 1\rangle$. Estos términos disipativos parecen inducir una disminución en las poblaciones de las variedades de excitación más altas, acercándolas a cero, lo que aumenta las probabilidades de ocupación de los estados presentes en la dinámica, con un valor máximo de aproximadamente 0.55 eV. Estos resultados pueden sugerir una posible pérdida de la coherencia cuántica en el sistema.

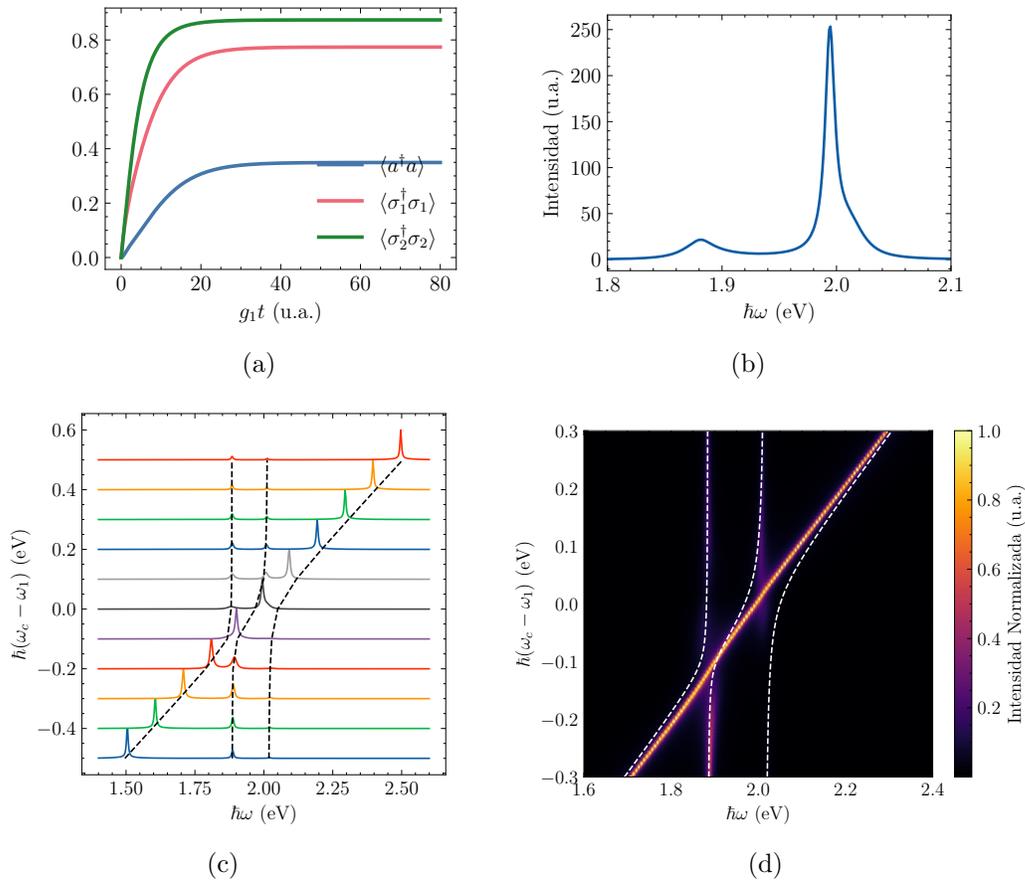


Figura 3.15.: a) Evolución del número medio de fotones en la cavidad y excitaciones de los cromóforos, y b) el espectro de emisión cuando se han fijado $\omega_1 = \omega_c = 2.0$ eV, $\omega_2 = 1.9$ eV, $g_1 = g_2 = 0.032$ eV y $J = 0.042$ eV, $\kappa = 5 \times 10^{-3}$ eV, $\gamma = 1 \times 10^{-5}$ eV y $P = 5 \times 10^{-3}$ eV, $\gamma_\theta = 0.09$ eV y $P_\theta = 0.001$ eV. c) y d) muestran las secuencia de espectros de emisión en función de $\Delta = \omega_c - \omega_1$.

En la figura 3.15, se muestra la evolución del número medio de partículas en función del tiempo, así como el espectro de emisión cuando dos subsistemas están en resonancia y una

secuencia de espectros de emisión en función de la disonancia entre el primer cromóforo y el modo fotónico. Estos cálculos se realizaron utilizando los mismos parámetros que se muestran en la figura 3.10, pero se agregaron las tasas de disipación fonónica, representadas por γ_θ y P_θ .

En general, las curvas del número medio de excitaciones reflejan que inicialmente el sistema no contiene partículas, pero a medida que pasa el tiempo, se observa un aumento gradual del número medio de partículas en cada subsistema. Sin embargo, llega un punto en el que se estabiliza y deja de cambiar, alcanzando así un estado de equilibrio. Al comparar estos resultados con la gráfica 3.10a, se nota una reducción significativa en el número medio de fotones, acompañada de un aumento en el número medio de excitaciones del primer cromóforo. Este efecto es consecuencia de la inclusión de los términos de asistencia fonónica, que favorecen la transferencia de energía de la cavidad a los cromóforos, lo cual se debe principalmente a que la tasa γ_θ es mayor que P_θ . Otro efecto que se aprecia es el cambio de las pendientes de las curvas, lo cual influye en el número de partículas alcanzado por cada subsistema en el estado estacionario, así como en el tiempo que tardan los subsistemas en llegar a un número estable de excitaciones. Por último, no se aprecian variaciones no lineales en las curvas. Estos hallazgos, donde $\gamma_\theta > P_\theta$, sugieren que los términos disipativos fonónicos reducen el acoplamiento radiación-materia en cierta medida.

Se observa en los espectros de emisión de la cavidad que, al aumentar la diferencia entre la frecuencia del modo fotónico y el primer cromóforo, los picos de emisión se ajustan a las autoenergías de la primera variedad de excitación. Sin embargo, hay una diferencia significativa en las intensidades relativas de estos picos, lo que dificulta la percepción de algunos de ellos. La situación es diferente cuando algunos de los subsistemas están casi en resonancia, ya que no se puede predecir su comportamiento utilizando el diagrama de dispersión de la primera variedad y no se observa un anticruce. Específicamente, cuando el primer cromóforo y el modo fotónico están en resonancia, se observan dos picos de emisión como se muestra en la gráfica 3.15b. Uno de ellos está asociado a la transición del autovector de la primera variedad $|1\rangle_1$ hacia el estado base, y está determinado principalmente por las condiciones del estado molecular, como se puede inferir de las ecuaciones (3.13). El otro pico parece corresponder a una transición desde la segunda variedad ($|3\rangle_2 \rightarrow |2\rangle_1$), con una tendencia a acercarse a la frecuencia del fotón. Cabe destacar que esta línea espectral tiene una intensidad despreciable en el espectro cuando no se incluyen los términos de disipación fonónica. En el espectro, se nota la diferencia en las intensidades de estos picos de emisión, siendo el principal aquel que se encuentra alrededor de $1.9eV$. Esto concuerda con lo observado en la evolución de las poblaciones, donde en el estado estacionario las poblaciones de los estados de variedades más altas tienden a suprimirse y se favorece principalmente un estado polaritónico.

Ahora, comparando con las gráficas de las figuras 3.12 y 3.11, se nota que los términos de asistencia fonónica modificaron la intensidad relativa de los picos de emisión. Uno de ellos

se volvió más prominente, mientras que los otros se atenuaron e incluso algunos de ellos se suprimieron, de modo que fuera de la resonancia se pueden percibir hasta tres picos de emisión. Esto se debe a la transferencia de energía favorecida desde el modo fotónico hacia los cromóforos. Cerca de la resonancia es donde se aprecia más claramente esta diferencia, ya que se eliminaron los múltiples picos, lo que indica que estos términos inducen decoherencia. Además, se observa un aumento en el ancho de línea de los picos secundarios cuando la disonancia disminuye. Por otro lado, tanto en la figura 3.15 como en la figura 3.11, se observa asimetría en las intensidades de los picos con respecto a Δ .

Con el fin de analizar con mayor detalle la influencia de los términos de asistencia fonónica en las propiedades ópticas del sistema, se pueden calcular los autovalores del Liouvilliano. Estos autovalores proporcionan información sobre las posiciones espectrales de los picos de emisión $\omega^{(n)}$ y sus anchos de línea $\Gamma^{(n)}$, a través de la siguiente relación:

$$\lambda^{(n)} = \Gamma^{(n)} + i\omega^{(n)}. \quad (3.18)$$

Asimismo, utilizando los correspondientes autovectores $U^{(n)}$, es posible identificar los estados vestidos involucrados en cada transición que genera el pico de emisión. Para resolver el problema de autovalores, es necesario construir la matriz \mathcal{L} , la cual tiene un tamaño de $4n \times 4n$ en el sistema de interés cuando se ha definido un tamaño finito n para la base de Fock. El operador \mathcal{L} se obtiene de la ecuación maestra de la siguiente manera:

$$\frac{d\rho}{dt} = \mathcal{L}\rho. \quad (3.19)$$

Tomar la matriz completa puede requerir un costo computacional considerable. Por lo tanto, es posible proponer un modelo análogo donde se conserve la variedad de excitación. De esta manera, el Liouvilliano se puede separar en subespacios no acoplados $\mathcal{L}^{n,m}$ que satisfacen el problema de valores propios:

$$\mathcal{L}^{n,m}U^{n,m} = \lambda^{n,m}U^{n,m}, \quad (3.20)$$

aquí, $\lambda^{n,m}$ y $U^{n,m}$ son los autovalores y autovectores del bloque que relaciona las variedades n y m . En este caso, cada bloque $\mathcal{L}^{n,m}$ tiene un tamaño de 16×16 . Lo mencionado anteriormente implica la introducción de las disipaciones asociadas a la emisión espontánea y estimulada en el Hamiltoniano de forma no hermítica, y considerar un sistema sin bombeo. En cuanto a los términos de asistencia fonónica, se pueden describir mediante términos efectivos en la forma de Lindblad, ya que conservan la variedad de excitación. Por tanto, la ecuación maestra queda como:

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}\rho = & -\frac{i}{\hbar}[K, \rho] + \frac{\gamma_\theta}{2} \left(2\hat{\sigma}_1^\dagger \hat{a} \rho \hat{a}^\dagger \hat{\sigma}_1 - \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{\sigma}_1 \hat{\sigma}_1^\dagger \rho - \rho \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{\sigma}_1 \hat{\sigma}_1^\dagger \right) \\
& + \frac{\gamma_\theta}{2} \left(2\hat{\sigma}_2^\dagger \hat{a} \rho \hat{a}^\dagger \hat{\sigma}_2 - \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{\sigma}_2 \hat{\sigma}_2^\dagger \rho - \rho \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{\sigma}_2 \hat{\sigma}_2^\dagger \right) + \frac{P_\theta}{2} \left(2\hat{a}^\dagger \hat{\sigma}_1 \rho \hat{\sigma}_1^\dagger \hat{a} - \hat{\sigma}_1^\dagger \hat{\sigma}_1 \hat{a} \hat{a}^\dagger \rho - \rho \hat{\sigma}_1^\dagger \hat{\sigma}_1 \hat{a} \hat{a}^\dagger \right) \\
& + \frac{P_\theta}{2} \left(2\hat{a}^\dagger \hat{\sigma}_2 \rho \hat{\sigma}_2^\dagger \hat{a} - \hat{\sigma}_2^\dagger \hat{\sigma}_2 \hat{a} \hat{a}^\dagger \rho - \rho \hat{\sigma}_2^\dagger \hat{\sigma}_2 \hat{a} \hat{a}^\dagger \right), \tag{3.21}
\end{aligned}$$

donde, $K = H - i\hbar(\frac{\gamma}{2}(\hat{\sigma}_1^\dagger \hat{\sigma}_1 + \hat{\sigma}_2^\dagger \hat{\sigma}_2) + \frac{\kappa}{2}\hat{a}^\dagger \hat{a})$.

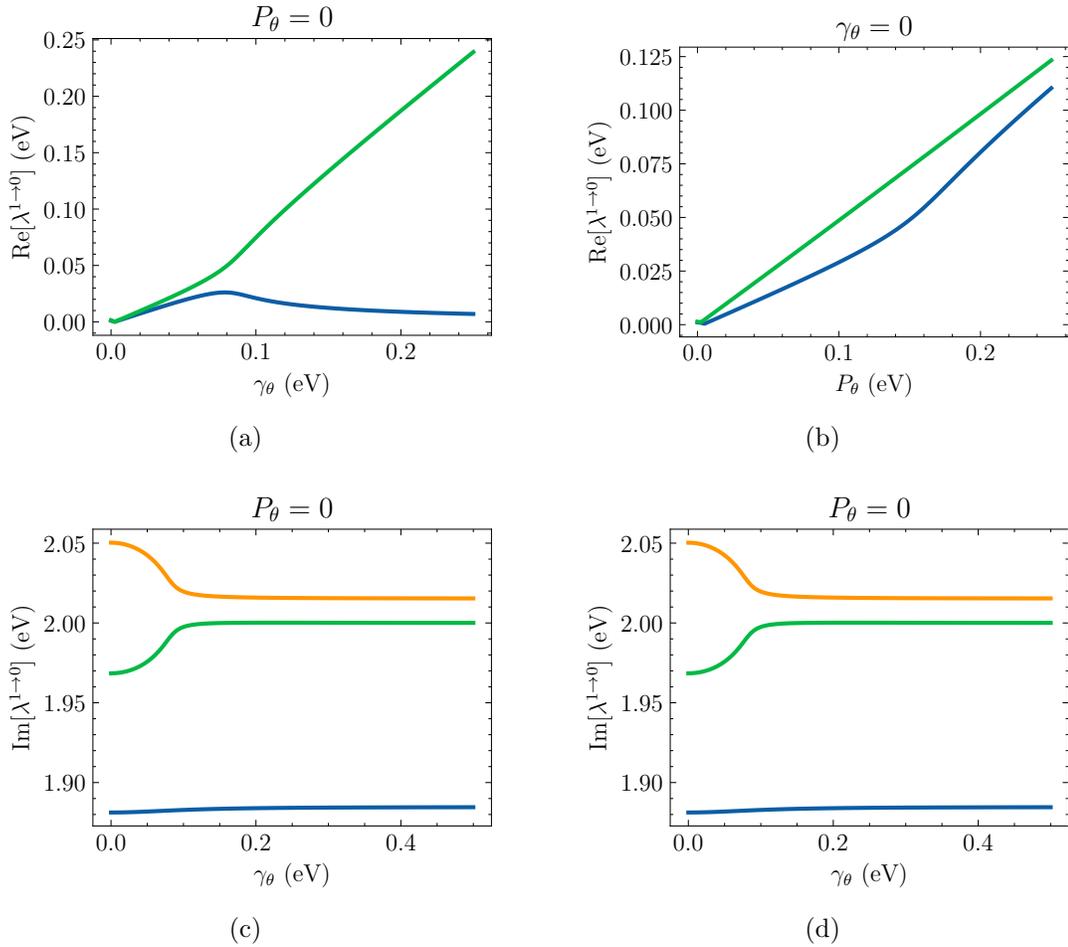


Figura 3.16.: a) y b) muestran las posiciones espectrales de los picos de emisión en función de γ_θ y P_θ , respectivamente. c) y d) representan los anchos de línea en función de γ_θ y P_θ . Se han fijado $\omega_1 = \omega_c = 2.0$ eV, $\omega_2 = 1.9$ eV, $g_1 = g_2 = 0.032$ eV, $J = 0.042$ eV, $\kappa = 5 \times 10^{-3}$ eV, $\gamma = 1 \times 10^{-5}$ eV y $P = 5 \times 10^{-3}$ eV.

En este trabajo, se ha asumido que las transiciones en el sistema están limitadas a un fotón. Por lo tanto, utilizando la ecuación maestra (3.21) se ha construido el Liouvilliano $\mathcal{L}^{n,n-1}$, cuyos detalles se encuentran en el anexo B. Posteriormente, realizando la diagonalización de

la matriz $\mathcal{L}^{n,n-1}$, se han graficado la parte real como la parte imaginaria de sus autovalores en función de las tasas de asistencia fonónica. Estos resultados se presentan en la figura 3.16. En la gráfica 3.16a se puede observar un ancho de línea constante con relación a γ_θ . En cuanto a las otras dos curvas, aumentan gradualmente a medida que γ_θ se incrementa, hasta alcanzar un valor crítico. Uno de estos anchos de línea sigue aumentando, aunque un poco más rápido, y contribuye al fondo de emisión. El otro ancho de línea se reduce hasta estabilizarse. En cuanto al efecto de P_θ en el ensanchamiento espectral, representado en la gráfica 3.16b, se evidencia un crecimiento lineal en los anchos de línea. Una de las curvas mantiene una pendiente constante, mientras que los otros dos anchos de línea alcanzan un valor determinado. A partir de este punto, una de las curvas continúa aumentando ligeramente más rápido, mientras que la otra se reduce respecto al término disipativo fonónico P_θ .

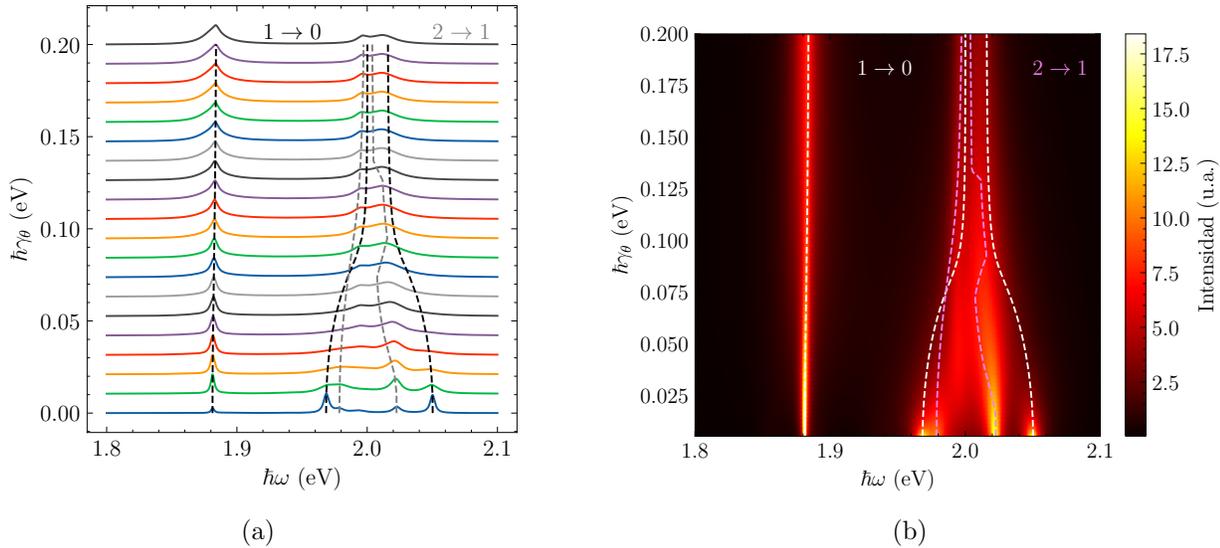


Figura 3.17.: Secuencia de espectros de emisión de la cavidad para diferentes valores de $\hbar\gamma_\theta$. Se han fijado $\omega_1 = 2.0$ eV y $\omega_2 = 1.9$ eV, $g_1 = g_2 = 0.032$ eV, $J = 0.042$ eV, $\kappa = 5 \times 10^{-3}$ eV, $\gamma = 1 \times 10^{-5}$ eV y $P = 5 \times 10^{-3}$ eV.

Adicionalmente, se ilustra en la figura 3.16c la posición de los picos de emisión permitidos para la primera variedad en función de γ_θ , y en la figura 3.16d en función de P_θ . Inicialmente, se observa que cada transición óptica contribuye a un pico de emisión que se encuentra en la frecuencia de los estados vestidos del sistema. Sin embargo, a medida que aumenta $\gamma_\theta(P_\theta)$, se observan dos fenómenos. En primer lugar, se nota que la posición del pico de emisión con una frecuencia de 1.8 eV es prácticamente independiente de los términos disipativos fonónicos. Según se muestra en la figura 3.12 y en las ecuaciones 3.13, el autovector asociado a este pico tiene un carácter predominante de materia, lo que indica que la molécula se encuentra en un estado excitado. Por lo tanto, este mecanismo de disipación P_θ tiene un impacto menor en

esta transición óptica. En el caso de γ_θ , dicha transición óptica se ve favorecida. En segundo lugar, se produce una aproximación espectral de los dos picos de emisión que inicialmente se encuentran en 2.05 eV y 1.97 eV, hasta que alcanzan un valor crítico. En este punto, convergen para contribuir a la formación de un único pico de emisión con una frecuencia cercana al modo fotónico, que está en resonancia con el primer cromóforo.

Para complementar los resultados anteriores, en la figura 3.17 se presentan los espectros de emisión de la cavidad para diferentes valores de γ_θ . Además, se muestran las transiciones ópticas permitidas hasta la segunda variedad, representadas con líneas punteadas. A una energía de 1.88 eV, se observa un pico de emisión bien definido que disminuye ligeramente su intensidad y se ensancha a medida que aumenta γ_θ . Este pico de emisión tiene naturaleza material, como se discutió previamente. Adicionalmente, se detectan tres picos de emisión. El primero, a una energía de 2.05 eV, corresponde a una transición óptica de la primera variedad, pero se ve suprimido debido a los efectos de γ_θ . El segundo pico, ubicado en 2.02 eV, es el resultado de una transición desde la segunda variedad. A medida que γ_θ aumenta, este pico se desplaza hacia el rojo y su ancho de línea se amplía. El último pico, con una frecuencia aproximada de 1.97 eV, se forma debido a las contribuciones de una transición tanto de la primera como de la segunda variedad. Conforme γ_θ se incrementa, este pico se desplaza hacia el azul, lo que provoca que estos dos últimos picos se aproximen y se superpongan, resultando en un ensanchamiento espectral. Esto genera una pérdida de resolución espectroscópica y, como consecuencia, amplía el ancho de banda de emisión.

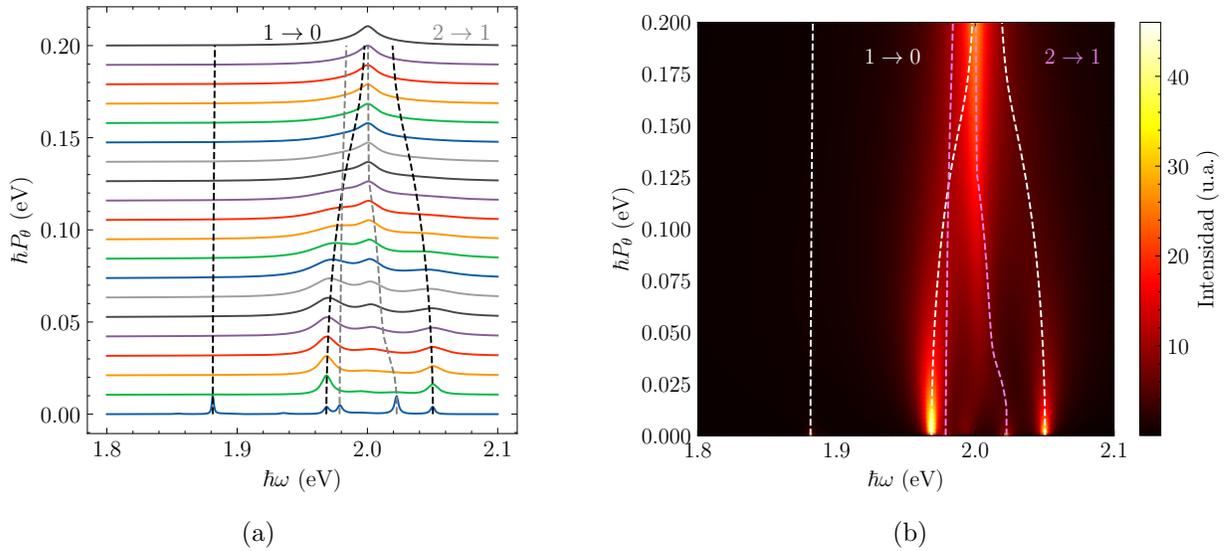


Figura 3.18.: Secuencia de espectros de emisión de la cavidad para diferentes valores de $\hbar P_\theta$. Se ha fijado $\omega_1 = 2.0$ eV y $\omega_2 = 1.9$ eV, $g_1 = g_2 = 0.032$ eV, $J = 0.042$ eV, $\kappa = 5 \times 10^{-3}$ eV, $\gamma = 1 \times 10^{-5}$ eV y $P = 5 \times 10^{-3}$ eV.

Comparando las figuras 3.17 y 3.18, se puede observar cómo los términos de asistencia fonónica tienen efectos diferentes. En el caso de la figura 3.18, se evidencia que P_θ desactiva la transición óptica asociada al pico de emisión en 1.88 eV. A medida que aumenta P_θ , el pico de emisión en 2.05 eV se amplía hasta desaparecer completamente. También se aprecia que los picos de emisión en 2.02 eV y 1.98 eV, que tienen intensidades pequeñas, exhiben coalescencia a partir de cierto valor de P_θ , así como un aumento sutil en su intensidad. Por último, el pico de emisión en 1.97 eV experimenta un desplazamiento hacia el azul a medida que P_θ aumenta, hasta que se une al pico resultante de la coalescencia. Esto da lugar a la formación de un nuevo pico de emisión en la frecuencia desnuda de la cavidad, que está en resonancia con el primer cromóforo.

4. Moléculas inmersas en una microcavidad orgánica sometida a un bombeo óptico coherente

En este capítulo, se examina cómo el sistema bajo estudio responde a diferentes tipos de bombeo coherente. El sistema consiste en dos cromóforos acoplados inmersos en una microcavidad bimodal, cuyos modos fotónicos son ortogonales entre sí (en esta sección se notaran como modos con polarización derecha e izquierda). Adicionalmente, se garantiza que cada cromóforo se acopla a un solo modo fotónico. Se investigan dos escenarios de bombeo coherente: uno con polarización constante y otro pulsado. El objetivo principal es comprender cómo la dinámica del sistema se ve afectada por los parámetros de acoplamiento coherente entre los subsistemas. Se analizan las poblaciones, las coherencias y el número promedio de fotones. Además, se caracteriza el espectro de emisión y se calcula la función de correlación de segundo orden en función de las constantes de acoplamiento y las tasas de disipación asociadas a los procesos fonónicos.

4.1. Bombeo coherente polarizado

El tipo de bombeo óptico aplicado puede tener un impacto importante en las propiedades ópticas y cuánticas de un sistema. El bombeo óptico coherente es especialmente útil para estudiar la dinámica temporal y manipular estados cuánticos de manera precisa y selectiva. Para analizar algunos efectos del bombeo óptico coherente, se propone un sistema compuesto por dos cromóforos acoplados mediante la interacción de Förster y dos modos fotónicos. Un modo está acoplado al primer cromóforo y tiene polarización derecha, mientras que el otro modo interactúa con el segundo cromóforo y tiene polarización izquierda. Además, un láser está introduciendo fotones con polarización derecha en la cavidad. El sistema puede ser descrito mediante el siguiente Hamiltoniano:

$$H = H_0 + H_I + H_D, \quad (4.1)$$

con,

$$H_0 = \omega_+ \hat{a}_+^\dagger \hat{a}_+ + \omega_1 \hat{\sigma}_1^\dagger \hat{\sigma}_1 + \omega_2 \hat{\sigma}_2^\dagger \hat{\sigma}_2 + \omega_- \hat{a}_-^\dagger \hat{a}_-, \quad (4.2)$$

$$H_I = J \left(\hat{\sigma}_1^\dagger \hat{\sigma}_2 + \hat{\sigma}_2^\dagger \hat{\sigma}_1 \right) + g_{a_+} \left(\hat{a}_+^\dagger \hat{\sigma}_1 + \hat{a}_+ \hat{\sigma}_1^\dagger \right) + g_{a_-} \left(\hat{a}_-^\dagger \hat{\sigma}_2 + \hat{a}_- \hat{\sigma}_2^\dagger \right), \quad (4.3)$$

$$H_D = \left(e^{-i\omega_L t} \mathcal{E}_L \hat{a}_+^\dagger + e^{i\omega_L t} \mathcal{E}_L^* \hat{a}_+ \right). \quad (4.4)$$

Donde \hat{a}_+ (\hat{a}_-) es el operador destrucción de fotones del modo con polarización a derecha (izquierda), g_{a_+} (g_{a_-}) es la constante de acoplamiento entre el primer (segundo) cromóforo y el fotón con polarización derecha (izquierda), y \mathcal{E}_L corresponde a la intensidad del láser de frecuencia ω_L . Además, en este problema se consideran los siguientes mecanismos disipativos: emisión espontánea, con la misma tasa γ para ambos cromóforos; la pérdida de fotones debido a los espejos de la cavidad κ ; y los términos disipativos fonónicos que inducen transferencia de energía entre el cromóforo y el modo fotónico acoplado ($\gamma\theta$ y P_θ). Por lo tanto, la ecuación maestra para este sistema tiene la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \rho = & -\frac{i}{\hbar} [H, \rho] + \frac{\kappa}{2} \left(2\hat{a}_+ \rho \hat{a}_+^\dagger - \hat{a}_+^\dagger \hat{a}_+ \rho - \rho \hat{a}_+^\dagger \hat{a}_+ \right) + \frac{\kappa}{2} \left(2\hat{a}_- \rho \hat{a}_-^\dagger - \hat{a}_-^\dagger \hat{a}_- \rho - \rho \hat{a}_-^\dagger \hat{a}_- \right) \\ & + \frac{\gamma}{2} \left(2\hat{\sigma}_1 \rho \hat{\sigma}_1^\dagger - \hat{\sigma}_1^\dagger \hat{\sigma}_1 \rho - \rho \hat{\sigma}_1^\dagger \hat{\sigma}_1 \right) + \frac{\gamma}{2} \left(2\hat{\sigma}_2 \rho \hat{\sigma}_2^\dagger - \hat{\sigma}_2^\dagger \hat{\sigma}_2 \rho - \rho \hat{\sigma}_2^\dagger \hat{\sigma}_2 \right) \\ & + \frac{\gamma\theta}{2} \left(2\hat{\sigma}_1^\dagger \hat{a}_+ \rho \hat{a}_+^\dagger \hat{\sigma}_1 - \hat{a}_+^\dagger \hat{a}_+ \hat{\sigma}_1 \hat{\sigma}_1^\dagger \rho - \rho \hat{a}_+^\dagger \hat{a}_+ \hat{\sigma}_1 \hat{\sigma}_1^\dagger \right) + \frac{\gamma\theta}{2} \left(2\hat{\sigma}_2^\dagger \hat{a}_- \rho \hat{a}_-^\dagger \hat{\sigma}_2 - \hat{a}_-^\dagger \hat{a}_- \hat{\sigma}_2 \hat{\sigma}_2^\dagger \rho - \rho \hat{a}_-^\dagger \hat{a}_- \hat{\sigma}_2 \hat{\sigma}_2^\dagger \right) \\ & + \frac{P_\theta}{2} \left(2\hat{a}_+^\dagger \hat{\sigma}_1 \rho \hat{\sigma}_1^\dagger \hat{a}_+ - \hat{\sigma}_1^\dagger \hat{\sigma}_1 \hat{a}_+ \hat{a}_+^\dagger \rho - \rho \hat{\sigma}_1^\dagger \hat{\sigma}_1 \hat{a}_+ \hat{a}_+^\dagger \right) + \frac{P_\theta}{2} \left(2\hat{a}_-^\dagger \hat{\sigma}_2 \rho \hat{\sigma}_2^\dagger \hat{a}_- - \hat{\sigma}_2^\dagger \hat{\sigma}_2 \hat{a}_- \hat{a}_-^\dagger \rho - \rho \hat{\sigma}_2^\dagger \hat{\sigma}_2 \hat{a}_- \hat{a}_-^\dagger \right). \end{aligned} \quad (4.5)$$

El Hamiltoniano en la ecuación (4.5) presenta una dependencia temporal explícita, lo cual dificulta su solución y análisis. Con el fin de simplificar el tratamiento matemático, se propone realizar una transformación al marco rotante en la ecuación maestra del sistema. Esta transformación permite que el marco de referencia se mueva con la frecuencia del campo electromagnético del láser. Según se explica en el Anexo C, y definiendo $g = g_{a_+} = g_{a_-}$, se reescribe como:

$$\begin{aligned} \frac{d\rho}{dt} = & -i \left[\tilde{H}, \rho \right] + \frac{\kappa}{2} \mathcal{L}_{a_+}(\rho) + \frac{\kappa}{2} \mathcal{L}_{a_-}(\rho) + \frac{\gamma}{2} \mathcal{L}_{\sigma_1}(\rho) + \frac{\gamma}{2} \mathcal{L}_{\sigma_2}(\rho) \\ & + \frac{\gamma\theta}{2} \mathcal{L}_{\sigma_1^\dagger a_+}(\rho) + \frac{P_\theta}{2} \mathcal{L}_{\sigma_1 a_+^\dagger}(\rho) + \frac{\gamma\theta}{2} \mathcal{L}_{\sigma_2^\dagger a_-}(\rho) + \frac{P_\theta}{2} \mathcal{L}_{\sigma_2 a_-^\dagger}(\rho), \end{aligned}$$

donde,

$$\begin{aligned} \tilde{H} = & \Delta_1 \hat{\sigma}_1^\dagger \hat{\sigma}_1 + \Delta_2 \hat{\sigma}_2^\dagger \hat{\sigma}_2 + \Delta_{a_+} \hat{a}_+^\dagger \hat{a}_+ + \Delta_{a_-} \hat{a}_-^\dagger \hat{a}_- + \mathcal{E}_L \hat{a}_+^\dagger + \mathcal{E}_L^* \hat{a}_+ \\ & + J \left(\hat{\sigma}_1^\dagger \hat{\sigma}_2 + \hat{\sigma}_2^\dagger \hat{\sigma}_1 \right) + g \left(\hat{a}_+^\dagger \hat{\sigma}_1 + \hat{a}_+ \hat{\sigma}_1^\dagger \right) + g \left(\hat{a}_-^\dagger \hat{\sigma}_2 + \hat{a}_- \hat{\sigma}_2^\dagger \right) \end{aligned}$$

Debido a los términos de bombeo, el Hamiltoniano del sistema no conserva la variedad de excitación. Esto implica que es necesario considerar todos los elementos de la base en la dinámica de la matriz densidad del sistema, lo que resulta en un costo computacional alto. Para abordar este problema, es necesario definir un número máximo de fotones en el sistema donde los resultados converjan y tengan una precisión adecuada. En este caso particular, se ha determinado que un máximo de cuatro fotones para cada modo de luz es suficiente.

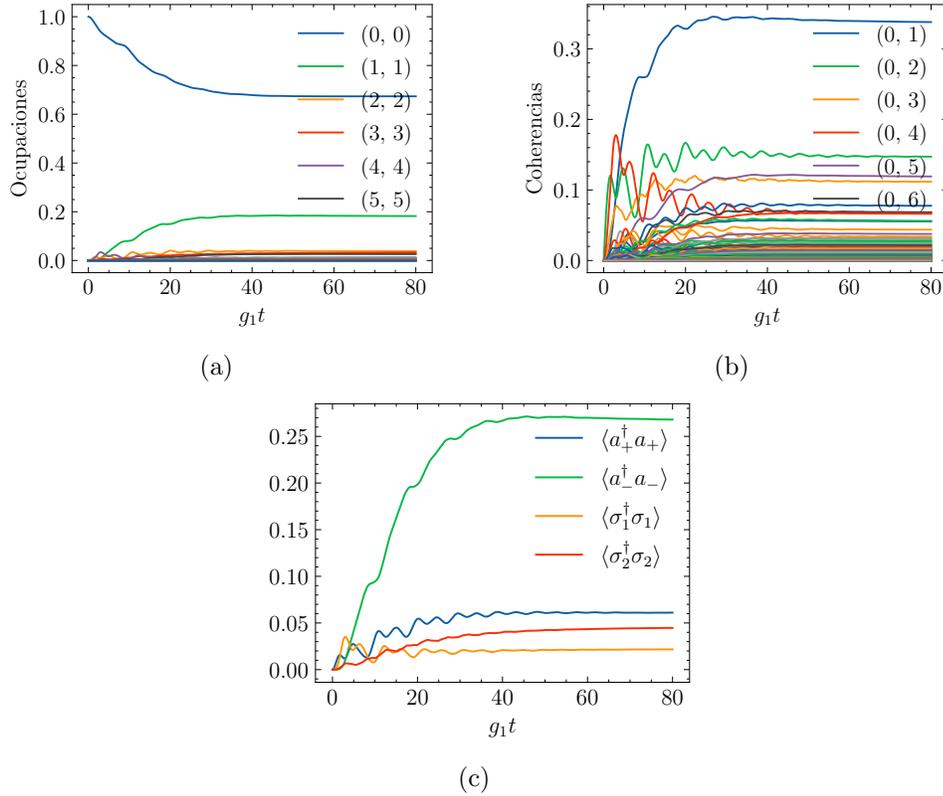


Figura 4.1.: a) Evolución de las ocupaciones y b) las coherencias en la base desnuda del sistema truncada a cuatro fotones para cada modo fotónico. c) Número medio de partículas para cada subsistema en función del tiempo. Se han tomado los siguientes parámetros: $\omega_1 = \omega_L = 2.0$ eV, $\omega_+ = 2.01$ eV, $\omega_- = 1.99$ eV, $\omega_2 = 1.9$ eV, $g = 0.032$ eV y $J = 0.042$ eV, $\kappa = 5 \times 10^{-3}$ eV, $\gamma = 1 \times 10^{-5}$ eV, $\gamma_\theta = 1 \times 10^{-4}$ eV, $P_\theta = 1 \times 10^{-3}$ eV y $\mathcal{E}_L = 0.004$ eV.

Luego, se realiza la integración numérica de la ecuación maestra (4.5) en la base de estados desnudos. En esta base, las primeras y segundas entradas corresponden al primer y segundo cromóforo, respectivamente, mientras que la tercera y cuarta corresponden a los modos fotónicos con polarizaciones circulares a derecha e izquierda. A partir de los resultados obtenidos, se generan gráficos que muestran las poblaciones, las coherencias y se calcula la evolución del número medio de partículas en cada subsistema. Estos valores se representan

en la figura 4.1. Esta figura es un indicativo de la convergencia del sistema, ya que los estados tienden a alcanzar un valor en equilibrio bien definido.

En la fase inicial, en la gráfica 4.1a se observa la ocupación de varios estados y se presentan oscilaciones transitorias debido a las interacciones entre los subsistemas y los procesos de disipación. Con el tiempo, estas oscilaciones se desvanecen y dichos estados alcanzan un punto de equilibrio con una ocupación inferior al 5%. Después de un tiempo corto, el estado (1, 1) de un fotón comienza a poblarse gradualmente con una tasa de crecimiento considerable, hasta llegar a un estado estacionario alrededor de 0.18. Al mismo tiempo, el estado base, que inicialmente tiene ocupación máxima, experimenta una ligera disminución en su probabilidad de ocupación. En el estado estacionario, el estado base domina con una ocupación del 0.6. En general, el sistema alcanza un estado estacionario bajo el efecto del bombeo coherente. Se observa que el bombeo coherente induce transferencia de energía entre diferentes estados, pero también promueve una ocupación selectiva donde solo dos estados dominan en el estado estacionario. Además, a lo largo de un rango de tiempo, se presentan fluctuaciones significativas en los estados con predominancia material, a pesar de tener ocupación baja. Complementando con las coherencias mostradas en la gráfica 4.1b, se puede observar que también alcanzan un estado estacionario a medida que avanza el tiempo. La coherencia dominante en el estado estacionario está relacionada con los estados que tienen una mayor ocupación. Además, se aprecia una región transitoria donde las coherencias fluctúan significativamente. En el estado estacionario, se puede observar una distribución de coherencias con probabilidades comparables, lo cual sugiere la existencia de interacciones significativas entre los subsistemas.

Por otro lado, según la gráfica de la evolución del número medio de partículas 4.1c, se evidencia que el sistema se encuentra en un estado inicial sin excitaciones ni fotones. A medida que transcurre el tiempo, se observa un crecimiento gradual en el número medio de fotones con polarización a derecha. Simultáneamente, aparecen excitaciones en el primer cromóforo que presentan fluctuaciones relativamente apreciables. De manera más lenta, el número medio de excitaciones en el segundo cromóforo aumenta, tal que pareciera que el acoplamiento Förster favorece este subsistema. A partir de aproximadamente $g_1 t = 2.5$, se aprecia un aumento en los fotones con polarización izquierda en la cavidad. Durante un período de tiempo, conocido como transitorio, se presentan oscilaciones que provienen de las dinámicas internas del sistema y su interacción con el bombeo coherente. Finalmente, el sistema alcanza un estado estacionario estable, en el cual el número medio de fotones con polarización izquierda es mayor. En conclusión, se puede inferir que el sistema actúa como una fuente que modifica la polarización de los fotones en la cavidad, ya que está siendo bombeado con un láser de polarización definida, generando fotones con polarización ortogonal.

Para caracterizar el sistema en estado estacionario, se analiza el impacto de los parámetros de

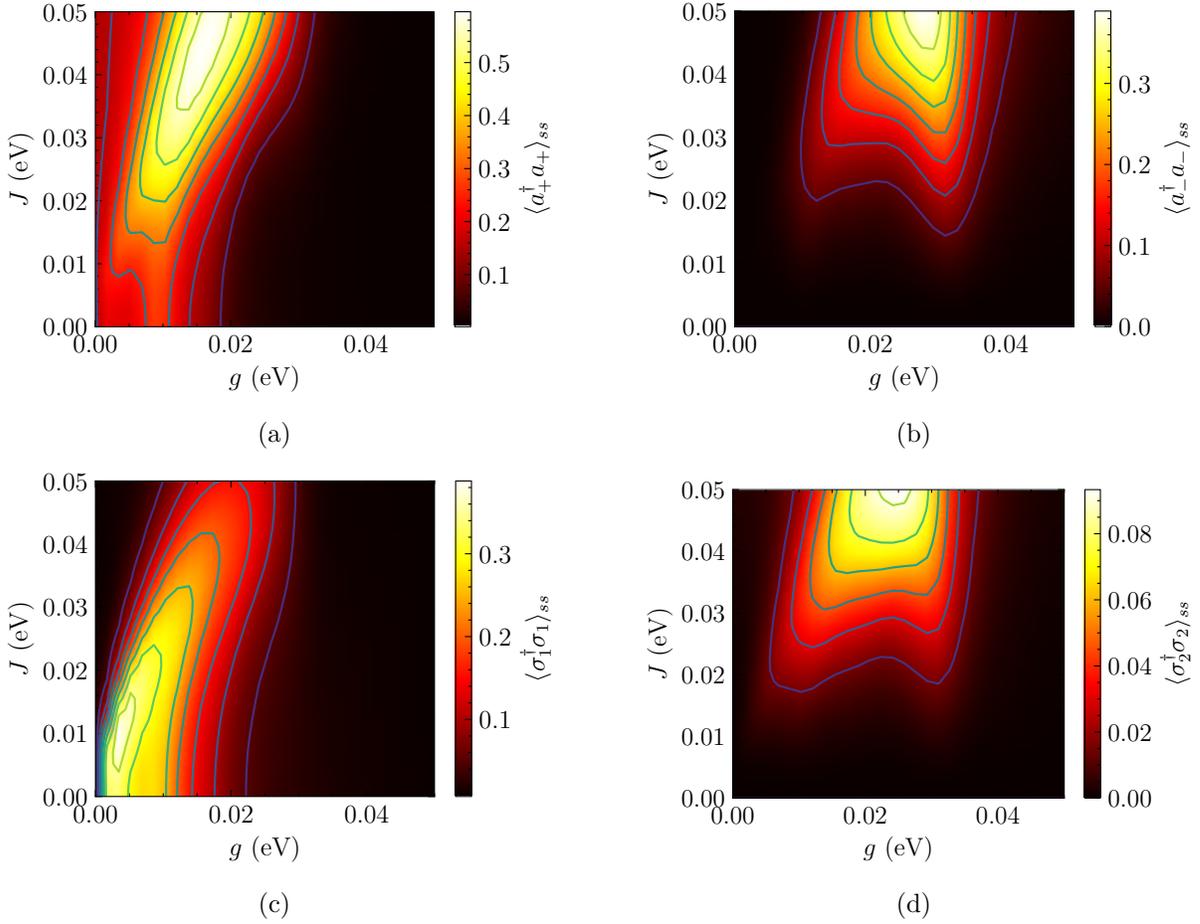


Figura 4.2.: Número medio de partículas en el estado estacionario para cada subsistema, en función de las constantes de acople J y g para valores fijos de: $\omega_1 = \omega_L = 2.0$ eV, $\omega_+ = 2.01$ eV, $\omega_- = 1.99$ eV, $\omega_2 = 1.9$ eV, $\kappa = 5 \times 10^{-3}$ eV, $\gamma = 1 \times 10^{-5}$ eV, $\gamma_\theta = 1 \times 10^{-4}$ eV, $P_\theta = 1 \times 10^{-3}$ eV y $\mathcal{E}_L = 0.004$ eV.

acoplamiento entre los subsistemas en el número medio de excitaciones y fotones. La matriz densidad en estado estacionario se determina utilizando la condición $\dot{\rho} = 0$, y se calculan los valores esperados de excitaciones para cada cromóforo y modo fotónico en función de las constantes J y g , que se muestran en la figura 4.2. Se observa que el número medio de excitaciones del segundo cromóforo es bajo para cualquier valor de las tasas de acoplamiento debido a que P_θ favorece la transferencia de energía desde la materia hacia la cavidad. Cada subsistema tiene regiones específicas donde los parámetros que maximizan el número de partículas pueden no ser óptimos para los otros subsistemas. Sin embargo, para valores grandes de g , los valores esperados de excitaciones de los cromóforos y fotones son muy pequeños.

En general, para optimizar el número medio de fotones con polarización derecha e izquierda, y excitaciones del segundo cromóforo, se requiere que el sistema se encuentre en un estado molecular, donde la eficiencia de la interacción Förster sea más grande que la eficiencia de acoplamiento radiación-materia. Para generar fotones con polarización ortogonal, se necesita que J sea aproximadamente mayor a 0.04 eV, mientras que g debe estar en el rango de 0.02 – 0.035 eV. Estos parámetros coinciden con los seleccionados en esta tesis.

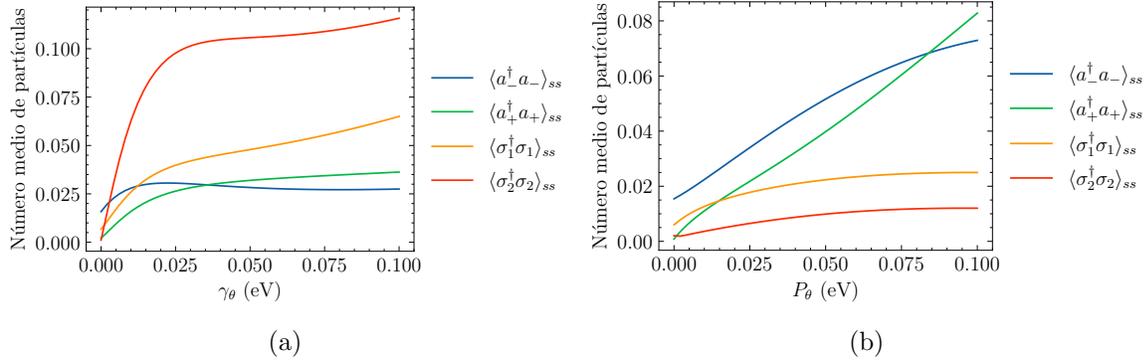


Figura 4.3.: Número medio de partículas en función de a) γ_θ y b) P_θ para valores fijos de: $\omega_1 = \omega_L = 2.0$ eV, $\omega_+ = 2.01$ eV, $\omega_- = 1.99$ eV, $\omega_2 = 1.9$ eV, $g = 0.032$ eV, $J = 0.042$ eV, $\kappa = 5 \times 10^{-3}$ eV, $\gamma = 1 \times 10^{-5}$ eV y $\mathcal{E}_L = 0.004$ eV.

Además, en la figura 4.3a se muestra el número medio de partículas como función de las tasas disipativas fonónicas. Se observa que γ_θ aumenta el número medio de excitaciones de los cromóforos. Para valores bajos de γ_θ , se favorecen las excitaciones del segundo cromóforo, y luego de un punto crítico, las tasas de crecimiento del número medio de excitaciones de los cromóforos son similares. Sin embargo, γ_θ tiene un efecto mínimo en el número de fotones en la cavidad. Específicamente, los valores bajos de γ_θ son los que más impactan en dicho número de fotones. En este caso, se puede ver que γ_θ actúa como un tipo de bombeo de excitaciones materiales mediante la transferencia de energía desde los modos de luz. De manera similar, P_θ actúa como un tipo de bombeo fotónico al transferir energía desde los cromóforos. Se espera que a medida que P_θ aumenta, el número medio de fotones en cada modo del campo eléctrico también aumente, pero tenga un efecto mínimo en el valor esperado de excitaciones de los cromóforos, como se muestra en la figura 4.3b. Al comparar las dos gráficas, se observa que γ_θ tiene inicialmente un mayor impacto en el número medio de partículas que P_θ , pero para valores grandes, los roles se invierten.

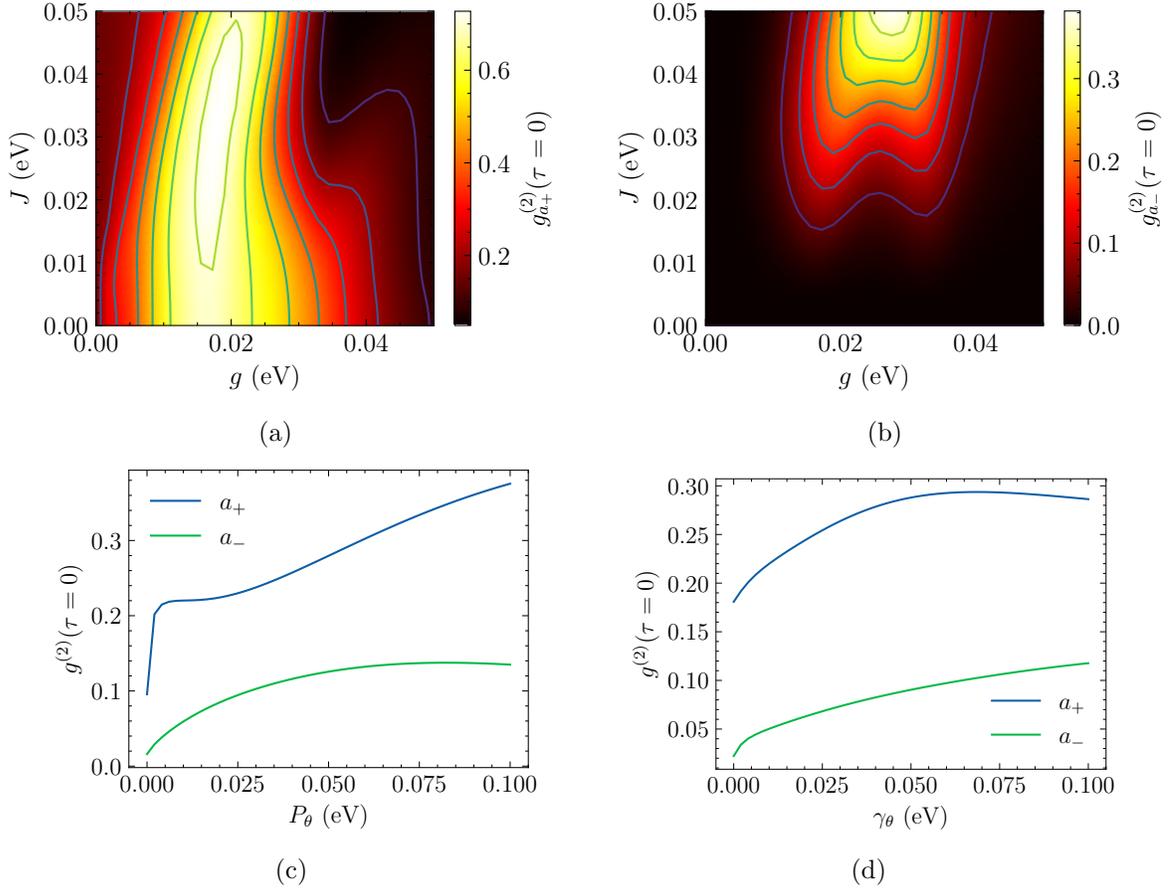


Figura 4.4.: Función de correlación de segundo orden del modo fotónico con a) polarización derecha y b) polarización izquierda en función de g y J con $\gamma_\theta = 1 \times 10^{-4}$ eV, $P_\theta = 1 \times 10^{-3}$ eV. Función de correlación de cada modo fotónico en función de c) P_θ y d) γ_θ con $g = 0.032$ eV y $J = 0.042$ eV. Se han fijado para todas las gráficas: $\omega_1 = \omega_L = 2.0$ eV, $\omega_+ = 2.01$ eV, $\omega_- = 1.99$ eV, $\omega_2 = 1.9$ eV, $\kappa = 5 \times 10^{-3}$ eV, $\gamma = 1 \times 10^{-5}$ eV y $\mathcal{E}_L = 0.004$ eV.

Es interesante determinar las propiedades estadísticas de los fotones emitidos desde la cavidad, para esta tarea se emplea la función de correlación de segundo orden en el estado estacionario ($g_2(\tau = 0)$). Para obtener esta función, se emplea la relación dada en la ecuación (2.29) con un retardo de tiempo de $\tau = 0$, y se realiza el cálculo numérico utilizando el lenguaje de programación Python. Los resultados se muestran en la figura 4.4, donde se representan en función de las constantes de acoplamiento y las tasas de los términos disipativos relacionados con la asistencia fonónica. De forma general, se puede observar que $g_2(0)$ es menor a 1, independiente de los parámetros de acoplamiento y asistencia fonónica. Esto refleja que el modo fotónico con polarización a izquierda tiene una distribución estadística sub-poissoniana, lo cual es un indicio de que estos fotones exhiben un comportamiento no

clásico.

Asimismo, en los parámetros utilizados, se observa que los fotones con polarización a derecha, que son los que están siendo bombeados, exhiben un comportamiento de luz no clásica con una distribución sub-poissoniana. Esto se muestra en la gráfica de la Figura 4.4a. En cuanto a la influencia de los términos disipativos fonónicos en la estadística de los fotones (ver figuras 4.4c y 4.4d), se encuentra que tanto γ_θ como P_θ aumentan el valor de $g_2(0)$ para ambos modos fotónicos, lo que indica que contribuyen a la decoherencia del sistema.

Por otro lado, la figura 4.5 presenta el espectro de emisión del modo fotónico con polarización derecha cuando el primer cromóforo está en resonancia con la frecuencia del láser, obtenido mediante el uso del teorema de regresión cuántico. También se identifican las principales transiciones ópticas que contribuyen a los picos de emisión. Asimismo, se incluyen diagramas de barras que ilustran la composición de cada estado vestido involucrado en la emisión, expresada en términos de los estados desnudos que tienen probabilidades apreciables. Los estados desnudos se han definido de tal manera que la primera (segunda) entrada corresponde al estado del primer (segundo) cromóforo, mientras que la tercera y cuarta entrada representan los estados del fotón con polarización derecha e izquierda, respectivamente. En la gráfica 4.5a se observan cuatro picos de emisión, siendo el pico más intenso el resultado de una transición del estado vestido al mismo estado vestido. Esto se puede entender al analizar la descomposición fraccional del autovector $|15\rangle$ en la gráfica 4.5b. En esta descomposición, se aprecia la contribución de varios estados desnudos con diferentes variedades de excitación, lo que permite que ocurra una transición óptica dentro del mismo estado vestido. También es importante destacar que esta transición nos brinda información sobre la dinámica de los niveles de excitación más altos del sistema. En general, a pesar de la baja intensidad del láser, los picos de emisión son resultado de la contribución de estados con diversas variedades de excitación. En este caso, los autovectores del sistema no preservan variedad de excitación. Adicionalmente, se observa una mayor definición de los picos de emisión en comparación con el bombeo incoherente.

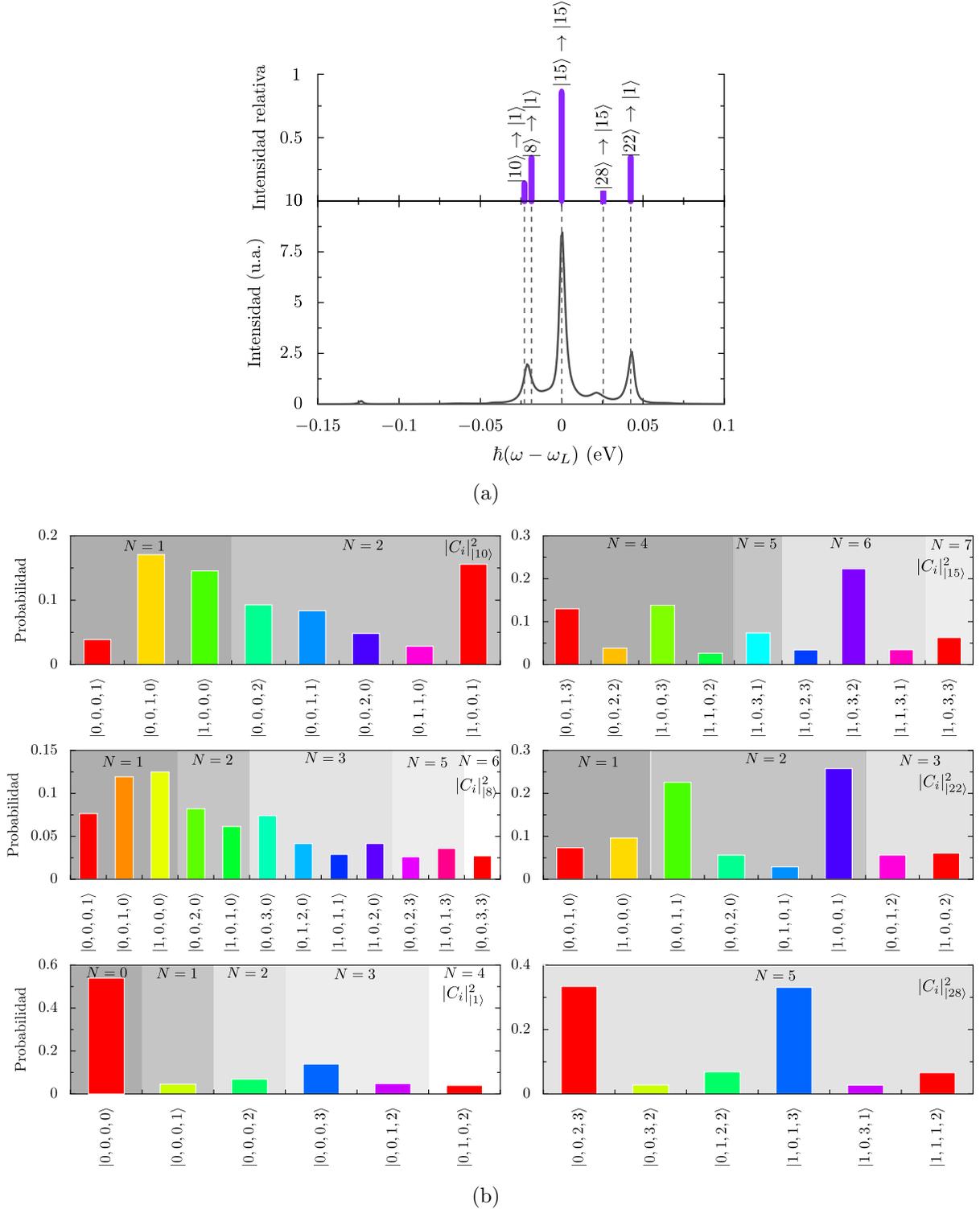


Figura 4.5.: a) Espectro de fotoluminiscencia del modo fotónico con polarización derecha con las respectivas transiciones ópticas. b) descomposición fraccional de los estados vestidos involucrados en la emisión. $\mathcal{E}_P = 0.004$ eV, $\Delta_2 = -0.1$ eV, $\Delta_{a_+} = 0.01$ eV, $\Delta_{a_-} = -0.01$ eV, $g = 0.032$ eV, $J = 0.042$ eV, $\kappa = 5 \times 10^{-3}$ eV, $\gamma = 1 \times 10^{-5}$ eV, $\gamma_\theta = 1 \times 10^{-4}$ eV y $P_\theta = 1 \times 10^{-3}$ eV.

4.2. Bombeo coherente polarizado pulsado

Ahora, se considera el mismo sistema físico descrito en la sección anterior, pero en este caso se aplica un bombeo coherente polarizado y pulsado al sistema. Se asume que el perfil del pulso tiene una forma gaussiana, como sigue:

$$\mathcal{E}_L(t) = \mathcal{E}_{L_0} \exp \left[-\frac{(t - t_0)^2}{2\tau_p^2} \right]. \quad (4.6)$$

Siendo \mathcal{E}_{L_0} la amplitud de bombeo, t_0 el centro del pulso y τ_p su ancho correspondiente. Al realizar una transformación al marco rotante en la ecuación maestra de este sistema se obtiene que:

$$\begin{aligned} \frac{d\rho}{dt} = & -i \left[\tilde{H}, \rho \right] + \frac{\kappa}{2} \mathcal{L}_{a_+}(\rho) + \frac{\kappa}{2} \mathcal{L}_{a_-}(\rho) + \frac{\gamma}{2} \mathcal{L}_{\sigma_1}(\rho) + \frac{\gamma}{2} \mathcal{L}_{\sigma_2}(\rho) \\ & + \frac{\gamma_\theta}{2} \mathcal{L}_{\sigma_1^\dagger a_+}(\rho) + \frac{P_\theta}{2} \mathcal{L}_{\sigma_1 a_+^\dagger}(\rho) + \frac{\gamma_\theta}{2} \mathcal{L}_{\sigma_2^\dagger a_-}(\rho) + \frac{P_\theta}{2} \mathcal{L}_{\sigma_2 a_-^\dagger}(\rho), \end{aligned}$$

donde,

$$\begin{aligned} \tilde{H} = & \Delta_1 \sigma_1^\dagger \sigma_1 + \Delta_2 \sigma_2^\dagger \sigma_2 + \Delta_{a_+} a_+^\dagger a_+ + \Delta_{a_-} a_-^\dagger a_- + \mathcal{E}_L(t) a_+^\dagger + \mathcal{E}_L^*(t) a_+ \\ & + J \left(\sigma_1^\dagger \sigma_2 + \sigma_2^\dagger \sigma_1 \right) + g_1 \left(a_+^\dagger \sigma_1 + a_+ \sigma_1^\dagger \right) + g_2 \left(a_-^\dagger \sigma_2 + a_- \sigma_2^\dagger \right). \end{aligned}$$

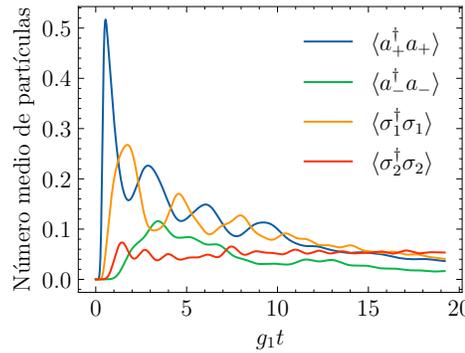


Figura 4.6.: Número medio de partículas para cada subsistema cuando el modo fotónico con polarización a derecha ha sido sometido a un bombeo polarizado pulsado con centro en $g_1 t = 32$ y ancho $g_1 \tau_p = 1 \times 10^{-4}$. Se han fijado: $\omega_1 = \omega_L = 2.0$ eV, $\omega_2 = 1.9$ eV, $\omega_+ = 2.01$ eV, $\omega_- = 1.99$ eV $g_1 = g_2 = 0.032$ eV, $J = 0.042$ eV, $\kappa = 5 \times 10^{-3}$ eV, $\gamma = 1 \times 10^{-5}$ eV, $P = 5 \times 10^{-3}$ eV, $\gamma_\theta = 1 \times 10^{-3}$ eV y $P_\theta = 1 \times 10^{-2}$ eV.

Realizando la integración numérica de la ecuación maestra 4.2 en la base de estados desnudos, truncada a 4 fotones tanto para el modo fotónico con polarización derecha como para el modo con polarización izquierda, y calculando el valor esperado del número de partículas para cada subsistema en función del tiempo, se construye la gráfica 4.6. Teniendo en cuenta que se aplicó un pulso con una duración de $g_1\tau_p = 1 \times 10^{-4}$ y cuyo máximo se encuentra en $g_1t_0 = 0.32$, en esta gráfica se observa que una vez que el pulso comienza, el número de fotones con polarización derecha aumenta rápidamente, como se espera debido a la interacción con el láser. Después de que el pulso alcanzó su máxima intensidad, se produce intercambios de energía del modo fotónico bombeado con el primer cromóforo, los cuales están acoplados. En un corto período de tiempo posterior, se pueden observar interacciones entre todos los subsistemas. Se observan oscilaciones amortiguadas coherentes que indican intercambios de energía entre algunos de estos subsistemas. Por ejemplo, se aprecia transferencia de energía entre el segundo cromóforo y el modo que fue bombeado. Mientras ocurren estas interacciones, el número medio de partículas en el sistema disminuye gradualmente hasta acercarse a cero, ya que el bombeo se apaga una vez que pasa el pulso y los mecanismos disipativos llevan al sistema a su estado fundamental. El sistema tarda aproximadamente $g_1t = 19$ en estabilizarse después de que se apaga el bombeo, lo cual es un tiempo considerable en comparación con la duración del pulso. Los fotones con polarización a izquierda se disipan más rápidamente en comparación con las excitaciones del segundo cromóforo.

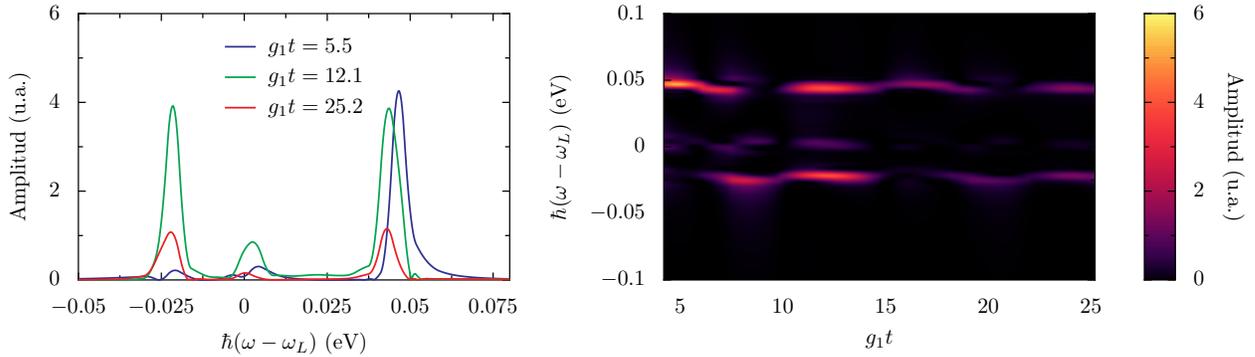


Figura 4.7.: En el panel derecho se presenta el espectro de emisión del modo fotónico con polarización a derecha en función del tiempo. En el panel izquierdo, se muestran los espectros de emisión en tres tiempos específicos. $\omega_1 = \omega_L = 2.0$ eV, $\omega_2 = 1.9$ eV, $\omega_+ = 2.01$ eV, $\omega_- = 1.99$ eV $g_1 = g_2 = 0.032$ eV, $J = 0.042$ eV, $\kappa = 5 \times 10^{-3}$ eV, $\gamma = 1 \times 10^{-5}$ eV, $\gamma_\theta = 1 \times 10^{-3}$ eV y $P_\theta = 1 \times 10^{-2}$ eV. $\epsilon_L = 0.05$ eV.

El espectro de emisión se calcula utilizando la función de correlación de primer orden y los teoremas de regresión cuántico y Wiener-Khinchin. Sin embargo, en este caso particular, hay una diferencia en la condición inicial utilizada en el teorema de regresión cuántico. En lugar de usar la matriz densidad en el estado estacionario, se define en un instante de tiempo t posterior al pulso de bombeo. Esto se debe a que es necesario capturar los efectos dinámicos

que ocurren después del pulso para obtener un espectro de emisión preciso. En la figura 4.7b se muestra el espectro de emisión del modo fotónico con polarización derecha en función del tiempo, donde se observa tres picos de emisión, los picos de los extremos permanecen en el tiempo, aunque sus intensidades son variables sin tener una relación proporcional con el tiempo, aproximadamente después $g_1t = 18$ disminuye considerablemente su valor, ya que los términos disipativos generan que el sistema tienda al estado base. El pico de emisión inferior inicialmente no se percibe, luego de un tiempo determinado aparece con una intensidad predominante. Esto podría indicar que es consecuencia de la dinámica del sistema, donde todos los subsistemas interactúan de acuerdo con lo observado en la gráfica 4.6. Por otro lado, el pico que se percibe en el centro tiene una intensidad relativamente baja y pareciera ser resultado de transiciones ópticas de estados intermedios por la región en la que se aprecia. En la figura 4.7 se presentan los espectros de emisión para tres tiempos fijos, comparándolos se infiere que a medida que aumenta el tiempo el pico de la derecha tiene un corrimiento notorio hacia el rojo, similarmente sucede con el pico central. Además, con esta gráfica se confirma lo mencionado anteriormente sobre las intensidades, de forma que el pico del extremo derecho disminuye su intensidad con el tiempo, el pico de emisión izquierdo aumenta su intensidad en función del tiempo y el pico de emisión central inicialmente tiene una intensidad mínima luego aumenta, pero nuevamente se reduce con el tiempo.

Para entender un poco mejor el origen de los picos se calcula el espectro de emisión cuando $g_1t = 12.1$, junto con las transiciones ópticas principales que contribuyen con la formación de dichos picos. Esto se realizó considerando el Hamiltoniano asociado al bombeo como un término perturbativo. Adicionalmente, se hizo la descomposición fraccional de los estados involucrados en las transiciones ópticas de interés. En la figura 4.8 se muestran tres picos de emisión. Para el tiempo definido, los picos que se encuentran en los extremos son dominantes porque han adquirido una intensidad relativa similar. Además, el tiempo se ha elegido tal que se puede apreciar el pico de emisión del centro. Según la gráfica 4.8b, la composición de los estados vestidos puede estar constituida por estados desnudos de distintas variedades de excitación, característico de los bombeos coherentes. El primer pico de emisión (extremo derecho) proviene de una transición óptica de la primera variedad, esto justifica la presencia del pico desde el inicio y en el transcurso del tiempo, ya que se espera que sean los primeros estados que se ocupen. El estado que contribuye a la formación del pico de emisión central tiene un carácter predominante fotónico. Por otra parte, de acuerdo con la composición de $|10\rangle$ es posible que el pico de emisión con frecuencia cercana a $1.97eV$ (extremo izquierdo) se favorezca con las interacciones fuertes entre los subsistemas.

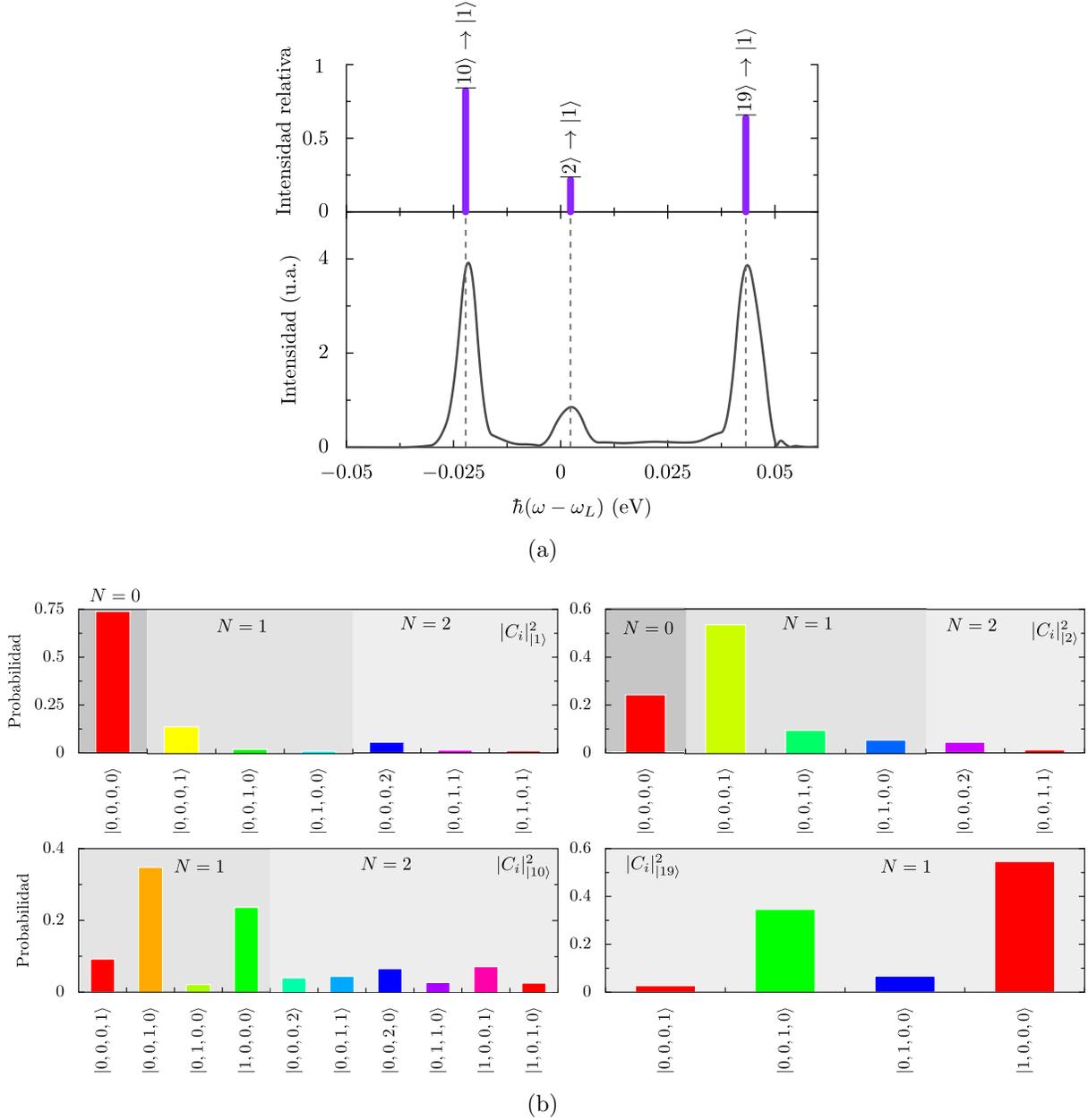


Figura 4.8.: a) Espectro de fotoluminiscencia del modo fotónico con polarización derecha para $g_1 t = 12.1$ con las sus respectivas transiciones ópticas. b) descomposición fraccional de los estados vestidos involucrados en la emisión. $\mathcal{E}_L = 0.05$, $\Delta_2 = -0.1 eV$, $\Delta_{a_+} = 0.01 eV$, $\Delta_{a_-} = -0.01 eV$, $g_1 = g_2 = 0.032 eV$, $J = 0.042 eV$, $\kappa = 5 \times 10^{-3} eV$, $\gamma = 1 \times 10^{-5} eV$, $\gamma_\theta = 1 \times 10^{-4} eV$ y $P_\theta = 1 \times 10^{-3} eV$.

Para complementar el análisis del espectro de emisión en un sistema sometido a un bombeo coherente, polarizado y pulsado, se grafica una secuencia de espectros de emisión del modo

fotónico con polarización derecha en función de la diferencia de frecuencias entre dicho modo y el primer cromóforo Δ y se superpone con el diagrama de dispersión de energía, como se muestra en la figura 4.9. En esta imagen se puede notar que los picos de los extremos en el espectro de emisión siguen la forma de las autoenergías, por lo cual se evidencia un anticruce, señal de acoplamiento fuerte. De igual modo se aprecia un corrimiento hacia el rojo del pico de emisión que se ubica en el extremo derecho para disonancias Δ positivas. Las intensidades de los picos de emisión del extremo izquierdo son asimétricas respecto Δ . Esto sugiere que la disonancia influye en la selección y excitación de los niveles de energía del sistema. Por otro lado, Cuando el primer cromóforo está en resonancia con el modo fotónico de polarización derecha y el láser, se registra un pico de emisión que coincide con una autoenergía. Esto indica que este pico central no es simplemente un remanente del bombeo, sino que representa una interacción fuerte.

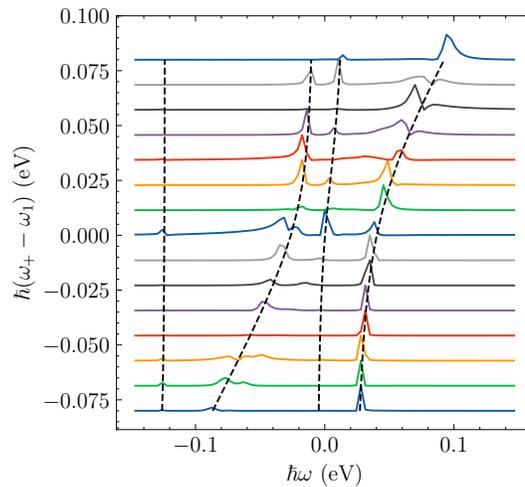


Figura 4.9.: Secuencia de espectros de emisión del modo con polarización derecha en $g_1 t = 12.8$ para diferentes valores de $\Delta = \omega_+ - \omega_1$. Se ha fijado $\omega_L = 2.0$ eV, $\omega_2 = 1.9$ eV, $\omega_- = 1.99$ eV $g_1 = g_2 = 0.032$ eV, $J = 0.042$ eV, $\kappa = 5 \times 10^{-3}$ eV, $\gamma = 1 \times 10^{-5}$ eV, $\gamma_\theta = 1 \times 10^{-3}$ eV y $P_\theta = 1 \times 10^{-2}$ eV. $\epsilon_L = 0.05$ eV.

5. Transparencia electromagnética inducida

En el presente capítulo se realiza un estudio de la transparencia electromagnética inducida (EIT) en un sistema molecular. Para ello, se realizará el cálculo de la susceptibilidad lineal usando una aproximación semiclásica, que emplea la matriz densidad reducida del sistema en el estado estacionario del sistema. Utilizando los espectros de absorción, se examinará la respuesta óptica del sistema considerando algunos parámetros, tales como: la energía de Rabi del láser de prueba, la constante de acoplamiento y las disonancias entre las frecuencias de los subsistemas.

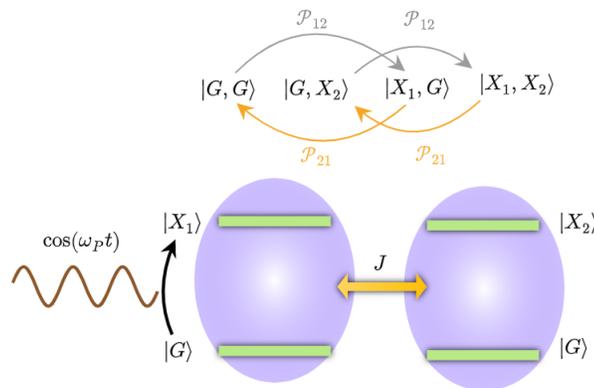


Figura 5.1.: Esquema del sistema físico. En el panel superior se muestran las transiciones producidas en el sistema por el mecanismo de bombeo. \mathcal{P}_{12} representa el elemento de matriz de dipolo entre estados.

5.1. Sistema físico

Se considera un sistema compuesto por dos cromóforos que se acoplan mediante una interacción tipo Förster. En este sistema, una de las moléculas es bombeada con un láser de baja intensidad, cuya frecuencia es ω_p . A diferencia de los sistemas anteriores, la materia no se

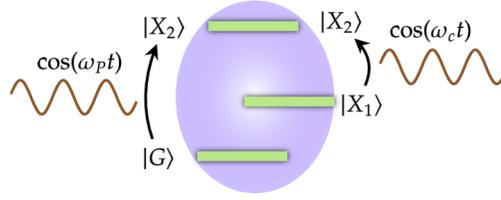


Figura 5.2.: Esquema de un sistema de tres niveles tipo λ que está siendo bombeado por un láser de prueba y uno de control. El campo de prueba interactúa con el dipolo de transición $|G\rangle - |X_2\rangle$, mientras que el campo de control se sintoniza con la transición $|X_1\rangle - |X_2\rangle$, y la transición $|G\rangle - |X_1\rangle$ está prohibida.

encuentra embebida en una cavidad, ya que se asumirá que el campo eléctrico tiene un comportamiento clásico. El sistema se ilustra en la figura 5.1. Teniendo en cuenta la descripción física mencionada anteriormente, el Hamiltoniano efectivo que modela este sistema puede escribirse como:

$$H = \hbar\omega_1\sigma_1^\dagger\sigma_1 + \hbar\omega_2\sigma_2^\dagger\sigma_2 + \hbar J \left(\sigma_1^\dagger\sigma_2 + \sigma_2^\dagger\sigma_1 \right) - \varepsilon \cos(\omega_P t) \{ \mathcal{P}_{12}\sigma_1^\dagger + \mathcal{P}_{21}\sigma_1 \}. \quad (5.1)$$

Donde, σ_I , σ_I^\dagger son los operadores de creación y aniquilación para cada molécula, respectivamente. ε es la amplitud de bombeo clásico actuado sobre el sistema y \mathcal{P}_{IJ} los elementos de matriz de dipolo de la transición óptica entre los estados I , J de la primera molécula. En el Hamiltoniano (5.1), los dos primeros términos representan la energía de excitación de cada molécula, las cuales han sido modeladas como un sistema de dos niveles. Por otro lado, el tercer término describe una interacción tipo Förster entre los cromóforos, con J la constante de acoplamiento. La última expresión en la ecuación (5.1), describe la interacción dipolar entre el campo eléctrico y la primera molécula. En el anexo A se muestra la forma final del Hamiltoniano de la ecuación (5.1) luego de realizar la transformación al marco onda rotante. Esta expresión es la siguiente:

$$\tilde{H} = \hbar\Delta_1\sigma_1^\dagger\sigma_1 + \hbar\Delta_2\sigma_2^\dagger\sigma_2 + \hbar J \left(\sigma_1^\dagger\sigma_2 + \sigma_1\sigma_2^\dagger \right) - \frac{\hbar\Omega}{2} \left(e^{-i\phi_P}\sigma_1^\dagger + e^{i\phi_P}\sigma_1 \right). \quad (5.2)$$

Con $\Delta_i = \omega_i - \omega_p$ la disonancia en frecuencia de cada subsistema respecto al láser y $\Omega_P = \varepsilon|\mathcal{P}_{12}|/\hbar$ es la frecuencia de Rabi del sistema.

Considerando que las moléculas excitadas tienen un tiempo de vida definido, es importante tener en cuenta la influencia de la emisión espontánea en el sistema. La dinámica de la matriz densidad para abordar este problema se modela mediante la siguiente ecuación maestra Markoviana:

$$\frac{d\rho}{dt} = -i\hbar [\tilde{H}, \rho] + \frac{\gamma_1}{2} (2\sigma_1\rho\sigma_1^\dagger - \rho\sigma_1^\dagger\sigma_1 - \sigma_1^\dagger\sigma_1\rho) + \frac{\gamma_2}{2} (2\sigma_2\rho\sigma_2^\dagger - \rho\sigma_2^\dagger\sigma_2 - \sigma_2^\dagger\sigma_2\rho). \quad (5.3)$$

Donde γ_1 y γ_2 representan las tasas de decaimiento del excitón de la primera y segunda molécula, respectivamente. Por otro lado, la polarización de un medio macroscópico se define como el momento dipolar por unidad de volumen. Definiendo N como el número de átomos por unidad de volumen, la polarización puede expresarse en términos del valor esperado del operador de dipolo, esto es:

$$\begin{aligned} P &= N\langle \mathcal{P} \rangle = N\text{Tr}[\rho\mathcal{P}] \\ &= N\text{Tr} \left[\begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} & \rho_{13} & \rho_{14} \\ \rho_{21} & \rho_{22} & \rho_{23} & \rho_{24} \\ \rho_{31} & \rho_{32} & \rho_{33} & \rho_{34} \\ \rho_{41} & \rho_{42} & \rho_{43} & \rho_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & \mathcal{P}_{12} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mathcal{P}_{12} \\ \mathcal{P}_{21} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mathcal{P}_{21} & 0 & 0 \end{pmatrix} \right] \\ &= N(\mathcal{P}_{21}\rho_{13} + \mathcal{P}_{21}\rho_{24} + \mathcal{P}_{12}\rho_{31} + \mathcal{P}_{12}\rho_{42}). \end{aligned} \quad (5.4)$$

Al transformar nuevamente la matriz densidad desde el marco rotante, se obtiene que:

$$\begin{aligned} \tilde{U}^\dagger \rho \tilde{U} &= e^{-i\omega_P(\sigma_1^\dagger\sigma_1 + \sigma_2^\dagger\sigma_2)t} \rho e^{i\omega_P(\sigma_1^\dagger\sigma_1 + \sigma_2^\dagger\sigma_2)t} \\ P &= N(\mathcal{P}_{21}\rho_{13}e^{-i\omega_P t} + \mathcal{P}_{21}\rho_{24}e^{-i\omega_P t} + \mathcal{P}_{12}\rho_{31}e^{i\omega_P t} + \mathcal{P}_{12}\rho_{42}e^{i\omega_P t}) \\ &= N(\mathcal{P}_{21}\rho_{13}e^{-i\omega_P t} + \mathcal{P}_{21}\rho_{24}e^{-i\omega_P t} + \mathcal{P}_{12}\rho_{31}e^{i\omega_P t} + \mathcal{P}_{12}\rho_{42}e^{i\omega_P t}). \end{aligned} \quad (5.5)$$

Donde \tilde{U} es un operador unitario de transformación. Ahora, utilizando la relación entre la polarización del medio \mathbf{P} y el campo eléctrico aplicado \mathbf{E} , se encuentra la expresión de la susceptibilidad óptica lineal:

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= \epsilon_0\chi\mathbf{E} = \chi(\omega_P)\frac{\epsilon_0\epsilon\hat{\mathbf{x}}}{2}(e^{i\omega_P t} + e^{-i\omega_P t}) \\ N\mathcal{P}_{12}(\rho_{31} + \rho_{42})e^{i\omega_P t}\hat{\mathbf{x}} &= \chi(\omega_P)\frac{\epsilon_0\epsilon}{2}e^{i\omega_P t}\hat{\mathbf{x}} \\ \chi(\omega_P) &= \frac{2N\mathcal{P}_{12}}{\epsilon_0\epsilon N}(\rho_{31} + \rho_{42}). \end{aligned} \quad (5.6)$$

La parte imaginaria de la susceptibilidad lineal χ proporciona información sobre la absorción del sistema, lo que permite determinar el espectro de absorción y, a su vez, inferir si existe transparencia inducida electromagnéticamente.

En este caso, se busca determinar si el acoplamiento entre moléculas puede inducir transparencia electromagnética utilizando un bombeo de prueba que pueda excitar el primer cromóforo. Para ilustrar esto, se puede hacer una analogía con un sistema de tres niveles

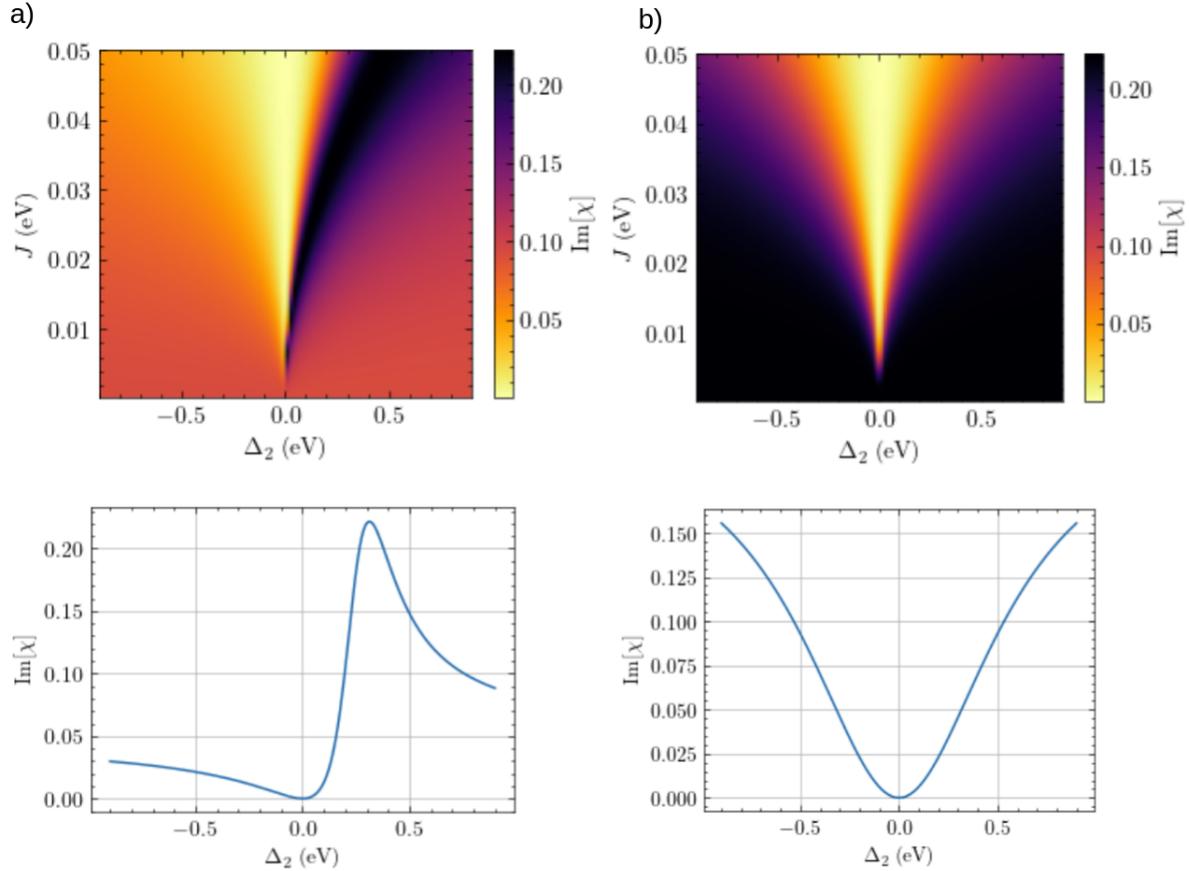


Figura 5.3.: Parte imaginaria de la susceptibilidad lineal del sistema como función de J y $\Delta_2 = \omega_2 - \omega_p$. Se han fijado $\gamma_1 = \gamma_2 = 0.004$ eV, $\Omega = 0.002$ eV y a) $\Delta_1 = 0.005$ eV. b) $\Delta_1 = 0$ eV. Adicionalmente, se muestra el espectro de absorción para $J = 0.042$ eV en cada caso.

tipo Λ , donde se ha observado EIT mediante el uso de dos láseres. En la situación de interés, la interacción de tipo Förster se puede considerar como el mecanismo de bombeo de control.

De esta manera, se generan dos caminos de excitación para la primera molécula. Uno de ellos es directo y proviene del bombeo de prueba, mientras que el otro es indirecto y ocurre debido a la desexcitación de la segunda molécula por vía Förster, la cual fue excitada previamente gracias a este mecanismo de interacción. Por lo tanto, el acoplamiento entre las moléculas induce una interferencia cuántica, lo que implica que estos dos caminos pueden interferir de manera destructiva, maximizándose para algunas frecuencias. Como resultado, la absorción puede reducirse o incluso anularse cuando las vías de excitación se encuentran desfasadas, lo que hace que el sistema se vuelva transparente para el láser de sondeo.

En la figura 5.3 se presentan los espectros de absorción en función de dos variables: la

constante de acoplamiento J y la diferencia entre las frecuencias del bombeo de prueba y la segunda molécula, definida como Δ_2 ; complementariamente se ilustran dos espectros de absorción con J definido. Cuando el valor de Δ_2 es cero y el campo de prueba tiene la misma frecuencia de excitación que el primer cromóforo ($\Delta_1 = 0$), tanto las moléculas como el láser de sondeo están en resonancia. Por lo tanto, cualquier cambio en alguno de estos parámetros resultará en la desintonización de los dos sistemas orgánicos. El bombeo de prueba solo se mantendrá con la misma energía de excitación de la primera molécula si $\Delta_1 = 0$ es igual a cero.

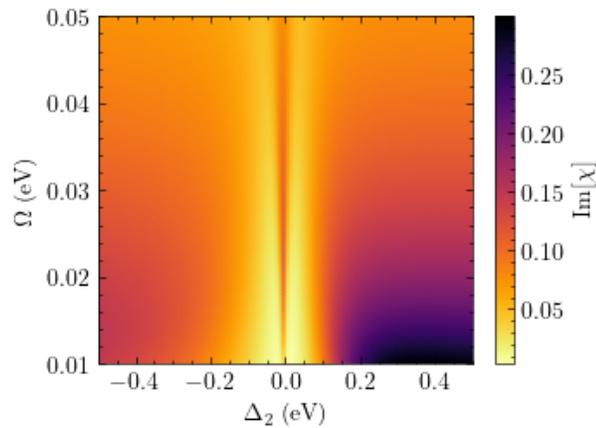


Figura 5.4.: Parte imaginaria de la susceptibilidad lineal del sistema en función de Ω y $\Delta_2 = \omega_2 - \omega_p$. Se ha fijado $\gamma_1 = \gamma_2 = 0.004$ eV, $J = 0.042$ eV y $\Delta_1 = 0.005$ eV.

En las gráficas 5.3a y 5.3b se ha establecido que Δ_1 sea 0.05 eV y 0 eV, respectivamente. Se observa que en valores cercanos a la resonancia, el acoplamiento Förster aumenta la depresión de la curva. De hecho, se puede notar que en esa región se induce transparencia, donde la absorción se reduce considerablemente (< 0.02) en comparación con un sistema en el que no hay interacción entre la materia.

Además, se confirma que no es posible generar Interferencia Electromagnética si las moléculas no interactúan. La diferencia en las intensidades de absorción de los dos espectros, cuando la constante de Förster se acerca a cero, se debe a que en la gráfica 5.3a el láser no está en resonancia con el primer cromóforo, lo cual reduce la probabilidad de excitación de este. De manera similar, cuando las moléculas se encuentran muy separadas en frecuencia, afecta la eficiencia de la interacción, lo que se traduce en un valor menor para J . En analogía con el sistema tipo lambda, se debilita el campo de control y, como resultado, no es posible inducir transparencia.

También se puede observar que la intensidad del acoplamiento favorece la región en la que se produce la transparencia inducida electromagnéticamente, aumentando su ancho. Existe un valor mínimo que debe tener J para que pueda haber interferencia destructiva, lo cual

concuera con lo asumido en un sistema tipo Λ . Además, es importante destacar que la intensidad del bombeo de control debe ser significativamente mayor que la del bombeo de prueba, tal como se esperaría en este tipo de sistema.

En la figura 5.3a, se puede observar una asimetría respecto a Δ_2 , lo cual se debe a la desintonización del láser. Con el fin de lograr una mayor claridad, se han graficado los espectros de absorción con un valor fijo para J . Se puede notar que cuando Δ_1 es diferente de cero, se forma una asimetría en el espectro, lo cual se conoce como resonancia de Fano. Esta asimetría es evidencia de la interferencia cuántica que favorece ciertas frecuencias para EIT.

Ahora se busca encontrar la influencia del bombeo de sondeo. Para ello, se ha calculado el espectro de absorción en función de la disonancia Δ_2 y la energía de Rabi Ω , que representa la intensidad del campo de prueba. La figura 5.4 ilustra este resultado. En esta gráfica se puede observar que la parte imaginaria de la susceptibilidad lineal disminuye cuando la frecuencia del láser se acerca a la frecuencia de la segunda molécula. Sin embargo, cuando estas dos frecuencias están en resonancia, la absorción se vuelve notable. Es importante destacar que esto ocurre cuando la constante de acoplamiento es fuerte, ya que los dos picos observados pueden ser el resultado de la interferencia destructiva entre el campo de prueba y los estados vestidos del sistema molecular.

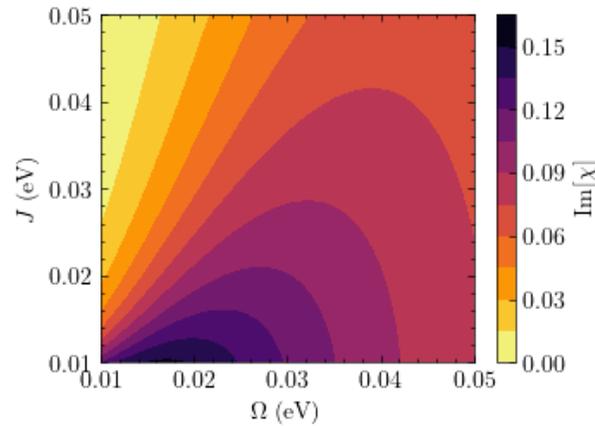


Figura 5.5.: Parte imaginaria de la susceptibilidad lineal del sistema en función de Ω y J . Se han fijado $\gamma_1 = \gamma_2 = 0.004$ eV y $\Delta_1 = \Delta_2 = 0.005$ eV.

Por otro lado, la posición del pico de absorción depende de la disonancia entre el bombeo de prueba y la molécula con la que interactúa directamente, de tal manera que se ubica en $\Delta_2 = -\Delta_1$. Además, se ha encontrado que un aumento significativo en la energía de Rabi desfavorece la formación de EIT. Esto se puede fundamentar en el hecho de que el bombeo de prueba dejaría de interactuar débilmente con el primer cromóforo.

La figura 5.5 verifica la condición que se origina en un sistema tipo lambda, donde la interac-

ción causada por el láser de prueba es débil en comparación con la inducida por el campo de control, para generar Interferencia Electromagnética inducida. Esto se debe a que se requiere una transferencia de energía más rápida entre los estados $|X_1\rangle - |X_2\rangle$ que el tiempo de transición entre $|G\rangle - |X_2\rangle$ para fomentar la interferencia cuántica. En este caso, se cumple la condición $\Omega \ll J$. A medida que aumenta el acoplamiento de Förster, el rango de la energía de Rabi Ω se amplía sin violar la condición mencionada, lo cual concuerda con lo observado en la figura 5.4.

Conclusiones

En esta tesis, se estudió la respuesta óptica de algunos tipos de sistemas orgánicos. En general, se resalta que los sistemas de moléculas orgánicas bajo estudio exhiben efectos atractivos, tales como el antiagrupamiento de fotones, el cambio selectivo de la polarización de la luz y la transparencia electromagnética inducida, que resultan ser relevantes para el desarrollo de plataformas óptico-cuánticas. Estos efectos se suman a las ventajas que tienen respecto a otros emisores ópticos, como su facilidad de fabricación y escalabilidad.

Por otro lado, teniendo en cuenta la importancia que tienen las vibraciones en los sistemas orgánicos y cómo estas pueden ser condicionales para su uso en tecnologías cuánticas, se analizó el efecto de la asistencia vibracional que mide la interacción entre la molécula y el modo de luz confinado en la microcavidad. Se encontró que este mecanismo genera decoherencia en el sistema y actúa como un mecanismo selectivo, lo cual se refleja en la dinámica y emisión del sistema.

Particularmente, se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- Se encontró que los términos disipativos fonónicos modifican la intensidad relativa de los picos de emisión, provocando su ensanchamiento y desplazamiento, lo que conduce a la coalescencia o supresión de los mismos.
- Se determinaron algunos conjuntos de parámetros para obtener estados vestidos con una predominancia de características polaritónicas, fotónicas o de molécula.
- En el caso del bombeo coherente polarizado, se observó que este tipo de bombeo promueve una ocupación selectiva de estados en el régimen estacionario. Un hallazgo relevante es el papel que tiene la interacción Förster al permitir la generación de fotones con polarización izquierda, a pesar de que el sistema es bombeado con luz de polarización contraria. También se encontró una región en la cual los fotones emitidos por el sistema exhiben un comportamiento no clásico de luz. Además, se descubrió que los términos disipativos fonónicos afectan el número medio de partículas, y la incidencia de cada tasa γ_θ y P_θ varía según la región de valores en consideración.
- Se evidenció un anticruce en los espectros de fotoluminiscencia cuando el sistema está siendo sometido a un bombeo coherente polarizado y pulsado. Al analizar un espectro de emisión en un tiempo fijo como referencia, se observó la formación de tres picos de

emisión. Uno de ellos, que resulta relevante a lo largo del tiempo, se origina por las transiciones ópticas de la primera variedad. El pico central, que se hace perceptible cuando las frecuencias del láser, el modo fotónico con polarización derecha y el primer cromóforo están en resonancia, proviene de una transición óptica desde un estado con un fuerte carácter fotónico. Por último, el otro pico de emisión se intensifica con la dinámica del sistema.

- Se encontró que el mecanismo de interacción Förster induce transparencia electromagnética, y se identificó una región de parámetros donde esto ocurre. Se observó que la constante de interacción Förster J favorece el ancho de la región en la que se produce la EIT. Además, se debe cumplir que Ω sea considerablemente menor que J . Idealmente, las frecuencias del láser y el segundo cromóforo deben ser cercanamente resonantes, pero no iguales, para obtener la transparencia electromagnética inducida.

A. Anexo: Derivación del Hamiltoniano semiclásico

Definiendo $H = H_0 + H_I$, como el Hamiltoniano que modela el sistema descrito en la sección 5.1, donde:

$$H_0 = \hbar\omega_1\sigma_1^\dagger\sigma_1 + \hbar\omega_2\sigma_2^\dagger\sigma_2 + \hbar J (\sigma_1^\dagger\sigma_2 + \sigma_2^\dagger\sigma_1),$$

$$H_I = -\varepsilon \cos(\omega_P t) \begin{bmatrix} 0 & 0 & \mathcal{P}_{21} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mathcal{P}_{21} \\ \mathcal{P}_{12} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mathcal{P}_{12} & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$= -\varepsilon \cos(\omega_P t) \{ \mathcal{P}_{12}\sigma_1^\dagger + \mathcal{P}_{21}\sigma_1 \}.$$

El operador evolución temporal $U(t)$ se puede definir a partir de los términos de energía del primer y segundo cromóforo, así que:

$$U(t) = e^{i(\omega_1\sigma_1^\dagger\sigma_1 + \omega_2\sigma_2^\dagger\sigma_2)t} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{i\omega_2 t} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{i\omega_1 t} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{i(\omega_1 + \omega_2)t} \end{bmatrix},$$

entonces, $U(t)H_I U^\dagger(t)$ equivale a:

$$\begin{aligned}
&= -\varepsilon \cos(\omega_P t) \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{i\omega_2 t} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{i\omega_1 t} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{i(\omega_1+\omega_2)t} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & \mathcal{P}_{21} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mathcal{P}_{21} \\ \mathcal{P}_{12} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mathcal{P}_{12} & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{-i\omega_2 t} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{-i\omega_1 t} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-i(\omega_1+\omega_2)t} \end{bmatrix} \\
&= -\varepsilon \cos(\omega_P t) \begin{bmatrix} 0 & \mathcal{P}_{21}e^{-i\omega_1 t} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mathcal{P}_{21}e^{-i\omega_1 t} & 0 \\ \mathcal{P}_{12}e^{i\omega_1 t} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mathcal{P}_{12}e^{i\omega_1 t} & 0 & 0 \end{bmatrix} \\
&= -\frac{\varepsilon}{2} \{e^{i\omega_P t} + e^{-i\omega_P t}\} \begin{bmatrix} 0 & \mathcal{P}_{21}e^{-i\omega_1 t} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mathcal{P}_{21}e^{-i\omega_1 t} & 0 \\ \mathcal{P}_{12}e^{i\omega_1 t} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mathcal{P}_{12}e^{i\omega_1 t} & 0 & 0 \end{bmatrix} \\
&= -\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & \varepsilon \mathcal{P}_{21} \{e^{i(\omega_P-\omega_1)t} + e^{i(-\omega_P-\omega_1)t}\} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon \mathcal{P}_{21} \{e^{i(\omega_P-\omega_1)t} + e^{i(-\omega_P-\omega_1)t}\} & 0 \\ \varepsilon \mathcal{P}_{12} \{e^{i(\omega_1+\omega_P)t} + e^{i(\omega_1-\omega_P)t}\} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon \mathcal{P}_{12} \{e^{i(\omega_1+\omega_P)t} + e^{i(\omega_1-\omega_P)t}\} & 0 & 0 \end{bmatrix}.
\end{aligned}$$

Removiendo los términos rápidamente oscilantes en el Hamiltoniano de interacción, se tiene que:

$$U(t)H_I U^\dagger(t) = -\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & \varepsilon \mathcal{P}_{21} e^{i(\omega_P-\omega_1)t} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon \mathcal{P}_{21} e^{i(\omega_P-\omega_1)t} \\ \varepsilon \mathcal{P}_{12} e^{i(\omega_1-\omega_P)t} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon \mathcal{P}_{12} e^{i(\omega_1-\omega_P)t} & 0 & 0 \end{bmatrix}.$$

Finalmente, retornando a la imagen de Schrödinger usando la transformación inversa: $U^\dagger(t) [\widetilde{H}_I] U(t)$, se obtiene:

$$\begin{aligned}
&= -\frac{1}{2}U^\dagger(t) \begin{bmatrix} 0 & \varepsilon\mathcal{P}_{21}e^{i(\omega_P-\omega_1)t} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon\mathcal{P}_{21}e^{i(\omega_P-\omega_1)t} & 0 \\ \varepsilon\mathcal{P}_{12}e^{i(\omega_1-\omega_P)t} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon\mathcal{P}_{12}e^{i(\omega_1-\omega_P)t} & 0 & 0 \end{bmatrix} U(t) \\
&= -\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{-i\omega_2t} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{-i\omega_1t} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-i(\omega_1+\omega_2)t} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & \varepsilon\mathcal{P}_{21}e^{i(\omega_P-\omega_1)t} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon\mathcal{P}_{21}e^{i(\omega_P-\omega_1)t} & 0 \\ \varepsilon\mathcal{P}_{12}e^{i(\omega_1-\omega_P)t} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon\mathcal{P}_{12}e^{i(\omega_1-\omega_P)t} & 0 & 0 \end{bmatrix} \\
&\quad \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{i\omega_2t} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{i\omega_1t} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{i(\omega_1+\omega_2)t} \end{bmatrix} \\
&= -\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & \varepsilon\mathcal{P}_{21}e^{i\omega_P t} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon\mathcal{P}_{21}e^{i\omega_P t} & 0 \\ \varepsilon\mathcal{P}_{12}e^{-i\omega_P t} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon\mathcal{P}_{12}e^{-i\omega_P t} & 0 & 0 \end{bmatrix}.
\end{aligned}$$

Definiendo los elementos de matriz de dipolo como:

$$\mathcal{P}_{12} = \mathcal{P}_{21}^* = |\mathcal{P}_{12}|e^{-i\phi_P},$$

y

$$\Omega_P = \frac{\varepsilon|\mathcal{P}_{12}|}{\hbar}.$$

Entonces,

$$H_I = -\frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & \Omega_P e^{i\phi_P} e^{i\omega_P t} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \Omega_P e^{i\phi_P} e^{i\omega_P t} \\ \Omega_P e^{-i\phi_P} e^{-i\omega_P t} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \Omega_P e^{-i\phi_P} e^{-i\omega_P t} & 0 & 0 \end{bmatrix}.$$

Finalmente, el Hamiltoniano del sistema se escribe como:

$$\begin{aligned}
H &= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \hbar\omega_2 & \hbar J & 0 \\ 0 & \hbar J & \hbar\omega_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \hbar(\omega_1 + \omega_2) \end{bmatrix} - \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & \Omega_P e^{i\phi_P} e^{i\omega_P t} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \Omega_P e^{i\phi_P} e^{i\omega_P t} \\ \Omega_P e^{-i\phi_P} e^{-i\omega_P t} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \Omega_P e^{-i\phi_P} e^{-i\omega_P t} & 0 & 0 \end{bmatrix} \\
&= \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & -\Omega_P e^{i\phi_P} e^{i\omega_P t} & 0 \\ 0 & 2\omega_2 & 2J & -\Omega_P e^{i\phi_P} e^{i\omega_P t} \\ -\Omega_P e^{-i\phi_P} e^{-i\omega_P t} & 2J & 2\omega_1 & 0 \\ 0 & -\Omega_P e^{-i\phi_P} e^{-i\omega_P t} & 0 & 2(\omega_1 + \omega_2) \end{bmatrix} \\
&= \hbar\omega_1 \sigma_1^\dagger \sigma_1 + \hbar\omega_2 \sigma_2^\dagger \sigma_2 + \hbar J (\sigma_1^\dagger \sigma_2 + \sigma_1 \sigma_2^\dagger) - \frac{\hbar\Omega}{2} (e^{-i\phi_P} e^{-i\omega_P t} \sigma_1^\dagger + e^{i\phi_P} e^{i\omega_P t} \sigma_1).
\end{aligned}$$

Ahora, transformando el sistema al marco de onda rotante a través de la transformación unitaria:

$$\begin{aligned}
\tilde{U} &= e^{-i\omega_P(\sigma_1^\dagger \sigma_1 + \sigma_2^\dagger \sigma_2)t} \\
e^{-i(\sigma_1^\dagger \sigma_1 + \sigma_2^\dagger \sigma_2)t} \sigma_1 e^{i(\sigma_1^\dagger \sigma_1 + \sigma_2^\dagger \sigma_2)t} &= e^{-i\omega_P t} \sigma_1 \\
e^{-i(\sigma_1^\dagger \sigma_1 + \sigma_2^\dagger \sigma_2)t} \sigma_2 e^{i(\sigma_1^\dagger \sigma_1 + \sigma_2^\dagger \sigma_2)t} &= e^{-i\omega_P t} \sigma_2.
\end{aligned}$$

Luego,

$$\begin{aligned}
\tilde{U} H \tilde{U}^\dagger &= \hbar\omega_1 \tilde{U} \sigma_1^\dagger \tilde{U}^\dagger \tilde{U} \sigma_1 \tilde{U}^\dagger + \hbar\omega_2 \tilde{U} \sigma_2^\dagger \tilde{U}^\dagger \tilde{U} \sigma_2 \tilde{U}^\dagger + \hbar J (\tilde{U} \sigma_1^\dagger \tilde{U}^\dagger \tilde{U} \sigma_2 \tilde{U}^\dagger + \tilde{U} \sigma_1 \tilde{U}^\dagger \tilde{U} \sigma_2^\dagger \tilde{U}^\dagger) \\
&\quad - \frac{\hbar\Omega}{2} (e^{-i\phi_P} e^{-i\omega_P t} \tilde{U}^\dagger \sigma_1^\dagger \tilde{U} + e^{i\phi_P} e^{i\omega_P t} \tilde{U}^\dagger \sigma_1 \tilde{U}) \\
&= \hbar\omega_1 [e^{i\omega_P t} \sigma_1^\dagger] [e^{-i\omega_P t} \sigma_1] + \hbar J ([e^{i\omega_P t} \sigma_1^\dagger] [e^{-i\omega_P t} \sigma_2] + [e^{-i\omega_P t} \sigma_1] [e^{i\omega_P t} \sigma_2^\dagger]) \\
&\quad + \hbar\omega_2 [e^{i\omega_P t} \sigma_2^\dagger] [e^{-i\omega_P t} \sigma_2] - \frac{\hbar\Omega}{2} (e^{-i\phi_P} e^{-i\omega_P t} [e^{i\omega_P t} \sigma_1^\dagger] + e^{i\phi_P} e^{i\omega_P t} [e^{-i\omega_P t} \sigma_1]) \\
&= \hbar\omega_1 \sigma_1^\dagger \sigma_1 + \hbar\omega_2 \sigma_2^\dagger \sigma_2 + \hbar J (\sigma_1^\dagger \sigma_2 + \sigma_1 \sigma_2^\dagger) - \frac{\hbar\Omega}{2} (e^{-i\phi_P} \sigma_1^\dagger + e^{i\phi_P} \sigma_1).
\end{aligned}$$

Por otra parte, teniendo en cuenta la evolución temporal que sigue un estado bajo la transformación unitaria al marco de onda rotante, se puede deducir que:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\tilde{U}|\psi\rangle &= \frac{d\tilde{U}}{dt}|\psi\rangle + \tilde{U}\frac{d|\psi\rangle}{dt} \\ &= \frac{d\tilde{U}}{dt}|\psi\rangle + \tilde{U}H|\psi\rangle\end{aligned}$$

$$\frac{d}{dt}\tilde{U}|\psi\rangle = \frac{d\tilde{U}}{dt}\tilde{U}^\dagger\tilde{U}|\psi\rangle + i\hbar\tilde{U}H\tilde{U}^\dagger\tilde{U}|\psi\rangle$$

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}|\tilde{\psi}\rangle &= \frac{d\tilde{U}}{dt}\tilde{U}^\dagger|\tilde{\psi}\rangle + i\hbar\tilde{U}H\tilde{U}^\dagger|\tilde{\psi}\rangle \\ &= \left[\frac{d\tilde{U}}{dt}\tilde{U}^\dagger + i\hbar\tilde{U}H\tilde{U}^\dagger \right] |\tilde{\psi}\rangle.\end{aligned}$$

Donde,

$$\begin{aligned}\frac{d\tilde{U}}{dt} &= -i\omega_P \left(\sigma_1^\dagger\sigma_1 + \sigma_2^\dagger\sigma_2 \right) e^{i\omega_P(\sigma_1^\dagger\sigma_1 + \sigma_2^\dagger\sigma_2)t} \\ &= -i\omega_P \left(\sigma_1^\dagger\sigma_1 + \sigma_2^\dagger\sigma_2 \right) \tilde{U}.\end{aligned}$$

Por lo tanto,

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}|\tilde{\psi}\rangle &= \left[-i\omega_P \left(\sigma_1^\dagger\sigma_1 + \sigma_2^\dagger\sigma_2 \right) \tilde{U}\tilde{U}^\dagger + i\tilde{U}H\tilde{U}^\dagger \right] |\tilde{\psi}\rangle \\ &= \left[-i\omega_P \left(\sigma_1^\dagger\sigma_1 + \sigma_2^\dagger\sigma_2 \right) + i\tilde{U}H\tilde{U}^\dagger \right] |\tilde{\psi}\rangle \\ &= i \underbrace{\left[-\omega_P \left(\sigma_1^\dagger\sigma_1 + \sigma_2^\dagger\sigma_2 \right) + \tilde{U}H\tilde{U}^\dagger \right]}_{\tilde{H}} |\tilde{\psi}\rangle.\end{aligned}$$

Es decir,

$$\begin{aligned}\tilde{H} &= \hbar\omega_1\sigma_1^\dagger\sigma_1 + \hbar\omega_2\sigma_2^\dagger\sigma_2 + \hbar J \left(\sigma_1^\dagger\sigma_2 + \sigma_1\sigma_2^\dagger \right) \\ &\quad - \frac{\hbar\Omega}{2} \left(e^{-i\phi_P}\sigma_1^\dagger + e^{i\phi_P}\sigma_1 \right) - \hbar\omega_P \left(\sigma_1^\dagger\sigma_1 + \sigma_2^\dagger\sigma_2 \right)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\tilde{H} &= \hbar(\omega_1 - \omega_P)\sigma_1^\dagger\sigma_1 + \hbar(\omega_2 - \omega_P)\sigma_2^\dagger\sigma_2 + \hbar J \left(\sigma_1^\dagger\sigma_2 + \sigma_1\sigma_2^\dagger \right) \\
&\quad - \frac{\hbar\Omega}{2} \left(e^{-i\phi_P}\sigma_1^\dagger + e^{i\phi_P}\sigma_1 \right) \\
&= \hbar\Delta_1\sigma_1^\dagger\sigma_1 + \hbar\Delta_2\sigma_2^\dagger\sigma_2 + \hbar J \left(\sigma_1^\dagger\sigma_2 + \sigma_1\sigma_2^\dagger \right) - \frac{\hbar\Omega}{2} \left(e^{-i\phi_P}\sigma_1^\dagger + e^{i\phi_P}\sigma_1 \right). \quad (\text{A.1})
\end{aligned}$$

B. Anexo: Derivación de Liouvilliano

$$\mathcal{L}^{n,n-1}$$

En este anexo se presenta la forma de la matriz Liouvilliana en el subespacio que conecta variedades consecutivas para el sistema mencionado en la sección 3.3. Para ello partimos de la ecuación maestra para la evolución temporal de la matriz densidad del sistema, reescrita en forma matricial. Esto es:

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} \equiv \mathcal{L}\hat{\rho}. \quad (\text{B.1})$$

Donde: $d\hat{\rho}$ representa la forma vectorizada de la matriz densidad ρ y \mathcal{L} es la matriz evolución de este sistema dinámico (matriz Liouvilliana). Para asegurar que el Liouvilliano del sistema se puede descomponer en bloques que preserven la variedad de excitación, es crucial que los mecanismos disipativos conserven dicha variedad. Para lograr esto, se descarta el bombeo incoherente y se introducen los términos de la emisión espontánea y estimulada, como términos efectivos en un Hamiltoniano no hermítico K . Bajo estas consideraciones, la ecuación maestra (3.21) se puede expresar de la siguiente forma:

$$\frac{d}{dt}\rho = -\frac{i}{\hbar}[K, \rho] + \mathcal{L}_{\hat{\sigma}_1^\dagger \hat{a}}(\rho) + \mathcal{L}_{\hat{a}^\dagger \hat{\sigma}_1}(\rho) + \mathcal{L}_{\hat{\sigma}_2^\dagger \hat{a}}(\rho) + \mathcal{L}_{\hat{a}^\dagger \hat{\sigma}_2}(\rho), \quad (\text{B.2})$$

donde $K = H - i\hbar(\frac{\gamma}{2}(\hat{\sigma}_1^\dagger \hat{\sigma}_1 + \hat{\sigma}_2^\dagger \hat{\sigma}_2) + \frac{\kappa}{2}\hat{a}^\dagger \hat{a})$. En general, $\mathcal{L}^{n,m}$ tiene dimensión 16×16 para el sistema en cuestión, y se puede expandir en la base $\{|1, n\rangle\langle 1, m|, |1, n\rangle\langle 2, m-1|, |1, n\rangle\langle 3, m-1|, |1, n\rangle\langle 4, m-2|, |2, n-1\rangle\langle 1, m|, |2, n-1\rangle\langle 2, m-1|, |2, n-1\rangle\langle 3, m-1|, |2, n-1\rangle\langle 4, m-2|, |3, n-1\rangle\langle 1, m|, |3, n-1\rangle\langle 2, m-1|, |3, n-1\rangle\langle 3, m-1|, |3, n-1\rangle\langle 4, m-2|, |4, n-2\rangle\langle 1, m|, |4, n-2\rangle\langle 2, m-1|, |4, n-2\rangle\langle 3, m-1|, |4, n-2\rangle\langle 4, m-2|\}$. A continuación, se obtiene de manera explícita la ecuación de evolución, para los elementos de la matriz densidad en la base descrita.

$$\begin{aligned}
\dot{\rho}_{1n,1m} &= (n-m) \left[-\frac{\kappa}{2} + \omega_c \right] \rho_{1n,1m} \\
&+ g_1 \sqrt{n} (\sin(\theta) \rho_{2n-1,1m} + \cos(\theta) \rho_{3n-1,1m}) \\
&- g_1 \sqrt{m} (\sin(\theta) \rho_{1n,2m-1} + \cos(\theta) \rho_{1n,3m-1}) \\
&+ g_2 \sqrt{n} (-\cos(\theta) \rho_{2n-1,1m} + \sin(\theta) \rho_{3n-1,1m}) \\
&- g_2 \sqrt{m} (-\cos(\theta) \rho_{1n,2m-1} + \sin(\theta) \rho_{1n,3m-1}) \\
&+ P_v \sqrt{nm} [\rho_{2n-1,2m-1} + \rho_{3n-1,3m-1}] + \frac{\gamma_v}{2} (-2n - 2m) \rho_{1n,1m}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\dot{\rho}_{2n,2m} &= (n-m) \left[-\frac{\kappa}{2} + \omega_c \right] \rho_{2n,2m} \\
&+ g_1 (-\sqrt{n} \cos(\theta) \rho_{4n-1,2m} + \sqrt{n+1} \sin(\theta) \rho_{1n+1,2m}) \\
&- g_1 (-\sqrt{m} \cos(\theta) \rho_{2n,4m-1} + \sqrt{m+1} \sin(\theta) \rho_{2n,1m+1}) \\
&+ g_2 (-\sqrt{n+1} \cos(\theta) \rho_{1n+1,2m} + \sqrt{n} \sin(\theta) \rho_{4n-1,2m}) \\
&- g_2 (-\sqrt{m+1} \cos(\theta) \rho_{2n,1m+1} + \sqrt{m} \sin(\theta) \rho_{2n,4m-1}) \\
&+ \frac{\gamma_v}{2} \left(2\sqrt{(n+1)(m+1)} \rho_{1n+1,1m+1} - n\rho_{2n,2m} - m\rho_{2n,2m} \right) \\
&+ \frac{P_v}{2} (\sqrt{nm} \rho_{4n-1,4m-1} - (n+1)\rho_{2n,2m} - (m+1)\rho_{2n,2m})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\dot{\rho}_{3n,3m} &= (n-m) \left[-\frac{\kappa}{2} + \omega_c \right] \rho_{3n,3m} \\
&+ g_1 (\sqrt{n} \sin(\theta) \rho_{4n-1,3m} + \sqrt{n+1} \cos(\theta) \rho_{1n+1,3m}) \\
&- g_1 (\sqrt{m} \sin(\theta) \rho_{3n,4m-1} + \sqrt{m+1} \cos(\theta) \rho_{3n,1m+1}) \\
&+ g_2 (\sqrt{n+1} \sin(\theta) \rho_{1n+1,3m} + \sqrt{n} \cos(\theta) \rho_{4n-1,3m}) \\
&- g_2 (\sqrt{m+1} \sin(\theta) \rho_{3n,1m+1} + \sqrt{m} \cos(\theta) \rho_{3n,4m-1}) \\
&+ \frac{\gamma_v}{2} \left(2\sqrt{(n+1)(m+1)} \rho_{1n+1,1m+1} - n\rho_{3n,3m} - m\rho_{3n,3m} \right) \\
&+ \frac{P_v}{2} (\sqrt{nm} \rho_{4n-1,4m-1} - (n+1)\rho_{3n,3m} - (m+1)\rho_{3n,3m})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\dot{\rho}_{4n,4m} &= (n-m) \left[-\frac{\kappa}{2} + \omega_c \right] \rho_{4n,4m} \\
&+ g_1 \sqrt{n+1} (\sin(\theta) \rho_{3n+1,4m} - \cos(\theta) \rho_{2n+1,4m}) \\
&- g_1 \sqrt{m+1} (\sin(\theta) \rho_{4n,3m+1} - \cos(\theta) \rho_{4n,2m+1}) \\
&+ g_2 \sqrt{n+1} (\cos(\theta) \rho_{3n+1,4m} + \sin(\theta) \rho_{2n+1,4m}) \\
&- g_2 \sqrt{m+1} (\cos(\theta) \rho_{4n,3m+1} + \sin(\theta) \rho_{4n,2m+1}) \\
&+ \frac{\gamma_v}{2} \left(2\sqrt{(n+1)(m+1)} (\rho_{2n+1,2m+1} + \rho_{3n+1,3m+1}) \right) \\
&+ \frac{P_v}{2} [-2(n+m+2) \rho_{4n,4m}]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\dot{\rho}_{1n,2m} &= (n-m) \left[-\frac{\kappa}{2} + \omega_c \right] \rho_{1n,2m} \\
&+ g_1 \sqrt{n} (\sin(\theta) \rho_{2n-1,2m} + \cos(\theta) \rho_{3n-1,2m}) \\
&- g_1 \left(-\sqrt{m} \cos(\theta) \rho_{1n,4m-1} + \sqrt{m+1} \sin(\theta) \rho_{1n,1m+1} \right) \\
&+ g_2 \sqrt{n} (-\cos(\theta) \rho_{2n-1,2m} + \sin(\theta) \rho_{3n-1,2m}) \\
&- g_2 \left(-\sqrt{m+1} \cos(\theta) \rho_{1n,1m+1} + \sqrt{m} \sin(\theta) \rho_{1n,4m-1} \right) \\
&+ \frac{P_v}{2} \left[-2\sqrt{nm} \sin(2\theta) \rho_{2n-1,4m-1} - 2\sqrt{nm} \cos(2\theta) \rho_{3n-1,4m-1} - (m+1) \rho_{1n,2m} \right] \\
&+ \frac{\gamma_v}{2} (-2n \rho_{1n,2m} - m \rho_{1n,2m}) - \frac{\gamma}{2} (-\rho_{1n,2m}) - \lambda_2 \rho_{1n,2m}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\dot{\rho}_{1n,3m} &= (n-m) \left[-\frac{\kappa}{2} + \omega_c \right] \rho_{1n,3m} \\
&+ g_1 \sqrt{n} (\sin(\theta) \rho_{2n-1,3m} + \cos(\theta) \rho_{3n-1,3m}) \\
&- g_1 \left(\sqrt{m} \sin(\theta) \rho_{1n,4m-1} + \sqrt{m+1} \cos(\theta) \rho_{1n,1m+1} \right) \\
&+ g_2 \sqrt{n} (-\cos(\theta) \rho_{2n-1,3m} + \sin(\theta) \rho_{3n-1,3m}) \\
&- g_2 \left(\sqrt{m+1} \sin(\theta) \rho_{1n,1m+1} + \sqrt{m} \cos(\theta) \rho_{1n,4m-1} \right) + \frac{\gamma_v}{2} (-2n \rho_{1n,3m} - m \rho_{1n,3m}) \\
&+ \frac{P_v}{2} \left[-2\sqrt{nm} \cos(2\theta) \rho_{2n-1,4m-1} + 2\sqrt{nm} \sin(2\theta) \rho_{3n-1,4m-1} - (m+1) \rho_{1n,3m} \right] \\
&- \frac{\gamma}{2} (-\rho_{1n,3m}) - \lambda_3 \rho_{1n,3m}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\dot{\rho}_{1n,4m} &= (n-m) \left[-\frac{\kappa}{2} + \omega_c \right] \rho_{1n,4m} \\
&+ g_1 \sqrt{n} (\sin(\theta) \rho_{2n-1,1m} + \cos(\theta) \rho_{3n-1,1m}) \\
&- g_1 \sqrt{m+1} (\sin(\theta) \rho_{1n,3m+1} - \cos(\theta) \rho_{1n,2m+1}) \\
&+ g_2 \sqrt{n} (-\cos(\theta) \rho_{2n-1,1m} + \sin(\theta) \rho_{3n-1,1m}) \\
&- g_2 \sqrt{m+1} (\cos(\theta) \rho_{1n,3m+1} + \sin(\theta) \rho_{1n,2m+1}) + \frac{\gamma_v}{2} (-2n) \rho_{1n,4m} \\
&+ \frac{P_v}{2} (m+1) [-2\rho_{1n,4m}] - \frac{\gamma}{2} (-2\rho_{1n,4m}) - \lambda_4 \rho_{1n,4m}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\dot{\rho}_{2n,1m} &= (n-m) \left[-\frac{\kappa}{2} + \omega_c \right] \rho_{2n,1m} \\
&+ g_1 \left(-\sqrt{n} \cos(\theta) \rho_{4n-1,1m} + \sqrt{n+1} \sin(\theta) \rho_{1n+1,1m} \right) \\
&- g_1 \sqrt{m} (\sin(\theta) \rho_{2n,2m-1} + \cos(\theta) \rho_{2n,3m-1}) \\
&- g_1 \sqrt{m} (\sin(\theta) \rho_{2n,2m-1} + \cos(\theta) \rho_{2n,3m-1}) \\
&+ g_2 \left(-\sqrt{n+1} \cos(\theta) \rho_{1n+1,1m} + \sqrt{n} \sin(\theta) \rho_{4n-1,1m} \right) \\
&- g_2 \sqrt{m} (-\cos(\theta) \rho_{2n,2m-1} + \sin(\theta) \rho_{2n,3m-1}) \\
&+ \frac{\gamma_v}{2} (-n \rho_{2n,1m} - 2m \rho_{2n,1m}) - \frac{\gamma}{2} (\rho_{2n,1m}) + \lambda_2 \rho_{2n,1m} \\
&+ \frac{P_v}{2} (-2\sqrt{nm} \sin(2\theta) \rho_{4n-1,2m-1} - 2\sqrt{nm} \cos(2\theta) \rho_{4n-1,3m-1} - (n+1) \rho_{2n,1m})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\dot{\rho}_{2n,3m} &= (n-m) \left[-\frac{\kappa}{2} + \omega_c \right] \rho_{2n,3m} \\
&+ g_1 \left(-\sqrt{n} \cos(\theta) \rho_{4n-1,3m} + \sqrt{n+1} \sin(\theta) \rho_{1n+1,3m} \right) \\
&- g_1 \left(\sqrt{m} \sin(\theta) \rho_{2n,4m-1} + \sqrt{m+1} \cos(\theta) \rho_{2n,1m+1} \right) \\
&+ g_2 \left(-\sqrt{n+1} \cos(\theta) \rho_{1n+1,3m} + \sqrt{n} \sin(\theta) \rho_{4n-1,3m} \right) \\
&- g_2 \left(\sqrt{m+1} \sin(\theta) \rho_{2n,1m+1} + \sqrt{m} \cos(\theta) \rho_{2n,4m-1} \right) \\
&+ \frac{\gamma_v}{2} (-n \rho_{2n,3m} - m \rho_{2n,3m}) + \lambda_2 \rho_{2n,3m} - \lambda_3 \rho_{2n,3m} \\
&+ \frac{P_v}{2} (-(n+1) \rho_{2n,3m} - (m+1) \rho_{2n,3m})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\dot{\rho}_{2n,4m} &= (n-m) \left[-\frac{\kappa}{2} + \omega_c \right] \rho_{2n,4m} \\
&+ g_1 \left(-\sqrt{n} \cos(\theta) \rho_{4n-1,4m} + \sqrt{n+1} \sin(\theta) \rho_{1n+1,4m} \right) \\
&- g_1 \sqrt{m+1} \left(\sin(\theta) \rho_{2n,3m+1} - \cos(\theta) \rho_{2n,2m+1} \right) \\
&+ g_2 \left(-\sqrt{n+1} \cos(\theta) \rho_{1n+1,4m} + \sqrt{n} \sin(\theta) \rho_{4n-1,4m} \right) \\
&- g_2 \sqrt{m+1} \left(\cos(\theta) \rho_{2n,3m+1} + \sin(\theta) \rho_{2n,2m+1} \right) \\
&+ \frac{\gamma_v}{2} \left(-2 \cos(2\theta) \sqrt{(n+1)(m+1)} \rho_{1n+1,3m+1} \right. \\
&\quad \left. - 2 \sin(2\theta) \sqrt{(n+1)(m+1)} \rho_{1n+1,2m+1} - n \rho_{2n,4m} \right) \\
&+ \frac{P_v}{2} \left(-(n+1) \rho_{2n,4m} - (m+1) \rho_{2n,4m} \right) + \lambda_2 \rho_{2n,3m} - \lambda_4 \rho_{2n,4m}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\dot{\rho}_{3n,1m} &= (n-m) \left[-\frac{\kappa}{2} + \omega_c \right] \rho_{3n,1m} \\
&+ g_1 \left(\sqrt{n} \sin(\theta) \rho_{4n-1,1m} + \sqrt{n+1} \cos(\theta) \rho_{1n+1,1m} \right) \\
&- g_1 \sqrt{m} \left(\sin(\theta) \rho_{3n,2m-1} + \cos(\theta) \rho_{3n,3m-1} \right) \\
&+ g_2 \left(\sqrt{n+1} \sin(\theta) \rho_{1n+1,1m} + \sqrt{n} \cos(\theta) \rho_{4n-1,1m} \right) \\
&- g_2 \sqrt{m} \left(-\cos(\theta) \rho_{3n,2m-1} + \sin(\theta) \rho_{3n,3m-1} \right) \\
&+ \frac{\gamma_v}{2} \left(-n \rho_{3n,1m} - 2m \rho_{3n,1m} \right) + \lambda_3 \rho_{3n,1m} - \frac{\gamma}{2} \left(\rho_{3n,1m} \right) \\
&+ \frac{P_v}{2} \left(2\sqrt{nm} \sin(2\theta) \rho_{4n-1,3m-1} + 2\sqrt{nm} \cos(2\theta) \rho_{4n-1,2m-1} - (n+1) \rho_{3n,1m} \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\dot{\rho}_{3n,2m} &= (n-m) \left[-\frac{\kappa}{2} + \omega_c \right] \rho_{3n,2m} \\
&+ g_1 \left(\sqrt{n} \sin(\theta) \rho_{4n-1,2m} + \sqrt{n+1} \cos(\theta) \rho_{1n+1,2m} \right) \\
&- g_1 \left(-\sqrt{m} \cos(\theta) \rho_{3n,4m-1} + \sqrt{m+1} \sin(\theta) \rho_{3n,1m+1} \right) \\
&+ g_2 \left(\sqrt{n+1} \sin(\theta) \rho_{1n+1,2m} + \sqrt{n} \cos(\theta) \rho_{4n-1,2m} \right) \\
&- g_2 \left(-\sqrt{m+1} \cos(\theta) \rho_{3n,1m+1} + \sqrt{m} \sin(\theta) \rho_{3n,4m-1} \right) \\
&+ \frac{\gamma_v}{2} \left(-n \rho_{3n,2m} - m \rho_{3n,2m} \right) \\
&+ \frac{P_v}{2} \left(-(n+1) \rho_{3n,2m} - (m+1) \rho_{3n,2m} \right) - \lambda_2 \rho_{2n,3m} + \lambda_3 \rho_{3n,2m}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\dot{\rho}_{3n,4m} &= (n-m) \left[-\frac{\kappa}{2} + \omega_c \right] \rho_{3n,4m} \\
&+ g_1 \left(\sqrt{n} \sin(\theta) \rho_{4n-1,4m} + \sqrt{n+1} \cos(\theta) \rho_{1n+1,4m} \right) \\
&- g_1 \sqrt{m+1} \left(\sin(\theta) \rho_{3n,3m+1} - \cos(\theta) \rho_{3n,2m+1} \right) \\
&+ g_2 \left(\sqrt{n+1} \sin(\theta) \rho_{1n+1,4m} + \sqrt{n} \cos(\theta) \rho_{4n-1,4m} \right) \\
&- g_2 \sqrt{m+1} \left(\cos(\theta) \rho_{3n,3m+1} + \sin(\theta) \rho_{3n,2m+1} \right) \\
&+ \frac{\gamma_v}{2} \left(2\sqrt{(n+1)(m+1)} \sin(2\theta) \rho_{1n+1,3m+1} \right. \\
&\quad \left. - 2\sqrt{(n+1)(m+1)} \cos(2\theta) \rho_{1n+1,2m+1} - n \rho_{3n,4m} \right) \\
&+ \frac{P_v}{2} \left(-(n+1) \rho_{3n,4m} - 2(m+1) \rho_{3n,4m} \right) - \lambda_2 \rho_{3n,4m} + \lambda_3 \rho_{3n,4m} - \frac{\gamma}{2} \left(-\rho_{3n,4m} \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\dot{\rho}_{4n,1m} &= (n-m) \left[-\frac{\kappa}{2} + \omega_c \right] \rho_{4n,1m} \\
&+ g_1 \sqrt{n+1} (\sin(\theta) \rho_{3n+1,1m} - \cos(\theta) \rho_{2n+1,1m}) \\
&- g_1 \sqrt{m} (\sin(\theta) \rho_{4n,2m-1} + \cos(\theta) \rho_{4n,3m-1}) \\
&+ g_2 \sqrt{n+1} (\cos(\theta) \rho_{3n+1,1m} + \sin(\theta) \rho_{2n+1,1m}) \\
&- g_2 \sqrt{m} (-\cos(\theta) \rho_{4n,2m-1} + \sin(\theta) \rho_{4n,3m-1}) \\
&+ \frac{\gamma_v}{2} (-2m \rho_{4n,1m}) + \frac{P_v}{2} [-2(n+1) \rho_{4n,1m}] + \lambda_4 \rho_{4n,1m} - \frac{\gamma}{2} (2\rho_{4n,1m})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\dot{\rho}_{4n,2m} &= (n-m) \left[-\frac{\kappa}{2} + \omega_c \right] \rho_{4n,2m} \\
&+ g_1 \sqrt{n+1} (\sin(\theta) \rho_{3n+1,2m} - \cos(\theta) \rho_{2n+1,2m}) \\
&- g_1 (-\sqrt{m} \cos(\theta) \rho_{4n,4m-1} + \sqrt{m+1} \sin(\theta) \rho_{4n,1m+1}) \\
&+ g_2 \sqrt{n+1} (\cos(\theta) \rho_{3n+1,2m} + \sin(\theta) \rho_{2n+1,2m}) \\
&- g_2 (-\sqrt{m+1} \cos(\theta) \rho_{4n,1m+1} + \sqrt{m} \sin(\theta) \rho_{4n,4m-1}) \\
&+ \frac{\gamma_v}{2} \left(-2 \cos(2\theta) \sqrt{(n+1)(m+1)} \rho_{3n+1,1m+1} \right. \\
&\quad \left. - 2 \sin(2\theta) \sqrt{(n+1)(m+1)} \rho_{2n+1,1m+1} - m \rho_{4n,2m} \right) \\
&+ \frac{P_v}{2} [-2(n+1) \rho_{4n,2m} - (m+1) \rho_{4n,2m}] + \lambda_4 \rho_{4n,2m} - \lambda_2 \rho_{4n,2m}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\dot{\rho}_{4n,3m} &= (n-m) \left[-\frac{\kappa}{2} + \omega_c \right] \rho_{4n,3m} \\
&+ g_1 \sqrt{n+1} (\sin(\theta) \rho_{3n+1,3m} - \cos(\theta) \rho_{2n+1,3m}) \\
&- g_1 (\sqrt{m} \sin(\theta) \rho_{4n,4m-1} + \sqrt{m+1} \cos(\theta) \rho_{4n,1m+1}) \\
&+ g_2 \sqrt{n+1} (\cos(\theta) \rho_{3n+1,3m} + \sin(\theta) \rho_{2n+1,3m}) \\
&- g_2 (\sqrt{m+1} \sin(\theta) \rho_{4n,1m+1} + \sqrt{m} \cos(\theta) \rho_{4n,4m-1}) \\
&+ \frac{\gamma_v}{2} \left(-2 \cos(2\theta) \sqrt{(n+1)(m+1)} \rho_{2n+1,1m+1} \right. \\
&\quad \left. + 2 \sin(2\theta) \sqrt{(n+1)(m+1)} \rho_{3n+1,1m+1} - m \rho_{4n,2m} \right) \\
&+ \frac{P_v}{2} [-2(n+1) \rho_{4n,3m} - (m+1) \rho_{4n,3m}] + \lambda_4 \rho_{4n,2m} - \lambda_3 \rho_{4n,2m}
\end{aligned}$$

Estas ecuaciones se derivaron utilizando las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned}
\sigma_1 |2, n\rangle &= \sin(\theta) |1, n\rangle & \sigma_1 |3, n\rangle &= \cos(\theta) |1, n\rangle & \sigma_1 |4, n\rangle &= \sin(\theta) |3, n\rangle - \cos(\theta) |2, n\rangle \\
\sigma_1^\dagger |2, n\rangle &= -\cos(\theta) |4, n\rangle & \sigma_1^\dagger |3, n\rangle &= \sin(\theta) |4, n\rangle & \sigma_1^\dagger |1, n\rangle &= \sin(\theta) |2, n\rangle + \cos(\theta) |3, n\rangle \\
\sigma_2 |2, n\rangle &= -\cos(\theta) |1, n\rangle & \sigma_2 |3, n\rangle &= \sin(\theta) |1, n\rangle & \sigma_2 |4, n\rangle &= \sin(\theta) |2, n\rangle + \cos(\theta) |3, n\rangle \\
\sigma_2^\dagger |2, n\rangle &= \sin(\theta) |4, n\rangle & \sigma_2^\dagger |3, n\rangle &= \cos(\theta) |4, n\rangle & \sigma_2^\dagger |1, n\rangle &= \sin(\theta) |3, n\rangle - \cos(\theta) |2, n\rangle
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\sigma_1^\dagger \sigma_1 &= \sin^2(\theta) |2\rangle \langle 2| + \cos^2(\theta) |3\rangle \langle 3| + \sin(\theta) \cos(\theta) (|2\rangle \langle 3| + |3\rangle \langle 2|) + |4\rangle \langle 4| \\
\sigma_2^\dagger \sigma_2 &= \cos^2(\theta) |2\rangle \langle 2| + \sin^2(\theta) |3\rangle \langle 3| - \sin(\theta) \cos(\theta) (|2\rangle \langle 3| + |3\rangle \langle 2|) + |4\rangle \langle 4| \\
\sigma_1 \sigma_1^\dagger &= |1\rangle \langle 1| + \cos^2(\theta) |2\rangle \langle 2| + \sin^2(\theta) |3\rangle \langle 3| - \sin(\theta) \cos(\theta) (|2\rangle \langle 3| + |3\rangle \langle 2|) \\
\sigma_2 \sigma_2^\dagger &= |1\rangle \langle 1| + \sin^2(\theta) |2\rangle \langle 2| + \cos^2(\theta) |3\rangle \langle 3| + \sin(\theta) \cos(\theta) (|2\rangle \langle 3| + |3\rangle \langle 2|)
\end{aligned}$$

Teniendo en cuenta la relación (B.1), es posible construir la representación matricial del Liouvilliano. Dado que se asume que en el sistema solo ocurren transiciones a un fotón, se puede definir $m = n - 1$ y construir $\mathcal{L}^{n,n-1}$ de la siguiente manera:

							Columna 7
							↓
L_{11}	$\eta_{g_1, -g_2}^{n-1, n-1}$	$\eta_{-g_2, -g_1}^{n-1, n-1}$	0	$\eta_{g_1, -g_2}^{n, n}$	$\sqrt{n^2 - n}P_v$...	
$\eta_{-g_1, g_2}^{n-1, n-1}$	L_{22}	0	$\eta_{-g_2, g_1}^{n-2, n-2}$	0	$\eta_{g_1, -g_2}^{n, n}$...	
$\eta_{-g_2, -g_1}^{n-1, n-1}$	0	L_{33}	$\eta_{-g_1, -g_2}^{n-2, n-2}$	0	0	...	
0	$\eta_{g_2, -g_1}^{n-2, n-2}$	$\eta_{-g_1, -g_2}^{n-2, n-2}$	L_{44}	$\eta_{g_1, -g_2}^{n, n}$	0	...	
$\eta_{g_1, -g_2}^{n, n}$	0	0	0	L_{55}	$\eta_{-g_1, g_2}^{n-1, n-1}$...	
$\sqrt{n^2 - n}\gamma_v$	$\eta_{g_1, -g_2}^{n, n}$	0	0	$\eta_{-g_1, g_2}^{n-1, n-1}$	L_{66}	...	
0	0	0	0	0	0	...	
0	$-\sin(2\theta)\sqrt{(n)(n-2)}\gamma_v$	$-\cos(2\theta)\sqrt{(n)(n-2)}\gamma_v$	$\eta_{g_1, -g_2}^{n, n}$	0	$\eta_{-g_2, g_1}^{n-2, n-2}$...	
η_{g_2, g_1}^n	0	0	0	0	0	...	
0	$\eta_{g_2, g_1}^{n, n}$	0	0	0	0	...	
$\sqrt{n^2 - n}\gamma_v$	0	$\eta_{g_2, g_1}^{n, n}$	0	0	0	...	
0	$-\sqrt{(n)(n-2)}\cos(2\theta)\gamma_v$	$\sqrt{(n)(n-2)}\sin(2\theta)\gamma_v$	$\eta_{g_2, g_1}^{n, n}$	0	0	...	
0	0	0	0	$\eta_{g_2, -g_1}^{n-1, n-1}$	0	...	
0	0	0	0	$-\sin(2\theta)(n-1)\gamma_v$	$\eta_{g_2, -g_1}^{n-1, n-1}$...	
0	0	0	0	$-\cos(2\theta)(n-1)\gamma_v$	0	...	
0	0	0	0	0	$\sqrt{(n-1)(n-2)}\gamma_v$...	
...	0	0	$\eta_{g_2, g_1}^{n, n}$	0	$\sqrt{n^2 - n}P_v$	0	
...	0	$-\sqrt{n(n-2)}\sin(2\theta)P_v$	0	$\eta_{g_2, g_2}^{n, n}$	0	$-\sqrt{n(n-2)}\cos(2\theta)P_v$	
...	$\eta_{g_1, -g_2}^{n, n}$	$-\sqrt{n(n-2)}\cos(2\theta)P_v$	0	0	$\eta_{g_2, g_1}^{n, n}$	$-\sqrt{n(n-2)}\sin(2\theta)P_v$	
...	0	0	$\eta_{g_2, g_1}^{n, n}$	0	0	0	
...	$\eta_{g_2, -g_1}^{n-1, n-1}$	0	0	0	0	0	
...	0	$\eta_{-g_2, g_1}^{n-2, n-2}$	0	0	0	0	
...	L_{77}	0	0	0	0	0	
...	$\eta_{-g_1, -g_2}^{n-2, n-2}$	L_{88}	0	0	0	0	
...	0	0	L_{99}	$\eta_{-g_1, g_2}^{n-1, n-1}$	$\eta_{-g_2, -g_1}^{n-1, n-1}$	0	
...	0	0	$\eta_{-g_1, g_2}^{n-1, n-1}$	L_{1010}	0	$\eta_{-g_2, g_1}^{n-2, n-2}$	
...	0	0	$\eta_{-g_1, -g_2}^{n-1, n-1}$	0	L_{1111}	$\eta_{-g_1, -g_2}^{n-2, n-2}$	
...	0	0	0	$\eta_{-g_2, g_1}^{n-2, n-2}$	$\eta_{-g_1, -g_2}^{n-2, n-2}$	L_{1212}	
...	0	0	$\eta_{g_1, g_2}^{n-1, n-1}$	0	0	0	
...	0	0	$-\cos(2\theta)(n-1)\gamma_v$	$\eta_{g_1, g_2}^{n-1, n-1}$	0	0	
...	$\eta_{g_2, -g_1}^{n-1, n-1}$	0	$-\sin(2\theta)(n-1)\gamma_v$	0	$\eta_{g_1, g_2}^{n-1, n-1}$	0	
...	0	$\eta_{g_2, -g_1}^{n-1, n-1}$	0	0	$\sqrt{(n-1)(n-2)}\gamma_v$	$\eta_{g_1, g_2}^{n-1, n-1}$	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...	0	0	0	0	0	0	
...							

$$\begin{array}{cccc}
\dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\
\dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\
\dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\
\dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\
\dots & \eta_{g_2, -g_1}^{n-1, n-1} & -(n-1)\sin(2\theta)P_v & -(n-1)\cos(2\theta)P_v & 0 \\
\dots & \eta_{g_2, -g_1}^{n-1, n-1} & 0 & 0 & P_v\sqrt{(n-1)(n-2)} \\
\dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\
\dots & 0 & 0 & 0 & \eta_{g_2, -g_1}^{n-1, n-1} \\
\dots & \eta_{g_1, -g_2}^{n-1, n-1} & (n-1)\cos(2\theta)P_v & (n-1)\sin(2\theta)P_v & 0 \\
\dots & 0 & \eta_{g_1, g_2}^{n-1, n-1} & 0 & 0 \\
\dots & 0 & 0 & \eta_{g_1, g_2}^{n-1, n-1} & P_v\sqrt{(n-1)(n-2)} \\
\dots & 0 & 0 & 0 & \eta_{g_1, g_2}^{n-1, n-1} \\
\dots & L_{1313} & \eta_{-g_1, g_2}^{n-1, n-1} & \eta_{-g_2, -g_1}^{n-1, n-1} & 0 \\
\dots & \eta_{-g_1, g_2}^{n-1, n-1} & L_{1414} & 0 & \eta_{-g_2, g_1}^{n-1, n-2} \\
\dots & \eta_{-g_2, -g_1}^{n-1, n-1} & 0 & L_{1515} & \eta_{-g_1, -g_2}^{n-2, n-2} \\
\dots & 0 & \eta_{-g_2, g_1}^{n-2, n-2} & \eta_{-g_1, -g_2}^{n-2, n-2} & L_{1616}
\end{array}
\left. \vphantom{\begin{array}{cccc} \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \dots & \eta_{g_2, -g_1}^{n-1, n-1} & -(n-1)\sin(2\theta)P_v & -(n-1)\cos(2\theta)P_v & 0 \\ \dots & \eta_{g_2, -g_1}^{n-1, n-1} & 0 & 0 & P_v\sqrt{(n-1)(n-2)} \\ \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \dots & 0 & 0 & 0 & \eta_{g_2, -g_1}^{n-1, n-1} \\ \dots & \eta_{g_1, -g_2}^{n-1, n-1} & (n-1)\cos(2\theta)P_v & (n-1)\sin(2\theta)P_v & 0 \\ \dots & 0 & \eta_{g_1, g_2}^{n-1, n-1} & 0 & 0 \\ \dots & 0 & 0 & \eta_{g_1, g_2}^{n-1, n-1} & P_v\sqrt{(n-1)(n-2)} \\ \dots & 0 & 0 & 0 & \eta_{g_1, g_2}^{n-1, n-1} \\ \dots & L_{1313} & \eta_{-g_1, g_2}^{n-1, n-1} & \eta_{-g_2, -g_1}^{n-1, n-1} & 0 \\ \dots & \eta_{-g_1, g_2}^{n-1, n-1} & L_{1414} & 0 & \eta_{-g_2, g_1}^{n-1, n-2} \\ \dots & \eta_{-g_2, -g_1}^{n-1, n-1} & 0 & L_{1515} & \eta_{-g_1, -g_2}^{n-2, n-2} \\ \dots & 0 & \eta_{-g_2, g_1}^{n-2, n-2} & \eta_{-g_1, -g_2}^{n-2, n-2} & L_{1616} \end{array}} \right]$$

\uparrow
Columna 12

Por cuestiones de espacio, la matriz se ha dividido en tres bloques. En el primer bloque se encuentran las seis primeras columnas, en el segundo las columnas desde la séptima a la duodécima y en el último bloque, las columnas desde la treceava hasta la dieciseisava. Adicionalmente, se han redefinido los parámetros de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
L_{22} &= -\kappa + 2\omega_c - (n-1)P_v - (n-2)\frac{\gamma_v}{2} + \frac{\gamma}{2} - \lambda_2 \\
L_{33} &= -\kappa + 2\omega_c - (n-1)P_v - (n-2)\frac{\gamma_v}{2} + \frac{\gamma}{2} - \lambda_3 \\
L_{44} &= 3\left[-\frac{\kappa}{2} + \omega_c\right] - n\gamma_v + \gamma - \lambda_4 - (n-2)P_v \\
L_{55} &= -\frac{3\gamma_v}{2}(n-1) - \frac{\gamma}{2} + \lambda_2 - n\frac{P_v}{2} \\
L_{66} &= -\frac{\kappa}{2} + \omega_c - \frac{\gamma_v}{2}(2n-3) - \frac{P_v}{2}(2n-1) \\
L_{77} &= -\frac{\kappa}{2} + \omega_c - \frac{\gamma_v}{2}(2n-3) \lambda_2 - \lambda_3 - \frac{P_v}{2}(2n-1) \\
L_{88} &= -\kappa + 2\omega_c - \frac{\gamma_v}{2}(n-1) - (n-1)P_v + \lambda_2 - \lambda_4 \\
L_{99} &= -\frac{\gamma_v}{2}(n-1) - \frac{\gamma}{2} + \lambda_4 - n\frac{P_v}{2} \\
L_{1010} &= -\frac{\kappa}{2} + \omega_c - \frac{\gamma_v}{2}(2n-3) - \frac{P_v}{2}(2n-1) - \lambda_2 + \lambda_3 \\
L_{1111} &= -\frac{\kappa}{2} + \omega_c - \frac{\gamma_v}{2}(2n-3) - \frac{P_v}{2}(2n-1) \\
L_{1212} &= -\kappa + 2\omega_c - \frac{\gamma_v}{2}(n-1) - \frac{P_v}{2}(3n-4) - \lambda_2 + \lambda_3 + \frac{\gamma}{2} \\
L_{1313} &= \frac{\kappa}{2} - \omega_c - (n-1)\gamma_v + \lambda_4 - \gamma - (n-1)P_v \\
L_{1414} &= \frac{P_v}{2}(-3n+3) + \lambda_4 - \lambda_2 - \frac{\gamma_v}{2}(n-2) \\
L_{1515} &= \frac{P_v}{2}(-3n+3) + \lambda_4 - \lambda_3 - \frac{\gamma_v}{2}(n-2) \\
L_{1616} &= \frac{\kappa}{2} + \omega_c - (2n-3)P_v
\end{aligned}$$

$$\eta_{\alpha,\beta}^{a,b} = \alpha\sqrt{a}\sin(\theta) + \beta\sqrt{b}\cos(\theta)$$

C. Anexo: Ecuación maestra del sistema bajo bombeo polarizado continuo con tasa constante

El Hamiltoniano que describe el sistema de interés es $H = H_0 + H_{coupling} + H_{driving}$, donde:

$$\begin{aligned}
 H &= H_0 + H_I + H_D \\
 H_0 &= \omega_a a^\dagger a + \omega_1 \sigma_1^\dagger \sigma_1 + \omega_2 \sigma_2^\dagger \sigma_2 + \omega_b b^\dagger b \\
 H_{coupling} &= J \left(\sigma_1^\dagger \sigma_2 + \sigma_2^\dagger \sigma_1 \right) + g_a (a^\dagger \sigma_1 + a \sigma_1^\dagger) + g_b (b^\dagger \sigma_2 + b \sigma_2^\dagger) \\
 H_{driving} &= (e^{-i\omega_L t} \mathcal{E}_L a^\dagger + e^{i\omega_L t} \mathcal{E}_L^* a).
 \end{aligned}$$

Definamos el operador unitario,

$$U = \exp(-iH_c t).$$

Con,

$$H_c = \omega_L a^\dagger a + \omega_L b^\dagger b + \omega_L \sigma_1^\dagger \sigma_1 + \omega_L \sigma_2^\dagger \sigma_2$$

La evolución del estado transformado al marco rotante $\rho_U = U^\dagger \rho U$, según la ecuación maestra es:

$$\frac{d\rho_U}{dt} = i[H_c, \rho_U] + U^\dagger \frac{d\rho}{dt} U.$$

Además, se cumple que:

$$U^\dagger \frac{d\rho}{dt} U = -i[H_U, \rho_U] + \mathcal{L}_{J_U}(\rho_U).$$

Ahora, como $[a^\dagger a, a] = -a$, se obtiene la siguiente transformación para el operador aniqui-

lación de fotones:

$$\begin{aligned}
 a_U &= e^{iH_c t} a e^{-iH_c t} \\
 &= a + it[H_c, a] + \frac{1}{2!}[itH_c, [itH_c, a]] + \frac{1}{3!}[itH_c, [itH_c, [itH_c, a]]] + \dots \\
 &= a - it\omega_L a + \frac{(it\omega_L)^2}{2!}a - \frac{(it\omega_L)^3}{3!}a + \dots \\
 &= e^{-i\omega_L t} a.
 \end{aligned}$$

De forma totalmente similar, $[b^\dagger b, b] = -b$, y por tanto:

$$\begin{aligned}
 b_U &= e^{iH_c t} b e^{-iH_c t} \\
 &= b + it[H_c, b] + \frac{1}{2!}[itH_c, [itH_c, b]] + \frac{1}{3!}[itH_c, [itH_c, [itH_c, b]]] + \dots \\
 &= b + it[\omega_L b^\dagger b, b] + \frac{(it)^2}{2!}[\omega_L b^\dagger b, [\omega_L b^\dagger b, b]] + \frac{(it)^3}{3!}[\omega_L b^\dagger b, [\omega_L b^\dagger b, [\omega_L b^\dagger b, b]]] + \dots \\
 &= b + it\omega_L(-b) + \frac{(it\omega_L)^2}{2!}[b^\dagger b, -b] + \frac{(it\omega_L)^3}{3!}[b^\dagger b, b] + \dots \\
 &= b - it\omega_L b + \frac{(it\omega_L)^2}{2!}b - \frac{(it\omega_L)^3}{3!}b + \dots \\
 &= e^{-i\omega_L t} b.
 \end{aligned}$$

Así mismo, como $[\sigma^\dagger \sigma, \sigma] = \sigma_z \sigma = -\sigma$, se encuentra que:

$$\begin{aligned}
 \sigma_{1U} &= e^{iH_c t} \sigma_1 e^{-iH_c t} \\
 &= \sigma_1 + it[H_c, \sigma_1] + \frac{1}{2!}[itH_c, [itH_c, \sigma_1]] + \frac{1}{3!}[itH_c, [itH_c, [itH_c, \sigma_1]]] + \dots \\
 &= \sigma_1 - it\omega_L \sigma_1 + \frac{(it\omega_L)^2}{2!}\sigma_1 - \frac{(it\omega_L)^3}{3!}\sigma_1 + \dots \\
 &= e^{-i\omega_L t} \sigma_1.
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\sigma_{2U} &= e^{iH_c t} \sigma_2 e^{-iH_c t} \\
&= \sigma_2 + it[H_c, \sigma_2] + \frac{1}{2!}[itH_c, [itH_c, \sigma_2]] + \frac{1}{3!}[itH_c, [itH_c, [itH_c, \sigma_2]]] + \dots \\
&= \sigma_2 + it[\omega_L \sigma_2^\dagger \sigma_2, \sigma_2] + \frac{(it)^2}{2!}[\omega_L \sigma_2^\dagger \sigma_2, [\omega_L \sigma_2^\dagger \sigma_2, \sigma_2]] \\
&\quad + \frac{(it)^3}{3!}[\omega_L \sigma_2^\dagger \sigma_2, [\omega_L \sigma_2^\dagger \sigma_2, [\omega_L \sigma_2^\dagger \sigma_2, \sigma_2]]] + \dots \\
&= \sigma_2 + it\omega_L(-\sigma_2) + \frac{(it\omega_L)^2}{2!}[\sigma_2^\dagger \sigma_2, -\sigma_2] + \frac{(it\omega_L)^3}{3!}[\sigma_2^\dagger \sigma_2, \sigma_2] + \dots \\
&= \sigma_2 e^{-it\omega_L} + \frac{(it\omega_L)^2}{2!}\sigma_2 - \frac{(it\omega_L)^3}{3!}\sigma_2 + \dots \\
&= e^{-i\omega_L t} \sigma_2
\end{aligned}$$

Adicionalmente,

$$\begin{aligned}
\left(\sigma_1^\dagger a\right)_U &= e^{iH_c t} \sigma_1^\dagger a e^{-iH_c t} \\
&= e^{i\omega_L \sigma_1^\dagger \sigma_1 t} \sigma_1^\dagger e^{-i\omega_L \sigma_1^\dagger \sigma_1 t} e^{i\omega_L a^\dagger a t} a e^{-i\omega_L a^\dagger a t} \\
&= \sigma_1^\dagger a.
\end{aligned}$$

De forma análoga,

$$\begin{aligned}
\left(\sigma_2^\dagger b\right)_U &= e^{iH_c t} \sigma_2^\dagger b e^{-iH_c t} \\
&= e^{i\omega_L \sigma_2^\dagger \sigma_2 t} \sigma_2^\dagger e^{-i\omega_L \sigma_2^\dagger \sigma_2 t} e^{i\omega_L b^\dagger b t} b e^{-i\omega_L b^\dagger b t} \\
&= e^{i\omega_L t} \sigma_2^\dagger e^{-i\omega_L t} b \\
&= \sigma_2^\dagger b.
\end{aligned}$$

Entonces, reemplazando los operadores transformados al marco de onda rotante en la forma específica de cada operador de Lindblad, se obtienen los siguientes resultados:

$$\begin{aligned}
\mathcal{L}_{aU}(\rho_U) &= \frac{\kappa}{2} (2e^{-i\omega_L t} e^{i\omega_L t} a \rho_U a^\dagger - e^{-i\omega_L t} e^{i\omega_L t} a^\dagger a \rho_U - e^{-i\omega_L t} e^{i\omega_L t} \rho_U a^\dagger a) \\
&= \frac{\kappa}{2} (2a \rho_U a^\dagger - a^\dagger a \rho_U - \rho_U a^\dagger a) \\
&= \frac{\kappa}{2} \mathcal{L}_a(\rho_U),
\end{aligned}$$

$$\mathcal{L}_{\sigma_U}(\rho_U) = \frac{\gamma_a}{2} \mathcal{L}_{\sigma}(\rho_U),$$

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{(\sigma_1^\dagger a)_U}(\rho_U) &= \frac{\gamma_\theta}{2} \left(2\sigma_1^\dagger a \rho_U a^\dagger \sigma_1 - a^\dagger \sigma_1 \sigma_1^\dagger a \rho_U - \rho_U a^\dagger \sigma_1 \sigma_1^\dagger a \right) \\ &= \frac{\gamma_\theta}{2} \mathcal{L}_{\sigma_1^\dagger a}(\rho_U). \end{aligned}$$

Por otro lado, el Hamiltoniano del sistema se transforma como:

$$\begin{aligned} H_U &= e^{iH_c t} \left[H_0 + H_{coupling} + H_{driving} \right] e^{-iH_c t} \\ &= H_{0U} + H_{couplingU} + H_{drivingU}. \end{aligned}$$

Utilizando la identidad de Baker-Campbell-Hausdorff, se obtiene:

$$\begin{aligned} H_{0U} &= e^{iH_c t} \left[\omega_a a^\dagger a + \omega_b b^\dagger b + \omega_1 \sigma_1^\dagger \sigma_1 + \omega_2 \sigma_2^\dagger \sigma_2 \right] e^{-iH_c t} \\ &= e^{i\omega_L a^\dagger a t} \left[\omega_a a^\dagger a \right] e^{-i\omega_L a^\dagger a t} + e^{i\omega_L b^\dagger b t} \left[\omega_b b^\dagger b \right] e^{-i\omega_L b^\dagger b t} \\ &\quad + e^{i\omega_L \sigma_1^\dagger \sigma_1 t} \left[\omega_1 \sigma_1^\dagger \sigma_1 \right] e^{-i\omega_L \sigma_1^\dagger \sigma_1 t} + e^{i\omega_L \sigma_2^\dagger \sigma_2 t} \left[\omega_2 \sigma_2^\dagger \sigma_2 \right] e^{-i\omega_L \sigma_2^\dagger \sigma_2 t} \\ &= \omega_a a^\dagger a + \omega_b b^\dagger b + \omega_1 \sigma_1^\dagger \sigma_1 + \omega_2 \sigma_2^\dagger \sigma_2 \\ &= H_0, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_{drivingU} &= e^{iH_c t} \left[e^{-i\omega_L t} \mathcal{E}_L a^\dagger + e^{i\omega_L t} \mathcal{E}_L^* a \right] e^{-iH_c t} \\ &= \mathcal{E}_L e^{-i\omega_L t} e^{i\omega_L t} a^\dagger + \mathcal{E}_L^* e^{i\omega_L t} e^{-i\omega_L t} a \\ &= \underbrace{\mathcal{E}_L a^\dagger + \mathcal{E}_L^* a}_{H_d}, \end{aligned}$$

$$H_{couplingU} = e^{iH_c t} \left[J \left(\sigma_1^\dagger \sigma_2 + \sigma_2^\dagger \sigma_1 \right) + g_a (a^\dagger \sigma_1 + a \sigma_1^\dagger) + g_b (b^\dagger \sigma_2 + b \sigma_2^\dagger) \right] e^{-iH_c t} \quad (C.1)$$

$$= J e^{i\omega_L \sigma_1^\dagger \sigma_1 t} \left[\sigma_1^\dagger \right] e^{-i\omega_L \sigma_1^\dagger \sigma_1 t} e^{i\omega_L \sigma_2^\dagger \sigma_2 t} \left[\sigma_2 \right] e^{-i\omega_L \sigma_2^\dagger \sigma_2 t} \quad (C.2)$$

$$+ J e^{i\omega_L \sigma_1^\dagger \sigma_1 t} \left[\sigma_1 \right] e^{-i\omega_L \sigma_1^\dagger \sigma_1 t} e^{i\omega_L \sigma_2^\dagger \sigma_2 t} \left[\sigma_2^\dagger \right] e^{-i\omega_L \sigma_2^\dagger \sigma_2 t} \quad (C.3)$$

$$+ g_a e^{i\omega_L a^\dagger a t} \left[a^\dagger \right] e^{-i\omega_L a^\dagger a t} e^{i\omega_L \sigma_1^\dagger \sigma_1 t} \left[\sigma_1 \right] e^{-i\omega_L \sigma_1^\dagger \sigma_1 t} \quad (C.4)$$

$$+ g_a e^{i\omega_L a^\dagger a t} \left[a \right] e^{-i\omega_L a^\dagger a t} e^{i\omega_L \sigma_1^\dagger \sigma_1 t} \left[\sigma_1^\dagger \right] e^{-i\omega_L \sigma_1^\dagger \sigma_1 t} \quad (C.5)$$

$$+ g_b e^{i\omega_L b^\dagger b t} \left[b^\dagger \right] e^{-i\omega_L b^\dagger b t} e^{i\omega_L \sigma_2^\dagger \sigma_2 t} \left[\sigma_2 \right] e^{-i\omega_L \sigma_2^\dagger \sigma_2 t} \quad (C.6)$$

$$+ g_b e^{i\omega_L b^\dagger b t} \left[b \right] e^{-i\omega_L b^\dagger b t} e^{i\omega_L \sigma_2^\dagger \sigma_2 t} \left[\sigma_2^\dagger \right] e^{-i\omega_L \sigma_2^\dagger \sigma_2 t} \quad (C.7)$$

$$= J \left(\sigma_1^\dagger \sigma_2 + \sigma_2^\dagger \sigma_1 \right) + g_a (a^\dagger \sigma_1 + a \sigma_1^\dagger) + g_b (b^\dagger \sigma_2 + b \sigma_2^\dagger) \quad (C.8)$$

$$= H_{coupling}. \quad (C.9)$$

Ahora,

$$H_U - H_c = \underbrace{\Delta_a a^\dagger a + \Delta_1 \sigma_1^\dagger \sigma_1 + \Delta_2 \sigma_2^\dagger \sigma_2 + \Delta_b b^\dagger b + H_{coupling} + H_d}_{H_{U'}}.$$

Donde $\Delta_\alpha = \omega_\alpha - \omega_L$. Por tanto,

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_U}{dt} &= i[H_c, \rho_U] - i[H_U, \rho_U] + \frac{\kappa}{2} \mathcal{L}_a(\rho_U) + \frac{\kappa}{2} \mathcal{L}_b(\rho_U) + \frac{\gamma}{\epsilon} \mathcal{L}_{\sigma_1}(\rho_U) + \frac{\gamma}{2} \mathcal{L}_{\sigma_2}(\rho_U) \\ &+ \frac{\gamma\theta}{2} \mathcal{L}_{\sigma_1^\dagger a}(\rho_U) + \frac{P_\theta}{2} \mathcal{L}_{\sigma_1 a^\dagger}(\rho_U) + \frac{\gamma\theta}{2} \mathcal{L}_{\sigma_2^\dagger b}(\rho_U) + \frac{P_\theta}{2} \mathcal{L}_{\sigma_2 b^\dagger}(\rho_U) \\ &= -i[H_U - H_c, \rho_U] + \frac{\kappa}{2} \mathcal{L}_a(\rho_U) + \frac{\kappa}{2} \mathcal{L}_b(\rho_U) + \frac{\gamma}{2} \mathcal{L}_{\sigma_1}(\rho_U) + \frac{\gamma}{2} \mathcal{L}_{\sigma_2}(\rho_U) \\ &+ \frac{\gamma\theta}{2} \mathcal{L}_{\sigma_1^\dagger a}(\rho_U) + \frac{P_\theta}{2} \mathcal{L}_{\sigma_1 a^\dagger}(\rho_U) + \frac{\gamma\theta}{2} \mathcal{L}_{\sigma_2^\dagger b}(\rho_U) + \frac{P_\theta}{2} \mathcal{L}_{\sigma_2 b^\dagger}(\rho_U) \\ &= -i[H_{U'}, \rho_U] + \frac{\kappa}{2} \mathcal{L}_a(\rho_U) + \frac{\kappa}{2} \mathcal{L}_b(\rho_U) + \frac{\gamma}{2} \mathcal{L}_{\sigma_1}(\rho_U) + \frac{\gamma}{2} \mathcal{L}_{\sigma_2}(\rho_U) \\ &+ \frac{\gamma\theta}{2} \mathcal{L}_{\sigma_1^\dagger a}(\rho_U) + \frac{P_\theta}{2} \mathcal{L}_{\sigma_1 a^\dagger}(\rho_U) + \frac{\gamma\theta}{2} \mathcal{L}_{\sigma_2^\dagger b}(\rho_U) + \frac{P_\theta}{2} \mathcal{L}_{\sigma_2 b^\dagger}(\rho_U). \end{aligned}$$

Finalmente, la transformación al marco rotante queda como:

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_U}{dt} = & -i[H_{U'}, \rho_U] + \frac{\kappa}{2}\mathcal{L}_a(\rho_U) + \frac{\kappa}{2}\mathcal{L}_b(\rho_U) + \frac{\gamma}{2}\mathcal{L}_{\sigma_1}(\rho_U) + \frac{\gamma}{2}\mathcal{L}_{\sigma_2}(\rho_U) \\ & + \frac{\gamma_\theta}{2}\mathcal{L}_{\sigma_1^\dagger a}(\rho_U) + \frac{P_\theta}{2}\mathcal{L}_{\sigma_1 a^\dagger}(\rho_U) \frac{\gamma_\theta}{2}\mathcal{L}_{\sigma_2^\dagger b}(\rho_U) + \frac{P_\theta}{2}\mathcal{L}_{\sigma_2 b^\dagger}(\rho_U) \end{aligned}$$

$$\rho_U = e^{iH_{ct}} \rho e^{iH_{ct}}$$

$$\begin{aligned} H_{U'} = & \Delta_1 \sigma_1^\dagger \sigma_1 + \Delta_2 \sigma_2^\dagger \sigma_2 + \Delta_b b^\dagger b + \mathcal{E}_L a^\dagger + \mathcal{E}_L^* a \\ & + J \left(\sigma_1^\dagger \sigma_2 + \sigma_2^\dagger \sigma_1 \right) + g_a (a^\dagger \sigma_1 + a \sigma_1^\dagger) + g_b (b^\dagger \sigma_2 + b \sigma_2^\dagger). \end{aligned}$$

Bibliografía

- [1] P. A. Hobson, W. L. Barnes, D. G. Lidzey, G. A. Gehring, D. M. Whittaker, M. S. Skolnick, and S. Walker, “Strong exciton–photon coupling in a low-Q all-metal mirror microcavity,” *Applied Physics Letters*, vol. 81, pp. 3519–3521, 2002.
- [2] F. Herrera and F. C. Spano, “Theory of nanoscale organic cavities: The essential role of vibration-photon dressed states,” *ACS Photonics*, vol. 5, p. 65–79, 2017.
- [3] P. Coles, D. and Michetti, C. Clark, W. Chung, S. Adawi, J. Kim, and D. Lidzey, “Vibrationally assisted polariton-relaxation processes in strongly coupled organic-semiconductor microcavities,” *Advanced Functional Materials*, vol. 21, no. 19, pp. 3691–3696, 2011.
- [4] L. Gisslen, “Influence of frenkel excitons and charge transfer states on the spectroscopic properties of organic molecular crystals,” *Technischen Universitat Munchen*, 2010.
- [5] X. Zhang, M. Zeng, Y. Zhang, C. Zhang, Z. Gao, F. He, X. Xue, H. Li, P. Li, G. Xie, H. Li, X. Zhang, N. Guo, H. Cheng, A. Luo, W. Zhao, Y. Zhang, T. Ye, C. Runfeng, and W. Huang, “Multicolor hyperafterglow from isolated fluorescence chromophores,” *Nature Communications*, vol. 14, p. 475, 2023.
- [6] J. Vuckovic, D. Fattal, D. Englund, E. Waks, C. Santori, G. Solomon, and Y. Yamamoto, “Cavity-enhanced single photons from a quantum dot,” in *Physics and Simulation of Optoelectronic Devices XIII*, M. Osinski, F. Henneberger, and H. Amano, Eds., vol. 5722, International Society for Optics and Photonics. SPIE, 2005.
- [7] LiuJ., B. i Li, and Y. Xiao, “Electromagnetically induced transparency in optical microcavities,” vol. 6, p. 168, 2017.
- [8] M. Ahsan, P. Kirton, and J. Keeling, “Exact quantum states of the holstein-tavis-cummings model,” *arXiv: Mesoscale and Nanoscale Physics*, 2016.
- [9] F. Hachim, B. Al-Nashy, and A. Al-khursan, “Slow light in a double quantum dot system,” *Optical and Quantum Electronics*, vol. 55, 2023.
- [10] A. Napoli and A. Messina, “Nonclassical features in the dynamics of a new quadratic quantum model of the radiation - matter interaction in a confined space,” *Quantum and Semiclassical Optics: Journal of the European Optical Society Part B*, vol. 9, p. 587, 1997.

- [11] J. Galego, F. Garcia-Vidal, and J. Feist, “Suppressing photochemical reactions with quantized light fields,” *Nature Communications*, vol. 7, p. 13841, 2016.
- [12] D. Young and A. Deiters, “Light-regulated rna-small molecule interactions,” *Chem-BioChem*, vol. 9, p. 1225–1228, 2008.
- [13] A. Carmele, *Theory for strongly coupled quantum dot cavity quantum electrodynamics:: Photon statistics and phonon signatures in quantum light emission*. Südwestdeutscher Verlag für Hochschulschriften AG Co. KG, 2011.
- [14] J. Kasprzak, M. Richard, S. Kundermann, and et al., “Bose–einstein condensation of exciton polaritons,” *Nature*, vol. 443, p. 409–414, 2006.
- [15] D. Basov, M. Fogler, and J. Garcia de Abajo, “Polaritons in van der waals materials,” *Science*, vol. 354, p. aag1992, 2016.
- [16] A. Zasedatelev, A. Baranikov, D. Urbonas, and et al., “A room-temperature organic polariton transistor,” *Nature Photonics*, vol. 13, p. 378–383, 2019.
- [17] A. L. and B. F., “Exchange interaction and polariton effects in quantum-well excitons,” *Psychic review B*, vol. 41, pp. 7536–7544, 1990.
- [18] S. Kéna-Cohen, *Cavity QED Effects in Molecular Systems*, 2017.
- [19] W. Hobson, D. Barnes, and G. Lidzey, “Strong exciton–photon coupling in a low-q all-metal mirror microcavity,” *Applied Physics Letters*, vol. 81, pp. 3519–3521, 2002.
- [20] M. Furno, M. Gather, B. Lüssem, and K. Leo, “Coupled plasmonic modes in organic planar microcavities,” *APL: Organic Electronics and Photonics*, vol. 100, p. 253301, 2012.
- [21] D. Wang, H. Kelkar, D. Martin-Cano, and et al., “Coherent coupling of a single molecule to a scanning fabry-perot microcavity,” *Physical Review X*, vol. 7, p. 021014, 2017.
- [22] T. Schwartz, J. Hutchison, C. Genet, and T. Ebbesen, “Reversible switching of ultrastrong light-molecule coupling,” *Physical Review Letters*, vol. 106, p. 196405, 2011.
- [23] A. Canaguier, C. Genet, A. Lambrecht, T. Ebbesen, and S. Reynaud, “Non-markovian polariton dynamics in organic strong coupling,” *The European Physical Journal D*, vol. 69, p. 24, 2015.
- [24] J. Cwik, S. Reja, P. Littlewood, and J. Keeling, “Polariton condensation with saturable molecules dressed by vibrational modes,” *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 105, p. 47009, 2014. [Online]. Available: <http://iopscience.iop.org/0295-5075/105/4/47009>
- [25] I. Hertel and C. Schulz, *Atoms, Molecules and optical physics 2: Molecules and Photons - Spectroscopy and Collisions*. Springer Berlin Heidelberg, 2014.

- [26] S. Kena-Cohen and S. Forrest, “Room-temperature polariton lasing in an organic single-crystal microcavity,” *Nature Photonics*, vol. 4, no. 6, pp. 371–375, 2010.
- [27] C. Dietrich, A. Steude, L. Tropsch, M. Schubert, N. Kronenberg, K. Ostermann, S. Hofling, and M. Gather, “An exciton-polariton laser based on biologically produced fluorescent protein,” *Science Advances*, vol. 2, p. e1600666, 2016.
- [28] J. del Pino, F. Garcia-Vidal, and J. Feist, “Exploiting vibrational strong coupling to make an optical parametric oscillator out of a raman laser,” *Physical Review Letter*, vol. 117, p. 277401, 2016.
- [29] F. García-Vidal and J. Pendry, “Collective theory for surface enhanced raman scattering,” *Physical Review Letter*, vol. 77, pp. 1163–1166, 1996.
- [30] P. Roelli, C. Galland, N. Piro, and T. Kippenberg, “Molecular cavity optomechanics: a theory of plasmon-enhanced raman scattering,” *Nature Nanotechnology*, vol. 11, p. 164–169, 2016.
- [31] Y. Mu, M. Liu, J. Li, and X. Zhang, “Multifold enhanced raman detection of organic molecules as environmental water pollutants,” *Biosensors*, vol. 13, p. 4, 2023.
- [32] M. Gather and S. Yun, “Bio-optimized energy transfer in densely packed fluorescent protein enables near-maximal luminescence and solid-state lasers,” *Nature communications*, vol. 5, no. 1, 2014.
- [33] A. Jonas, M. Aas, Y. Karadag, S. Manioglu, S. Anand, D. McGloin, H. Bayraktarc, and A. Kirazb, “In vitro and in vivo biolasing of fluorescent proteins suspended in liquid microdroplet cavities,” *Lab on a Chip*, vol. 14, pp. 3093–3100, 2014.
- [34] Y. Zhang, S. Yuan, G. Day, X. Wang, X. Yang, and H. Zhou, “Luminescent sensors based on metal-organic frameworks,” *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 354, pp. 28–45, 2017.
- [35] A. C. Leonard and T. A. Whitehead, “Design and engineering of genetically encoded protein biosensors for small molecules,” *Current Opinion in Biotechnology*, vol. 78, p. 102787, 2022.
- [36] V. Vaňová, K. Mitrevska, V. Milosavljevic, and et al., “Peptide-based electrochemical biosensors utilized for protein detection,” *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 180, p. 113087, 2021.
- [37] S. Duwel, C. Hundshammer, M. Gersch, B. Feurecker, K. Steigeri, and et al., “Imagin of ph in vivo using hyperpolarized ^{13}C -labelled zymonic acid,” *Nature Communications*, vol. 8, p. 15126, 2017.
- [38] A. Majumdar, E. Kim, Y. Gong, and et al., “Phonon mediated off-resonant quantum dot–cavity coupling under resonant excitation of the quantum dot,” *Physical Review*

- B*, vol. 84, p. 085309, 2011.
- [39] C. Toninelli, I. Gerhardt, A. Clark, and et al., “Single organic molecules for photonic quantum technologies,” vol. 20, pp. 1615–1628, 2020.
- [40] J. Lipton, J. and Macleod, “Innovations in nanosynthesis: emerging techniques for precision, scalability, and spatial control in reactions of organic molecules on solid surfaces,” *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, vol. 35, 2023.
- [41] C. Zhang, Y. Yan, Y. Zhao, and J. Yao, “From molecular design and materials construction to organic nanophotonic devices,” *Accounts of chemical research*, vol. 47, pp. 3448–3458, 2014.
- [42] J. Plumhof, T. Stöferle, L. Mai, and et al., “Room-temperature bose–einstein condensation of cavity exciton–polaritons in a polymer,” *Nature Materials*, vol. 13, p. 247–252, 2014.
- [43] T. Cookson, K. Georgiou, A. Zasedatelev, and et al., “A yellow polariton condensate in a dye filled microcavity,” *Advanced Optical Materials*, vol. 5, p. 1700203, 2017.
- [44] S. Betzold, M. Dusel, O. Kyriienko, and et al., “Coherence and interaction in confined room-temperature polariton condensates with frenkel excitons,” *ACS Photonics*, vol. 7, pp. 384–392, 2020.
- [45] M. Wei, S. Rajendran, H. Ohadi, and et al., “Low threshold polariton lasing in a highly disordered conjugated polymer,” *Optica*, vol. 6, pp. 1124–1129, 2019.
- [46] R. Grant, P. Michetti, A. Musser, and et al., “Efficient radiative pumping of polaritons in a strongly coupled microcavity by a fluorescent molecular dye,” *Advanced Optical Materials*, vol. 4, pp. 1615–1623, 2016.
- [47] S. Kéna-Cohen and S. Forrest, “Room-temperature polariton lasing in an organic single-crystal microcavity,” *Nature Photonics*, vol. 4, pp. 371–375, 2010.
- [48] C. Polisseni, K. Major, S. Boissier, and et al., “Stable, single-photon emitter in a thin organic crystal for application to quantum-photonic devices,” *Optics Express*, vol. 24, pp. 5615–5627, 2016.
- [49] M. Gaither-Ganim, S. Newlon, M. Anderson, and B. Lee, “Organic molecule single-photon sources,” *Oxford Open Materials Science*, vol. 3, p. itac017, 2022.
- [50] R. C. Schofield, D. P. Bogusz, R. A. Hoggarth, S. Nur, K. D. Major, and A. S. Clark, “Polymer-encapsulated organic nanocrystals for single photon emission,” *Optical Materials Express*, vol. 10, pp. 1586–1596, 2020.
- [51] S. Han, C. Qin, Y. Song, S. Dong, Y. Lei, S. Wang, X. Su, A. Wei, X. Li, G. Zhang, R. Chen, J. Hu, L. Xiao, and S. Jia, “Photostable fluorescent molecules on layered hexagonal boron nitride: Ideal single-photon sources at room temperature,” *The Journal*

- of *Chemical Physics*, vol. 155, p. 244301, 2021.
- [52] G. Mazzamuto, A. Tabani, S. Pazzagli, and et al., “Single-molecule study for a graphene-based nano-position sensor,” *Optics Express*, vol. 16, p. 113007, 2014.
- [53] A. Shkarin, D. Rattenbacher, J. Renger, S. Hönl, T. Utikal, P. Seidler, S. Götzinger, and V. Sandoghdar, “Nanoscopic charge fluctuations in a gallium phosphide waveguide measured by single molecules,” *Physical Review Letter*, vol. 126, p. 133602, 2021.
- [54] F. Troiani, A. Ghirri, M. Paris, C. Bonizzoni, and M. Affronte, “Towards quantum sensing with molecular spins,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 491, p. 165534, 2019.
- [55] M. Colautti, P. Lombardi, M. Trapuzzano, F. Piccioli, S. Pazzagli, B. Tiribilli, S. Nocentini, F. Cataliotti, D. Wiersma, and C. Toninelli, “A 3d polymeric platform for photonic quantum technologies,” *Advanced Quantum Technologies*, vol. 3, p. 2000004, 2020.
- [56] D. Coles, N. Somaschi, P. Michetti, and et al., “Polariton-mediated energy transfer between organic dyes in a strongly coupled optical microcavity,” *Nature material*, vol. 13, p. 712–719, 2014.
- [57] K. Georgiou, P. Michetti, L. Gai, and et al., “Control over energy transfer between fluorescent bodipy dyes in a strongly coupled microcavity,” *ACS Photonics*, vol. 5, pp. 258–266, 2018.
- [58] D. Lidzey, D. Bradley, M. Skolnick, and et al., “Strong exciton-photon coupling in an organic semiconductor microcavity,” *Nature*, vol. 395, p. 53–55, 1998.
- [59] J. Tang, A. Ren, Z. Zhonghao, and Y. Zhao, “Strong exciton–photon coupling in dye-doped polymer microcavities,” *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 305, p. 2000456, 2020.
- [60] R. Chikkaraddy, B. de Nijs, F. Benz, and et al., “Single-molecule strong coupling at room temperature in plasmonic nanocavities,” *Nature*, vol. 535, p. 127–130, 2016.
- [61] D. Wang, H. Kelkar, D. Martin-Cano, and et al., “Coherent coupling of a single molecule to a scanning fabry-perot microcavity,” *Phys. Rev. X*, vol. 7, p. 021014, 2017.
- [62] V. Agranovich and G. La Rocca, “Electronic excitations in organic microcavities with strong light–matter coupling,” *Solid State Communications*, vol. 135, pp. 544–553, 2005.
- [63] H. Zoubi and G. La Rocca, “Microscopic theory of anisotropic organic cavity exciton polaritons,” *Physical Review B*, vol. 71, p. 235316, 2005.
- [64] J. Quach, K. McGhee, L. Ganzer, and et al., “Superabsorption in an organic microcavity: Toward a quantum battery,” *Science Advances*, vol. 8, p. eabk3160, 2022.

- [65] D. Wang, H. Kelkar, D. Martin-Cano, and et al., “Turning a molecule into a coherent two-level quantum system,” *Nature Physics*, vol. 15, p. 1, 2019.
- [66] V. M. Agranovich, M. Litinskaia, and D. G. Lidzey, “Cavity polaritons in microcavities containing disordered organic semiconductors,” *Phys. Rev. B*, vol. 67, p. 085311, 2003.
- [67] L. Fontanesi, L. Mazza, and G. C. La Rocca, “Organic-based microcavities with vibronic progressions: Linear spectroscopy,” *Phys. Rev. B*, vol. 80, p. 235313, 2009.
- [68] C. Ooi and K. Chia, *Unified master equation for molecules in phonon and radiation baths*. Scientific reports, 2022.
- [69] Y. Zhang, A. Wirthwein, F. Alharbi, and et al., “Dark states enhance the photocell power via phononic dissipation,” *Physical chemistry*, vol. 18, pp. 31 845–31 849, 2016.
- [70] Q. Zhang and K. Zhang, “Collective effects of organic molecules based on the hols-tein–tavis–cummings model,” *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 54, p. 145101, 2021.
- [71] F. Spano, “Optical microcavities enhance the exciton coherence length and eliminate vibronic coupling in j-aggregates,” *The Journal of Chemical Physics.*, vol. 142, p. 184707, 2015.
- [72] C. Clear, R. Schofield, K. Major, and et al., “Phonon-induced optical dephasing in single organic molecules,” *Physical Review Letters*, vol. 124, p. 153602, 2020.
- [73] A. Shalabney, J. George, J. Hutchison, and et al., “Coherent coupling of molecular resonators with a microcavity mode,” *Nature Communications*, vol. 6, p. 5981, 2015.
- [74] I. Dolado, C. Maciel-Escudero, E. Nikulina, and et al., “Remote near-field spectroscopy of vibrational strong coupling between organic molecules and phononic nanoresonators,” *Nature Communications*, vol. 13, p. 6850, 2022.
- [75] I. Shlesinger, K. Cognée, E. Verhagen, and A. Koenderink, “Integrated molecular optomechanics with hybrid dielectric–metallic resonators,” *ACS Photonics*, vol. 8, p. 3506–3516, 2021.
- [76] F. Herrera and F. Spano, “Absorption and photoluminescence in organic cavity qed,” *Physical Review A*, vol. 95, p. 053867, 2017.
- [77] F. Herrera and F. C. Spano, “Cavity-controlled chemistry in molecular ensembles,” *Physical Review Letters*, vol. 116, p. 238301, 2016.
- [78] A. Kavokin, J. Baumberg, G. Malpuech, and F. Laussy, *Microcavities*. Oxford University Press, 2011.
- [79] O. Ruiz, “Crecimiento y caracterización de microcavidades ópticas,” *tesis de Maestría, Unversidad Autónoma de San Luis Potosí*, 2017.

- [80] P. Eastham, *Nanophotonics I: quantum theory of microcavities*. Course Notes, Trinity Collegue Dublin, 2010.
- [81] P. Yeh, “Optical waves in layered media,” *John Wiley & Sons*, 1991.
- [82] Y. Zhao, *Organic Nanophotonics: Fundamentals and Applications*, 1st ed. Springer Berlin, Heidelberg, 2015.
- [83] M. Hertzog, M. Wang, J. Mony, and K. Börjesson, “Strong light-matter interactions: A new direction within chemistry,” *Chemical Society Reviews*, vol. 48, pp. 937–961, 2019.
- [84] K. McGhee, A. Putintsev, R. Jayaprakash, and et al., “Polariton condensation in an organic microcavity utilising a hybrid metal-dbr mirror,” *Scientific Reports*, vol. 11, p. 20879, 2021.
- [85] H. J. Kimble, M. Dagenais, and L. Mandel, “Photon antibunching in resonance fluorescence,” *Physical Review Letter*, vol. 39, pp. 691–695, 1977.
- [86] F. Danielli, “The jaynes-cummings model,” University of Sao Paulo, Tech. Rep., 2020.
- [87] M. Lewenstein, A. Sampera, and M. Pospiech, *Quantum Optics an Introduction*. University of Hannover, 2006.
- [88] M. Sarovar, A. Ishizaki, G. Fleming, and K. Whaley, “Quantum entanglement in photosynthetic light-harvesting complexes,” *Nature Physics*, vol. 6, p. 462–467, 2010.
- [89] F. Yang, L. Moss, and P. G., “The molecular structure of green fluorescent protein,” *Nature Biotechnology*, vol. 14, pp. 1246–1251, 1996.
- [90] M. de Jong, L. Seijo, A. Meijerink, and F. T. Rabouw, “Resolving the ambiguity in the relation between stokes shift and huang–rhys parameter,” *Physical Chemistry*, vol. 17, pp. 16 959–16 969, 2015.
- [91] M. De Jong, L. Seijo, A. Meijerink, and F. Rabouw, “Visualizing and controlling vibrational wave packets of single molecules,” *Nature*, vol. 465, pp. 905–908, 2010.
- [92] G. Rodriguez, “Calculo de espectros de emisión un sistema de dos cromóforos interactuando en presencia de dos modos de la microcavidad,” *tesis de pregrado, Unversidad Nacional de Colombia*, 2015.
- [93] V. Agranovich and G. Bassani, *Thin Films and Nanostructures: Electronic Excitations in Organic Based Nanostructures*. Elsevier Academic Press, 2003, vol. 31.
- [94] J. Golbeck and A. van der Est, *The Biophysics of Photosynthesis*, ser. Biophysics for the Life Sciences. Springer New York, 2014.
- [95] M. Reitz, “Quantum optics with molecules,” *tesis Doctoral, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg*, 2022.

- [96] W. Li, J. Ren, and Z. Shuai, “A general charge transport picture for organic semiconductors with nonlocal electron-phonon couplings,” *Nature Communications*, vol. 12, p. 4260, 2021.
- [97] I. Medintz and N. Hildebrandt, *FRET-Förster Resonance Energy Transfer: From Theory to Applications*. John Wiley & Sons, 2013.
- [98] P. Bonancia, “Especies transitorias en sistemas bioorgánicos modelo conteniendo cromóforos de tipo bifenilo, naftaleno o benzofenona.” *Tesis doctoral, Universitat Politècnica de València*, 2012.
- [99] S. Hussain, “An introduction to fluorescence resonance energy transfer (fret),” *Tripura University, Suryamaninagar*, vol. 132, 2009.
- [100] H. Carmichael, *An open system approach to quantum optics*, 1st ed. Springer, 1993.
- [101] M. Schlosshauer, *Decoherence: And the Quantum-To-Classical Transition*. Springer, 2007.
- [102] H. Andersen, *Time-dependent statistical mechanics 12. quantum correlation function*. Standford, 2009.
- [103] M. Scully and M. Zubairy, *Quantum Optics*. Cambridge university press, 1997.
- [104] D. Walls and G. Milburn, *Quantum Optics*. University Waikato, 2012.
- [105] S. Swain, “Master equation derivation of quantum regression theorem,” *Journal of Physics A: Mathematical and General.*, vol. 14, p. 2577, 1981.
- [106] F. Petruccione and H. Peter, *The Theory Of Open Quantum System*, 1st ed. Oxford university press, 2002.
- [107] S. Harris, “Electromagnetically induced transparency,” *Physics Today*, vol. 50, pp. 36–42, 1997.
- [108] B. Peng, S. Kaya, W. Chen, F. Nori, and L. Yang, “What is and what is not electromagnetically induced transparency in whispering-gallery microcavities,” *Nature Communications*, vol. 5, p. 5082, 2014.
- [109] M. cho, *Two Dimensional Optical Espectroscopy*. Taylor and Francis group, 2009.
- [110] J. Garcia, H. Vinck, and B. Rodriguez, “All quantum theory of linear electrical susceptibility,” *Momento*, pp. 57–67, 2016.
- [111] J. Garcia, “Extensiones a la teoría semiclásica estándar de la susceptibilidad eléctrica,” *Tesis doctoral, Universidad de Antioquia*, 2018.
- [112] J. Frenkel, “On the transformation of light into heat in solids. i,” *Physical Review*, vol. 37, pp. 17–44, 1931.

-
- [113] N. Wu, J. Feist, and F. Garcia-Vidal, “When polarons meet polaritons: Exciton-vibration interactions in organic molecules strongly coupled to confined light fields,” *Physical Review B.*, vol. 94, p. 195409, 2016.
- [114] D. Wang, K. Hrishikesh, D. Cano, and et al., “Coherent coupling of a single molecule to a scanning fabry-perot microcavity,” *Physical Review X.*, vol. 7, p. 021014, 2017.
- [115] D. Dovzhenko, S. Ryabchuk, Y. Rakovich, and I. Nabiev, “Light-matter interaction in the strong coupling regime: configurations, conditions, and applications,” *Nanoscale Journal.*, vol. 10, pp. 3589–3605, 2018.
- [116] S. Echeverry, “Interacción radiación-materia mediada por fonones en la electrodinámica cuántica de cavidades.” *Tesis doctoral, Universidad Nacional de Colombia*, 2019.