

CÁLCULO DE LAS INTENSIDADES ÓPTICAS PARA LAS TRANSICIONES
RESONANCIA - ESTADO LIGADO EN LA FORMACIÓN DE MOLÉCULAS FRÍAS DE
KRb

Johana Alexandra Gómez Gómez
Juan Camilo Zapata Trujillo

Universidad Icesi
Facultad de Ciencias Naturales, Departamento de Ciencias Químicas
Programa de Química
2018

CÁLCULO DE LAS INTENSIDADES ÓPTICAS PARA LAS TRANSICIONES
RESONANCIA - ESTADO LIGADO EN LA FORMACIÓN DE MOLÉCULAS FRÍAS DE
KRb

Johana Alexandra Gómez Gómez
Juan Camilo Zapata Trujillo

TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR AL TÍTULO DE PREGRADO EN
QUÍMICA

Tutora: Martha Lucía Zambrano, Dr. Cien. Quím.
Cotutor: Carlos Alberto Arango, Ph.D.

Universidad Icesi
Facultad de Ciencias Naturales, Departamento de Ciencias Químicas
Programa de Química
2018



Aprobado por:

Martha Lucia Zambrano, Dr. Cien. Quím.

Tutora del Proyecto

Carlos A. Arango Mambuscay, Ph.D

Co-tutor del Proyecto

James Weston Fairbanks, Ph. D

Evaluator

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos a:

Los tutores Martha L. Zambrano Dr. Cien. Quím. y Carlos A. Arango Ph.D. por dirigir este proyecto y brindar su tiempo y colaboración para la resolución de dudas e inquietudes.

A los profesores Julio C. Arce Ph.D. y José Guillermo López Ph.D., así como a el Grupo de Química Teórica y Computacional de la Universidad del Valle por las valiosas discusiones y consejos brindados.

A Colciencias por la financiación de este proyecto y a la Universidad Icesi por prestar sus instalaciones para el desarrollo del mismo.

Contenido

Lista de Acrónimos y Símbolos	II
Lista de Figuras	III
Lista de Tablas	IV
1. INTRODUCCIÓN	1
2. DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO	2
2.1. Planteamiento del Problema de Investigación	2
2.2. Marco Teórico y Estado del Arte	3
2.2.1. Moléculas Frías y Ultrafrías	3
2.2.2. Resonancias de Forma	4
2.2.3. Fotoasociación	5
2.2.4. Espectros Ópticos Dipolares	7
2.3. Objetivos	8
2.3.1. Objetivo General	8
2.3.2. Objetivos Específicos	8
2.4. Metodología	9
2.4.1. Método de Propagación de Paquetes de Onda en Tiempo Real	9
2.4.2. Equipo Computacional y Software	14
2.4.3. Programas en Fortran	15
2.5. Resultados y Discusión	16
2.6. Conclusiones	27
2.7. Perspectivas	28
3. BIBLIOGRAFÍA	29

Lista de Acrónimos y Símbolos

MPPOTR Método de Propagación de Paquetes de Onda en Tiempo Real.

ESIT Ecuación de Schrödinger Independiente del Tiempo.

ESDT Ecuación de Schrödinger Dependiente del Tiempo.

CEP Curva de Energía Potencial.

UEL Último Estado Ligado.

N.A. No Aplica.

Res Resonancia.

u.a. Unidades Atómicas.

J Número Cuántico del Momento Angular, Relativo a la Colisión de los Átomos.

Lista de Figuras

1.	Potencial efectivo para una molécula diatómica. El eje r representa el umbral de disociación molecular.	5
2.	Representación de las CEP's basal (E_0) y excitada (E_1) para una molécula diatómica arbitraria, junto con algunos estados rovibracionales. Las transiciones electrónicas están representadas como flechas verticales que van de una curva a la otra.	6
3.	Deformaciones en el potencial molecular de KRb al variar el valor de J	17
4.	Valores de J que presentan estados resonantes.	19
5.	Densidades espectrales para $J=5, 8, 22$ y 27 , respectivamente	20
6.	Funciones de onda para las resonancias presentes en $J=10, 20$ y 30 , respectivamente.	22
7.	Espectros ópticos dipolares para la propagación de la resonancias presentes en $J=5, 10$ y 22_1 en el potencial de $J=6, 11$ y 21 , respectivamente	24

Lista de Tablas

1.	Energía para los primeros cuatro estados ligados para la molécula KRb bajo la interacción del potencial de Morse, calculada de manera analítica y con el <i>MPPOTR</i>	16
2.	Valores de posición y energía del máximo de la barrera centrífuga para cada J	18
3.	Fuerza del potencial absorbente	19
4.	Energía y número de nodos para el último estado ligado (UEL) y resonancia (Res) perteneciente a cada valor de J evaluado	21
5.	Energía y número de nodos para el UEL y la resonancia en $J=9$	21
6.	Tiempos de vida para las resonancias presentes en la molécula KRb	23
7.	Resultados espectros ópticos para las resonancias de $J=5, 11$ y 22	26

RESUMEN

En este trabajo se presenta un análisis computacional de las resonancias de forma presentes en la molécula KRb, al variar el número cuántico del momento angular (J) relativo a la colisión de los átomos, desde 1 hasta 30. Para este fin, se utilizó una metodología dependiente del tiempo que permitió calcular la energía y forma de estas funciones, así como los potenciales pertinentes y algunos espectros ópticos asociados con las transiciones entre estados. De los 30 casos evaluados, se encontraron estados resonantes en 20 de ellos, y los casos $J=22$ y $J=27$ fueron los únicos en presentar dos resonancias. Por otro lado, el tiempo de vida media para las resonancias halladas presentó una cota inferior de 19 nanosegundos, exceptuando seis casos en los que sí se encontró convergencia. Finalmente, se obtuvieron los espectros ópticos para las resonancias de $J=5,10$ y 22 , donde las transiciones más probables, en la región discreta del espectro, se dirigen hacia estados ligados con energías que se encuentran en el rango de -10^{-6} a -10^{-4} unidades atómicas. Los resultados encontrados en este trabajo podrán ser utilizados como base para optimizar procesos de fotoasociación a un sólo paso.

Palabras Clave: Resonancias de forma, fotoasociación, KRb, moléculas frías.

ABSTRACT

In this work, shape resonances of KRb molecules were studied by varying the quantum number of angular momentum J , from 1 to 30, using a computational analysis. In order to accomplish it, a time dependent method was used, allowing energy and wave function calculations of resonance states, as well as selected optical spectra associated with different transitions. Out of the 30 J values evaluated, only 20 of them exhibit resonance states and particularly, $J=22$ and $J=27$ displayed two shape resonances. On the other hand, the half life time showed a lower boundary of 19 nanoseconds, except for six values of J where time convergence was achieved. Lastly, optical dipolar spectra were calculated for the resonance states of $J=5,10$ y 22 , and it was found that transitions to a bound state with energies between -10^{-6} and -10^{-4} atomic units were the most likely. The results presented in this work could be used as a base to optimize photoassociation processes to one step.

Keywords: Shape resonances, photoassociation, KRb, cold molecules.

1. INTRODUCCIÓN

Los estudios en materia ultrafría se remontan a la década de 1920 cuando Albert Einstein y Satyendra Nath Bose propusieron, de manera teórica, la existencia de un nuevo estado de la materia, producto del enfriamiento de la misma a temperaturas cercanas al cero absoluto ($-273.15\text{ }^{\circ}\text{C}$) (Townsend, Kettler, & Stringari, 1997). Desde entonces, las investigaciones en este tema han aumentado considerablemente, generando gran diversidad de aplicaciones en áreas relacionadas con la química y la física.

Cuando la materia se encuentra en el régimen frío y/o ultrafrío, la modificación de parámetros en las moléculas se hace más plausible. Esto ha facilitado el estudio de fenómenos de muchos cuerpos como la superfluidad y transiciones de fase topológicas (Yan et al., 2013); la optimización de reacciones químicas a través del quantum state-controlled chemistry (Ospelkaus et al., 2010); y más recientemente el desarrollo de qubits para computación cuántica (Büchler et al., 2007) (Monroe, 2002).

Los procedimientos actuales para el enfriamiento molecular se pueden dividir en dos categorías: directos e indirectos. Los métodos directos utilizan moléculas preexistentes, con el propósito de desacelerarlas con un haz molecular supersónico (haciendo uso de campos eléctricos, magnéticos o radiantes) logrando así una modificación de los niveles de energéticos en la molécula (desacelerador de Stark) (Resquena & Zuñiga, 2004, pág. 139). Por otro lado, los métodos indirectos dependen de la unión entre dos átomos ultrafríos por medio de magnetoasociación por resonancias de Feshbach o fotoasociación y, en consecuencia, las moléculas resultantes tienden a ser traslacionalmente igual de frías que los átomos de los cuales fueron formadas.

En la magnetoasociación por medio de resonancias de Feshbach, dos átomos en colisión forman una molécula diatómica en un estado débilmente ligado, la cual es después transferida coherentemente a un estado basal logrando el enfriamiento molecular (Chin, Grimm, Julienne, & Tiesinga, 2010). Tal objetivo es logrado al usar la metodología STIRAP (STImulated Raman Adiabatic Passage) donde se utilizan dos láseres diferentes de la siguiente manera: el primer láser se encarga de acoplar el estado débilmente ligado de la molécula con un estado excitado para después, con la acción del segundo láser, fomentar el decaimiento del estado excitado al estado basal deseado (Bergmann, Theuer, & Shore, 1998).

Por otro lado, la fotoasociación consiste en irradiar dos átomos en colisión, con el propósito de formar una molécula diatómica en un estado electrónico excitado, para después inducir su decaimiento a un estado ligado de menor energía (Weiner, 2003, págs. 97-99). Este proceso involucra transiciones entre distintas curvas electrónicas, sin embargo, el uso de resonancias de forma (estados cuasiligados del sistema) podría optimizar el proceso de fotoasociación al recurrir a transiciones sobre la misma curva electrónica basal. Es por esto que este trabajo se plantea realizar un estudio sistemático de las resonancias de forma presentes en la molécula KRb, con el fin de optimizar el proceso de fotoasociación necesario para el enfriamiento molecular.

2. DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO

2.1. Planteamiento del Problema de Investigación

Aunque existen diversos experimentos que promueven el enfriamiento molecular, muy pocos estudios han sido realizados en pro de la optimización de la fotoasociación a un solo paso. Por tal razón, en este trabajo se presenta un estudio teórico/computacional donde se aprovechan las resonancias de forma presentes en la molécula KRb, como base para la optimización de la fotoasociación. Tal optimización será evaluada a partir del cálculo de espectros ópticos dipolares, los cuales permitirán discernir las transiciones efectivas que promuevan el enfriamiento molecular.

Como prototipo se ha usado la molécula KRb, debido a su espectroscopía ampliamente estudiada y a que ha sido usada en diversos avances en el área de la materia ultrafría tales como intercambio dipolar, reacciones químicas ultrafrías entre otros (Bohn, Rey, & Ye, 2017).

Los resultados obtenidos en este trabajo serán de importancia conceptual, ya que podrán ser aprovechados en experimentos espectroscópicos cuya finalidad sea el enfriamiento de dímeros atómicos. A su vez, esto promoverá la realización de más estudios relacionados con la búsqueda de resonancias de forma en otro tipo de moléculas.

2.2. Marco Teórico y Estado del Arte

2.2.1. Moléculas Frías y Ultrafrías

Como se ha mencionado en la introducción, las aplicaciones derivadas de la física y química, a temperaturas cercanas al cero absoluto, han sido de vital importancia para el desarrollo de nueva ciencia que satisface algunas de las necesidades actuales de la humanidad. No obstante, el trabajo con moléculas y átomos a estas temperaturas puede llevar a una confusión en la comunidad, respecto al término apropiado con el que se deben clasificar este tipo de trabajos, pues es común observar en la literatura las denominaciones “frío” y “ultrafrío” sin una definición explícita referente a su diferencia.

Por curioso que parezca, la discrepancia entre estos dos términos no depende principalmente de la temperatura, pues en este caso la temperatura es comúnmente connotada como un indicativo de la energía del sistema en estudio, cuya expresión se encuentra dada por

$$E \approx k_B T = \frac{1}{2} m v^2 \quad (2.1)$$

Donde k_B es la constante de Boltzmann y m , v y T son la masa, velocidad y temperatura del sistema, respectivamente.

El valor que determina la diferencia entre estos dos conceptos es el momento del sistema (ρ) en términos de la longitud de onda térmica de De Broglie ($\lambda = \frac{h}{\rho}$). Teniendo en cuenta la ecuación (2.1) y que el momento se define como el producto entre la velocidad y la masa del sistema, la longitud de onda térmica de De Broglie puede ser definida en términos de la temperatura como

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}} \quad (2.2)$$

De esta manera, el régimen frío será definido por aquella temperatura en la cual la longitud de onda de De Broglie sea del mismo orden que el tamaño clásico de la partícula. En contraste, el régimen ultrafrío empieza cuando el valor de λ es del mismo orden, o mayor, que la distancia de separación promedio entre las partículas del sistema. Lo anterior es cierto en sistemas cuyas temperaturas son menores a 1mK (Smith, 2008, págs. 393-397).

Una vez en el régimen ultrafrío, pueden darse dos fenómenos diferentes dependiendo del tipo de partículas que se estén enfriando. Si se trata de bosones, a tan bajas temperaturas, las partículas se hacen indistinguibles las unas a las otras y sus funciones de onda comienzan a solaparse entre ellas dando paso a la formación de condensados de Bose-Einstein (Townsend, Kettler, & Stringari, 1997). Por otro lado, si las partículas son fermiones, por el principio de exclusión de Pauli, éstas no podrán solaparse en un único estado fundamental y tenderán a ocupar los primeros estados fundamentales generándose así un líquido de Fermi (Thuneberg, 2009).

Los fenómenos descritos antes, junto con la formación de fluidos BCS (Bardeen, Cooper, Schrieffer) han sido predicciones teóricas que en las últimas décadas se han podido confirmar gracias al desarrollo de nuevas técnicas para el enfriamiento atómico y molecular. Esto ha conllevado a la mejora en resolución de estudios espectroscópicos, como también a la obtención de información crucial en la dinámica de colisiones y sus interacciones (Strecker & Chandler, 2008). Sin embargo, el estudio de las moléculas en estos estados no ha sido altamente explotado debido a la complejidad del sistema y sus elevados grados de libertad. Este campo promete develar aspectos aún más interesantes como los principios en computación cuántica, control preciso de dinámica molecular y sistemas dipolares degenerados cuánticos los cuales están limitados a gases atómicos de cromo (Smith, 2008).

2.2.2. Resonancias de Forma

La colisión entre dos átomos en su estado fundamental puede ser representada por una curva de energía potencial (CEP), la cual se obtiene empleando la aproximación de Born-Oppenheimer. Sin embargo la CEP por sí sola no es capaz de describir completamente tal interacción debido a que la colisión entre los átomos puede no darse en una perfecta alineación (Steane, 2005). Es por esto que es necesario formular un potencial radial efectivo, que considera la posible rotación de los átomos antes de la colisión, cuya expresión está dada por

$$V_{ef}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu r^2} \quad (2.3)$$

donde $V(r)$ es la CEP; μ es la masa reducida del sistema y J es el número cuántico del momento angular orbital para el movimiento relativo de los dos átomos. El segundo término en la ecuación representa una barrera centrífuga en el potencial, cuya intensidad depende del valor de J . Ahora bien, el Hamiltoniano unidimensional para un sistema diatómico descrito bajo estas condiciones está dado por

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu r^2} + V(r) \quad (2.4)$$

En este caso, el primer término representa la energía cinética del movimiento relativo de los dos átomos y los otros dos términos constituyen el potencial efectivo descrito anteriormente. La solución a la ecuación de Schrödinger con el Hamiltoniano (2.4) genera las funciones propias del sistema que describen cada uno de los estados de la molécula diatómica. En la Figura 1 se presenta la forma de un potencial efectivo junto con las soluciones a la ecuación de Schrödinger que describe tal sistema.

En este potencial, las funciones propias de energía negativa (que se encuentran por debajo del umbral de disociación) se les conoce como estados ligados del sistema; es decir, estados donde los átomos se encuentran formando una molécula diatómica. Estos estados se caracterizan por presentar un comportamiento oscilatorio en el interior del potencial, y por decaer exponencialmente por fuera de éste.

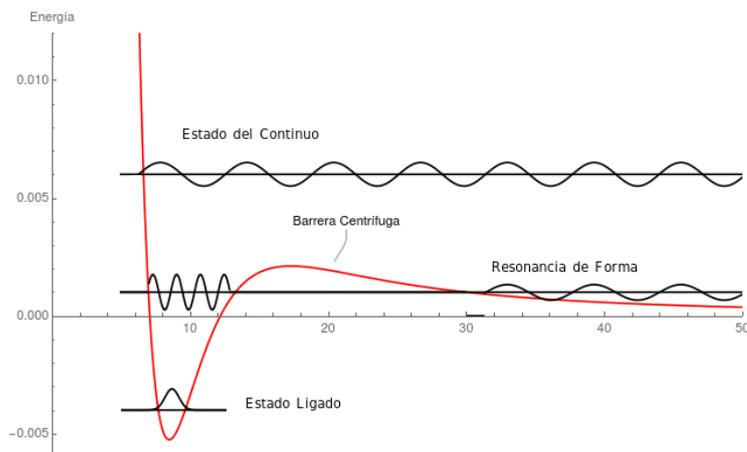


Figura 1: Potencial efectivo para una molécula diatómica. El eje r representa el umbral de disociación molecular.

Por otro lado, las energías positivas representan los estados del continuo (o estados de dispersión) donde no hay una localización espacial puntual de la molécula debido a que los átomos no se encuentran ligados. Estos estados se caracterizan por presentar un comportamiento oscilatorio constante en la región asintótica del potencial (Thaller, 2005, pág. 475).

En la Figura 1 se puede observar también la barrera centrífuga debido al segundo término del potencial efectivo. Clásicamente, los átomos en este potencial no podrían atravesar tal barrera y por tanto sólo se da la presencia de estados ligados. No obstante, de manera cuántica esta barrera puede ser tunelada permitiendo así que los átomos permanezcan cuasi-ligados durante un tiempo considerable (Krems et al., 2009, págs. 23-24).

Es de notar también que, a medida que la barrera incrementa su intensidad, comienzan a aparecer nuevos estados “ligados” con energías positivas debido a que la región en el potencial donde los átomos pueden quedar atrapados aumenta (Sakurai, 1994, págs 418-419). Tales estados se conocen como estados resonantes o cuasi-ligados del sistema debido a que en estos los átomos están temporalmente confinados, formando una molécula diatómica meta-estable, que eventualmente hace tunelamiento a través de la barrera y termina nuevamente disociándose. El tiempo de vida media de estos estados resonantes resultan ser lo suficientemente grandes como para ser detectados e implementados en diferentes técnicas espectroscópicas (Londoño, Maechea, Luc-Koenig, & Crybellier, 2010).

2.2.3. Fotoasociación

La fotoasociación de dos pasos es un proceso espectroscópico ampliamente usado para la formación de moléculas ultrafrías, en el cual dos átomos (A y B) en colisión absorben radiación (γ_{abs}) (cuando estos se encuentran separados a una distancia de 100nm aproximadamente) generando una molécula diatómica electrónicamente excitada (Burnett, Julienne, Lett, Tiesinga, & Williams, 2002).



Una vez en su estado excitado, esta molécula decae a un estado de menor energía con la subsecuente emisión de radiación (γ_{em}), donde tal decaimiento puede tomar dos caminos diferentes: se puede dar la división de la molécula en los átomos que la constituyen (devolver el proceso anterior); o ésta puede decaer a un estado con menor energía que el original, en el que la molécula sigue existiendo (Masnou-seeuws & Pillet, 2001).



En cualquier caso, el proceso tendrá lugar gracias a una transición electrónica entre la curva de energía potencial del estado excitado original y la curva del estado final de menor energía. Tal proceso puede ser controlado al irradiar con láser la molécula excitada, de manera tal que se pueda dirigir el estado cuántico del sistema y dar paso a la formación de una molécula diatómica en estado basal, que haya liberado la suficiente energía como para encontrarse en el régimen ultrafrío. Es de esta manera que la fotoasociación se consolida como uno de los métodos más efectivos para el enfriamiento molecular (Tomza, 2014).

Ahora bien, todas estas curvas de energía potencial (CEP) están determinadas por parámetros disímiles que hacen que sus representaciones gráficas no sean totalmente idénticas (Jones, Tiesinga, Lett, & Julienne, 2006).

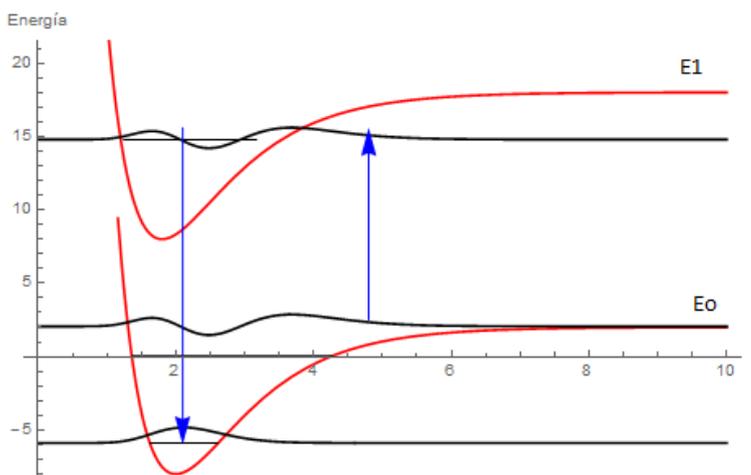


Figura 2: Representación de las CEP's basal (E_0) y excitada (E_1) para una molécula diatómica arbitraria, junto con algunos estados rovibracionales. Las transiciones electrónicas están representadas como flechas verticales que van de una curva a la otra.

En la Figura 2, se puede apreciar que la CEP para el estado excitado no concuerda espacialmente con la curva del estado fundamental, por lo que las transiciones electrónicas de una curva a la otra no encajarán perfectamente con regiones de alta densidad de población. En otras palabras, habrá mayor probabilidad de que ocurran aquellas transiciones en las que haya un mejor solapamiento entre los estados rovibracionales de ambas curvas. Tal solapamiento puede ser estimado a partir de los factores de Franck-Condon, los cuales determinan la intensidad relativa de estas transiciones, dando una imagen cuantitativa del proceso (McQuarrie & Simon, 2004, págs. 511-514). Así pues, la ocurrencia de los procesos descritos en la ecuación (2.6) dependerá fuertemente de los factores de Franck-Condon asociados a las transiciones del sistema pertinente (Lett, Julienne & Phillips, 1995).

Un análisis detallado del proceso muestra que la fotoasociación se divide en dos pasos principalmente, pues primero se deben irradiar los átomos para obtener el estado excitado de la molécula, y después ésta debe ser nuevamente irradiada para llegar al estado de menor energía deseado. No obstante, en la fotoasociación de un paso los átomos se ligan directamente por emisión espontánea dentro de la CEP basal, ahorrándose el paso intermedio de la CEP del estado excitado inicial. En general, este proceso es poco probable, debido a que involucra transiciones continuo-ligado. Sin embargo, si los estados del continuo son resonancias de forma, tales transiciones pueden alcanzar una intensidad considerable.

2.2.4. Espectros Ópticos Dipolares

Las transiciones entre distintos estados propios en una molécula son producto de la interacción entre radiación incidente y la molécula en cuestión. De manera cuántica, este proceso se debe a la interacción entre el campo eléctrico asociado a la radiación y el momento dipolar de la molécula (Borowitz, 1973, pág. 429). Formalmente, las transiciones entre un estado inicial, ψ_i , a un estado final, ψ_f , se evalúan por medio de la siguiente operación

$$D_{if} = \left(\int \psi_i \hat{\mu}_e \psi_f d\tau \right)^2 \quad (2.7)$$

Donde $\hat{\mu}_e$ es el operador de momento dipolar eléctrico y D_{if} representa el elemento de matriz dipolar el cual es proporcional a la probabilidad de transición entre los estados. Para que una transición sea permitida, el valor del elemento de matriz debe ser diferente de cero (Douglas, McDaniel, & Alexander, 1994, pág. 271). Así pues, entre mayor sea este valor, mayor será la probabilidad de que la molécula pase del estado ψ_i al ψ_f . A la hora de evaluar estas transiciones se debe cumplir que $\Delta J = \pm 1$, pues éstas estarán regidas por las reglas de selección espectroscópicas (Band, 2006, pág. 360).

2.3. Objetivos

2.3.1. Objetivo General

Determinar los espectros ópticos dipolares para transiciones entre resonancias de forma y estados ligados involucradas en la formación de moléculas frías de KRb a través de la fotoasociación de un paso.

2.3.2. Objetivos Específicos

- Calcular las densidades espectrales, tanto en la región discreta como en la región continua, del estado electrónico basal del KRb, para $J=1$ hasta $J=30$.
- Identificar la energía de las resonancias de forma asociadas al tunelamiento a través de la barrera rotacional.
- Determinar las funciones propias de los estados ligados de más alta energía y de las resonancias para cada J .
- Obtener las intensidades ópticas dipolares de las transiciones resonancia - estado ligado para ciertos J que presenten resonancia.

2.4. Metodología

2.4.1. Método de Propagación de Paquetes de Onda en Tiempo Real

Con el objeto de realizar un estudio sistemático de las resonancias de forma presentes en la molécula KRb, en este trabajo se implementó el *Método de Propagación de Paquetes de Onda en Tiempo Real (MPPOTR)* el cual se basa en la construcción de soluciones numéricas exactas a la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (ESDT), seguido de un análisis de Fourier para obtener las energías y funciones propias del sistema en estudio. Este método tiene como ventajas su flexibilidad, pues se puede implementar con cualquier tipo de potencial; la producción de todo el espectro óptico del sistema a partir de un estado inicial dado, en un sólo cálculo y aproximaciones L^2 (cuadráticamente integrables) a las funciones propias de estados del continuo (Zambrano & Arce, 2002).

De manera general, el método consiste en proponer una función de onda que satisfice las condiciones de frontera del problema, para luego hacer una propagación temporal resolviendo la ESDT. Hecho esto, se evalúa la función de autocorrelación temporal cuya transformada de Fourier genera la función de densidad espectral donde se encuentran las energías propias asociadas a los estados ligados, continuos y resonantes en el sistema. Finalmente se realiza otra transformada de Fourier de la función de prueba a las energías seleccionadas para obtener las funciones propias correspondientes. Los fundamentos teóricos de esta metodología se muestran a continuación.

■ Evolución Temporal:

En mecánica cuántica, la función de onda Ψ es una formulación matemática que contiene toda la información de un sistema cuántico dado. La derivación de esta función, y su evolución temporal, se logran gracias a la solución de la ESDT no relativista la cual está dada por

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi \quad (2.8)$$

En este caso, el término “no relativista” hace referencia a que la ecuación está descrita para partículas cuya velocidad es pequeña en comparación con la velocidad de la luz, por lo que la energía cinética del sistema puede representarse por $\frac{p^2}{2m}$ (Bauer & Westfall, 2011, págs. 1233-1234). La solución formal a esta ecuación está dada por

$$\Psi(t) = e^{-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}}\Psi(0) \quad (2.9)$$

Donde $\Psi(0)$ representa el estado inicial del sistema. Esta solución es válida siempre y cuando el sistema de estudio sea conservativo, es decir, que su Hamiltoniano sea independiente del tiempo (Ecuación (2.4)). Siendo esto así, se define el operador de evolución temporal como

$$\hat{U} = e^{-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}} \quad (2.10)$$

El cual se encarga de propagar el estado inicial $\Psi(0)$ a través del tiempo, hasta un estado final $\Psi(t)$ (Tuckerman, 2010, págs. 370-371).

■ **Función de Prueba:**

El tratamieneto físico del sistema analizado en este proyecto, requiere una visión cuántica del proceso de colisión de los átomos en la formación de moléculas frías de KRb. Aunque de manera clásica las partículas se encuentran bien localizadas en el espacio, la función de onda que se encarga de describir a la partícula en el régimen cuántico no tiene una descripción exacta en cuanto a posición y velocidad, por lo que su localización no es precisa. Sin embargo, el uso de paquetes de onda permite soslayar esta dificultad al localizar espacialmente una partícula por medio de una superposición de ondas planas, usando transformadas de Fourier, con diferentes amplitudes y longitudes de onda, que interfieren constructivamente en la región del espacio deseada para localizar la partícula, y de manera destructiva en cualquier otro lugar (Zettili, 2009, págs. 38-39). La representación formal de cualquier paquete de ondas viene dado por

$$\Psi(r, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \alpha(k) e^{i(kr - \omega t)} dk \quad (2.11)$$

Estos paquetes de onda son soluciones no estacionarias de la ESDT y pueden tomar diferentes representaciones según sea el caso. Para este tipo de trabajos sería ideal que el paquete de ondas estuviese representado por un Delta de Dirac ya que éste contendría todas las energías asociadas al sistema (Kauppinen & Partanen, 2001, pág. 17). Sin embargo, en la práctica no es posible realizar tal implementación de manera computacional, por lo que se decide trabajar con paquetes de onda Gaussianos cuya expresión es

$$\alpha(k) = \sqrt[4]{\frac{2\beta}{\pi}} \exp[-\beta(k - k_o)^2] \quad (2.12)$$

El uso de la ecuación (2.12) en la integral (2.11) genera la expresión particular del paquete de ondas trabajado en este proyecto

$$\Psi(r, 0) = \left(\frac{\beta}{2\pi\Delta r} \right)^{\frac{1}{4}} \exp \left[\frac{1}{4(\Delta r)^2} (r - r_o)^2 \right] \quad (2.13)$$

donde Δr corresponde a la anchura del paquete, p_o es el momento del sistema y r_o es la posición en la cual está centrado el paquete (Child, 1980, págs. 285-288).

El paquete de ondas descrito arriba constituye una función de prueba que representa formalmente los estados propios del Hamiltoniano como

$$\Psi(0) = \sum_k c_k \phi_k + \int c_\epsilon \phi_\epsilon d\epsilon \quad (2.14)$$

Esta función contiene toda la información espectral inicial del sistema y puede ser propagada temporalmente (por medio de la integración numérica de la ESDT) para encontrar los estados propios una vez se ha hecho la propagación. El uso del operador de evolución temporal sobre la función $\Psi(0)$ produce la función $\Psi(t)$, mostrada a continuación, la cual es solución a la ESDT

$$\Psi(t) = \sum_k c_k \phi_k e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} + \int c_\epsilon \phi_\epsilon e^{-\frac{iE_\epsilon t}{\hbar}} d\epsilon \quad (2.15)$$

La parte discreta en las ecuaciones (2.14) y (2.15) representa los estados ligados del sistema, y las integrales los estados del continuo. Los coeficientes c_k y c_ϵ son las amplitudes de probabilidad de encontrar al sistema en el estado ligado ϕ_k , o en el rango de estados continuos $[\phi_\epsilon + d_\epsilon]$, respectivamente.

▪ **Función de Autocorrelación y Función Espectral:**

Junto con la propagación del paquete de ondas, se calcula la función de autocorrelación (Robinett, 2004) la cual se define como el solapamiento espacial de $\Psi(t)$ con ella misma en el estado inicial

$$A(t) = \langle \Psi(0) | \Psi(t) \rangle = \sum_k |c_k|^2 e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} + \int |c_\epsilon|^2 e^{-\frac{iE_\epsilon t}{\hbar}} d\epsilon \quad (2.16)$$

Esta función contiene de manera implícita las energías propias correspondientes a cada estado ligado, resonante y continuo del sistema. Con el fin de extraer tal información, se aplica el teorema de Wiener-Khinchin que establece que la función espectral $\Omega_T(E)$ y la función de autocorrelación forman un par de Fourier (Wiener, 1930). Así pues, se define la función espectral como

$$\Omega_T(E) = \sum_k |c_k|^2 \delta(E - E_k) + \int |c_\epsilon|^2 \delta(E - \epsilon) d\epsilon \quad (2.17)$$

donde T corresponde al tiempo de propagación. La representación gráfica de esta función consiste en una serie de picos centrados en las energías propias de los estados ligados, desligados y cuasiligados. Estas últimas se manifiestan como perfiles de forma aproximadamente Lorentziana, de donde los tiempos de vida media se pueden extraer a partir de

$$\tau = \frac{\hbar}{\Gamma} \quad (2.18)$$

donde τ corresponde al tiempo de vida media y Γ es el ancho a media altura del pico de energía (Marroquín, Arce, & López, 2016)

- **Superficie Espectral:**

Para obtener las funciones propias asociadas a cada energía encontrada en el paso anterior, se define la superficie espectral como

$$\Sigma_T(r, E) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(r, t) \exp \frac{iEt}{\hbar} dt \quad (2.19)$$

donde $\Psi(r, t)$ es el paquete de ondas propagado. Al evaluar esta función a cada valor de energía propia E calculada, se obtiene su función propia asociada $\phi_E(r)$ que puede representar un estado ligado, continuo o resonante en el sistema.

- **Cálculo de Espectros Ópticos Dipolares:**

Los cálculos de los espectros ópticos dipolares se realizan bajo la aproximación del momento dipolar (E1), donde se asume que la longitud de onda de la radiación incidente es mucho más grande que las dimensiones del sistema que la recibe (Craig & Thirunamachandran, 1998, pág. 65).

Para proceder con este cálculo, se toma la función propia asociada al estado resonante encontrado, $\phi_E(r)$, y se multiplica por la función de momento dipolar $D(r)$ del sistema en estudio. Así pues

$$\Phi^{E1}(r) = D(r)\phi_E(r) \quad (2.20)$$

Esta nueva función, $\Phi^{E1}(r)$, es ahora utilizada como función de prueba para repetir el proceso anterior. Es decir, se realiza la propagación de la misma, resolviendo la ESDT, para obtener la función de autocorrelación, la cual estará dada por

$$A(t)^{E1} = \langle \Phi^{E1}(r, 0) | \Phi^{E1}(r, t) \rangle = \sum_{\nu} |D_{\nu r}|^2 e^{\frac{-iE_{\nu}t}{\hbar}} \quad (2.21)$$

Se debe tener en cuenta que, esta propagación debe ser realizada acorde con la regla de selección $\Delta J = \pm 1$, la cual establece que las transiciones permitidas ocurrirán entre valores de J vecinos. Posterior a esto, se calcula la función espectral asociada a la función de autocorrelación previamente calculada

$$\Omega_T^{E1}(E) = \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{\nu} |D_{\nu r}|^2 \delta(E - E_{\nu}) \quad (2.22)$$

La gráfica de esta ecuación produce una serie de picos centrados en las energías propias del potencial donde se realizó la propagación, y la intensidad de estas señales es proporcional al valor de $|D_{\nu r}|^2$, el cual corresponde al elemento de matriz dipolar. Así pues, por ejemplo, si se propaga el estado resonante presente en J en el potencial de $J-1$, la señal con la mayor intensidad reflejará la transición más probable desde dicho estado resonante, al estado propio presente en $J-1$.

- **Potencial Absorbente Complejo:**

La modelación computacional de la evolución temporal de paquetes de onda, se lleva a cabo con una representación discreta del Hamiltoniano y las funciones de onda, en una grilla computacional de longitud finita. Una caja de cómputo finita no puede representar correctamente el potencial de interacción molecular (Figura 1), causando que el paquete de ondas rebote cuando alcance el final de la grilla, lo cual genera recurrencias artificiales que, traen consigo picos espurios en la densidad espectral. La adición de un potencial absorbente complejo en la zona asintótica de la grilla resuelve este problema al anular, sin reflexión, el paquete de ondas cuando éste se aproxima al borde de la caja de cómputo (Muga, Palao, Navarro & Egusquiza, 2004). El potencial absorbente descrito en este trabajo tiene la forma

$$V_A(r) = \left(\frac{V_{A\acute{m}ax}}{2} \right) \left[1 - \cos \left(\frac{\pi(r - r_a)}{r_a} \right) \right] \quad (2.23)$$

donde $V_{A\acute{m}ax}$ es la fuerza del potencial absorbente y r_a es la cantidad de puntos que toma el potencial absorbente en la grilla computacional.

- **Métodos Números para Resolver la ESDT**

Método de Diferencias Finitas: Permite encontrar soluciones aproximadas a ecuaciones diferenciales parciales (como es el caso de la ESDT) definidas en un dominio finito. Este método tiene una alta implementación en trabajos computacionales debido a su sencillo desarrollo.

El método consiste en acotar el dominio de la ecuación diferencial en un número n de diferentes intervalos de igual tamaño (en el caso de una malla homogénea). Cada punto en estos intervalos es después aproximado a un número finito de ecuaciones algebraicas, constituyendo así un sistema de ecuaciones cuya solución permite obtener la solución aproximada a la ecuación diferencial (Ledesma, González, & Mendoza, 2018)

Las aproximaciones a los puntos de cada intervalo se realizan con polinomios provenientes de la expansión por series de Taylor a la función arbitraria $f(r)$ definida en (a,b), y centrada en r_i , con k-ésima derivada (Purcell, Varberg, & Rigdon, 2007, pág. 491), cuya expresión está dada por

$$f(r) = f(r_i) + \frac{(r - r_i)}{1!} \left. \frac{df}{dr} \right|_{r_i} + \frac{(r - r_i)^2}{2!} \left. \frac{d^2f}{dr^2} \right|_{r_i} + \dots + \frac{(r - r_i)^k}{k!} \left. \frac{d^k f}{dr^k} \right|_{r_i} \quad (2.24)$$

Las derivadas se pueden aproximar por diferencias centradas, las cuales consisten en una serie operaciones entre las funciones $f(r_i - \Delta r)$ y $f(r_i + \Delta r)$ evaluadas con la expansión (2.24) (Ledesma et al., 2018).

Método de Euler: Este método se emplea para la solución numérica de ecuaciones diferenciales con valor inicial. Su desarrollo consiste en escoger un intervalo constante h para pasar de un punto dado (r_n, y_n) al siguiente (r_{n+1}, y_{n+1}) . El segmento de recta que une dos puntos tiene como pendiente una función f tal que $f = f(x_n, y_n)$. Así pues, las coordenadas del nuevo punto, dadas en términos del punto anterior, están representadas por

$$r_{n+1} = r_n + h \quad (2.25)$$

$$y_{n+1} = y_n + hf(r_n, y_n) \quad (2.26)$$

Estas ecuaciones se utilizan de forma iterativa para calcular las aproximaciones sucesivas de la función solución a la ecuación diferencial planteada (Edwards & Penney, 2009, págs. 112-114).

Método de Salto de Rana: En este caso se requiere conocer el valor de y en la posición n , así como en la posición $n-1$, con el fin de encontrar el valor cuando y se encuentra en $n+1$ (Holmes, 2007, pág 18). La fórmula iterativa para desarrollar el método está expresada por

$$y_{n+1} = y_{n-1} + 2hf(r_n, y_n) \quad (2.27)$$

en este caso h y f cumplen los mismos papeles que los establecidos en el método de Euler.

Regla del Trapecio: En este método se unen las parejas de puntos por medio de segmentos de recta que forman trapecios con diferentes áreas a lo largo de la curva de $f(r)$. Así pues, el área bajo la curva de $f(r)$ se puede aproximar como la suma de las áreas de cada uno de los trapecios que la conforman (Purcell et al., 2007, pág. 264). De manera formal, la integral a la función $f(r)$ se aproxima por

$$\int_a^b f(r)dr \approx \left(\frac{b-a}{2n} \right) \left[f(a) + 2 \sum_{i=1}^{n-1} f \left(a + i \frac{b-a}{n} \right) + f(b) \right] \quad (2.28)$$

Una vez más, h juega el mismo papel que en los métodos anteriores y n representa el número de trapecios en la curva.

2.4.2. Equipo Computacional y Software

Los cálculos computacionales necesarios para este proyecto fueron realizados en los computadores del grupo de Fisicoquímica Teórica de la Universidad Icesi: equipos de escritorio con procesador Intel® CORE™ i5-6500 de cuatro núcleos de 3.2GHz, 8.0G de memoria RAM y 30G de memoria swap, y sistema operativo Ubuntu 16.04.1 LTS.

Todos los códigos se encuentran escritos en el lenguaje Fortran77 y fueron provistos por el Grupo de Química Teórica y Computacional de la Universidad del Valle, el cual colabora estrechamente con nuestro grupo. Los gráficos pertinentes fueron ejecutados con el programa Gnuplot, versión 5.0.

2.4.3. Programas en Fortran

- ***muwp.for***: Genera la función de prueba normalizada a propagar, que satisface las condiciones de frontera del problema.
- ***potkrb.f***: Genera el potencial de interacción para la molécula KRb de acuerdo con una expresión semi-empírica.
- ***autodiatom.for***: Calcula la función de autocorrelación temporal a partir de la propagación de la función de prueba. La ESDT se resuelve, en los primeros puntos, a partir del método de Euler y en los puntos restantes se realiza el método de salto de rana.
- ***EstrDiatom.for***: Determina la función de densidad espectral al realizar la transformada de Fourier de la función de autocorrelación temporal. A partir de este resultado se obtienen las energías propias de los estados ligados y resonantes del sistema.
- ***eitrDiatom.for***: Genera las funciones propias a partir de las energías encontradas con el programa anterior.
- ***dip.for***: Calcula la multiplicación entre la resonancia de forma encontrada y el función del momento dipolar eléctrico de la molécula.

2.5. Resultados y Discusión

Con el fin de comprobar la validez del *MPPOTR*, se decidió realizar una comparación de los valores de las energías asociadas con los primeros cuatro estados ligados de la molécula KRb bajo la interacción de un potencial de Morse, al ser calculadas de manera analítica y por *MPPOTR*. Esto debido a que el potencial de Morse cuenta con un comportamiento muy similar al del potencial trabajado en este proyecto. La expresión de este potencial está dada por

$$V_M(r) = D(1 - e^{-\alpha(r-r_o)})^2 \quad (2.29)$$

donde r_o es la distancia de equilibrio de enlace y, D y α , son parámetros que controlan la profundidad y curvatura del potencial, respectivamente. La solución de la ESIT evaluada con un Hamiltoniano que incluya este potencial, genera las funciones propias del sistema en términos de los polinomios de Laguerre (Morse, 1929). A su vez, las energías asociadas con cada función propia se obtienen de acuerdo con

$$E_n = \hbar\omega_o \left[\left(n + \frac{1}{2} \right) - \chi_e \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \quad (2.30)$$

donde $\omega_o = \sqrt{\frac{2D\alpha^2}{\mu}}$ se conoce como frecuencia fundamental y $\chi_e = \frac{\hbar\omega_o}{4D}$ es la constante de anarmonicidad. Los resultados se presentan en la tabla 1.

Tabla 1: Energía para los primeros cuatro estados ligados para la molécula KRb bajo la interacción del potencial de Morse, calculada de manera analítica y con el *MPPOTR*

Energía Analítica (u.a.)	Energía MPPOTR (u.a.)	Porcentaje Error
-1.87199x10 ⁻²	-1.86214x10 ⁻²	0.5261
-1.83919x10 ⁻²	-1.82920x10 ⁻²	0.5429
-1.80667x10 ⁻²	-1.79658x10 ⁻²	0.5587
-1.77425x10 ⁻²	-1.76425x10 ⁻²	0.5746

Como es de notar, los porcentajes de error pertenecientes a la comparación de energías por cada método son muy pequeños, demostrando así la veracidad del método utilizado en este trabajo.

Ahora bien, como se mencionó en la introducción, la curva electrónica basal para KRb (Pashov et al., 2007) sufre ciertas modificaciones a medida que el valor del número cuántico del momento angular, relativo a la colisión de los átomos, J cambia. En la figura 3 se presentan algunas de estas modificaciones.

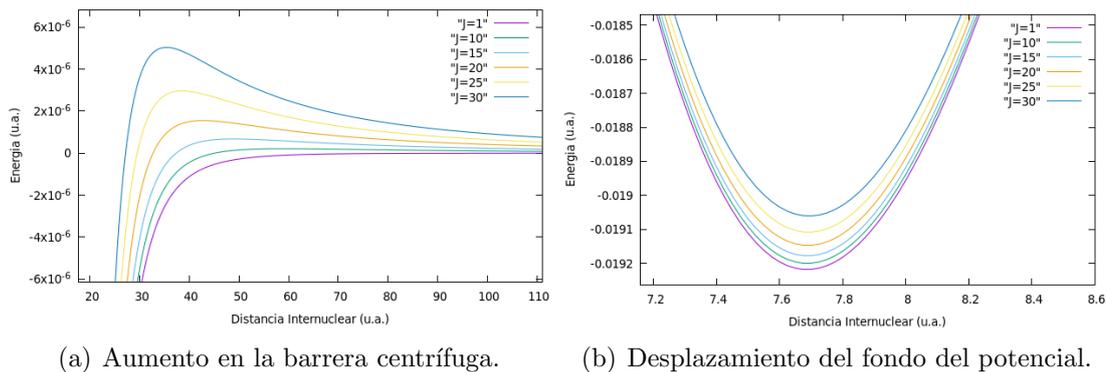


Figura 3: Deformaciones en el potencial molecular de KRb al variar el valor de J

Para entender la deformación de esta curva con respecto a la variación de J , es necesario revisar la ecuación 2.3. En ésta, el primer término representa la curva de energía potencial, y el segundo expresa el momento angular orbital en relación con el inverso del cuadrado de la distancia internuclear. Puesto que el primer término genera un resultado específico a un valor de r dado, la deformación del potencial recae en la variación resultante del segundo término $\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu r^2}$.

En la anterior expresión, los valores de \hbar y μ son constantes por lo cual se evaluará el comportamiento del término $\frac{J(J+1)}{r^2}$. Es aquí donde se puede observar que, al aumentar el valor de J , la fracción respectiva aumenta el valor del numerador (de manera cuadrática) conllevando a una mayor contribución de la energía resultante al potencial radial efectivo. De manera tal que, el término completo, llega a crecer lo suficiente como para sobrepasar la fuerzas atractivas generando así la barrera centrífuga (Levin, 2002, pág. 410). Sin embargo, en el denominador se encuentra la variable r^2 , la cual disminuye este efecto a medida que la distancia internuclear aumenta.

Esto se puede evidenciar en la figura 3a donde a mayores valores de J , la barrera se hace más intensa. Además, también se puede observar que el máximo de la barrera centrífuga varía conforme el valor de J también lo hace. Para J 's más elevados, el máximo tiende a desplazarse hacia la izquierda, generando un angostamiento en el pozo del potencial.

Así como en el problema de la partícula en una caja, a medida que el pozo del potencial se hace más angosto, los niveles de energía en él tienden a separarse más (McQuarrie & Simon, 2004, págs. 80-81). De esta manera, cuando se pase de un valor de J a $J+1$, los últimos estados ligados del estado inicial tenderán a escapar del pozo del potencial (disminuyendo el número de estados ligados) para pasar a ser estados del continuo, o resonantes, dependiendo de si su energía se encuentra en el intervalo de cero al máximo, en energía, de la barrera centrífuga del potencial con el valor de J pertinente. En la tabla 2 se presenta el valor del máximo en energía de la barrera centrífuga, así como su posición, para cada valor de J evaluado.

Ahora bien, la información presentada en la tabla 2 es relevante, también, para definir la posición inicial a partir de la cual se iniciaría la propagación del paquete de ondas. Como se explicó en la metodología, la propagación del paquete de ondas en el potencial genera una función de autocorrelación, cuya transformada de Fourier permite obtener la densidad espectral con las energías propias del sistema evaluado. La resolución de estos espectros es importante pues así se evita caer en ambigüedades a la hora de definir las energías asociadas con cada pico presentado. La realización de diferentes pruebas con el paquete de ondas permitió encontrar que, al posicionar el paquete justo en el máximo de la barrera centrífuga, la definición del pico asociado a una energía resonante mejoraba considerablemente.

Tabla 2: Valores de posición y energía del máximo de la barrera centrífuga para cada J

Valor de J	Máximo en Energía (u.a.)	Posición (u.a.)
1	5.25×10^{-10}	159.2
2	2.73×10^{-9}	121.4
3	7.70×10^{-9}	102.2
4	1.65×10^{-8}	90.0
5	3.03×10^{-8}	81.4
6	5.02×10^{-8}	74.9
7	7.71×10^{-8}	69.8
8	1.12×10^{-7}	65.6
9	1.57×10^{-7}	62.1
10	2.11×10^{-7}	59.1
11	2.77×10^{-7}	56.6
12	3.56×10^{-7}	54.6
13	4.48×10^{-7}	52.3
14	5.54×10^{-7}	50.5
15	6.76×10^{-7}	48.9
16	8.14×10^{-7}	46.1
17	9.70×10^{-7}	46.1
18	1.14×10^{-6}	44.9
19	1.34×10^{-6}	43.8
20	1.55×10^{-6}	42.8
21	1.79×10^{-6}	41.8
22	2.05×10^{-6}	40.9
23	2.32×10^{-6}	40.1
24	2.63×10^{-6}	39.3
25	2.96×10^{-6}	38.5
26	3.32×10^{-6}	38.8
27	3.71×10^{-6}	37.2
28	4.12×10^{-6}	36.6
29	4.56×10^{-6}	36.0
30	5.03×10^{-6}	35.4

Otro factor a tener en cuenta a la hora de mejorar la definición de los espectros es la fuerza del potencial absorbente pues, si ésta es muy débil, en el espectro aparecerán estados espurios de la caja de cómputo que se mezclarán con los estados propios del sistema, agregando ruido en la interpretación. Por otro lado, de ser muy fuerte, es posible que afecte la propagación del paquete de ondas y dificulte la obtención de un espectro apropiado.

Al realizar diferentes ensayos variando la fuerza del potencial absorbente se encontró que, los 30 J 's evaluados se pueden agrupar en pequeños conjuntos para los cuales una misma fuerza del potencial absorbente, permite obtener espectros con buena definición (tabla 3).

Tabla 3: Fuerza del potencial absorbente

Valor de J	Fuerza del Potencial Absorbente (u.a.)
1 \rightarrow 3	5.0×10^{-8}
4 \rightarrow 8	5.0×10^{-7}
9 \rightarrow 30	5.0×10^{-6}

Así pues, las 30 propagaciones se realizaron teniendo en cuenta los valores reportados en la tabla 3. En la figura 4 se presentan, en color azul, los casos en los que se encontró por lo menos una resonancia. Del mismo modo, los recuadros rojos representan los casos en los se encontraron dos resonancias.

J1	J2	J3	J4	J5	J6
J7	J8	J9	J10	J11	J12
J13	J14	J15	J16	J17	J18
J19	J20	J21	J22	J23	J24
J25	J26	J27	J28	J29	J30

Figura 4: Valores de J que presentan estados resonantes.

En la figura 5 se presentan las densidades espectrales para algunos de los casos evaluados. Nótese que los picos con energía menor a cero corresponden a los últimos estados ligados para cada valor de J , y aquellos que se encuentran entre cero y la línea vertical negra representan los estados resonantes. Como es de esperarse, no todos los valores de J presentarán estos últimos estados, pues la separación de los niveles de energía es diferente y en algunos casos superará el valor del máximo de la barrera centrífuga. Esto también explica el hecho de que para algunos valores de J (por ejemplo $J=8$ en la figura 5b) aparezca el último estado ligado y en los otros no, a pesar de que en todos se haya trabajado con el mismo rango de energías.

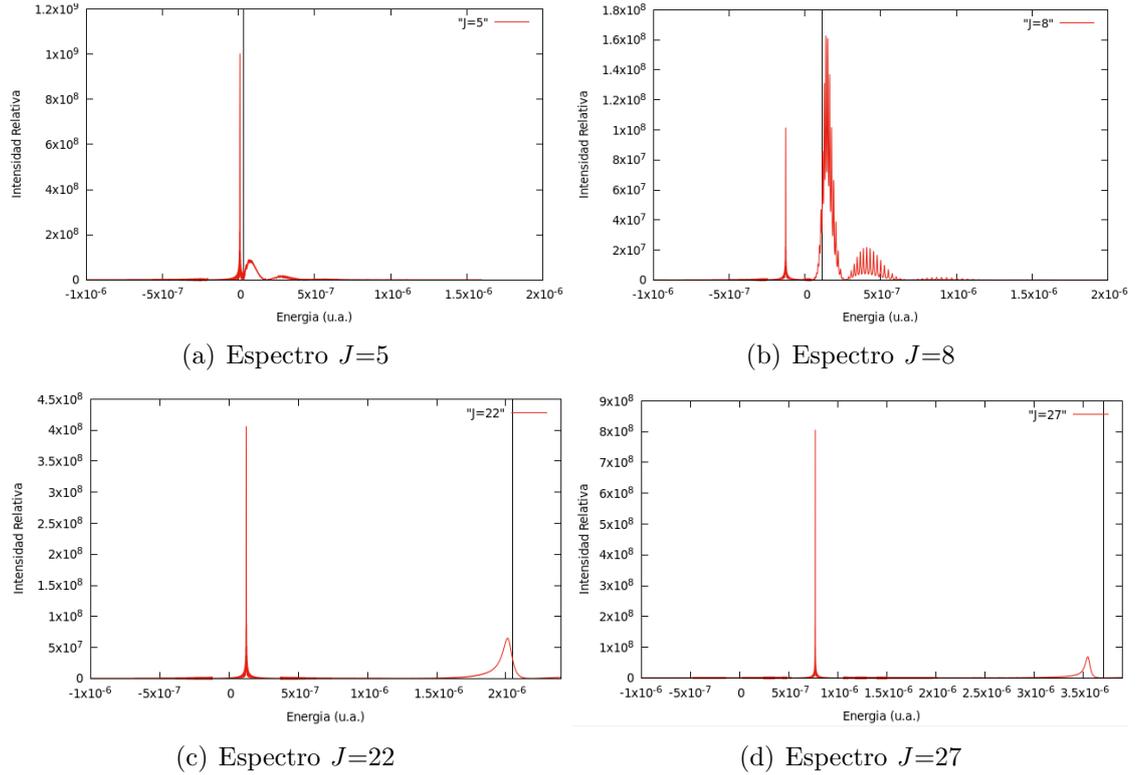


Figura 5: Densidades espectrales para $J=5, 8, 22$ y 27 , respectivamente

En la Figura 5 también se puede observar que para los casos de $J=22$ y 27 se encontraron dos resonancias de forma, siendo estos los únicos con esta peculiaridad de todos los casos evaluados. La tabla 4 presenta las energías, así como el número de nodos para el último estado ligado (UEL) y las resonancias (según sea el caso) de cada valor de J .

Como se puede observar, el número de nodos disminuye conforme aumenta el valor de J , demostrando así que el número de estados ligados es cada vez menor para J 's más elevados. A su vez, la tabla también muestra que el UEL se mantiene constante para un conjunto determinado de J 's aumentando su energía gradualmente hasta llegar al punto en el que escapa del potencial y pasa a ser una resonancia de forma o un estado del continuo. Esto se puede evidenciar, por ejemplo, al notar que el UEL en $J=1$ es el mismo hasta $J=4$, pues cuenta con el mismo número de nodos (99) y sólo difiere en su valor ascendente de energía. Sin embargo, al llegar a $J=5$ el aumento de energía es tal que este estado escapa del pozo y entra en la zona cuasi-ligada del potencial, dando paso a la aparición de la primera resonancia de forma del sistema. Ahora el UEL en $J=5$ cuenta con un nodo menos (98) que la resonancia (99).

Tabla 4: Energía y número de nodos para el último estado ligado (UEL) y resonancia (Res) perteneciente a cada valor de J evaluado

Valor de J	Energía UEL (u.a.)	No. Nodos UEL	Energía Res (u.a.)	No. Nodos Res
1	-9.18×10^{-7}	99	Sin Resonancia	N.A.
2	-9.18×10^{-8}	99	Sin Resonancia	N.A.
3	-6.46×10^{-8}	99	Sin Resonancia	N.A.
4	-3.05×10^{-8}	99	Sin Resonancia	N.A.
5	-4.39×10^{-7}	98	8.22×10^{-9}	99
6	-3.45×10^{-7}	98	4.80×10^{-8}	99
7	-2.38×10^{-7}	98	Sin Resonancia	N.A.
8	-1.21×10^{-7}	98	Sin Resonancia	N.A.
9	—	—	—	—
10	-8.15×10^{-7}	97	1.29×10^{-7}	98
11	-5.78×10^{-7}	97	2.56×10^{-7}	98
12	-3.28×10^{-7}	97	Sin Resonancia	N.A.
13	-5.24×10^{-8}	97	Sin Resonancia	N.A.
14	-1.51×10^{-6}	96	2.16×10^{-7}	97
15	-1.09×10^{-6}	96	4.85×10^{-7}	97
16	-6.63×10^{-7}	96	7.44×10^{-7}	97
17	-2.18×10^{-7}	96	Sin Resonancia	N.A.
18	-2.53×10^{-6}	95	2.37×10^{-7}	96
19	-1.89×10^{-6}	95	6.98×10^{-7}	96
20	-1.24×10^{-6}	95	1.15×10^{-6}	96
21	-5.64×10^{-7}	95	1.60×10^{-6}	96
22	-3.98×10^{-6}	95	2.02×10^{-6}	96
			1.25×10^{-7}	95
23	-3.07×10^{-6}	94	8.24×10^{-7}	95
24	-2.14×10^{-7}	94	1.53×10^{-6}	95
25	-1.18×10^{-6}	94	2.23×10^{-6}	95
26	-2.13×10^{-6}	94	2.91×10^{-6}	95
27	-4.70×10^{-6}	93	3.54×10^{-6}	95
			7.74×10^{-7}	94
28	-3.44×10^{-6}	93	1.77×10^{-6}	94
29	-2.14×10^{-6}	93	2.77×10^{-6}	94
30	-8.37×10^{-7}	93	3.77×10^{-6}	94

En todos los casos reportados en la tabla 4 se siguió la misma metodología: el paquete de ondas se propagó a diferentes tiempos de cómputo con el fin de encontrar convergencia en las energías del último estado ligado y los estados resonantes, si los hubiese, para cada valor de J evaluado. No obstante, el caso $J=9$ presentó irregularidades para cada una de las evaluaciones realizadas. En la tabla 5 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 5: Energía y número de nodos para el UEL y la resonancia en $J=9$.

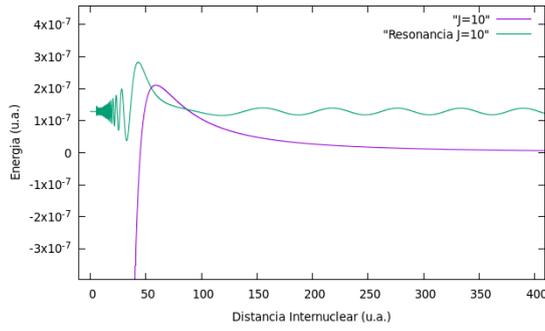
Propagación (ns)	Energía UEL (u.a.)	No. Nodos	Energía Res (u.a.)	No. Nodos
48.4	-9.49×10^{-10}	98	Sin Resonancia	N.A.
72.6	-1.20×10^{-9}	98	Sin Resonancia	N.A.
120.9	-1.02×10^{-6}	98	4.87×10^{-9}	98

La tabla 5 muestra que para diferentes tiempos de propagación la energía para el UEL no converge y, aunque a menores tiempos no hay presencia de estados resonantes, la propagación realizada a cinco mil millones de unidades atómicas muestra que sí. Sin embargo, en todos los casos, la función de onda para estas energías presenta el mismo número de nodos (98), indicando que se trata del mismo estado. Analizando con detalle las energías se puede observar que estas se encuentran en

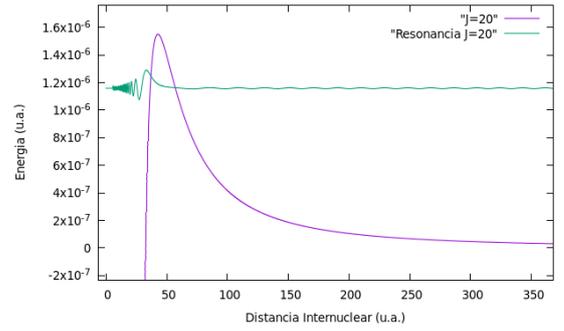
órdenes de magnitud muy cercanos a cero (comparadas con la energías de los UEL y las resonancias de los demás casos), por lo que se podría concluir que la discrepancia en energías se debe al error numérico inherente al método computacional de propagación.

Aunque no se realizó un estudio detallado de este caso, la información obtenida puede llevar a inferir que este estado representa un estado ligado de energía cero. Cabe aclarar que este tipo de estados aparecen gracias a la presencia de la barrera centrífuga del potencial, la cual hace que la recta $E=0$ en el gráfico quede confinada en el pozo del potencial (Daboul & Nieto, 1994). No obstante, sería necesario realizar un análisis a profundidad de este caso para determinar la naturaleza de este estado.

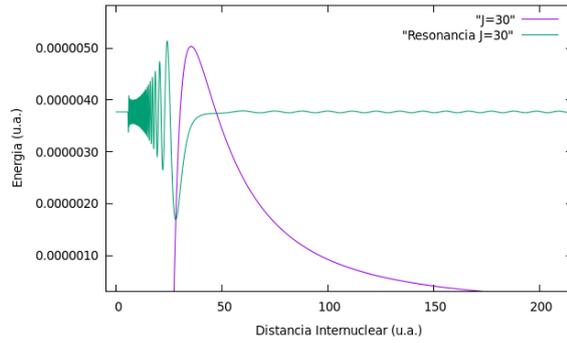
En la figura 6 se presentan las funciones de onda para las resonancias presentes en $J=10$, 20 y 30 y la barrera centrífuga de cada potencial. Es claro que todas estas funciones presentan el comportamiento habitual de un estado resonante (ver figura 1), pues conservan el decaimiento exponencial característico al tunelar a través de la barrera centrífuga.



(a) Estado resonante en $J=10$



(b) Estado resonante en $J=20$



(c) Estado resonante en $J=30$

Figura 6: Funciones de onda para las resonancias presentes en $J=10$, 20 y 30, respectivamente.

Ahora bien, una vez generados los espectros propios del sistema, el tiempo de vida de las resonancias obtenidas fue calculado utilizando la relación descrita en la ecuación 2.17. En la tabla 6 se expresa el tiempo de vida, en nanosegundos (ns), para cada resonancia encontrada con respecto a diferentes tiempos de propagación.

Tabla 6: Tiempos de vida para las resonancias presentes en la molécula KRb

Valor J	Energía Resonancia (u.a.)	τ (ns)		
5	8.3×10^{-9}	12.6	19.5	31.7
6	4.8×10^{-8}	4.19	4.14	4.18
10	1.3×10^{-7}	11.6	17.5	27.4
11	2.6×10^{-7}	1.59	1.58	1.59
14	2.2×10^{-7}	12.6	18.3	19.0
15	2.8×10^{-7}	7.01	16.5	24.0
16	7.4×10^{-7}	1.39	1.36	1.38
18	2.4×10^{-7}	7.51	18.9	19.2
19	7.0×10^{-7}	7.70	18.9	31.7
20	1.2×10^{-6}	7.07	17.2	25.7
21	1.6×10^{-6}	1.76	1.75	1.70
22	1.2×10^{-7}	12.5	19.0	31.6
	2.0×10^{-6}	0.28	0.28	0.28
23	8.2×10^{-7}	12.6	11.3	31.5
24	1.5×10^{-6}	12.5	11.3	31.8
25	2.2×10^{-6}	12.0	11.2	29.9
26	2.9×10^{-6}	3.32	3.14	6.53
27	7.7×10^{-7}	18.9	11.7	31.7
	3.5×10^{-6}	0.39	0.38	0.38
28	1.8×10^{-6}	12.6	18.2	19.2
29	2.8×10^{-6}	12.7	18.8	22.3
30	3.8×10^{-6}	12.5	11.30	11.2
Tiempo de propagación (ns)		48.4	72.6	120.9

El tiempo de vida de un estado cuasilgado o metaestable se refiere al tiempo que dicho estado requiere para disociarse, en este caso será la duración del estado resonante antes de terminar de tunelar por la barrera centrifuga del potencial. En el estudio, se encontró que los tiempos de vida media varían desde 0.28 a 31.9 nanosegundo. Sin embargo, sólo las resonancias de $J=6$, 11, 16, 22* y 27* presentaron convergencia para el tiempo de vida media calculado (*sólo la segunda resonancia).

Lo anterior, indica la necesidad de calibrar los parámetros del espectro propio con respecto a cada resonancia. Como se mencionó anteriormente, diferentes fuerzas de potencial absorbente pueden promover una mejor definición en los espectros propios, por ende una metodología para hallar convergencia de tiempos de vida sería evaluar cada resonancia a diferentes fuerzas de potencial absorbente, y determinar aquella en la que el tiempo de vida media converja. Puesto que este es un trabajo tedioso y costo computacionalmente, no se realizó para este estudio.

No obstante, aunque en varios de los casos no se encontró convergencia, lo que sí se tiene es una cota inferior en la determinación del tiempo de vida media de las resonancias. Así, se sabe que, por ejemplo, para la resonancia presente en $J=25$ el tiempo de vida media debe ser por lo menos mayor a 29.9 nanosegundos.

Para finalizar, se calcularon los espectros ópticos dipolares para las resonancias encontradas en los valores de $J=5$, 10 y 22. Así, se propagó la resonancia multiplicada con el momento dipolar eléctrico de la molécula KRb en su estado basal (Kotchigova, Julienne, & Tiesinga, 2003), para que ésta fuera utilizada como función de prueba y así repetir el proceso descrito en la metodología. Debido a la regla de selección $\Delta J = \pm 1$, la propagación, por ejemplo, para la resonancia de $J=10$ se realizó dos veces, una en el potencial descrito en $J=9$ y la otra en $J=11$.

En la figura 7 se presentan los espectros dipolares para la propagación de las resonancias en $J=5$, 10 y 22_1 en los potenciales de $J=6$, 11 y 21, respectivamente.

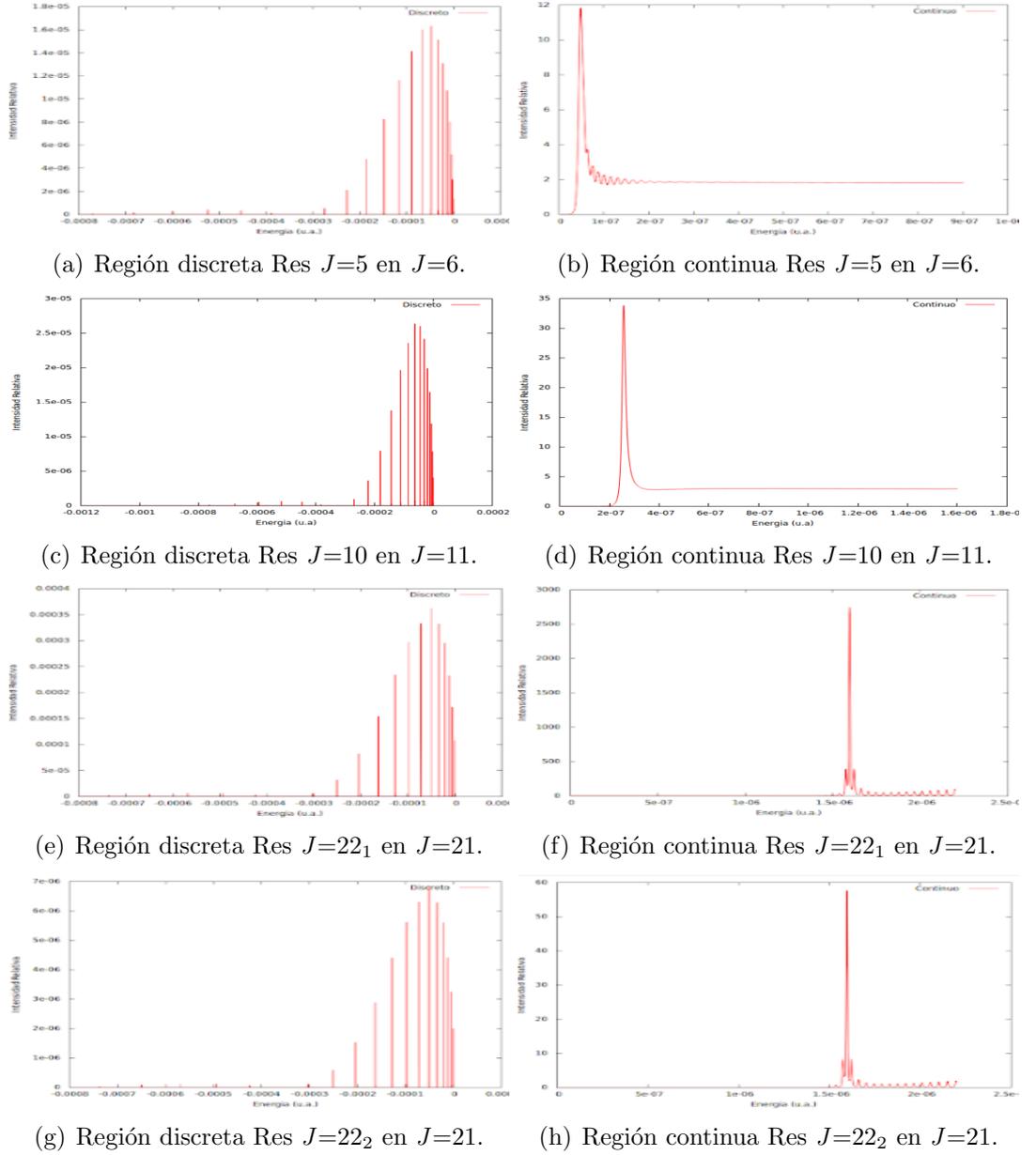


Figura 7: Espectros ópticos dipolares para la propagación de la resonancias presentes en $J=5$, 10 y 22_1 en el potencial de $J=6$, 11 y 21, respectivamente

En la figura 7a, se aprecia que la probabilidad de transición aumenta a medida que disminuye la energía de los últimos estados ligados hasta llegar a un máximo global (perteneciente a la transición más probable), a partir del cual la probabilidad de transición decae considerablemente. Empero, esta probabilidad incrementa nuevamente exhibiendo un máximo local. Por otro lado, la figura 7b presenta la transición resonancia-resonancia desde $J=5$ a $J=6$. Es curioso observar que, después de la resonancia, la señal permanece constante en un valor diferente de cero, indicando que transiciones hacia los estados del continuo tienen la misma probabilidad de ocurrir. Este comportamiento, se repite nuevamente en la propagación de la resonancia $J=10$ en el potencial de $J=11$.

Por otro lado, las figuras 7e, f, g y h, muestran la propagación de las dos resonancias presentes en $J=22$ en el potencial de $J=21$. El subíndice en número 22 se refiere a la resonancia con la cual se está trabajando. Así, $J=22_1$ alude a la resonancia en $J=22$ con energía 1.2×10^{-7} u.a. (ver tabla 4).

La tabla 7 presenta los dos elementos de matriz ($|D_{\nu r}|^2$) de mayor intensidad y el perteneciente al UEL, así como el elemento correspondiente a la transición resonancia-resonancia (en unidades arbitrarias) para los espectros ópticos calculados. En el caso $J=9$ no se reportó la intensidad del último estado ligado, debido a que no se tiene certeza de la naturaleza de éste, pues no se encontró convergencia en su energía.

Para el cálculo de las proporciones no se tuvo en cuenta el valor del elemento de matriz de las transiciones resonancia-resonancia. Esto debido a que, aunque la probabilidad de estas transiciones es la más alta, pasar de un estado metaestable a otro no es conveniente porque eventualmente este estado tenderá a disociarse y, no garantizaría la formación de una molécula estable en su estado electrónico basal. Por lo anterior, un láser podría sintonizarse con la diferencia energética entre la resonancia y el estado ligado que exhibe el mayor valor de elemento de matriz ($|D_{\nu r}|^2$), con el fin de inducir la transición deseada.

Tabla 7: Resultados espectros ópticos para las resonancias de $J=5, 11$ y 22

Resonancia	Propagación		Región Discreta			Región Continua
			Pico 1	Pico 2	Pico UEL	
$J = 5$	$J = 4$	Energía (u.a)	-6.70×10^{-5}	-4.84×10^{-5}	-3.109×10^{-8}	N.A.
		$ D_{\nu r} ^2$ (u.a.)	1.661×10^{-5}	1.655×10^{-5}	3.651×10^{-7}	N.A.
		Intensidad Relativa	1	0,997	0.022	N.A.
	$J = 6$	Energía (u.a)	-4.761×10^{-5}	-6.617×10^{-5}	-3.329×10^{-6}	4.712×10^{-8}
		$ D_{\nu r} ^2$ (u.a.)	1.631×10^{-5}	1.601×10^{-5}	1.358×10^{-6}	11.82
$J = 10$	$J = 9$	Intensidad Relativa	1	0.982	0.083	N.A.
		Energía (u.a)	-6.437×10^{-5}	-4.600×10^{-5}	-	-
		$ D_{\nu r} ^2$ (u.a.)	2.819×10^{-5}	2.753×10^{-5}	-	-
	$J = 11$	Intensidad Relativa	1	0.977	-	-
		Energía (u.a)	-6.28×10^{-5}	-4.46×10^{-5}	-5.604×10^{-7}	2.58×10^{-7}
$J = 22_1$	$J = 21$	$ D_{\nu r} ^2$ (u.a.)	2.638×10^{-5}	2.602×10^{-5}	4.049×10^{-6}	33.8
		Intensidad Relativa	1	0,986	0,153	N.A.
		Energía (u.a)	-5.065×10^{-5}	-7.173×10^{-5}	-5.621×10^{-7}	1.596×10^{-6}
	$J = 23$	$ D_{\nu r} ^2$ (u.a.)	3.616×10^{-4}	3.329×10^{-5}	1.073×10^{-4}	2744.258
		Intensidad Relativa	1	0.921	0.297	N.A.
$J = 22_2$	$J = 21$	Energía (u.a)	-4.740×10^{-6}	-6.815×10^{-5}	-3.058×10^{-6}	8.200×10^{-7}
		$ D_{\nu r} ^2$ (u.a.)	3.200×10^{-4}	3.000×10^{-4}	1.545×10^{-4}	14503.7
		Intensidad Relativa	1	0.937	0.483	N.A.
	$J = 23$	Energía (u.a)	-5.065×10^{-5}	-7.173×10^{-5}	-5.621×10^{-7}	1.596×10^{-6}
		$ D_{\nu r} ^2$ (u.a.)	6.846×10^{-6}	6.304×10^{-6}	2.001×10^{-6}	57.645
$J = 23$	Intensidad Relativa	1	0.921	0.292	N.A.	
	Energía (u.a)	-4.740×10^{-6}	-6.815×10^{-5}	-3.058×10^{-6}	8.200×10^{-7}	
	$ D_{\nu r} ^2$ (u.a.)	6.045×10^{-6}	5.668×10^{-6}	2.903×10^{-6}	263.982	
		Intensidad Relativa	1	0.938	0.480	N.A.

2.6. Conclusiones

En este trabajo se presentó la búsqueda de resonancias de forma relacionadas con la molécula KRb. Trabajando con una metodología dependiente del tiempo se encontró que, de los 30 casos evaluados, 20 de ellos presentan por lo menos un estado resonante, y que los casos $J=22$ y $J=27$ fueron los únicos en presentar dos resonancias, siendo esta una característica intrínseca del sistema.

Las energías para estas resonancias se encuentra en ordenes de magnitud que varían entre 10^{-9} hasta 10^{-6} unidades atómicas, lo cual es congruente con las temperaturas a las que se espera que la molécula esté.

Aunque fueron muy pocos los casos en los que se pudo determinar con precisión el tiempo de vida de los estados resonantes ($J=6$, $J=11$, $J=16$, $J=21$, y las segundas resonancias en $J=22$ y $J=27$), se logró determinar una cota inferior que indica que para los demás estados, el tiempo de vida debe ser, por lo menos, mayor a 19 nanosegundos.

Por otro lado, el cálculo de los espectros ópticos mostró que las transiciones más efectivas, en la región discreta del espectro, tienden a ser a estados ligados con energías que varían entre -10^{-4} y -10^{-6} unidades atómicas. No obstante, la transición más probable ocurrió hacia los estados resonantes, en los casos que cuentan con estos, pertenecientes al potencial donde se realizó la propagación.

Finalmente, con los resultados encontrados con los espectros ópticos, será posible sintonizar un láser con una longitud de onda que se armonice a la diferencia energética entre la resonancia y el estado con mayor intensidad, para promover la transición pertinente. De esta manera, se podrá evaluar la posibilidad de fomentar la fotoasociación en un solo paso.

2.7. Perspectivas

Para empezar, sería necesario realizar un estudio más detallado del caso $J=9$ con el fin de determinar si efectivamente el UEL corresponde a un estado ligado de energía cero, o si por el contrario éste sea una resonancia con una energía muy cercana al umbral de disociación.

A su vez, se recomienda calcular los espectros ópticos restantes y de esta manera evaluar hacia qué estados se darán las transiciones más efectivas, y si la energía de los mismos tiende a estar en el mismo rango reportado en este trabajo.

Por último, se sugiere realizar este mismo análisis de las resonancias de formas como potencial vía para la fotoasociación de un solo paso, en otras moléculas diatómicas alcalinas de interés en el campo de materia fría.

3. BIBLIOGRAFÍA

Band, Y. (2006). *Light and Matter: Electromagnetism, Optics, Spectroscopy and Lasers* (1st ed.). London: John Wiley & Sons, Ltd.

Bauer, W., & Westfall, G. (2011). *Física para Ingeniería y Ciencias*. México D.F.: McGraw Hill Education.

Bergmann, K., Theuer, H., & Shore, B. W. (1998). Coherent population transfer among quantum states of atoms and molecules. *Rev. Mod. Phys.*, 70(3), 1003-1023.

Bohn, J. L., Rey, A. M., & Ye, J. (2017). Cold molecules: Progress in quantum engineering of chemistry and quantum matter. *Science*, 357(6355), 1002-1010.

Borowitz, S. (1973). *Fundamentos de Mecánica Cuántica: partículas, ondas y mecánica de las ondas* (1st ed.). New York: Editorial Reverté.

Büchler, H. P., Demler, E., Lukin, M., Micheli, A., Prokofev, N., Pupillo, G., & Zoller, P. (2007). Strongly correlated 2D quantum phases with cold polar molecules: Controlling the shape of the interaction potential. *Physical Review Letters*, 98(6), 1-4.

Burnett, K., Julienne, P. S., Lett, P. D., Tiesinga, E., & Williams, C. J. (2002). Quantum encounters of the cold kind. *Nature*, 416(March), 225-232.

Child, M. S. (1980). *Semiclassical Methods in Molecular Scattering and Spectroscopy* (1st ed.). Cambridge: Springer Netherlands.

Chin, C., Grimm, R., Julienne, P., & Tiesinga, E. (2010). Feshbach resonances in ultracold gases. *Reviews of Modern Physics*, 82(2), 1225-1286.

Craig, D. P., & Thirunamachandran, T. (1998). *Molecular Quantum Electrodynamics: An Introduction to Radiation Molecule Interactions* (1st ed.). Mineola: Dover Publications.

Daboul, J., & Nieto, M. M. (1994). Quantum bound states with zero binding energy. *Physics Letters A*, 190(5-6), 357-362.

Douglas, B. E., McDaniel, D. H., & Alexander, J. J. (1994). *Conceptos y Modelos de Química Inorgánica* (2nd ed.). Barcelona: Editorial Reverté.

Edwards, H. C., & Penney, D. E. (2009). *Ecuaciones Diferenciales y Problemas con Valores en la Frontera*. México D.F.: Pearson Education.

Holmes, M. H. (2007). *Introduction to Numerical Methods in Differential Equations*. New York: Springer.

- Jones, K. M., Tiesinga, E., Lett, P. D., & Julienne, P. S. (2006). Ultracold photoassociation spectroscopy: Long-range molecules and atomic scattering. *Reviews of Modern Physics*, 78(May), 483-535.
- Kauppinen, J., & Partanen, J. (2001). *Fourier Transforms in Spectroscopy* (1st ed.). Berlín: Wiley-VCH.
- Kotochigova, S., Julienne, P. S., & Tiesinga, E. (2003). Ab initio calculation of the KRb dipole moments. *Physical Review A - Atomic, Molecular, and Optical Physics*, 68(2), 7.
- Krems, R. V, Stwalley, W. C., & Friedrich, B. (2009). *Theory of Cold Atomic and Molecular Collisions*. In *Cold Molecules: Theory, Experiments and Applications*. Boca Ratón: CRC Press.
- Ledesma, A., González, K., & Mendoza, O. (2018). *Introducción al Método de Diferencias Finitas y su Implementación Computacional* (1st ed.). México D.F.: UNAM.
- Lett, P. D., Julienne, P. S., & Phillips, D. (1995). Photoassociative spectroscopy of laser cooled atoms. *Annual Reviews Physics*, 46, 423-452.
- Levin, F. S. (2002). *An Introduction to Quantum Theory* (1st ed.). New York: Cambridge University Press.
- Londoño, B. E., Maechea, J. E., Luc-Koenig, E., & Crybellier, A. (2010). Shape resonances in ground-state diatomic molecules: General trends and the example of RbCs. *Physical Review*, 82(July), 1-15.
- Marroquín, K. L., Arce, J. C., & López, J. G. (2016). Determinación de las resonancias de forma involucradas en la formación de moléculas frías de KRb y RbCs por medio de la fotoasociación de un paso. Universidad del Valle.
- Masnou-seeuws, F., & Pillet, P. (2001). Formation of Ultracold Molecules ($T < 200\text{K}$) via Photoassociation in a Gas of Laser-Cooled Atoms. In E. Arimondo, P. Berman, & C. Lin (Eds.), *Advances in Atomic, Molecular and Optical Physics* (1st ed., Vol. 47, pp. 54-109). San Diego: Academic Press.
- McQuarrie, D. A., & Simon, J. D. (2004). *Physical Chemistry a Molecular Approach*. New Delhi: Viva Books.
- Monroe, C. (2002). Quantum information processing with atoms and cavities. *Nature*, 416(4-6), 238-246.
- Morse, P. M. (1929). Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels. *Physical Review*, 34(July), 57-64.

- Muga, J. G., Palao, J. P., Navarro, B., & Egusquiza, I. L. (2004). Complex absorbing potentials. *Physics Reports*, 395(March), 357-426.
- Ospelkaus, S., Ni, K. K., Wang, D., De Miranda, M. H. G., Neyenhuis, B., Quémener, G., ... Ye, J. (2010). Quantum-state controlled chemical reactions of ultracold KRb molecules. *Science*, 327(5967), 853-857.
- Pashov, A., Docenko, O., Tamanis, M., Ferber, R., Knöckel, H., & Tiemann, E. (2007). The coupling of the $X^1\Sigma^+$ and $a^3\Sigma^+$ states of KRb. *Physical Review A*, 76(August), 1-10.
- Purcell, E., Varberg, D., & Rigdon, S. (2007). *Cálculo* (9th ed.). México D.F.: Pearson Education.
- Resquena, A., & Zuñiga, J. (2004). *Espectroscopía* (1st ed.). Madrid: Pearson Education.
- Robinett, R. W. (2004). Quantum wave packet revivals. *Physics Reports*, 392(November), 1-119. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2003.11.002>
- Sakurai, J. J. (1994). *Modern Quantum Mechanics*. (S. F. Tuan & S. W. Johnson, Eds.). Menlo Park: Addison-Wesley.
- Sathyanarayana, D. N. (2001). *Electronic Absorption Spectroscopy and Related Techniques* (1st ed.). Hyderabad: Universities Press.
- Smith, I. (2008). *Low Temperature and Cold Molecules* (1st ed.). London: Imperial College Press.
- Steane, A. (2005). *Further Quantum Physics*.
- Steinfeld, J. I. (2005). *Molecules and Radiation: An Introduction to Modern Molecular Spectroscopy* (3rd ed.). Mineola: Dover Publications.
- Strecker, K. E., & Chandler, D. W. (2008). Kinematic Cooling of Molecules. In I. W. Smith (Ed.), *Low Temperatures and Cold Molecules* (pp. 418-419). London: Imperial College Press.
- Thaller, B. (2005). *Advanced Visual Quantum Mechanics*. New York: Springer.
- Thuneberg, E. (2009). *Introduction to Landau's Fermi Liquid Theory*. Oulu.
- Tomza, M. (2014). *Quantum dynamics and control of ultracold molecules in external fields*. University of Warsaw.
- Townsend, C., Ketterle, W., & Stringari, S. (1997). *Bose-Einstein Condensation*. Phy-

sics World, (March), 29-34.

Tuckerman, M. E. (2010). *Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation* (1st ed.). New York: Oxford University Press.

Weiner, J. (2003). *Cold and Ultracold Collisions in Quantum Microscopic and Mesoscopic Systems* (1st ed.). Cambridge: Cambridge University Press.

Wiener, N. (1930). Generalized Harmonic Analysis. *Acta Mathematica*, 55, 1-4.

Yan, B., Moses, S. A., Gadway, B., Covey, J. P., Hazzard, K. R. A., Rey, A. M., ... Ye, J. (2013). Observation of dipolar spin-exchange interactions with lattice-confined polar molecules. *Nature*, 501(7468), 521-525.

Zambrano, M. L., & Arce, J. C. (2002). Stark-resonance densities of states, eigenfunctions, and lifetimes for electrons in GaAs/(Al,Ga)As quantum wells under strong electric fields: An optical-potential wave-packet propagation method. *Physical Review B*, 66(October), 1-9.

Zettili, N. (2009). *Quantum Mechanics Concepts and Applications* (Second). Wiley.