

UNIVERSIDAD DE PAMPLONA

Formando líderes para la construcción de un nuevo país en paz



Estudio de la termodinámica cuántica en modelos simples de celdas solares.

*Trabajo de grado presentado al programa de física
como requisito para obtener el título de **Físico***

Johan Sebastian Pinzón Mesa

Director:

(Ph.D.) Óscar Hernando Bohórquez Martínez

Facultad de Ciencias Básicas

Línea de Investigación

Física Teórica

Grupo de Investigación: *Óptica Moderna*

Semillero de Investigación: *Dinámica Cuántica*

2024

Nos faltan todavía muchas palabras para que comencemos a intentar decir quiénes somos y no siempre daremos con las que mejor lo expliquen.

Somos la memoria que tenemos y la responsabilidad que asumimos.

José Saramago

Agradecimientos

Quiero expresar mi más profunda gratitud a todas aquellas personas que con su presencia fugaz pero eterna, han dejado una huella en mi travesía académica. Inicio estas palabras de agradecimiento con la nostalgia de los momentos que se desvanecen. Aquí en la intersección entre la melancolía y la alegría, no puedo más que deslizarme por las palabras con la esperanza de expresar la gratitud anidada en mi corazón.

A mis padres, por ser el faro de luz en mis momentos más insoportables, cuyas miradas de aliento han sido la motivación para continuar por este mundo empinado de corrupción y decadencia. A mi hermano por la comprensión en mis momentos más lúgubres, a mis abuelos, por el amor y paciencia incondicional, a mi tío Nelsón por escucharme incluso cuando me enrollaba en temas de senderos desconocidos. Todos ellos han sido los tejedores que me han impulsado a embarcarme en este mundo tan oscuro y desconocido.

En primera medida, agradezco al profesor Oscar H. Bohorquez por ser la persona que dirigió este trabajo de grado, su apoyo, constancia y paciencia han sido fundamentales para la culminación de mi proceso académico, y por ser la persona esencial que es. Agradecer también a los evaluadores, la Dra. Sandra Milena Conde Cuellar y al Dr. Ariel Rey Becerra Becerra, por el tiempo dedicado a la evaluación de este trabajo de grado.

Quiero agradecerles a mis amigos, por ende, voy a generalizar solo lo suficiente para honrar la esencia de cada uno, dejando que sus nombres resplandezcan y sean los cimientos sólidos de mi narrativa. A Roger, Camilo y Ricardo por compartir, entre sombras y luces, el apoyo incondicional que me han brindado, aunque se pague la deuda se debe la gratitud, juntos enfrentamos momentos de derrota, no sé cómo, pero hicieron todo más llevadero. A Ángel, compañero de toda la travesía académica, le auguro grandeza sin límites, confiando en que el tiempo fortalecerá nuestra amistad. A Oscar, por los instantes de risas compartidas y la confianza mutua. Diego y José, amigos emotivos, agradezco los años compartidos, marcados por risas, complicidad y la resolución simultánea de complejos dilemas. A Urrego, por ser consejero en los momentos más intrínsecos, y por Mandilon. A Mafe, por sus palabras alentadoras y su apoyo incondicional; espero que se encuentre en paz y tranquilidad. Ustedes, con sus historias entrelazadas con la mía, personajes secundarios que se han convertido en héroes de historias y momentos compartidos, han dado forma a esta narrativa colectiva.

Resumen

La celda fotovoltaica es la unidad básica en la construcción de paneles solares, que desempeñan un papel crucial en la transición energética como fuente de energía renovable. Su funcionamiento se basa en la captación de la radiación solar y su conversión en energía eléctrica, convencionalmente mediante el uso de materiales semiconductores tipo p-n. Desde que se fabricaron las primeras células con una eficiencia energética del 1 %, los avances tecnológicos han permitido mejorar continuamente su rendimiento; sin embargo, aún queda mucho por hacer para acercarse al límite teórico, el límite de Shockley-Queisser, que se sitúa en torno al 30 %.

En este trabajo se estudian dos modelos cuánticos propuestos para el funcionamiento de una celda fotovoltaica; el primero, una representación simple consistente en un sistema de dos niveles energéticos con un único mecanismo de relajación con el entorno; el segundo, un modelo de tipo donante-aceptante consistente en un sistema de cuatro niveles energéticos y diferentes mecanismos de relajación entre niveles y con el entorno; ambos sistemas interactuando con pulsos gaussianos de fotones. La dinámica de los modelos estudiados se describe mediante la ecuación de Lindblad y la interacción con la luz se estudia mediante el modelo de Jaynes-Cumming.

A partir de los resultados obtenidos, se simula numéricamente dos casos específicos para el sistema de cuatro niveles: uno utilizando parámetros no realistas, y otro con parámetros realistas para las tasas de decaimiento, y a partir de ello se plantean diferentes casos donde se modifica la forma del pulso de fotones y el número medio de fotones en el pulso. Estas simulaciones permiten analizar la dinámica de diversas variables termodinámicas de los sistemas, con el objetivo de determinar la eficiencia energética. En el escenario de pulsos continuos interactuando con la celda, e implementando los parámetros no realistas, se obtuvo una eficiencia de 69 %, mientras que para el caso de pulsos discretos se obtiene un valor de 40 %. Finalmente, se gráficán los resultados para parámetros realistas, obteniendo una eficiencia de 68 %.

Abstract

The photovoltaic cell is the basic unit in the construction of solar panels, which play a crucial role in the energy transition as a renewable energy source. Its operation is based on the capture of solar radiation and its conversion into electrical energy, conventionally by using p-n semiconductor materials. Since the first cells were produced with an energy efficiency of 1 %, technological advances have allowed a continuous improvement in performance, but there is still a long way to go to reach the theoretical limit, the Shockley-Queisser limit, which is around 30 %.

In this work, we study two quantum models proposed for the operation of a photovoltaic cell: the first, a simple representation consisting of a system of two energy levels with a single relaxation mechanism with the environment; the second, a donor-acceptor type model consisting of a system of four energy levels and different relaxation mechanisms between levels and with the environment, both systems interacting with Gaussian photon pulses. The dynamics of the studied models is described by the Lindblad equation, and the interaction with light is studied by the Jaynes-Cumming model.

From the results obtained, two specific cases are numerically simulated for the four-level system: one with unrealistic parameters and the other with realistic parameters for the decay rates, and from these different cases, the shape of the photon pulse and the average number of photons in the pulse are modified. These simulations allow us to analyze the dynamics of several thermodynamic variables in the systems, with the aim of determining their energy efficiency. In the continuous pulse scenario, interacting with the cell and implementing the unrealistic parameters, an efficiency of 69 % was obtained, while in the case of discrete pulses, a value of 40 % was obtained. Finally, we plot the results for realistic parameters, obtaining an efficiency of 68 %.

Índice general

Resumen	IV
Abstract	V
1. Introducción	1
2. Celdas Solares	3
2.1. Historia y clasificación	3
2.1.1. Historia	3
2.1.2. Clasificación de las celdas solares	4
2.2. Funcionamiento	5
2.3. El Límite de Shockley-Queisser	7
3. Sistemas Cuánticos Cerrados	13
3.1. Evolución Unitaria	13
3.1.1. Propiedades del Operador Evolución Temporal	13
3.2. Operador de Estado	15
3.2.1. Estados Puros	16
3.2.2. Estados Mixtos	16
3.2.3. Poblaciones y Coherencias	16
3.2.4. Imágenes en Mecánica Cuántica	17
3.3. Modelo de Jaynes-Cumming	18
3.3.1. Cuantización del Campo Electromagnético	19
3.3.2. Hamiltoniano para el Sistema de Dos Niveles	23
3.3.3. Hamiltoniano de Interacción	24
3.3.4. El Hamiltoniano de Jaynes-Cumming	26
3.4. Teoría de la Emisión Espontánea de Weisskopf-Wigner	27
4. Termodinámica cuántica	30
4.1. Sistemas abiertos	30
4.1.1. Ecuación de Lindblad	31
4.2. Aproximación a la Primera Ley de la Termodinámica desde una Perspectiva Cuántica	33
4.3. Aproximación a la Segunda Ley de la Termodinámica desde una Perspectiva Cuántica	35
5. Resultados	38
5.1. Sistema de dos niveles	38
5.1.1. Dinámica	39

5.1.2. Cantidades termodinámicas	42
5.2. Sistema de cuatro niveles	47
5.2.1. Dinámica	48
5.2.2. Cantidades termodinámicas	51
6. Conclusiones	59

Índice de tablas

5.1. Parámetros para el sistema de dos niveles.	43
5.2. Parámetros para el sistema de cuatro niveles	53

Índice de figuras

2.1.	Representación de una celda y panel solar.	3
2.2.	Ilustración de la absorción del fotón en un semiconductor.	5
2.3.	Esquema de una celda fotovoltaica, que muestra las capas tipo n y p , la zona de agotamiento, y el proceso de la creación de los pares hueco-electrón.	6
2.4.	Modelo simple del funcionamiento para una celda solar.	7
2.5.	Representación ideal de una unión tipo p-n rodeada de un cuerpo negro, que representa el Sol.	8
2.6.	Gráfica de la eficiencia de Schocley-Queisser.	12
3.1.	Representación del espacio de volumen cúbico V de dimensiones lineales L, que contiene el campo electromagnético en ausencia de cargas.	19
3.2.	Esquema del sistema de dos niveles en ausencia de interacciones.	23
3.3.	(a.) Proceso de absorción, generando la transición del estado $ 0\rangle \rightarrow 1\rangle$. (b.) Proceso de emisión, en el cual se genera la transición del estado $ 1\rangle \rightarrow 0\rangle$	26
3.4.	Emisión espontánea.	29
4.1.	Esquema representativo para sistemas cuánticos abiertos donde se puede visualizar el subsistema abierto S, el reservorio B y el sistema compuesto S_T	31
5.1.	Esquema representativo para el sistema de dos niveles de energía acoplado al entorno, que interactúa con un pulso de fotones tipo Gaussiano.	38
5.2.	Primer caso: Secuencia de pulso gaussiano $g(t)[(eV/\hbar)^{1/2}]$ en intervalos regulares con un número medio de fotones $n = 1$ (línea verde). a.) Elementos de la matriz densidad que componen las poblaciones (línea roja y negra) y las coherencias (línea azul y naranja). b.) Cambio de la energía con respecto al tiempo $dE(t)/dt$ (línea negra), potencia $P(t)$ (línea azul marino) y corriente de calor $J(t)$ (línea morada). c.) Energía interna $E(t)$ (línea roja), trabajo $W(t)$ (línea azul violeta) y calor $Q(t)$ (línea amarilla). d.) Entropía $S(t)$ (línea verde manzana), cambio de la entropía con respecto al tiempo $dS(t)/dt$ y tasa de entropía $\sigma(t)$ (línea gris).	44

- 5.3. Segundo caso: Secuencia de pulso gaussiano $g(t)[(eV/\hbar)^{1/2}]$ en intervalos regulares, con $n = 10$. a.) Elementos de la matriz densidad que componen las poblaciones (línea roja y negra) y las coherencias (línea azul y naranja). b.) Cambio de la energía con respecto al tiempo $dE(t)/dt$ (línea negra), potencia $P(t)$ (línea azul marino) y corriente de calor (línea morada). c.) Energía interna $E(t)$ (línea roja), trabajo $W(t)$ (línea azul violeta) y calor $Q(t)$ (línea amarilla). d.) Entropía $S(t)$ (línea verde manzana), cambio de la entropía con respecto al tiempo $dS(t)/dt$ y tasa de entropía $\sigma(t)$ (línea gris). 45
- 5.4. Tercer caso: Secuencia de pulsos $g(t)[(eV/\hbar)^{1/2}]$ incidiendo uniformemente sobre el sistema, con $n = 10$. a.) Elementos de la matriz densidad que componen las poblaciones y las coherencias. b.) Cambio de la energía con respecto al tiempo $dE(t)/dt$, potencia $P(t)$ y corriente de calor. c.) Energía interna $E(t)$, trabajo $W(t)$ y calor $Q(t)$. d.) Entropía $S(t)$, cambio de la entropía con respecto al tiempo $dS(t)/dt$ y tasa de entropía $\sigma(t)$ 46
- 5.5. Cuarto caso: Pulsos espaciados $g(t)[(eV/\hbar)^{1/2}]$ de forma irregular con $n = 10$. a.) Elementos de la matriz densidad que componen las poblaciones y las coherencias. b.) Cambio de la energía con respecto al tiempo $dE(t)/dt$, potencia $P(t)$ y corriente de calor $J(t)$. c.) Energía interna $E(t)$, trabajo $W(t)$ y calor $Q(t)$. d.) Entropía $S(t)$, cambio de la entropía con respecto al tiempo $dS(t)/dt$ y tasa de entropía $\sigma(t)$ 46
- 5.6. Esquema representativo para el sistema de cuatro niveles de energía acoplado al entorno, que interactúa con un pulso de fotones tipo Gaussiano. . 47
- 5.7. Primer caso: a.) Secuencia de pulso de fotones gaussianos $g(t)$ continuo en el tiempo con un número medio de fotones $\langle n \rangle = 10$. b.) Elementos de las poblaciones. c.) Cambio de la energía con respecto al tiempo para el donante $E'_D(t) = dE_D(t)/dt$ y el aceptor $E'_A(t) = dE_A(t)/dt$. d.) Potencia de entrada $P_D(t)$ y de salida $P_{out}(t)$, corriente de calor para el donante $J_D(t)$ y el aceptor $J_A(t)$. e.) Entropía $S(t)$, entropía del donante $S_D(t)$ y el aceptor $S_A(t)$. f.) Eficiencia energética η_p , corriente $I(t)$ y voltaje $V(t)$. . . 54
- 5.8. Segundo caso: a.) La secuencia de pulso de fotones gaussianos $g(t)$ continuo en el tiempo con un número medio de fotones $\langle n \rangle = 1$. b.) Elementos de las poblaciones. c.) Cambio de la energía con respecto al tiempo para el donante $E'_D(t) = dE_D(t)/dt$ y el aceptor $E'_A(t) = dE_A(t)/dt$. d.) Potencia de entrada $P_D(t)$ y de salida $P_{out}(t)$, corriente de calor para el donante $J_D(t)$ y el aceptor $J_A(t)$. e.) Entropía $S(t)$, entropía del donante $S_D(t)$ y el aceptor $S_A(t)$. f.) Eficiencia energética η_p , corriente $I(t)$ y voltaje $V(t)$. . . 55
- 5.9. Tercer caso: a.) Secuencia de pulso de fotones gaussianos $g(t)$ espaciados de forma regular con un número medio de fotones $\langle n \rangle = 1$. b.) Elementos de las poblaciones. c.) Cambio de la energía con respecto al tiempo para el donante $E'_D(t) = dE_D(t)/dt$ y el aceptor $E'_A(t) = dE_A(t)/dt$. d.) Potencia de entrada $P_D(t)$ y de salida $P_{out}(t)$, corriente de calor para el donante $J_D(t)$ y el aceptor $J_A(t)$. e.) Entropía $S(t)$, entropía del donante $S_D(t)$ y el aceptor $S_A(t)$. f.) Eficiencia energética η_p , corriente $I(t)$ y voltaje $V(t)$. . . 56
- 5.10. Gráfica del primer caso, donde se cambia el valor de n , tomando los mismos valores de las tasas de decaimiento: a.) Secuencia de pulso de fotones gaussianos $g(t)$ continuo con un número medio de fotones $\langle n \rangle = 1$. b.) Eficiencia energética η_p , corriente $I(t)$ y voltaje $V(t)$ 57

- 5.11. Implementación de parámetros realistas ($\gamma_{01} = 1,24 \times 10^{-6}\omega_0$, $\gamma_{12}/ = 12 \times 10^{-3}\omega_0$, $\gamma_{30} = 24 \times 10^{-3}\omega_0$ y $\Gamma = 0,124\omega_0$) donde se tiene: a.) La secuencia de pulso de fotones gaussianos $g(t)$ continuo en el tiempo con un número medio de fotones $\langle n \rangle = 100$. b.) Los elementos de las poblaciones. c.) El cambio de la energía con respecto al tiempo para el donante $E'_D(t) = dE_D(t)/dt$ y el aceptor $E'_A(t) = dE_A(t)/dt$. d.) La potencia de entrada $P_D(t)$ y de salida $P_{out}(t)$, la corriente de calor para el donante $J_D(t)$ y el aceptor $J_A(t)$. e.) La entropía $S(t)$, La entropía del donante $S_D(t)$ y el aceptor $S_A(t)$. f.) La eficiencia energética η_p , la corriente $I(t)$ y el voltaje $V(t)$ 58

1. Introducción

El estudio de las celdas solares tiene una relevancia muy significativa debido al impacto que genera en el campo de las energías renovables. El notable avance tecnológico en el mejoramiento de la eficiencia de los paneles solares, los ubica como una de las opciones más accesibles en cuanto a sistemas de energía renovable y sostenible [1]. Las celdas solares convencionales están constituidas por dos materiales semiconductores, conocidos como silicio tipo p y silicio tipo n, y su funcionamiento se da mediante el aprovechamiento del efecto fotoeléctrico [2]. Cuando la celda entra en contacto con la radiación solar, se generan pares de hueco-electrón que se distribuyen en la unión tipo p-n, esto conduce a la generación de un campo eléctrico y a partir de esto surge una diferencia de potencial originando un flujo de electricidad como veremos en detalle más adelante[3]. El estudio de la eficiencia de las celdas solares condujo al establecimiento del límite de Shockley-Queisser [4, 5], también conocido como límite de eficiencia de balance detallado. W. Shockley y H. Queisser en un artículo seminal [5] demostraron que la eficiencia máxima en celdas solares alcanza aproximadamente 44 %, considerando fotones que inciden con una energía de 1.137 eV y sin pérdida por recombinación radiactiva. En un enfoque más realista, que incorpora la pérdida por recombinación radiativa, la eficiencia para una celda se reduce a alrededor del 30 % [5].

En las últimas décadas, con la integración de disciplinas aparentemente distantes como la termodinámica y la mecánica cuántica, se ha estudiado la posibilidad del mejoramiento de la eficiencia de las máquinas clásicas conocidas mediante fenómenos puramente cuánticos [6, 7]. El concepto de motor térmico cuántico emerge en 1959 cuando Scovil y Schultz-Dubois concluyen que un sistema de tres niveles de energía puede ser descrito como un motor térmico operando bajo un ciclo de Carnot [8]. Estudios posteriores han explorado cómo la variación de la coherencia cuántica puede mejorar la eficiencia en celdas fotovoltaicas. En el trabajo realizado por Marlan O. Scully [4], se propone que la coherencia cuántica inducida mediante “ruido”, puede ser importante en la mejora de la eficiencia del sistema. Por otro lado, hay estudios que plantean que, al inducir coherencia mediante un estado oscuro -entendido como un estado que no puede emitir fotones-, se puede mejorar la potencia de salida, la eficiencia [9].

El presente trabajo de grado está orientado hacia el estudio analítico y computacional de la dinámica de las variables termodinámicas en dos modelos cuánticos propuestos como celdas solares, para establecer su máxima eficiencia. Estos modelos son estudiados y analizados en el artículo *Quantum Photovoltaic Cells Driven by Photon Pulses* propuesto por los autores Sangchul Oh, Jung Jun Park y Hyunchul Nha [6]. El primer modelo es un sistema de dos niveles de energía con un solo mecanismo de relajación (emisión), mientras que el segundo modelo es un sistema tipo donante-aceptante con cuatro niveles de energía y diferentes mecanismos de relajación, ambos sistemas interactuando con pulsos de

fotones gaussianos. La dinámica del sistema se calcula mediante la ecuación de Lindblad, y la interacción radiación-materia se describe mediante el modelo de Jaynes-Cumming [6, 10, 11]. Se determinará la eficiencia energética tomando como referencia el límite de Schocley-Queisser, y se analizará la influencia de diferentes modelos de pulsos de luz [5, 6].

Este trabajo de grado está estructurado en 6 capítulos. En el capítulo 2 se introduce al funcionamiento y estructura de las celdas fotovoltaicas, así como también se reproducen los cálculos de la eficiencia energética descrita por el límite de Schocley-Queisser, esto con el fin de poder entender los sistemas físicos de estudio en el régimen cuántico. En el capítulo 3 se estudia el formalismo de la teoría de sistemas cuánticos cerrados, centrándose en el concepto de unitariedad. Se introduce el operador de estado como una herramienta matemática esencial para describir el estado de un sistema cuántico, junto con el concepto de coherencia como recurso cuántico. Posteriormente, se aborda el modelo de Jaynes-Cumming, que proporciona una detallada descripción de la interacción simple entre un campo electromagnético externo y un sistema de dos niveles. Este modelo, basado en un Hamiltoniano dependiente del tiempo, resulta fundamental para entender la interacción luz-materia. Finalmente, se presenta la teoría de Weisskopf-Wigner para la emisión espontánea en átomos de dos niveles. En el capítulo 4 se estudia el formalismo de la termodinámica para sistemas cuánticos abiertos, para ello es necesario la descripción de la dinámica temporal de sistemas que interactúan con su entorno, por lo que se utiliza la ecuación maestra de Lindblad para describir la interacción del sistema con el ambiente en el límite de acoplamiento débil. A partir de esto, se estudian las cantidades termodinámicas de los sistemas físicos en el marco de una aproximación cuántica a la primera y segunda ley de la termodinámica en el límite de acoplamiento débil. El capítulo 5 se presentan los resultados del estudio de los sistemas de dos y cuatro niveles energéticos que interactúan con un pulso de fotones Gaussianos. Se utilizan cantidades como el trabajo, calor, corriente de calor, potencia generada por fuerzas externas, y las definiciones de la entropía. El objetivo es obtener la eficiencia energética de los sistemas modelados y obtener un análisis termodinámico del funcionamiento de estos sistemas cuánticos. Finalmente, las conclusiones serán presentadas en el capítulo 6.

2. Celdas Solares

En la actualidad, el constante avance tecnológico, y los múltiples problemas medioambientales han impulsado la búsqueda de fuentes de energía renovables, lo cual es una prioridad imperativa para crear interacciones sostenibles con el medio ambiente [1, 12, 13]. En este contexto, las celdas solares han emergido como una opción extraordinariamente prometedora para abordar la creciente demanda de energía sostenible, puesto que cuenta con la ventaja de ser una fuente de energía limpia y con un coste operativo mínimo [3, 14]. La capacidad de convertir la luz solar en electricidad las posiciona como un recurso energético potencialmente inagotable, por ende, esencial en la transición hacia un futuro energético más limpio y sostenible [13]. Sin embargo, la necesidad de abordar factores cruciales como su relativamente baja eficiencia, su degradación presente debido a la exposición en entornos hostiles, su manutención y otros factores medioambientales, han requerido mejoras en términos de resistencia y longevidad para asegurar su rendimiento a largo plazo [14]. En este capítulo abordaremos la estructura y funcionamiento de las celdas fotovoltaicas, así como su eficiencia, estudiando el límite de Shockley-Queisser, también conocido como límite de balance detallado; este determina la máxima eficiencia de una celda con una estructura de semiconductores tipo p-n [5, 15].

2.1. Historia y clasificación

2.1.1. Historia

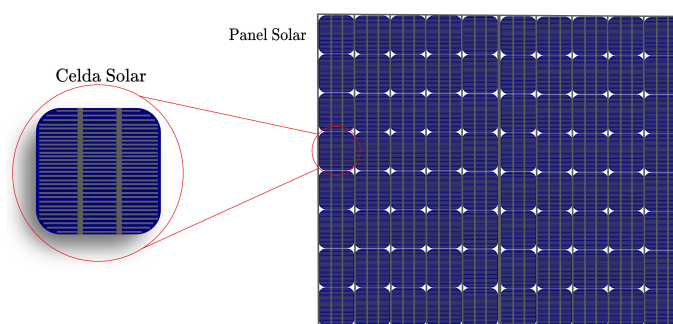


Figura 2.1: Representación de una celda y panel solar.

El origen del estudio de celdas fotovoltaicas se remonta al origen del efecto fotoeléctrico, cuando Alexandre E. Becquerel en 1839, mediante un experimento, aplicó iluminación a un metal de cloruro de plata en solución ácida, lo que resultó en la observación de una pequeña corriente eléctrica [16], posteriormente, en 1883 Charles Fritts desarrolló la

primera celda solar, la cual consistía en una placa fina de oro sobre selenio, con el fin de poder formar un dispositivo fotoeléctrico con una eficiencia de aproximadamente 1 % [17]. En 1905 Albert Einstein introduce el concepto de fotón y explica el efecto fotoeléctrico mediante la cuantización de la energía, concepto que habían sido desarrolladas por Max Planck en 1901 [3, 18]. Posteriormente Rusell S. Ohl realizó dos observaciones relevantes cuando al reemplazar el selenio por el silicio se percató de la existencia de regiones tipo n y tipo p en dicho material semiconductor y de la presencia del efecto fotoeléctrico en este tipo de uniones [3]. Estas observaciones condujeron a la realización de la primera unión p-n de silicio por parte de tres científicos estadounidenses: Daryl Chapin, Calvin Fuller y Gerald Pearson en 1954. Así, se propuso una celda fotovoltaica basada en la unión p-n de silicio, la cual podría convertir suficiente energía solar en electricidad con una eficiencia del 6 % [3, 16].

2.1.2. Clasificación de las celdas solares

La clasificación de las celdas solares en diferentes generaciones se realiza dependiendo de la tecnología y las características fundamentales de diseño, la cual permite ver la diferencias con respecto a la eficiencia en cada generación de celdas solares. La primera generación se refiere a las celdas solares convencionales de silicio cristalino, que fueron las primeras en ser desarrolladas y comercializadas. La segunda generación incluye tecnologías de película delgada, como las de telururo de cadmio y las de silicio amorfo, que ofrecen ventajas en flexibilidad y costos de producción. Por último, la tercera generación abarca tecnologías emergentes, como células solares orgánicas, celdas fotovoltaicas de puntos cuánticos y celdas solares basadas en nanotecnología, como las estudiadas en este trabajo, que buscan mejorar la eficiencia y diversificar las aplicaciones [1, 3, 12, 13, 14].

Tecnologías de primera generación

En la actualidad, las celdas solares convencionales están representadas como se observa en las figuras 2.1 y 2.2, estas están basadas en materiales semiconductores generalmente de silicio tipo n y p, clasificadas como celdas solares de primera generación [3, 12], Estas se dividen en diferentes tipos de silicio cristalino, las cuales cuentan con sus respectivas eficiencias [1, 12]:

- Policristalino (Poli c-Si): son las celdas más baratas en el mercado, debido a que tiene impurezas y por ende presentan una menor eficiencia, con un valor del 19,8 % [1, 13].
- Monocristalino (Mono c-Si): fueron producidas de forma comercial en 1963 por Sharp Company en Japón, y en la actualidad han alcanzado una eficiencia de aproximadamente 25 % [3, 13, 14].

Tecnologías de segunda generación

La implementación para estas celdas solares se realiza mediante estructuras llamadas películas delgadas. Estas son capas semiconductoras extremadamente finas, típicamente de nanómetros a micrómetros de espesor, utilizadas como material fotosensible en celdas solares. La característica distintiva de las películas delgadas es su reducido espesor,

permitiendo una utilización eficiente de materiales semiconductores y facilitando su adaptabilidad a diversas formas y superficies. Las películas delgadas son muy maleables y presentan un bajo costo de producción [1, 12]. Las más comunes son:

- Silicio amorfo (a-Si): esta tecnología fue presentada por Carlson en 1976, y se caracteriza por tener distribuido átomos de silicio de forma aleatoria por todo el material tipo p-n, presentando una eficiencia del 11,8 % [12, 14].
- Telururo de cadmio (CdTe): este material fue implementado en 1975 por Bonnet y Rabenhorst, presentando una eficiencia del 6 %, la cual fue incrementando hasta un valor del 22,1 %. Esta investigación fue realizada por First Solar en 2015 [1, 3].
- Seleniuro de cobre, indio y galio (CIGS): es un tipo de material en el cual se dopa con galio e indio al cobre. En 2013 se registro la máxima eficiencia obtenida para estas celdas con un valor del 18 % [3].

Tecnologías de tercera generación

Estas tecnologías aparecen como una tentativa para el mejoramiento de la fabricación de las celdas solares al ser potencialmente más sostenibles, accesibles y amigables con el medio ambiente, presentando estructuras que incluyen materiales orgánicos, polímeros y nanomateriales, así como la implementación de puntos cuánticos, para mejorar la eficiencia de la celda. Las celdas estudiadas en este trabajo hacen parte de esta generación [13, 14].

2.2. Funcionamiento

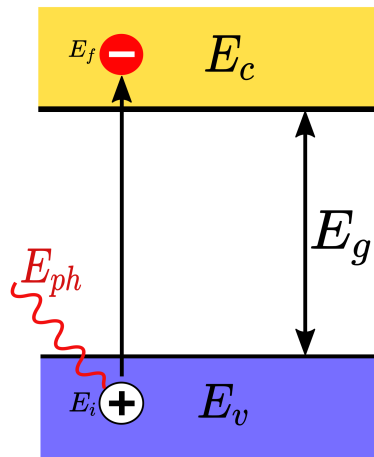


Figura 2.2: Ilustración de la absorción del fotón en un semiconductor.

El funcionamiento de una celda fotovoltaica convencional está determinado por el efecto fotoeléctrico [3]. Los semiconductores de silicio tipo p y tipo n pueden ser obtenidos mediante la adición de impurezas en un semiconductor. Para que un semiconductor se convierta en un conductor tipo n, esto es, un material con exceso de carga negativa libre, se agregan impurezas como átomos que tienen electrones de valencia adicionales (donantes),

por ejemplo, átomos de fósforo. También hay impurezas que tienen menos electrones de valencia (aceptantes), tales como los átomos de boro, lo que resulta en la formación de un conductor tipo p, que es un material con exceso de cargas positivas [14, 15]. Cuando la celda fotovoltaica entra en contacto con la radiación solar, se produce la absorción de un fotón con energía $h\nu = E_f - E_i$, que desencadena la excitación de un electrón, como se muestra en la figura 2.2. Si el electrón se excita del nivel de energía inicial E_i , en la banda de valencia E_v del material, al nivel más alto E_f , en la banda de conducción E_c del material, se creará un vacío o ‘hueco’ en la energía de banda de valencia E_v , el cual tendrá el comportamiento de una partícula con carga positiva. Este fenómeno da lugar a la formación de un par electrón-hueco, en el cual un electrón y un hueco con carga positiva se encuentran presentes simultáneamente en el material. Adicionalmente, es importante destacar que entre las dos bandas energéticas E_c y E_v hay un gap, o banda prohibida de energía, expresada como $E_g = E_c - E_v$, que no puede ser ocupada [15, 14, 19].

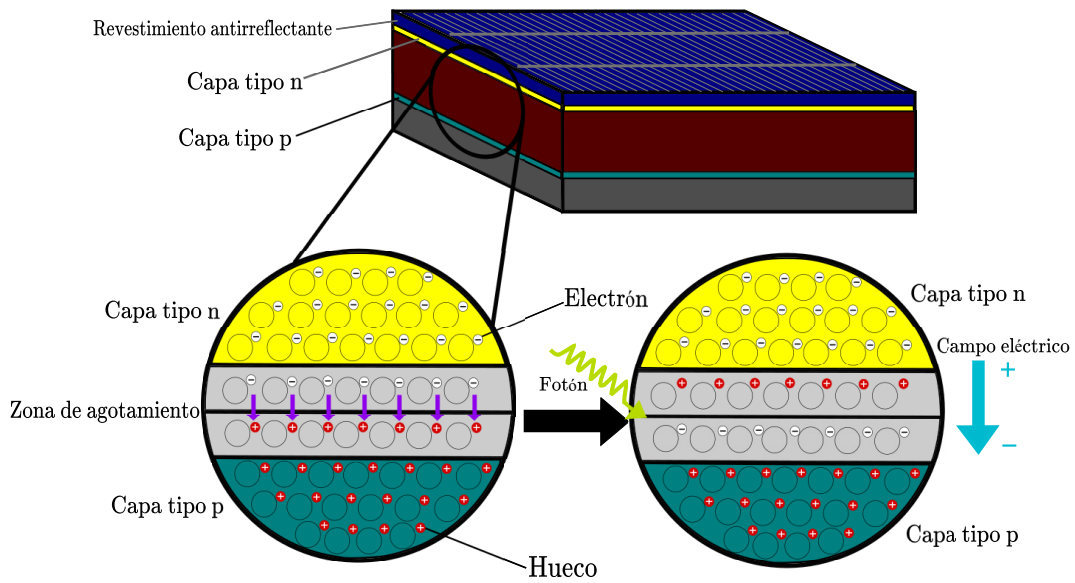


Figura 2.3: Esquema de una celda fotovoltaica, que muestra las capas tipo n y p, la zona de agotamiento, y el proceso de la creación de los pares hueco-electrón.

En la cercanía de la unión entre los dos tipos de semiconductores n y p, se establece una región conocida como zona de agotamiento o región de carga espacial [2, 19, 20], producto de la redistribución de electrones desde la capa tipo-n hacia la capa tipo-p, mientras que la cantidad de portadores de huecos en el material tipo-n aumenta de manera similar, tal como se muestra en la figura 2.3. Este proceso se da de forma natural cuando se ponen en contacto los semiconductores, en una zona localizada alrededor de la unión. Debido a la generación de iones con cargas opuestas, se forma un campo eléctrico que se dirige de la capa tipo-n a la capa tipo-p, con la respectiva diferencia de potencial. La existencia de este campo eléctrico impide que los electrones realicen saltos de la capa tipo-n a la capa tipo-p, cuando son impactados por un fotón, y favorece el movimiento de los electrones producidos por el efecto fotoeléctrico desde la capa tipo-p hacia la capa tipo-n [15, 19].

La Figura 2.4 ayuda a entender el proceso general que describe el funcionamiento de una celda solar mediante una secuencia ordenada de pasos: (1) Un fotón incide sobre la celda fotovoltaica, desprendiendo un electrón que puede ser absorbido, o en la zona de agotamiento, o en la capa tipo-n, puesto que como se describió antes, hay un campo

eléctrico desde la capa tipo-n a la capa tipo-p. (2) Si el electrón salta en cercanías de la capa tipo-p, produciendo su respectivo hueco, debido al campo eléctrico, volverá a recombinarse con su hueco sin producir corriente alguna. (3) Si el electrón salta en cercanías de la capa tipo-n, debido al campo eléctrico se producirá una corriente como se indica en la figura. (4) La corriente puede usarse como fuente de energía eléctrica mediante una resistencia. (5) La circulación de electrones a lo largo del circuito provoca, al llegar nuevamente a la capa tipo p, el fenómeno de la recombinación con los huecos. Esta recombinación llamada radiativa, resulta en la emisión de fotones, un fenómeno conocido que reduce la eficiencia de las celdas debido a la disipación de energía en forma de fotones.

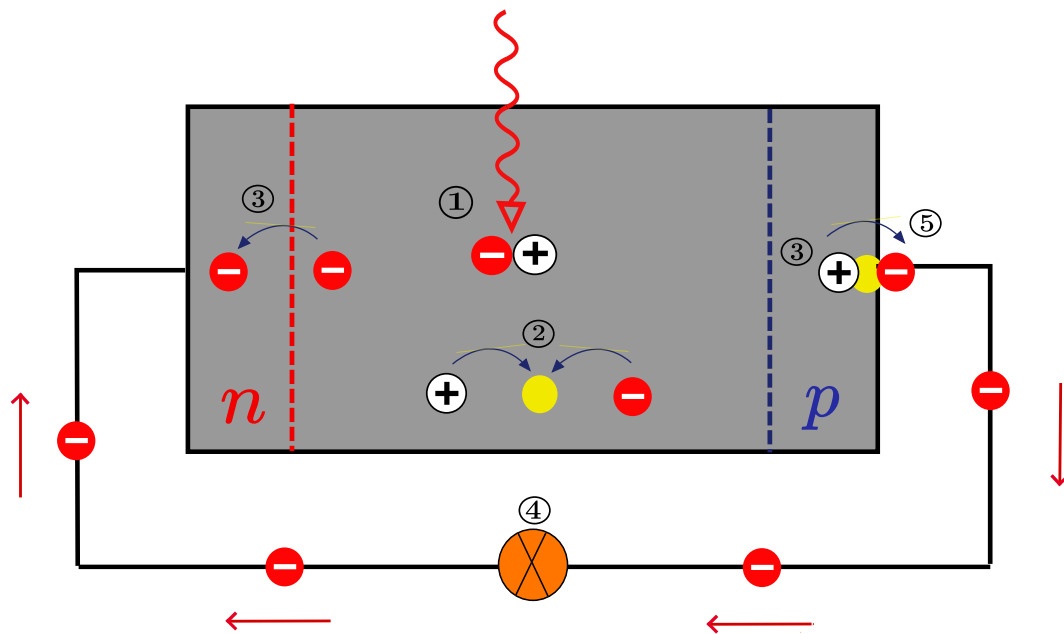


Figura 2.4: Modelo simple del funcionamiento para una celda solar.

2.3. El Límite de Shockley-Queisser

La eficiencia de una celda fotovoltaica convencional está determinada por el límite termodinámico de las uniones p-n, conocido como el límite de Shockley-Queisser, o límite de eficiencia de balance detallado. El concepto de *balance detallado* implica un equilibrio preciso entre los procesos de generación y recombinación de electrones y huecos dentro del dispositivo. Cuando se logra este balance, la tasa de generación de electrones y huecos, impulsada por la absorción de fotones, se equipará con la tasa de recombinación del par hueco-electrón. Este equilibrio minimiza las pérdidas y contribuye a alcanzar eficiencias cercanas al límite teórico. En el caso ideal, el Sol, visualizado como el entorno amarillo que rodea toda la celda, es representado como un cuerpo negro a una temperatura de 6000 K y la celda fotovoltaica como una unión simple tipo p-n esférica visualizada de forma circular de color verde y azul, a una temperatura de 300 K, tal como se observa en la figura 2.5 [5, 13].

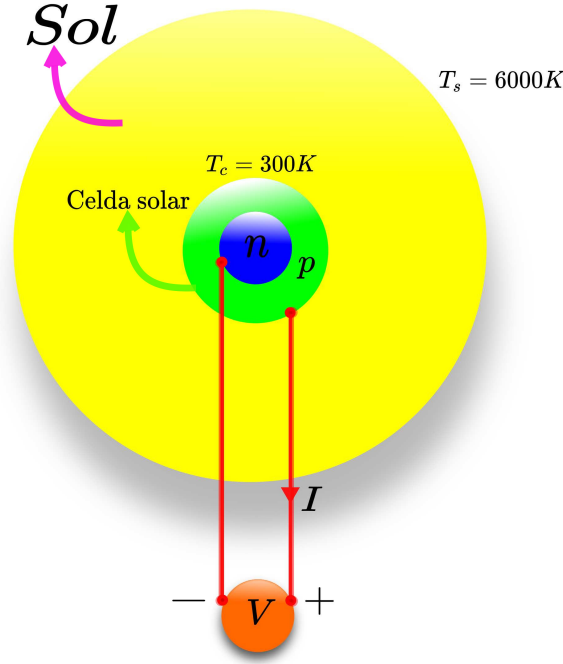


Figura 2.5: Representación ideal de una unión tipo p-n rodeada de un cuerpo negro, que representa el Sol.

Se presentan las siguientes consideraciones, donde se toma en cuenta que cada fotón tiene una energía $E_g \geq h\nu_g$. De esta forma, un fotón con una energía menor no interactuará con la celda solar:

- Para el Sol se considera la relación entre energía eléctrica E_{Es} , representada en términos de la carga eléctrica $q = |q|$ y un voltaje V_s en conjunto con la energía térmica E_{Ts} , la cual se expresa mediante la constante de Boltzmann k_B y la temperatura del Sol T_s , esta relación refleja la equivalencia entre la energía térmica y la energía eléctrica en equilibrio térmico, esto para el Sol considerado como un cuerpo negro:

$$E_{Ts} = E_{Es} \longrightarrow k_B T_s = qV_s \longrightarrow T_s = \frac{qV_s}{k_B}. \quad (2.1)$$

- Para la celda solar se establece la misma relación entre la energía eléctrica E_{Ec} con un voltaje V_c y la energía térmica E_{Tc} con una temperatura para la celda T_c :

$$E_{Tc} = E_{Ec} \longrightarrow k_B T_c = qV_c \longrightarrow T_c = \frac{qV_c}{k_B}. \quad (2.2)$$

- Para la interacción entre la luz solar y la celda, E_g representa la diferencia de energía entre dos niveles en el material semiconductor, como se puede observar en la figura 2.2, con una frecuencia ν_g correspondiente a la radiación electromagnética:

$$E_g = h\nu_g, \quad (2.3)$$

esta diferencia de energía puede ser expresado en términos del voltaje V_g ,

$$E_g = qV_g. \quad (2.4)$$

Cada fotón absorbido en la unión tipo p-n produce un voltaje V_g :

$$V_g = \frac{E_g}{q} = \frac{h\nu_g}{q} \longrightarrow \nu_g = \frac{qV_g}{h}. \quad (2.5)$$

- Por último se establece la relación x_g entre la diferencia de energía E_g presente en la celda solar con respecto a la energía térmica proveniente del Sol E_{Ts} :

$$x_g = \frac{E_g}{E_{Ts}} = \frac{h\nu_g}{k_B T_s}. \quad (2.6)$$

Esta relación es útil para describir cómo la temperatura del Sol afecta la ocupación de los estados energéticos en el material semiconductor.

Al determinar el límite de eficiencia del equilibrio detallado, se calcula la máxima eficiencia posible que puede obtener una celda, se define, por lo tanto, la relación de la potencia entregada debido a la energía solar incidente, con respecto a la cantidad de potencia de salida generada por la celda:

$$\eta = u(x_g) = \frac{\text{Potencia de salida}}{\text{Potencia incidente}}. \quad (2.7)$$

Ley de Planck para la radiación de cuerpo negro

La ley de radiación de Planck, formulada por Max Planck en 1901, describe la distribución espectral de la radiación electromagnética emitida por un cuerpo negro a una temperatura dada. Un cuerpo negro es un objeto ideal que absorbe toda la radiación incidente sobre él y, por lo tanto, emite radiación térmica. Consideremos la radiación electromagnética confinada en un volumen V , siendo el recinto un paralelepípedo de longitud L para cada lado, cuyas paredes están a una temperatura T constante. En este escenario, los fotones interactúan constantemente con el recinto, siendo absorbidos y remitidos por las paredes. La radiación presente en el contenedor está directamente relacionada con la temperatura T de sus paredes. Consideremos, por tanto, la radiación como un conjunto de fotones, siendo estas partículas indistinguibles. El número medio de fotones n_s por modo ω es descrito mediante la distribución de Bose-Einstein, con una energía por fotón de $E_{ph} = h\omega$, siendo ω una frecuencia angular de la radiación [21, 22, 23]:

$$n_s = \frac{1}{e^{\frac{h\omega}{k_B T}} - 1}, \quad (2.8)$$

siendo la energía media:

$$\epsilon(\omega) = h\omega n_s = \frac{h\omega}{e^{\frac{h\omega}{k_B T}} - 1}. \quad (2.9)$$

Ahora, supongamos el campo de radiación para condiciones periódicas, esto asegura que solo habrá un conjunto de vectores de onda k permitidos, es decir, solo se permiten un conjunto determinado oscilaciones del campo electromagnético en el interior del recinto. Ahora, para los posibles estados de k , se establece el número medio de fotones $f(k)d^3k$ permitidos por unidad de volumen, cuyo vector de onda se encuentra entre k y $k + dk$:

$$f(k)d^3k = \frac{V}{(2\pi)^3}d^3k, \quad (2.10)$$

siendo V el volumen en el espacio k para una capa esférica $V = 4\pi k^2$ que se encuentra entre los radios k y $k + dk$:

$$f(k)d^3k = \frac{4\pi k^2}{(2\pi)^3}dk = \frac{k^2}{2\pi^2}dk. \quad (2.11)$$

Reescribiendo lo anterior en términos de la frecuencia angular $\omega = ck \rightarrow k = \frac{\omega}{c} \rightarrow dk = \frac{d\omega}{c}$, y agregando un valor de 2 que determina las dos direcciones de polarización independientes del campo electromagnético dado por el vector k :

$$f(k)d^3k = 2 \left(\frac{\omega^2}{2c^2\pi^2} \right) \left(\frac{d\omega}{c} \right) = \frac{\omega^2}{c^3\pi^2}d\omega. \quad (2.12)$$

Por lo tanto, la densidad espectral de energía de la radiación $u(\omega)$ descrita en un recinto cerrado es:

$$u(\omega, T)d\omega = \epsilon(\omega)f(k)d^3k = \left(\frac{h\omega}{e^{\frac{h\omega}{k_B T}} - 1} \right) \frac{\omega^2}{c^3\pi^2}d\omega = \frac{h}{c^3\pi^2} \frac{\omega^3}{e^{\frac{h\omega}{k_B T}} - 1}d\omega. \quad (2.13)$$

Por último, esta cantidad se puede expresar en términos de una frecuencia ν , por lo que $\omega = 2\pi\nu$:

$$u(\nu, T)d\nu = \frac{h}{c^3\pi^2} \frac{(2\pi\nu)^3}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}d\nu. \quad (2.14)$$

La expresión (2.14) representa la fórmula de Planck para la distribución de energía en el espectro del cuerpo negro [21].

La radiancia espectral $I(\nu, T)$, describe la intensidad de radiación emitida por un cuerpo negro a una determinada frecuencia ν y temperatura T , y se define como:

$$I(\nu, T) = \frac{c}{4}u(\nu, T) = \frac{2h\pi}{c^2} \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}. \quad (2.15)$$

A partir de esta, se halla la potencia incidente sobre el área A de la celda:

$$\text{Potencia incidente} = AP_s, \quad (2.16)$$

siendo P_s la densidad de energía total por unidad de área y de tiempo para la radiación de cuerpo negro a T_s :

$$P_s = \int_0^\infty I(\nu_g, T_s)d\nu_g = \frac{2\pi h}{c^2} \int_0^\infty \frac{\nu_g^3}{e^{\frac{h\nu_g}{k_B T_s}} - 1}d\nu_g. \quad (2.17)$$

Realizando una sustitución simple:

$$x = \frac{h\nu_g}{k_B T_s} \rightarrow \nu_g^3 = \left(\frac{x k_B T_s}{h} \right)^3 \quad dx = \frac{h}{k_B T_s}d\nu_g \rightarrow d\nu_g = \frac{k_B T_s}{h}dx, \quad (2.18)$$

tenemos:

$$P_s = \frac{2\pi(k_B T_s)^4}{c^2 h^3} \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1}dx. \quad (2.19)$$

Por definición, utilizando la integral de Bose $I_B(n)$ [24]:

$$I_B(n) = \int_0^\infty \frac{x^n}{e^x - 1} dx = \Gamma(n+1)\xi(n+1) = \xi(4)\Gamma(4) = \frac{\pi^4}{15}, \quad (2.20)$$

reemplazando (2.20) en (2.19):

$$P_s = \frac{2\pi(k_B T_s)^4}{c^2 h^3} \left(\frac{\pi^4}{15} \right) = \frac{2\pi^5 (k_B T_s)^4}{15 c^2 h^3}. \quad (2.21)$$

Ahora podemos hallar la potencia de salida en términos de la superficie de la celda solar:

$$\text{Potencia de salida} = E_g A Q_s = h v_g A Q_s. \quad (2.22)$$

La potencia de salida se refiere a la cantidad total de energía convertida en electricidad por la celda solar. Definimos $Q_s(v_g, T_s)$ como el número medio de fotones absorbidos. Este se calcula utilizando la distribución de Planck, de tal forma que:

$$Q_s(v_g, T_s) = \int \frac{I(v_g, T_s)}{h v_g} dv_g = \frac{2\pi}{c^2} \int_{v_g}^\infty \frac{v_g^2}{e^{\frac{h v_g}{k_B T}} - 1} dv_g. \quad (2.23)$$

Realizando sustitución simple:

$$x = \frac{h v_g}{k_B T_s} \longrightarrow v_g^2 = \left(\frac{x k_B T_s}{h} \right)^2, \quad dx = \frac{h}{k_B T_s} dv_g \longrightarrow dv_g = \frac{k_B T_s}{h} dx, \quad (2.24)$$

por lo tanto:

$$Q_s(v_g, T_s) = \frac{2\pi}{c^2} \left(\frac{k_B T_s}{h} \right)^3 \int_{x_g}^\infty \frac{x^2}{e^x - 1} dx. \quad (2.25)$$

La eficiencia es determinada a partir de la expresión (2.7):

$$u(x_g) = \frac{h v_g A Q_s}{A P_s} = \frac{h v_g Q_s}{P_s}. \quad (2.26)$$

Reemplazando las respectivas cantidades para el número de fotones absorbidos Q_s (2.21) y la densidad de energía total P_s (2.25):

$$u(x_g) = \left(\frac{h v_g}{k_B T_s} \right) \left(\frac{15}{\pi^4} \right) \left(\int_{x_g}^\infty \frac{x^2}{e^x - 1} dx \right) = \frac{15 x_g}{\pi^4} \int_{x_g}^\infty \frac{x^2}{e^x - 1} dx. \quad (2.27)$$

A partir de (2.27), se realiza la respectiva gráfica en Python (figura 2.6) para determinar el valor de la máxima eficiencia $\eta = u(x_g)$, para el límite de Shockley-Queisser:

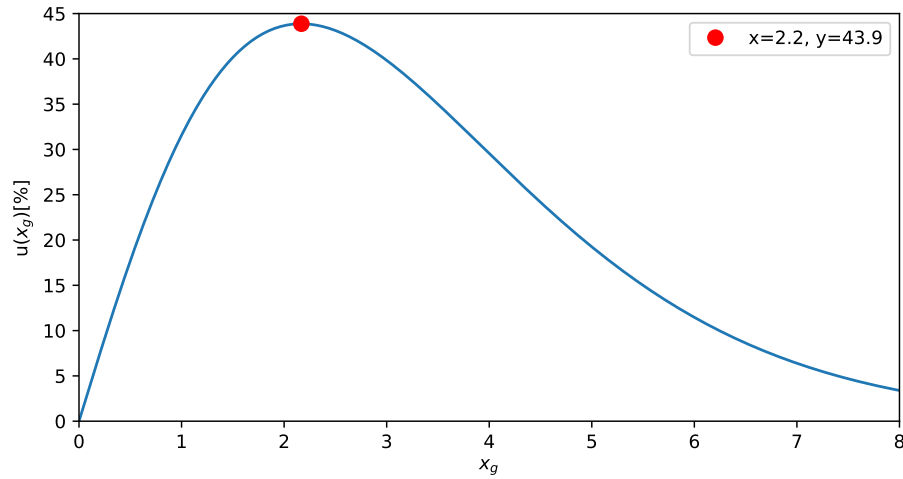


Figura 2.6: Gráfica de la eficiencia de Schocley-Queisser.

En un caso ideal, con el Sol representado como un cuerpo negro a una temperatura de 6000 K y la celda fotovoltaica a una temperatura de 300 K, se ha demostrado que la eficiencia máxima es de aproximadamente el 44 %, correspondiente a una energía de alrededor de 1.137 eV sin pérdida de recombinación radiativa. Para consideraciones equipara realistas, donde se toma en cuenta la generación de los pares hueco-electrón, así como también la relación de corriente-voltaje de la celda y el ángulo sólido generado por el Sol, así como también el factor geométrico de la celda, se obtiene una eficiencia con un valor que ronda alrededor del 30 % [5].

3. Sistemas Cuánticos Cerrados

Para describir el comportamiento de sistemas físicos abiertos que interactúan con el entorno, es necesario comenzar con el estudio de la teoría de los sistemas cuánticos cerrados, y la evolución temporal de estos. Para esto, vamos a introducir el operador de estado como herramienta fundamental para describir la dinámica de sistemas abiertos y cerrados [25, 26]. En este capítulo, además de introducir el operador de estado y las propiedades que lo definen, a partir de este, se estudiará el concepto de la coherencia cuántica. Además, analizaremos la interacción radiación-materia mediante el modelo de Jaynes-Cummings, a partir de la estructuración de un Hamiltoniano dependiente del tiempo, compuesto por la interacción entre un campo electromagnético cuantizado externo con un sistema simple de dos niveles [11]. Por último estudiaremos la teoría de emisión espontánea de Weisskopf-Wigner [27].

3.1. Evolución Unitaria

Del formalismo de la mecánica cuántica sabemos que podemos denotar el estado cuántico de un sistema como un vector de estado $|\alpha\rangle$ que evoluciona en un tiempo arbitrario t . Este vector de estado puede evolucionar temporalmente desde un tiempo inicial t_0 a un tiempo arbitrario t tal que $|\alpha, t_0\rangle \longrightarrow |\alpha, t\rangle$ [25]. Estas traslaciones temporales se describen mediante *el operador evolución temporal* $\hat{U}(t, t_0)$ [26]:

$$|\alpha, t\rangle = \hat{U}(t, t_0)|\alpha, t_0\rangle. \quad (3.1)$$

Por lo tanto, podemos conocer el estado $|\alpha, t\rangle$ en cualquier instante de tiempo posterior t . Es bien conocido, tanto en física clásica como en física cuántica, que el generador de traslaciones temporales es el Hamiltoniano del sistema, por lo cual el operador unitario depende del Hamiltoniano, ya sea este independiente o dependiente del tiempo [28].

3.1.1. Propiedades del Operador Evolución Temporal

El operador $\hat{U}(t, t_0)$ presenta una serie de propiedades que lo determinan:

1. Evolución unitaria

Un operador es unitario si cumple con la siguiente propiedad:

$$\hat{U}^\dagger(t, t_0)\hat{U}(t, t_0) = \hat{U}(t, t_0)\hat{U}^\dagger(t, t_0) = \hat{I}, \quad (3.2)$$

y por lo tanto:

$$\hat{U}^\dagger(t, t_0) = \hat{U}^{-1}(t, t_0). \quad (3.3)$$

Al ser un operador unitario, se garantiza la preservación de la norma, esto se cumple por el **teorema de Wigner** [28]. Se consideran dos vectores de estado arbitrarios $|\phi_1\rangle = \sum_n c_n |\psi_n\rangle$, $|\phi_2\rangle = \sum_m c_m |\psi_m\rangle$, luego de una traslación temporal se obtiene:

$$\begin{aligned} |\phi_1\rangle &\longrightarrow |\phi'_1\rangle = \hat{U}|\phi_1\rangle, \\ |\phi_2\rangle &\longrightarrow |\phi'_2\rangle = \hat{U}|\phi_2\rangle. \end{aligned} \quad (3.4)$$

Mediante el producto interno vemos que:

$$\langle\phi'_1|\phi'_2\rangle = \left(\langle\phi_1|\hat{U}^\dagger\right) \left(\hat{U}|\phi_2\rangle\right) = \langle\phi_1|\phi_2\rangle, \quad (3.5)$$

por lo tanto una transformación unitaria preserva el valor del producto interno $|\langle\phi_1|\phi_2\rangle|$ y por lo tanto la norma $|\langle\phi_1|\phi_1\rangle|, |\langle\phi_2|\phi_2\rangle|$ de cada vector de estado [25, 26, 28, 29].

2. Propiedad de composición

La relación de composición determina la capacidad "de dividir" la evolución unitaria en diferentes intervalos de tiempo, por lo que la evolución de un sistema cuántico a partir de un tiempo t_0 , se puede llevar hasta un tiempo intermedio t_1 , que lleva a un tiempo t_2 :

$$\hat{U}(t_2, t_0) = \hat{U}(t_2, t_1)\hat{U}(t_1, t_0). \quad (3.6)$$

A partir de las anteriores propiedades, se puede llegar a la siguiente expresión:

$$i\hbar \frac{d\hat{U}(t, t_0)}{dt} = \hat{H}\hat{U}(t, t_0). \quad (3.7)$$

La expresión (3.7) representa una ecuación diferencial que satisface el operador $\hat{U}(t, t_0)$ y que también es conocida como la ecuación de Schrödinger para el operador evolución. De la ecuación (3.7), es posible obtener diversas soluciones dependiendo de la forma específica del Hamiltoniano $\hat{H}$.

- Para sistemas conservativos, el Hamiltoniano es independiente del tiempo, es decir, es invariante bajo inversión temporal de acuerdo con el **teorema de Noether** [28, 29]. La solución del operador de evolución para este tipo de Hamiltoniano es:

$$\hat{U}(t, t_0) = e^{-i\hat{\Omega}} = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)}, \quad (3.8)$$

- Cuando el Hamiltoniano depende explícitamente del tiempo, y conmuta entre sí para diferentes tiempos, la solución es:

$$\hat{U}(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}(\tau) d\tau}, \quad (3.9)$$

- Cuando el Hamiltoniano depende explícitamente del tiempo, pero que no conmuta para dos tiempos arbitrarios $[\hat{H}, \hat{H}'] \neq 0$ [25, 26, 28], se tiene que

$$\hat{U}(t, t_0) = \hat{T} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}(\tau) d\tau}, \quad (3.10)$$

donde $\hat{T}$ es el operador ordenamiento temporal, que organiza el producto de operadores que dependen del tiempo, de un tiempo menor a uno mayor.

La ecuación diferencial dependiente del tiempo para el vector de estado se obtiene de la expresión (3.7):

$$i\hbar \frac{d\hat{U}(t, t_0)}{dt} |\alpha, t_0\rangle = \hat{H}\hat{U}(t, t_0) |\alpha, t_0\rangle, \quad (3.11)$$

por lo tanto, de la expresión (3.11), se obtiene:

$$i\hbar \frac{d|\alpha, t\rangle}{dt} = \hat{H}|\alpha, t\rangle. \quad (3.12)$$

Esta es la ecuación de Schrödinger para el vector de estado $|\alpha, t\rangle$ [25, 28].

3.2. Operador de Estado

Con el propósito de obtener una descripción más general de los sistemas cuánticos, es necesario ir más allá de la definición del vector de estado $|\alpha\rangle$. Para esto, John Von Neumann en un trabajo seminal de 1927 *Mathematische begründung der quantenmechanik*, introduce el concepto de operador de estado o matriz densidad [25, 30, 31]. El operador de estado es un objeto matemático que describe un sistema físico como un ensamble estadístico. Se define entonces un estado puro como un ensamble preparado idénticamente, y un estado mixto como un ensamble con diferentes estados, es decir, un conjunto con una mezcla de diferentes estados. Por definición, el operador de estado se escribe como una suma estadística de una mezcla de estados [25, 26, 30, 32] :

$$\hat{\rho} = \sum_n \rho_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n|, \quad (3.13)$$

siendo ρ_n el autovalor que representa la probabilidad, asociado al estado $|\phi_n\rangle$ en la mezcla. El operador de estado cuenta con tres propiedades fundamentales que lo determinan:

1. Traza unitaria

$$\text{Tr}(\hat{\rho}) = 1 \quad (3.14)$$

2. Hermiticidad

$$\rho = \rho^\dagger \quad (3.15)$$

3. Positividad

$$\langle \phi_n | \hat{\rho} | \phi_n \rangle \geq 0. \quad (3.16)$$

Estas tres propiedades están conectadas debido a que el operador, al ser hermítico, proporciona autovalores reales, los cuales son interpretados como probabilidades, lo que se garantiza con la propiedad de positividad. Los elementos de la diagonal se conocen como *poblaciones*, y están asociadas a las probabilidades de cada estado en la mezcla, por lo que la suma de ellas debe ser $\sum_n \rho_n = 1$ y debe tener valores positivos $\rho_n \geq 0$ [28, 29].

El valor esperado para un observable arbitrario $\hat{O}$ en términos del operador de estado se puede hallar como:

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_i \langle i | \hat{\rho} \hat{O} | i \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{O}), \quad (3.17)$$

siendo la operación traza invariante en cualquier base.

La dinámica temporal para el operador de estado, se describe mediante la ecuación de Liouville-Von Neumann, que es la ecuación análoga a la ecuación de Schrödinger para el vector de estado:

$$\frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar}[\hat{H}_s(t), \hat{\rho}(t)]. \quad (3.18)$$

3.2.1. Estados Puros

Como se mencionó antes, un estado puro es un sistema en el que todos los elementos del ensamble están preparados idénticamente. Es decir, todos los elementos del conjunto, por ejemplo, cada electrón en un haz de electrones, comparten el mismo estado con una probabilidad asociada de 1 en el ensamble. Luego, un estado puro se puede escribir como [26, 28, 29]:

$$\hat{\rho} = |\phi\rangle\langle\phi|. \quad (3.19)$$

Una característica para distinguir un estado puro es que cumpla con la siguiente condición:

$$\text{Tr}(\hat{\rho}^2) = 1 \quad \hat{\rho}^2 = \hat{\rho}. \quad (3.20)$$

3.2.2. Estados Mixtos

Un estado no puro, también conocido como estado mixto, se caracteriza por ser una combinación estadística de diferentes estados, como un haz de electrones con diferentes direcciones de espín, representando así una mezcla de estados. Esto se expresa de la siguiente manera:

$$\hat{\rho} = \sum_n \rho_n |\phi_n\rangle\langle\phi_n|. \quad (3.21)$$

Cada ϕ_i es la probabilidad asociada al estado $|\phi_i\rangle$ en el ensamble. En general, un estados no puros se puede distinguir de uno puro si cumple las siguientes características [26, 28, 29]:

$$\text{Tr}(\hat{\rho}^2) \leq 1 \quad \hat{\rho}^2 \neq \hat{\rho}. \quad (3.22)$$

3.2.3. Poblaciones y Coherencias

Para poder visualizar de mejor manera los componentes que constituyen al operador de estado, vamos a plantear este operador para un sistema de dos niveles, cuya base está constituida por los estados $|0\rangle, |1\rangle$. Luego expresamos el vector de estado $|\phi\rangle$ en términos de la superposición de estados:

$$|\phi\rangle = \alpha|0\rangle + \beta|1\rangle. \quad (3.23)$$

Por ende, expresamos el vector de estado conjugado como:

$$\langle\phi| = \langle 0|\alpha^* + \langle 1|\beta^*. \quad (3.24)$$

α y β representan las amplitudes de probabilidad complejas que satisfacen la condición de normalización. Cuando se realiza una medición sobre un observable, la probabilidad para encontrar el valor del vector de estado en $|0\rangle$ o $|1\rangle$ es:

$$P_0 = |\langle 0|\phi\rangle|^2 = |\alpha|^2, \quad (3.25)$$

$$P_1 = |\langle 1|\phi\rangle|^2 = |\beta|^2, \quad (3.26)$$

y por la condición de normalización:

$$P_0 + P_1 = 1. \quad (3.27)$$

Sabemos que el operador de estado para $|\phi\rangle$, que es un estado puro, es:

$$\hat{\rho} = |\phi\rangle\langle\phi| = |\alpha|^2|0\rangle\langle 0| + |\beta|^2|1\rangle\langle 1| + \alpha\beta^*|0\rangle\langle 1| + \beta\alpha^*|1\rangle\langle 0|, \quad (3.28)$$

luego, su representación matricial en la base $\{|0\rangle, |1\rangle\}$ es:

$$\hat{\rho} = \begin{pmatrix} |\alpha|^2 & \alpha\beta^* \\ \beta\alpha^* & |\beta|^2 \end{pmatrix}. \quad (3.29)$$

Los elementos en la diagonal de la matriz densidad $\hat{\rho}(t)$ se denominan **poblaciones**, representando las probabilidades de que el estado sea medido en $|0\rangle$ o $|1\rangle$. Por otro lado, los elementos situados fuera de la diagonal son denominados **coherencias**, y reflejan la capacidad de los estados de estar en superposición cuántica. Esta característica implica que tienen la capacidad de manifestar interferencia entre los estados $|0\rangle$ y $|1\rangle$ [28, 29].

3.2.4. Imágenes en Mecánica Cuántica

La mecánica cuántica, como teoría fundamental, ofrece diferentes perspectivas o **imágenes** para comprender la naturaleza cuántica a partir del estudio de la dinámica de los sistemas físicos. Estas representaciones, conocidas como las imágenes de Schrödinger, Heisenberg y Dirac, proporcionan distintas visiones y enfoques, no obstante, equivalentes para abordar y analizar los fenómenos cuánticos [26, 29, 33].

Imagen de Schrödinger

La imagen de Schrödinger describe que la evolución del sistema está contenida en el vector de estado $|\psi(t)\rangle$ mientras que los observables permanecen estacionarios, lo que significa que la evolución temporal es aplicada al estado del sistema y no a los operadores. La evolución temporal del sistema se describe mediante la ecuación de Schrödinger, visualizada en la ecuación (3.12), de tal forma que:

$$i\hbar \frac{d|\psi(t)\rangle}{dt} = \hat{H}|\psi(t)\rangle. \quad (3.30)$$

A partir de la ecuación (3.12), se obtiene la expresión que determina la dinámica para el operador de estado, comúnmente conocida como la ecuación de Von Neumann [25, 26, 34]:

$$\frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar}[\hat{H}_s, \hat{\rho}]. \quad (3.31)$$

Imagen de Heisenberg

La imagen de Heisenberg en la mecánica cuántica proporciona una perspectiva diferente a la anterior, al definir la evolución temporal en los observables en lugar de los estados. En esta formulación, es el operador de evolución temporal el que actúa sobre los operadores $\hat{A}(t)$, mientras que los estados $|\psi(t)\rangle$ permanecen invariantes en el tiempo, de tal forma que para cualquier instante de tiempo $|\psi(t)\rangle = |\psi(0)\rangle$. La dinámica del sistema se describe mediante ecuaciones de movimiento que rigen la evolución de los observables en el tiempo, y la transformación de un observable en cualquier instante se define como:

$$\hat{A}_H(t) = \hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{A} \hat{U}(t, t_0). \quad (3.32)$$

La ecuación de movimiento para los observables $\hat{A}_H(t)$ de un sistema en la imagen de Heisenberg es [26, 29]:

$$\frac{d\hat{A}_H(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{A}_H(t), \hat{H}_H]. \quad (3.33)$$

Imagen de Dirac

La imagen de Dirac, conocida como imagen de interacción, se posiciona como una perspectiva intermedia entre la imagen de Schrödinger, donde los operadores son constantes y los estados evolucionan en el tiempo, y la imagen de Heisenberg, donde los operadores cambian con el tiempo mientras los estados permanecen fijos. En esta formulación, tanto los operadores como los estados dependen del tiempo. Cuando el Hamiltoniano que genera la evolución temporal depende explícitamente del tiempo, se puede descomponer en dos componentes, en un Hamiltoniano $\hat{H}_0$ que el representa el sistema en ausencia de interacciones y $\hat{H}_I(t)$ el Hamiltoniano dependiente del tiempo que describe la interacción, por lo tanto [26, 34, 33]:

$$\hat{H}_T(t) = \hat{H}_0 + \hat{H}_I(t). \quad (3.34)$$

En la imagen de Interacción, tanto los estados como los observables experimentan una evolución temporal, siguiendo las definiciones que se presentan a continuación:

$$|\psi(t)\rangle_I = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} |\psi(t)\rangle. \quad (3.35)$$

Y para el operador en la imagen de interacción:

$$\hat{A}_I = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \hat{A} e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t}. \quad (3.36)$$

Por último, la ecuación de movimiento de Von Neumann en la imagen de interacción toma la forma:

$$\frac{d\hat{\rho}_I(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}_I(t), \hat{\rho}_I(t)]. \quad (3.37)$$

3.3. Modelo de Jaynes-Cumming

El modelo de Jaynes–Cummings (MJC), propuesto en 1963 por E.T.Jaynes y F.W.Cummings, describe un sistema formado por un solo modo del campo electromagnético cuantizado que se encuentra en interacción con un átomo de dos niveles de energía, ambos aislados de la influencia de cualquier entorno. Este modelo constituye el modelo cuántico de interacción radiación-materia más simple [11, 35, 36, 37].

3.3.1. Cuantización del Campo Electromagnético

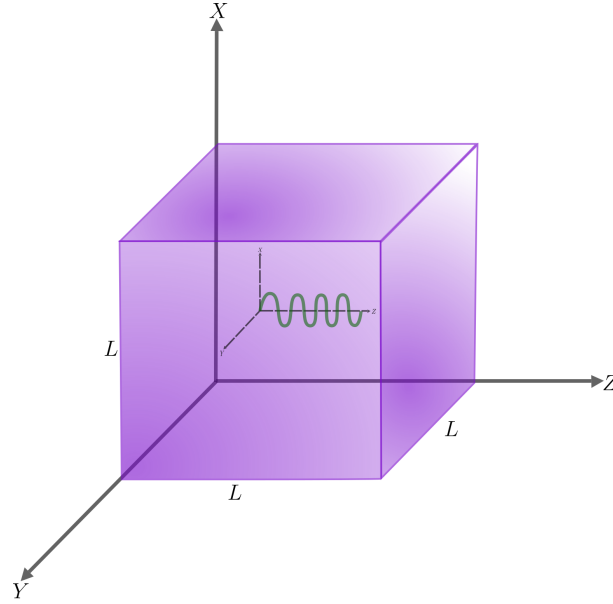


Figura 3.1: Representación del espacio de volumen cúbico V de dimensiones lineales L , que contiene el campo electromagnético en ausencia de cargas.

Para la cuantización del campo electromagnético, se parte de la suposición de que el campo se encuentra confinado en un cubo de dimensión L en ausencia de cargas, visualizado en la figura 3.1. Partimos entonces de las ecuaciones de Maxwell para las dos cantidades fundamentales del campo electromagnético, que son el campo eléctrico $\vec{E}(x, t)$ y magnético $\vec{B}(x, t)$, para su cuantización [36, 38, 27]:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0, \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0, \quad (3.38)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad \vec{\nabla} \times \vec{B} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}, \quad (3.39)$$

donde c corresponde a la velocidad de la luz en el vacío. Los campos se pueden expresar en términos del potencial vectorial $\vec{A}(x, t)$ como:

$$\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}, \quad \vec{E} = -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t}. \quad (3.40)$$

Se busca ahora obtener la ecuación de onda para el potencial vectorial a partir de (3.39) y (3.40) [38, 39, 40]:

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \Rightarrow \vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{A}) = \frac{1}{c^2} \frac{\partial}{\partial t} \left(-\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \right) \Rightarrow \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{A}) - \nabla^2 \vec{A} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2}. \quad (3.41)$$

El potencial vectorial satisface el gauge de Coulomb $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$, esto es, se elige este gauge para que el potencial sea una función vectorial transversal, esto significa que las oscilaciones de la función vectorial se producen en una dirección perpendicular a la dirección de propagación de la onda del campo [41]:

$$\nabla^2 \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} = 0. \quad (3.42)$$

Ahora, como se consideró el espacio libre como una gran caja cúbica de tamaño L , se toman condiciones de contorno periódicas para el campo electromagnético. Expresando el potencial vectorial mediante una representación en series de Fourier en una expansión de ondas planas, cada una con un modo k [42]:

$$\vec{A}(x, t) = \sum_k e^{-i\omega_k t} A_k \hat{e}_k \quad \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} = - \sum_k \omega_k^2 e^{-i\omega_k t} A_k \hat{e}_k \quad (3.43)$$

y reemplazando en la ecuación de onda:

$$\sum_k e^{-i\omega_k t} \nabla^2 A_k \hat{e}_k + \frac{1}{c^2} \sum_k \omega_k^2 e^{-i\omega_k t} A_k \hat{e}_k = 0, \quad (3.44)$$

donde $\omega_k = ck$, siendo k el vector de onda, tenemos:

$$\sum_k e^{-i\omega_k t} \left(\nabla^2 A_k + \frac{1}{c^2} (ck)^2 A_k \right) = 0. \quad (3.45)$$

De modo que, descrito en una dimensión para la dirección $\hat{x}$:

$$\frac{d^2 A_k(x)}{dx^2} + k^2 A_k(x) = 0. \quad (3.46)$$

Cuya solución se expresa como [38]:

$$\vec{A}(x, t) = \sum_{k, \lambda} A_{k, \lambda} e^{-i(\omega_k t - \vec{k} \cdot \vec{x})} \hat{e}_{k, \lambda}, \quad (3.47)$$

donde λ es el índice de la dirección de polarización de la onda $\hat{e}_{k, \lambda}$. Ahora se descompone el vector potencial en términos de una frecuencia ω_k positiva y negativa [38, 39, 40, 42, 43]:

$$\vec{A}(x, t) = \vec{A}^{(+)}(x, t) + \vec{A}^{(-)}(x, t), \quad \text{donde} \quad \vec{A}^{(-)}(x, t) = \left(\vec{A}^{(+)}(x, t) \right)^*. \quad (3.48)$$

Esta descomposición se realiza para poder describir el campo electromagnético en términos de los procesos que describen la creación y aniquilación de fotones en el campo electromagnético cuantizado, como más adelante. La frecuencia positiva se asocia con la creación de fotones, mientras que la frecuencia negativa se asocia con la aniquilación de fotones. Esta descomposición es posible gracias a que la energía del campo se conserva en el proceso de creación y aniquilación de fotones. Luego:

$$\vec{A}(x, t) = \sum_{k, \lambda} (A_{k, \lambda} e^{-i(\omega_k t - \vec{k} \cdot \vec{x})} + A_{k, \lambda}^* e^{i(\omega_k t - \vec{k} \cdot \vec{x})}) \hat{e}_{k, \lambda}. \quad (3.49)$$

Con esto podemos obtener el campo eléctrico $\vec{E}(x, t)$:

$$\vec{E}(x, t) = -\frac{\partial \vec{A}(x, t)}{\partial t} = \sum_{k, \lambda} \left(i\omega_k A_{k, \lambda} e^{-i(\omega_k t - \vec{k} \cdot \vec{x})} - i\omega_k A_{k, \lambda}^* e^{i(\omega_k t - \vec{k} \cdot \vec{x})} \right) \hat{e}_{k, \lambda} \quad (3.50)$$

y el campo magnético $\vec{B}(x, t)$:

$$\vec{B}(x, t) = \vec{\nabla} \times \vec{A} = (i\vec{k} \times \hat{e}_{k, \lambda}) \left(\sum_{k, \lambda} A_{k, \lambda} e^{-i(\omega_k t - \vec{k} \cdot \vec{x})} + A_{k, \lambda}^* e^{i(\omega_k t - \vec{k} \cdot \vec{x})} \right). \quad (3.51)$$

El Hamiltoniano para el campo electromagnético esta definido como [27, 41]:

$$\hat{H}_{rad} = \frac{1}{2} \left(\int \epsilon_0 |\vec{E}(x, t)|^2 d^3x + \int \frac{1}{\mu_0} |\vec{B}(x, t)|^2 d^3x \right). \quad (3.52)$$

Desarrollando primero para el término del campo eléctrico:

$$|\vec{E}(x, t)|^2 = \vec{E}^*(x, t) \cdot \vec{E}(x, t) \quad (3.53)$$

$$\begin{aligned} |\vec{E}(x, t)|^2 = \sum_{k, \lambda} \omega_{k'} \omega_k A_{k', \lambda'} A_{k, \lambda}^* - \omega_k \omega_{k'} A_{k', \lambda'} A_{k, \lambda} e^{-i[(\omega_{k'} t - \vec{k}' \cdot \vec{x}) + (\omega_k t - \vec{k} \cdot \vec{x})]} \\ - \omega_k \omega_{k'} A_{k', \lambda'}^* A_{k, \lambda}^* e^{i[(\omega_{k'} t - \vec{k}' \cdot \vec{x}) + (\omega_k t - \vec{k} \cdot \vec{x})]} + \omega_k \omega_{k'} A_{k', \lambda'}^* A_{k, \lambda}. \end{aligned} \quad (3.54)$$

Debido a la identidad de la delta de Dirac $\delta_{k, k'}$, la integral de volumen es de la forma [38, 39]:

$$\int_V e^{i(\vec{k} \pm \vec{k}') \cdot \vec{x}} d^3x = V \delta_{k, k'} \delta_{\lambda, \lambda'}, \quad (3.55)$$

donde $V = L^3$. Por lo tanto, el término del Hamiltoniano que corresponde al campo eléctrico queda expresado como:

$$\epsilon_0 \int_V |\vec{E}(x, t)|^2 d^3x = V \epsilon_0 \sum_{k, \lambda} \omega_k^2 (A_{k, \lambda} A_{k, \lambda}^* - A_{k, \lambda} A_{k, \lambda} e^{-2i\omega_k t} - A_{k, \lambda}^* A_{k, \lambda}^* e^{2i\omega_k t} + A_{k, \lambda}^* A_{k, \lambda}). \quad (3.56)$$

De la misma forma para el campo magnético:

$$|\vec{B}(x, t)|^2 = \vec{B}^*(x, t) \cdot \vec{B}(x, t) \quad (3.57)$$

$$\begin{aligned} |\vec{B}(x, t)|^2 = \sum_{k, \lambda} k^2 (A_{k', \lambda'} A_{k, \lambda}^* + A_{k', \lambda'} A_{k, \lambda} e^{-i[(\omega_k t - \vec{k}' \cdot \vec{x}) + (\omega_k t - \vec{k} \cdot \vec{x})]} \\ + A_{k', \lambda'}^* A_{k, \lambda}^* e^{i[(\omega_k t - \vec{k}' \cdot \vec{x}) + (\omega_k t - \vec{k} \cdot \vec{x})]} + A_{k', \lambda'}^* A_{k, \lambda}). \end{aligned} \quad (3.58)$$

Podemos expresar el respectivo término para el Hamiltoniano:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\mu_0} \int |\vec{B}(x, t)|^2 d^3x &= \frac{V}{\mu_0} \sum_{k, \lambda} k^2 (A_{k, \lambda} A_{k, \lambda}^* + A_{k, \lambda} A_{k, \lambda} e^{-2i\omega_k t} + A_{k, \lambda}^* A_{k, \lambda}^* e^{2i\omega_k t} + A_{k, \lambda}^* A_{k, \lambda}) \\ \frac{1}{\mu_0} \int |\vec{B}(x, t)|^2 d^3x &= V \epsilon_0 \sum_{k, \lambda} \omega_k^2 (A_{k, \lambda} A_{k, \lambda}^* + A_{k, \lambda} A_{k, \lambda} e^{-2i\omega_k t} + A_{k, \lambda}^* A_{k, \lambda}^* e^{2i\omega_k t} + A_{k, \lambda}^* A_{k, \lambda}). \end{aligned} \quad (3.59)$$

Agrupando y eliminando términos semejantes [38, 39, 42]:

$$\hat{H}_{rad} = \frac{1}{2} \left[V \epsilon_0 \sum_{k, \lambda} \omega_k^2 (A_{k, \lambda} A_{k, \lambda}^* + A_{k, \lambda}^* A_{k, \lambda}) + V \epsilon_0 \sum_{k, \lambda} \omega_k^2 (A_{k, \lambda} A_{k, \lambda}^* + A_{k, \lambda}^* A_{k, \lambda}) \right],$$

$$\hat{H}_{rad} = \frac{1}{2} \left[V\epsilon_0 \sum_{k,\lambda} \omega_k^2 (2|A_{k,\lambda}|^2) + V\epsilon_0 \sum_{k,\lambda} \omega_k^2 (2|A_{k,\lambda}|^2) \right] = 2V\epsilon_0 \sum_{k,\lambda} \omega_k^2 |A_{k,\lambda}|^2. \quad (3.60)$$

Podemos ahora expresar $A_{k,\lambda}$ en términos de su parte real e imaginaria:

$$\hat{H}_{rad} = 2V\epsilon_0 \sum_{k,\lambda} \omega_k^2 (|A_{k,\lambda}^R|^2 + |A_{k,\lambda}^I|^2). \quad (3.61)$$

Expresaremos el Hamiltoniano en términos de sus variables canónicas generalizadas, las cuales definimos como:

$$Q = 2\sqrt{V\epsilon_0}A^R \Rightarrow |A^R|^2 = \frac{Q^2}{4V\epsilon_0} \quad P = 2\omega_k\sqrt{V\epsilon_0}A^I \Rightarrow |A^I|^2 = \frac{P^2}{4V\epsilon_0\omega_k^2} \quad (3.62)$$

$$\hat{H}_{rad} = 2V\epsilon_0 \sum_{k,\lambda} \omega_k^2 \left(\frac{Q_{k,\lambda}^2}{4V\epsilon_0} + \frac{Pk,\lambda^2}{4V\epsilon_0\omega_k^2} \right) = \frac{1}{2} \sum_{k,\lambda} (\omega_k^2 Q_{k,\lambda}^2 + P_{k,\lambda}^2), \quad (3.63)$$

donde, se hace la transición de las variables dinámicas del Hamiltoniano para representarlo cuanticamente, por lo que se reemplaza las variables clásicas a operadores cuánticos, por eso, $Q = \hat{q}$ representa el operador posición y $P = \hat{p}$ representa el operador momento, de tal forma que quede expresado como [35, 39, 42]:

$$\hat{H}_{rad} = \frac{1}{2} \sum_{k,\lambda} (\omega_k^2 \hat{q}_{k,\lambda}^2 + \hat{p}_{k,\lambda}^2). \quad (3.64)$$

Observando que este Hamiltoniano (3.64) no es más que el Hamiltoniano del oscilador armónico cuántico, podemos expresarlo en términos de los operadores creación y destrucción para cuantizarlo, por lo que [25, 38, 27, 39, 44]:

$$\hat{a}_{k,\lambda} = \sum_{k,\lambda} \sqrt{\frac{\omega_k}{2\hbar}} \left(\hat{q}_{k,\lambda} + i\frac{\hat{p}_{k,\lambda}}{\omega_k} \right), \quad \hat{a}_{k,\lambda}^\dagger = \sum_{k,\lambda} \sqrt{\frac{\omega_k}{2\hbar}} \left(\hat{q}_{k,\lambda} - i\frac{\hat{p}_{k,\lambda}}{\omega_k} \right). \quad (3.65)$$

Realizando:

$$\begin{aligned} \hat{a}_{k,\lambda} \hat{a}_{k,\lambda}^\dagger &= \sum_{k,\lambda} \left[\sqrt{\frac{\omega_k}{2\hbar}} \left(\hat{q}_{k,\lambda} + i\frac{\hat{p}_{k,\lambda}}{\omega_k} \right) \right] \left[\sqrt{\frac{\omega_k}{2\hbar}} \left(\hat{q}_{k,\lambda} - i\frac{\hat{p}_{k,\lambda}}{\omega_k} \right) \right], \\ \hat{a}_{k,\lambda} \hat{a}_{k,\lambda}^\dagger &= \sum_{k,\lambda} \frac{1}{2\hbar} \left(\omega_k \hat{q}_{k,\lambda}^2 + \frac{\hat{p}_{k,\lambda}^2}{\omega_k} \right) + \frac{i}{2\hbar} [\hat{q}_{k,\lambda}, \hat{p}_{k,\lambda}], \end{aligned} \quad (3.66)$$

y de la relación de conmutación para el operador momento y posición $[\hat{q}, \hat{p}] = i\hbar$:

$$\hat{a}_{k,\lambda} \hat{a}_{k,\lambda}^\dagger = \sum_{k,\lambda} \frac{1}{2\hbar} \left(\omega_k \hat{q}^2 + \frac{\hat{p}_{k,\lambda}^2}{\omega_k} \right) - \frac{1}{2}. \quad (3.67)$$

De (3.64) y (3.67) [25]:

$$\hat{H}_{rad} = \frac{1}{2} \sum_{k,\lambda} (\omega_k^2 \hat{q}_{k,\lambda}^2 + \hat{p}_{k,\lambda}^2) \Rightarrow \sum_k \frac{2\hat{H}_{rad}}{\omega_k} = \sum_{k,\lambda} \omega_k \hat{q}_{k,\lambda}^2 + \frac{\hat{p}_{k,\lambda}^2}{\omega_k}, \quad (3.68)$$

por lo tanto:

$$\sum_k \frac{1}{2\hbar} \left(\frac{2\hat{H}_{rad}}{\omega_k} \right) - \frac{1}{2} = \hat{a}_{k,\lambda} \hat{a}_{k,\lambda}^\dagger \Rightarrow \sum_k \frac{\hat{H}_{rad}}{\hbar\omega_k} = \hat{a}_{k,\lambda} \hat{a}_{k,\lambda}^\dagger + \frac{1}{2}, \quad (3.69)$$

obteniendo finalmente el Hamiltoniano que representa el campo electromagnético cuantizado [25, 38, 41]:

$$\hat{H}_{rad} = \sum_{k,\lambda} \hbar\omega_k \left(\hat{a}_{k,\lambda} \hat{a}_{k,\lambda}^\dagger + \frac{1}{2} \right) \quad (3.70)$$

Este Hamiltoniano describe el campo como un conjunto de osciladores armónicos, en términos de operadores de creación y destrucción de modo de campo, esto es, fotones. El término que acompaña a $1/2$ representa el nivel energético mas bajo que puede alcanzar el campo, que se interpreta como la energía del campo de vacío [27, 44].

3.3.2. Hamiltoniano para el Sistema de Dos Niveles

En mecánica cuántica, un sistema de dos niveles es un sistema físico que posee dos estados de energía discretos posibles, lo que implica que cuenta con únicamente dos grados de libertad. Estos niveles energéticos se representan mediante los estados $\{|0\rangle, |1\rangle\}$, para denotar el estado fundamental y el excitado del sistema.

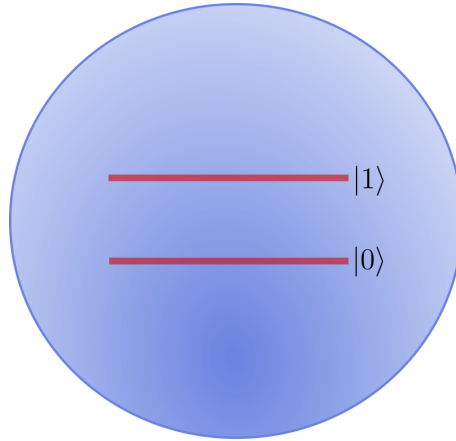


Figura 3.2: Esquema del sistema de dos niveles en ausencia de interacciones.

El Hamiltoniano que representa el sistema de dos niveles, está definido de la siguiente forma [27, 43]:

$$\hat{H}_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega_a |0\rangle\langle 0| - \frac{1}{2} \hbar\omega_a |1\rangle\langle 1|, \quad (3.71)$$

el cual podemos agrupar de tal forma que:

$$\hat{H}_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega_a (|0\rangle\langle 0| - |1\rangle\langle 1|). \quad (3.72)$$

Expresándolo en términos de la matriz de Pauli en z, $\hat{\sigma}_z = |0\rangle\langle 0| - |1\rangle\langle 1|$:

$$\hat{H}_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega_a \hat{\sigma}_z. \quad (3.73)$$

ω_a representa la frecuencia de transición en términos de la diferencia de energía entre los estados $\{|0\rangle, |1\rangle\}$ [25, 39].

$$\omega_a = \frac{E_1 - E_0}{\hbar}. \quad (3.74)$$

3.3.3. Hamiltoniano de Interacción

Cuando se induce radiación electromagnética sobre un átomo, el átomo comienza a realizar transiciones entre los diferentes niveles energéticos, y por lo general, se encuentra que la longitud de onda asociada a esta radiación suele ser significativamente mayor que el tamaño típico del átomo. Por lo tanto, es posible aproximar la radiación como una onda plana. En esta aproximación, la energía de interacción entre el campo eléctrico y el momento dipolar del átomo puede estimarse mediante el producto escalar de estos dos vectores. Este enfoque específico es conocido como **la aproximación dipolar**. A partir de esto, podemos presentar el Hamiltoniano que describe la interacción entre el campo eléctrico cuantizado y el sistema de dos niveles, descrito mediante la aproximación dipolar. Esta aproximación considera al átomo de dos niveles como un dipolo, por lo que los dos estados cuánticos posibles corresponden a diferentes configuraciones de carga eléctrica, lo que da lugar a un operador momento dipolar $\hat{d} = e\hat{q}$, descrito en términos de la carga electrónica e , y el operador posición para el electrón $\hat{q}$. Además, para el campo de radiación, se tomará en cuenta un único modo para el campo eléctrico cuantizado [27, 42, 43]

$$\hat{H}_I = -\hat{d} \cdot \hat{E} = -e\hat{q} \cdot E(x, t). \quad (3.75)$$

Vamos entonces a calcular la interacción radiación-materia cuantizada, bajo esta aproximación. Introduciendo el operador identidad $\hat{I}$ en el operador momento dipolar:

$$\hat{d} = \hat{I}e\hat{q}\hat{I} = e \left(\sum_{i,j=0}^1 |i\rangle\langle i|\hat{q}|j\rangle\langle j| \right) = e \left(\sum_{i,j=0}^1 \langle i|\hat{q}|j\rangle |i\rangle\langle j| \right), \quad (3.76)$$

y expandiendo la sumatoria, tenemos:

$$\hat{d} = e(\langle 0|\hat{q}|0\rangle|0\rangle\langle 0| + \langle 1|\hat{q}|0\rangle|1\rangle\langle 0| + \langle 0|\hat{q}|1\rangle|0\rangle\langle 1| + \langle 1|\hat{q}|1\rangle|1\rangle\langle 1|) \quad (3.77)$$

En el estudio del hamiltoniano de interacción bajo la aproximación dipolar, se eliminan los términos cruzados, dejando únicamente aquellos que corresponden a las transiciones entre el estado fundamental y el estado excitado. Esto se expresa matemáticamente como $\langle 0|\hat{q}|0\rangle = \langle 1|\hat{q}|1\rangle = 0$. La justificación de esto radica en que nos interesa solamente la influencia significativa de la transición entre el estado fundamental y el estado excitado. La consideración del campo cuantizado induce transiciones entre los estados. Como resultado, los términos que no describen transiciones inducidas por el campo se pueden anular [36, 42, 43], luego:

$$\hat{d} = e(\langle 1|\hat{q}|0\rangle|1\rangle\langle 0| + \langle 0|\hat{q}|1\rangle|0\rangle\langle 1|), \quad (3.78)$$

donde :

$$d_{10} = e(\langle 1|\hat{q}|0\rangle), \quad d_{01} = (d_{10})^*, \quad (3.79)$$

representa las componentes matriciales del operador momento dipolar eléctrico, asumiendo que son reales, $d_{10} = d_{01} = d_0$:

$$\hat{d} = d_0(|1\rangle\langle 0| + |0\rangle\langle 1|). \quad (3.80)$$

Podemos expresar el operador dipolar mediante los operadores escalera $\hat{\sigma}_+ = |1\rangle\langle 0|$, $\hat{\sigma}_- = |0\rangle\langle 1|$ [35, 43] :

$$\hat{d} = d_0(\hat{\sigma}_+ + \hat{\sigma}_-). \quad (3.81)$$

Retomando el campo eléctrico $\vec{E}(x, t)$ de la expresión (3.50):

$$\vec{E}(x, t) = \sum_{k, \lambda} (i\omega_k A_{k, \lambda} e^{-i(\omega_k t - \vec{k} \cdot \vec{x})} - i\omega_k A_{k, \lambda}^* e^{i(\omega_k t - \vec{k} \cdot \vec{x})}) \hat{e}_{k, \lambda},$$

y expresando las amplitudes $A_{k, \lambda}^*$ y $A_{k, \lambda}$ en términos de los operadores creación $\hat{a}^\dagger$ y destrucción $\hat{a}$, con la misma prescripción de la sección pasada, tenemos:

$$A_{k, \lambda} \Rightarrow \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 V \omega_k}} \hat{a} \quad A_{k, \lambda}^* \Rightarrow \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 V \omega_k}} \hat{a}^\dagger. \quad (3.82)$$

Como estamos aplicando la aproximación dipolar, se asume que la longitud de onda de los modos de campo son mucho mayores a las dimensiones del átomo. Por lo tanto, los términos que involucran productos de $\vec{k} \cdot \vec{x}$ son muy grandes en relación a los términos temporales $\omega_k t$, produciendo oscilaciones muy rápidas en el espacio, que se pueden promediar a cero:

$$E(x, t) = i\sqrt{\frac{\hbar\omega_k}{2\epsilon_0 V}} (\hat{a}e^{-i(\omega_k t)} - \hat{a}^\dagger e^{i(\omega_k t)}) \hat{e}_k. \quad (3.83)$$

Expresando el Hamiltoniano de interacción:

$$\begin{aligned} \hat{H}_I &= -d_0(\hat{\sigma}_+ + \hat{\sigma}_-) \cdot \left(i\sqrt{\frac{\hbar\omega_k}{2\epsilon_0 V}} (\hat{a}e^{-i(\omega_k t)} - \hat{a}^\dagger e^{i(\omega_k t)}) \hat{e}_k \right), \\ \hat{H}_I &= -i(d_0 \cdot \hat{e}_k) \sqrt{\frac{\hbar\omega_k}{2\epsilon_0 V}} (\hat{\sigma}_+ + \hat{\sigma}_-) (\hat{a}e^{-i(\omega_k t)} - \hat{a}^\dagger e^{i(\omega_k t)}), \end{aligned} \quad (3.84)$$

y definiendo :

$$g = -\frac{1}{\hbar} (d_0 \cdot \hat{e}_k) \sqrt{\frac{\hbar\omega_k}{2\epsilon_0 V}} e^{-i(\omega_k t)}, \quad (3.85)$$

obtenemos

$$\hat{H}_I = i\hbar(\hat{\sigma}_+ + \hat{\sigma}_-)(g\hat{a} - g^*\hat{a}^\dagger) = i\hbar(g\hat{\sigma}_+\hat{a} - g^*\hat{\sigma}_+\hat{a}^\dagger + g\hat{\sigma}_-\hat{a} - g^*\hat{\sigma}_-\hat{a}^\dagger). \quad (3.86)$$

Trabajando en la imagen de interacción (imagen de Dirac) para los operadores creación y destrucción, tenemos:

$$\hat{a}(t) = \hat{a}(0)e^{-i\omega_c t} \quad \hat{a}^\dagger(t) = \hat{a}^\dagger(0)e^{i\omega_c t}. \quad (3.87)$$

Y de la misma forma para los operadores escalera:

$$\hat{\sigma}_+ = \hat{\sigma}_+(0)e^{i\omega_d t} \quad \hat{\sigma}_- = \hat{\sigma}_-(0)e^{-i\omega_d t}, \quad (3.88)$$

y sustituyendo en el Hamiltoniano de interacción:

$$\hat{H}_I = i\hbar (g\hat{\sigma}_+\hat{a}e^{it(\omega_d-\omega_c)} - g^*\hat{\sigma}_+\hat{a}^\dagger e^{it(\omega_d+\omega_c)} + g\hat{\sigma}_-\hat{a}e^{-it(\omega_d+\omega_c)} - g^*\hat{\sigma}_-\hat{a}^\dagger e^{-it(\omega_d-\omega_c)}), \quad (3.89)$$

En este punto, aplicamos la aproximación de onda rotante (RWA), por la cual se eliminan los dos términos intermedios, debido a que cuando $\omega_c = \omega_d$, obtenemos términos que tienen una frecuencia de 2ω que son frecuencias que tienden a oscilar mucho más rápido en el tiempo que los términos $\omega_d - \omega_c$. Estos términos, conocidos como contrarotantes, se van a despreciar ya que su promedio tiende a ser cero. Estos son: $\hat{\sigma}_+\hat{a}^\dagger$, que describe la transición de un estado de menor $|0\rangle$ a uno de mayor energía $|1\rangle$ generando en el proceso un fotón, lo cual resulta en un aumento de $2\hbar\omega$ de energía. $\hat{\sigma}_-\hat{a}$ describe el proceso contrario, a partir de la transición de un estado superior $|1\rangle$ a uno inferior $|0\rangle$ un fotón es aniquilado, lo que resulta en la pérdida de $2\hbar\omega$ de energía. Por ende la aproximación de onda rotante elimina los términos que no conservan energía. De esta forma:

$$\hat{H}_I = i\hbar(g\hat{\sigma}_+\hat{a} - g^*\hat{\sigma}_-\hat{a}^\dagger). \quad (3.90)$$

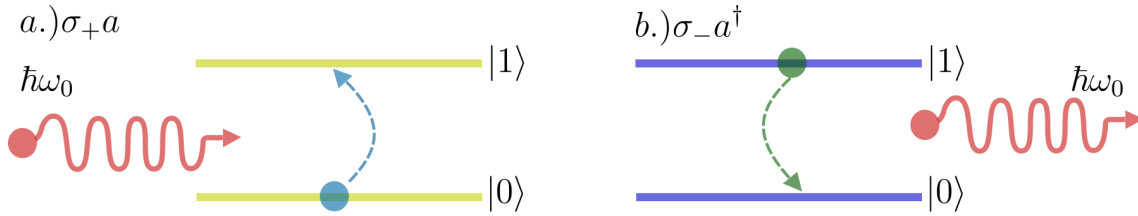


Figura 3.3: (a.) Proceso de absorción, generando la transición del estado $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$. (b.) Proceso de emisión, en el cual se genera la transición del estado $|1\rangle \rightarrow |0\rangle$

El Hamiltoniano $\hat{H}_I$ describe la interacción entre el campo externo y el sistema de dos niveles. En este contexto, se presentan dos procesos de importancia fundamental. En primer lugar, se encuentra el proceso de absorción $\hat{\sigma}_+\hat{a}$, durante el cual, al interactuar con un fotón de energía $\hbar\omega_0$, el sistema se excita y transita del estado fundamental $|0\rangle$ al estado excitado $|1\rangle$, como se muestra en la Figura 3.3(a). Por otro lado, se presenta el proceso de emisión $\hat{\sigma}_-\hat{a}^\dagger$, en el cual el sistema realiza la transición del estado excitado $|1\rangle$ al estado fundamental $|0\rangle$, generando un fotón en el proceso. Este fenómeno se ilustra en la Figura 3.3(b) [36, 27, 40, 42].

3.3.4. El Hamiltoniano de Jaynes-Cumming

El modelo de Jaynes-Cumming, expuesto en el artículo “*Comparison of quantum and semiclassical radiation theories with application to the beam maser*”, consiste en un Hamiltoniano formulado en términos de un solo modo de un campo electromagnético cuántico externo $\hat{H}_{rad}$ (3.70), un sistema simple de dos niveles $\hat{H}_0$ (3.73), y un tercer componente $\hat{H}_I$ (3.90), que describe la interacción entre estos dos elementos. En consecuencia, este Hamiltoniano representa de manera concisa la interacción básica entre radiación y materia [11]:

$$\hat{H}_{JC} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{rad} + \hat{H}_I, \quad (3.91)$$

$$\hat{H}_{JC} = \frac{1}{2}\hbar\omega_a\hat{\sigma}_z + \sum_{k,\lambda}\hbar\omega_k\left(\hat{a}_{k,\lambda}\hat{a}_{k,\lambda}^\dagger + \frac{1}{2}\right) + \frac{i\hbar}{2}(g\hat{\sigma}_+\hat{a} - g^*\hat{\sigma}_-\hat{a}^\dagger). \quad (3.92)$$

3.4. Teoría de la Emisión Espontánea de Weisskopf-Wigner

El problema teórico de la emisión espontánea fue resuelto por primera vez en 1930 por V. Weisskopf y E. Wigner [45]. Según su teoría, la interacción entre un sistema físico de dos niveles y el campo electromagnético puede dar lugar a la emisión espontánea de un fotón, fenómeno ampliamente visto experimentalmente. Este problema surge del hecho de que la teoría electromagnética clásica no podía explicar este fenómeno, ya que no tiene en cuenta la cuantización tanto de la energía como del campo externo, aspectos fundamentales para comprender la emisión espontánea.

Consideremos la evolución temporal del vector de estado del sistema compuesto por el átomo y la radiación $|\psi(t)\rangle$. Como tenemos ahora un sistema compuesto, el vector del sistema compuesto tiene dos componentes ordenadas así: la primera componente hace referencia al átomo que puede estar en el estado excitado $|a\rangle$, o en el estado base $|b\rangle$. La segunda componente del vector de estado es la componente de la radiación cuantizada, que puede estar en el estado vacío $|0\rangle$, o en uno de sus estados excitados $\sum_k c_k |1_k\rangle$. Supongamos que el estado compuesto está en una superposición del estado que describe un átomo excitado en presencia de un fotón en el estado vacío $|a, 0\rangle$ y un estado que describe el átomo en el estado base, y al campo en un estado de sus posibles estados excitados $\sum_k c_k |b, 1_k\rangle$ [27, 45]:

$$|\psi(t)\rangle = c_a(t)|a, 0\rangle + \sum_k c_{b,k}(t)|b, 1_k\rangle. \quad (3.93)$$

Tomando como condición inicial, el átomo excitado:

$$c_a(0) = 1 \quad c_{b,k}(0) = 0. \quad (3.94)$$

Partiendo de la ecuación de Schrodinger en la imagen de interacción:

$$\frac{d|\psi(t)\rangle}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \hat{H}_I(t) |\psi(t)\rangle, \quad (3.95)$$

tenemos:

$$\frac{d}{dt} \left(c_a(t)|a, 0\rangle + \sum_k c_{b,k}(t)|b, 1_k\rangle \right) = -\frac{i}{\hbar} \hat{H}_I(t) \left(c_a(t)|a, 0\rangle + \sum_k c_{b,k}(t)|b, 1_k\rangle \right) \quad (3.96)$$

$$\dot{c}_a(t)|a, 0\rangle + \sum_k \dot{c}_{b,k}(t)|b, 1_k\rangle = -\frac{i}{\hbar} \hat{H}_I(t) \left(c_a(t)|a, 0\rangle + \sum_k c_{b,k}(t)|b, 1_k\rangle \right). \quad (3.97)$$

Queremos conocer las amplitudes de probabilidad $\dot{c}_a(t)$, $\dot{c}_{b,k}(t)$, por lo que se proyecta $|a, 0\rangle$ y $|b, 1_k\rangle$ en la anterior ecuación. Utilizando el Hamiltoniano de interacción $\hat{H}_I(t)$ descrito en la expresión (3.90):

$$\dot{c}_a(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_k c_{b,k}(t) \langle a, 0 | \hat{H}_I(t) | b, 1_k \rangle = \sum_k g_k^* e^{it(\omega - \omega_k)} c_{b,k}(t) \quad (3.98)$$

$$\dot{c}_{b,k}(t) = -\frac{i}{\hbar} c_a(t) \langle b, 1_k | \hat{H}_I(t) | a, 0 \rangle = g_k e^{-it(\omega - \omega_k)} c_a(t), \quad (3.99)$$

donde

$$g_k = -\frac{1}{\hbar} (d_0 \cdot \hat{e}_k) \sqrt{\frac{\hbar \omega_k}{2\epsilon_0 V}}. \quad (3.100)$$

Integrando (3.99):

$$c_{b,k}(t) = g_k \int_0^t dt' e^{-it'(\omega - \omega_k)} c_a(t'), \quad (3.101)$$

sustituyendo $c_{b,k}(t)$ en $\dot{c}_a(t)$:

$$\dot{c}_a(t) = \sum_k |g_k|^2 \int_0^t dt' e^{-i(t-t')(\omega - \omega_k)} c_a(t'). \quad (3.102)$$

Como se está estudiando la emisión espontánea a partir de la cuantización del campo, encontramos que cuando L es muy grande, $L \rightarrow \infty$, es posible ir al límite continuo reemplazando la sumatoria por una integral en términos del volumen del espacio $V = L^3$ y el vector de onda k , en coordenadas esféricas:

$$\sum_k \rightarrow \left(\frac{2V}{(2\pi)^3} \right) \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^\infty dk k^2. \quad (3.103)$$

Podemos escribir ω_k en términos del vector de onda k y la velocidad de la luz c , $\omega_k = kc$:

$$\sum_k \rightarrow \left(\frac{2V}{(2\pi)^3 c^3} \right) \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^\infty d\omega_k \omega_k^2. \quad (3.104)$$

También tenemos que:

$$|g_k|^2 = \frac{\omega_k}{2\epsilon_0 V \hbar} (d_0 \cdot \hat{e}_k)^2 = \frac{\omega_k}{2\epsilon_0 V \hbar} d_0^2 \cos^2 \theta, \quad (3.105)$$

siendo θ el ángulo presente entre el momento dipolar d_0 y el vector de polarización del campo eléctrico $\hat{e}_k$. Por lo tanto, la expresión (3.102) queda de la siguiente forma:

$$\dot{c}_a(t) = \left(\frac{2V}{(2\pi)^3 c^3} \right) \frac{1}{2\epsilon_0 V \hbar} d_0^2 \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \cos^2 \theta \int_0^\infty d\omega_k \omega_k^3 \int_0^t dt' e^{-i(t-t')(\omega - \omega_k)} c_a(t') \quad (3.106)$$

Realizando:

$$\int_0^\pi d\theta \sin \theta \cos^2 \theta \quad u = \cos \theta, -du = \sin \theta d\theta \quad (3.107)$$

$$\int_0^\pi d\theta \sin \theta \cos^2 \theta = - \int_0^\pi u^2 du = \left(-\frac{\cos^3 \theta}{3} \right) \Big|_0^\pi = \frac{2}{3}, \quad (3.108)$$

tenemos:

$$\dot{c}_a(t) = \frac{2}{(2\pi)^3} \frac{1}{2\epsilon_0 \hbar} \frac{d_0^2(2\pi)}{c^3} \left(\frac{2}{3}\right) \int_0^\infty d\omega_k \omega_k^3 \int_0^t dt' e^{-i(t-t')(\omega-\omega_k)} c_a(t'), \quad (3.109)$$

por lo tanto:

$$\dot{c}_a(t) = \frac{d_0^2}{(2\pi)^2 \epsilon_0 \hbar c^3} \left(\frac{4}{6}\right) \int_0^\infty d\omega_k \omega_k^3 \int_0^t dt' e^{-i(t-t')(\omega-\omega_k)} c_a(t'). \quad (3.110)$$

En el espectro de emisión, la intensidad de luz que está asociada a la radiación emitida estará centrada alrededor de la frecuencia de transición atómica ω , por lo que la cantidad ω_k^3 varía muy poco alrededor de la frecuencia de transición atómica ω . Así, podemos realizar la sustitución $\omega_k^3 = \omega^3$:

$$\dot{c}_a(t) = \frac{\omega^3 d_0^2}{(2\pi)^2 \epsilon_0 \hbar c^3} \left(\frac{4}{6}\right) \int_0^\infty d\omega_k \int_0^t dt' e^{-i(t-t')(\omega-\omega_k)} c_a(t'). \quad (3.111)$$

Como sabemos que:

$$\int_{-\infty}^\infty d\omega_k e^{-i(t-t')(\omega-\omega_k)} = 2\pi \delta(t-t') \quad (3.112)$$

Finalmente tenemos:

$$\dot{c}_a(t) = -\frac{\omega^3 d_0^2}{(4\pi) \epsilon_0 \hbar c^3} \left(\frac{4}{3}\right) c_a(t). \quad (3.113)$$

Es decir, la amplitud de probabilidad de la transición del estado $|\psi\rangle$, al estado excitado del átomo, $|a, 0\rangle$, decae con el tiempo desde 1 a 0, lo que implica que la amplitud de probabilidad de la transición del estado $|\psi(t)\rangle$, al estado base del átomo, $|b, 1\rangle$ aumenta a 1. Esto queda descrito mediante una constante de decaimiento espontáneo Γ :

$$\dot{c}_a(t) = -\frac{\Gamma}{2} c_a(t). \quad (3.114)$$

En el proceso de decaimiento, Γ representa la constante de decaimiento que describe la transición del átomo desde su estado excitado $|1\rangle$ hasta su estado base $|0\rangle$, lo que resulta en la emisión de un fotón, y descrito como [27, 42, 43, 45]:

$$\Gamma = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{4\omega^3 d_0^2}{3\hbar c^3}. \quad (3.115)$$

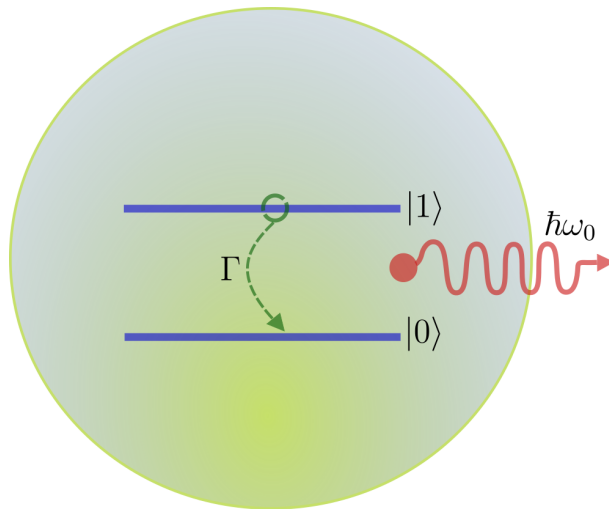


Figura 3.4: Emisión espontánea.

4. Termodinámica cuántica

En el capítulo anterior, abordamos el formalismo de la mecánica cuántica que describe el comportamiento idealizado de sistemas cerrados, y a partir de ello, estudiamos su dinámica mediante la ecuación de Von Neumann. No obstante, al explorar sistemas microscópicos más realistas surge la necesidad de comprender cómo estos interactúan con el entorno, ya que realmente ninguno está completamente aislado. Estos son denominados en la literatura como sistemas abiertos. Este formalismo resulta útil para entender el comportamiento termodinámico de sistemas más complejos mediante la interacción con el ambiente. La termodinámica cuántica emerge como una teoría fundamental para comprender los efectos de intercambio de energía en este contexto. En este capítulo, se introduce el formalismo para sistemas abiertos a través de la ecuación maestra de Lindblad [10, 34], también se presenta la derivación de una aproximación a la primera y segunda ley de la termodinámica desde, una perspectiva cuántica.

4.1. Sistemas abiertos

Recordemos del capítulo anterior, que la dinámica para sistemas cerrados es unitaria y que está gobernada por la ecuación de Schrödinger para estados puros, y por la ecuación de Von Neumann para estados mixtos a través de la evolución del operador de estado $\hat{\rho}$. Expresando la ecuación de evolución para el operador de estado en la imagen de interacción [25, 30, 34, 46]

$$\frac{d\hat{\rho}_I(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar}[\hat{H}_I(t), \hat{\rho}_I(t)]. \quad (4.1)$$

En términos generales un sistema abierto S se define estando acoplado a otro sistema B que es definido como el entorno o reservorio, el cual, típicamente tiene infinitos grados de libertad comparado con el sistema S. Por ende el sistema combinado $S_T = S + B$ es considerado un sistema cerrado. El estado del subsistema S cambiará debido a la dinámica interna y a la interacción con el entorno, por lo tanto ya no puede ser descrita en términos de una dinámica unitaria. Denotando el espacio de Hilbert para el sistema S como $\mathbb{H}_S$ y $\mathbb{H}_B$ para el reservorio, el espacio de Hilbert total del sistema $S_T = S + B$ está descrito en términos del producto tensor $\mathbb{H}_T = \mathbb{H}_S \otimes \mathbb{H}_B$. El Hamiltoniano total es [34, 46, 47]:

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_S \otimes \hat{I}_B + \hat{I}_S \otimes \hat{H}_B + \hat{H}_I(t), \quad (4.2)$$

o de forma abreviada, omitiendo los operadores identidad $\hat{I}_S$, $\hat{I}_B$ en los espacios del sistema y del reservorio, respectivamente:

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_S + \hat{H}_B + \hat{H}_I(t), \quad (4.3)$$

siendo $\hat{H}_S$ el Hamiltoniano para el sistema (abierto), $\hat{H}_B$ el Hamiltoniano del reservorio y $\hat{H}_I(t)$ el Hamiltoniano que describirá la interacción existente del sistema S con el reservorio B. En la figura 4.1, se muestra un esquema de lo planteado.

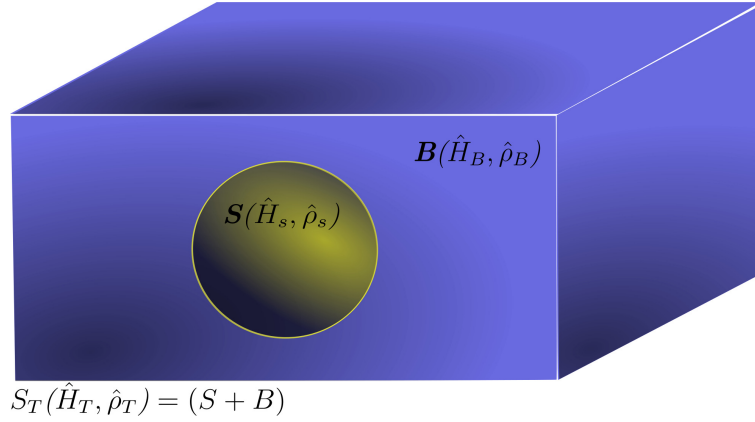


Figura 4.1: Esquema representativo para sistemas cuánticos abiertos donde se puede visualizar el subsistema abierto S, el reservorio B y el sistema compuesto S_T .

4.1.1. Ecuación de Lindblad

La ecuación de Lindblad es la ecuación más general que describe sistemas Markovianos, manteniendo las propiedades del operador densidad. De ahí su importancia para describir la evolución temporal de sistemas cuánticos abiertos. La dinámica descrita por esta ecuación corresponde a una evolución temporal no unitaria, y para obtenerla es necesario considerar un conjunto de aproximaciones que determinan la naturaleza de la interacción del sistema con su entorno entendido como un reservorio. El cálculo se hace teniendo en cuenta que el número de grados de libertad del reservorio se considera mayor que el del sistema, empleando perturbaciones a segundo orden y asumiendo interacciones entre el sistema y el entorno. Este cálculo explícito no se llevará a cabo en este capítulo, sin embargo, se mencionarán las aproximaciones esenciales para entender la física de la aproximación.

Aproximación de Born

En esta aproximación se considera de nuevo que el sistema no genera cambios significativos sobre el entorno, puesto que las escalas de tiempo de relajación del entorno B τ_{rel} hacia su estado de equilibrio, y las escalas de tiempo entre las posibles correlaciones creadas entre el sistema y el entorno τ_{corr} son muy cortas en comparación con la escala de tiempo de evolución del sistema S, τ_{sis} :

$$\tau_{rel}, \tau_{corr} \ll \tau_{sis}. \quad (4.4)$$

Así la dinámica del reservorio permanece aproximadamente invariante puesto que termina rápidamente hacia su estado de equilibrio. Eso permite definir el sistema total en términos de sistemas separables. Esto es, el producto tensorial entre el sistema reducido S y el reservorio B [46, 47, 48, 49]:

$$\hat{\rho}_T(t) \approx \hat{\rho}_S \otimes \hat{\rho}_B. \quad (4.5)$$

Aproximación de Markov

A partir de la consideración de que el tiempo de relajación del entorno τ_{rel} es mucho más corto que el tiempo de relajación del sistema τ_{sis} , y que por ende los cambios inducidos al entorno debido a la interacción débil con el sistema se consideran pequeños, se tiene que el entorno alcanza su estado de equilibrio rápidamente. Esto implica que las funciones de correlación del entorno $C_{\alpha\beta}(t-t')$ decaen rápidamente $\tau_{rel} \ll \tau_{sis}$:

$$C_{\alpha\beta}(t-t') \longrightarrow 0. \quad (4.6)$$

Lo anterior tiene como consecuencia que el estado del sistema no tiene memoria, esto significa que su evolución no depende de sus estados anteriores, centrándose únicamente en su estado actual, por lo que se dice que es un estado local en el tiempo. Estos sistemas son denominados sistemas Markovianos. Con las dos aproximaciones anteriores es posible obtener la denominada ecuación de Born-Redfield, la cual preserva dos propiedades fundamentales del operador de estado: preserva la traza y su hermiticidad. Además se trata de una ecuación local en el tiempo, es decir, una ecuación Markoviana. Sin embargo, esta ecuación no garantiza la positividad del operador de estado durante su evolución temporal, lo cual solo se logra con la aproximación secular [46, 47, 48, 49].

Aproximación Secular

La aproximación secular o la aproximación de onda rotante (RWA), al igual que el modelo de Jaynes-Cumming, promedia a cero los términos dinámicos que oscilan rápidamente. En la derivación de la ecuación de Born-Redfield aparecen términos de oscilación con diferentes frecuencias ω . Los términos oscilatorios son de la forma $e^{i(\omega-\omega')}$, por lo que se omiten todos los términos que cumplen con $\omega \neq \omega'$, sobreviviendo solo aquellos términos en los que $\omega \approx \omega'$. Esto se debe a que los términos descartados experimentan oscilaciones muy rápidas en el tiempo, que pueden promediarse a cero. Esta aproximación, aplicada a la ecuación de Born-Redfield, conduce a la ecuación de Lindblad.

Por consiguiente, para describir la dinámica no unitaria de un sistema abierto, que interactúa débilmente con el entorno, usamos la formulación propuesta de manera independiente por Gorini, Kossakowski y Sudarshan en 1976, así como por Lindblad, quien realizó esta formulación en el mismo año. Esta expresión, conocida como la ecuación maestra de Lindblad-Gorini-Kossakowski-Sudarshan (LGKS) o simplemente como la ecuación de Lindblad, toma la siguiente forma [10, 34, 47, 49, 50]:

$$\frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar}[\hat{H}_s(t), \hat{\rho}(t)] + \sum_k \gamma_k \left(\hat{L}_k \hat{\rho} \hat{L}_k^\dagger - \frac{1}{2} \left\{ \hat{L}_k \hat{L}_k^\dagger, \hat{\rho}(t) \right\} \right). \quad (4.7)$$

El primer término de la derecha representa la parte unitaria en términos del Hamiltoniano $\hat{H}_s(t)$, y coincide con la ecuación de Von-Neuman (3.18). El segundo término describe la evolución no unitaria mediante constantes no negativas γ_k que representan las tasas de disipación con el entorno, y los operadores $\hat{L}_k$, llamados operadores de Lindblad, que describe los procesos de relajación que resultan de la interacción entre el sistema y el entorno. Estos operadores se hallan en función de la composición y las propiedades específicas del sistema y su entorno. Tal entorno puede estar formado por uno o más reservorios, y como se observa en la ecuación de Lindblad, la sumatoria hace referencia a cada uno de los reservorios. Es decir, esta ecuación es aditiva para varios reservorios. La ecuación 4.7 puede

abreviarse mediante un operador general llamado Lindbladiano $\mathcal{L}$ de la forma:

$$\frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} = \mathcal{L}[\hat{\rho}(t)]. \quad (4.8)$$

4.2. Aproximación a la Primera Ley de la Termodinámica desde una Perspectiva Cuántica

Para sistemas macroscópicos en equilibrio, está bien definida la primera ley de la termodinámica, la cual define dos tipos de energía diferentes: el calor Q como la transferencia de energía que ocurre debido a una diferencia de temperatura entre dos sistemas, o partes de un sistema, y el trabajo W que es la transferencia de energía asociada a cambio en las fronteras del sistema. La suma de estas dos cantidades caracteriza la energía interna en sistemas clásicos. En consecuencia, la primera ley de la termodinámica en su forma diferencial se puede expresar como [51, 52]:

$$dE = dQ + dW. \quad (4.9)$$

La energía interna $E(t)$ es una variable de estado, es decir, su valor entre dos puntos en un proceso termodinámico no depende del camino termodinámico dentro del proceso, por lo tanto se puede representar mediante un diferencial exacto dE . El calor y el trabajo no son variables de estado puesto que su valor entre dos puntos si depende del camino termodinámico, luego son expresados como diferenciales inexactos dQ, dW .

En un sistema cuántico, la energía interna es expresada como el valor esperado del Hamiltoniano $\hat{H}_s(t)$ del sistema [25]:

$$E(t) = \langle \hat{H}_s(t) \rangle = \text{Tr} \left(\hat{\rho}(t) \hat{H}_s(t) \right). \quad (4.10)$$

Como una aproximación cuántica a la primera ley de la termodinámica, podemos derivar la ecuación (4.10) con respecto al tiempo, para obtener dos cantidades diferentes relacionadas con el calor y el trabajo:

$$\frac{dE(t)}{dt} = \text{Tr} \left(\frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} \hat{H}_s(t) + \hat{\rho}(t) \frac{d\hat{H}_s(t)}{dt} \right), \quad (4.11)$$

del hecho de que la operación traza es aditiva, tenemos:

$$\frac{dE(t)}{dt} = \text{Tr} \left(\dot{\hat{\rho}}(t) \hat{H}_s(t) \right) + \text{Tr} \left(\hat{\rho}(t) \dot{\hat{H}}_s(t) \right). \quad (4.12)$$

El objetivo de esta derivación, es encontrar cuál de estas cantidades está relacionada con el calor, y cuál con el trabajo, por consiguiente vamos a considerar que tenemos un sistema cerrado, es decir, un sistema que no puede transferir calor. Sabemos que en este caso su dinámica se describe mediante la ecuación de Von Neumann (3.18):

$$\dot{\hat{\rho}}(t) = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}_s(t), \hat{\rho}(t)], \quad (4.13)$$

sustituyendo $\dot{\hat{\rho}}(t)$:

$$dE(t) = \text{Tr} \left(-\frac{i}{\hbar} [\hat{H}_s(t), \hat{\rho}(t)] \hat{H}_s(t) \right) dt + \text{Tr} \left(\hat{\rho}(t) \dot{\hat{H}}_s(t) \right) dt, \quad (4.14)$$

resolviendo el conmutador:

$$dE(t) = -\frac{i}{\hbar} \text{Tr} \left(\hat{H}_s(t) \hat{\rho}(t) \hat{H}_s(t) - \hat{\rho}(t) \hat{H}_s(t) \hat{H}_s(t) \right) dt + \text{Tr} \left(\hat{\rho}(t) \dot{\hat{H}}_s(t) \right) dt. \quad (4.15)$$

Veamos el primer término de la expresión (4.15) :

$$\text{Tr} \left(\hat{H}_s(t) \hat{\rho}(t) \hat{H}_s(t) - \hat{\rho}(t) \hat{H}_s(t) \hat{H}_s(t) \right) dt = \text{Tr} \left(\hat{H}_s(t) \hat{\rho}(t) \hat{H}_s(t) \right) dt - \text{Tr} \left(\hat{\rho}(t) \hat{H}_s(t) \hat{H}_s(t) \right) dt, \quad (4.16)$$

utilizando la propiedad cíclica de la traza $\text{Tr}(\hat{A}\hat{B}\hat{C}) = \text{Tr}(\hat{C}\hat{A}\hat{B}) = \text{Tr}(\hat{B}\hat{C}\hat{A})$:

$$\text{Tr} \left(\hat{H}_s(t) \hat{\rho}(t) \hat{H}_s(t) \right) dt - \text{Tr} \left(\hat{H}_s(t) \hat{\rho}(t) \hat{H}_s(t) \right) dt = 0. \quad (4.17)$$

Por lo tanto, el primer término de la expresión (4.15) es cero, luego el cambio de la energía interna $dE(t)/dt$ de la ecuación (4.12) es:

$$\frac{dE(t)}{dt} = \text{Tr} \left(\hat{\rho}(t) \dot{\hat{H}}_s(t) \right). \quad (4.18)$$

Un sistema cuántico cerrado es un sistema aislado en termodinámica, lo que significa que no hay intercambio de calor con el entorno, esto implica que la energía interna del sistema cambia debido solamente al trabajo interno que hace el sistema. Entonces la primera ley de la termodinámica se expresa como:

$$dE = \cancel{dQ}^0 + dW \rightarrow dE = dW, \quad (4.19)$$

Al comparar las ecuaciones (4.18) y (4.19), observamos que la cantidad asociada al trabajo es $\text{Tr} \left(\hat{\rho}(t) \dot{\hat{H}}_s(t) \right)$. Esta expresión representa la potencia $P(t)$, que es la razón de cambio del trabajo respecto al tiempo :

$$P(t) = \dot{W}(t) = \text{Tr} \left(\hat{\rho}(t) \dot{\hat{H}}_s(t) \right) = \left\langle \dot{\hat{H}}_s(t) \right\rangle. \quad (4.20)$$

Dado que el segundo término en la ecuación (4.12) representa la potencia $P(t)$, podemos vincular el primer término con la variación del calor respecto al tiempo $\dot{Q}(t)$. Para satisfacer la primera ley de la termodinámica, expresada en la ecuación (4.9), definimos esta magnitud como la corriente de calor $J(t)$:

$$J(t) = \dot{Q}(t) = \text{Tr} \left(\dot{\hat{\rho}}(t) \hat{H}_s(t) \right), \quad (4.21)$$

o en términos del Linbladiano de la ecuación de Lindblad (4.8)

$$J(t) = \dot{Q}(t) = \text{Tr} \left(\mathcal{L} [\hat{\rho}(t)] \hat{H}_s(t) \right). \quad (4.22)$$

Reemplazando 4.20 y 4.21 en (4.12):

$$\frac{dE(t)}{dt} = \text{Tr} \left(\mathcal{L} [\hat{\rho}(t)] \hat{H}_s(t) \right) + \text{Tr} \left(\hat{\rho}(t) \dot{\hat{H}}_s(t) \right) = \dot{Q}(t) + \dot{W}(t) = J(t) + P(t). \quad (4.23)$$

Esta expresión es conocida como una aproximación cuántica a la primera ley de la termodinámica en el límite del acoplamiento débil, puesto que es utilizada la ecuación de

Lindblad. La diferenciación entre calor y trabajo solo es reconocida como válida para sistemas Markovianos que interactúan débilmente con el ambiente. En el régimen de interacción fuerte, esta diferenciación no se cumple, y es un problema abierto la identificación del calor y el trabajo [48, 49, 52, 53, 54, 55]. El cambio de energía del sistema en un tiempo finito, se puede obtener integrando la expresión (4.23):

$$\int_{E(0)}^{E(1)} dE(t) = \int_0^t J(t)dt + \int_0^{t'} P(t)dt \rightarrow \Delta E(t) = \int_0^{t'} J(t)dt + \int_0^{t'} P(t)dt. \quad (4.24)$$

Integrando los términos para la potencia y la corriente de calor, podemos derivar las cantidades termodinámicas, para el calor $Q(t)$:

$$Q(t) = \int_0^{t'} J(t)dt, \quad (4.25)$$

y el trabajo $W(t)$:

$$W(t) = \int_0^{t'} P(t)dt. \quad (4.26)$$

4.3. Aproximación a la Segunda Ley de la Termodinámica desde una Perspectiva Cuántica

El concepto de entropía se establece como una variable de estado para sistemas en equilibrio, y tiene dos acepciones, una proveniente de argumentos microscópicos, y otra definición en términos de cantidades macroscópicas. La primera define la entropía en un sistema aislado mediante el número de microestados Ω compatibles con un estado termodinámico (macroestado), entendiendo un microestado como una configuración posible de una copia del sistema en un ensamble estadístico

$$S = k_B \ln \Omega, \quad (4.27)$$

siendo k_B la constante de Boltzmann. La segunda acepción se define en un sistema cerrado que intercambia calor con el ambiente o con otro sistema, como la variable de estado que relaciona el calor dado o cedido a cierta temperatura en un sistema, en un proceso reversible:

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (4.28)$$

Históricamente se ha interpretado a la entropía como una medida que cuantifica la cantidad de desorden en un sistema, o la falta de información sobre el sistema. La segunda ley de la termodinámica establece que para sistemas aislados, la entropía siempre aumenta o permanece invariable.

$$dS \geq 0, \quad (4.29)$$

cumpliéndose la igualdad para procesos reversibles. En termodinámica se entienden los sistemas cerrados como aquellos que pueden intercambiar solamente calor y los sistemas abiertos como aquellos que pueden intercambiar calor y masa. La definición de entropía se puede ampliar para permitir una descripción más completa, considerando tanto

las interacciones con el entorno como los procesos internos irreversibles. Se definen dos componentes de la entropía para determinar su variación total dS en el sistema. Por un lado, se define $d^e S = dQ/T$, que describe la variación de la entropía debido al intercambio de energía con el entorno, la cual puede ser positiva o negativa, dependiendo si se está suministrando calor hacia el sistema o si el sistema está disipándolo hacia el entorno. Por otro lado, se define $d^i S$, que representa el cambio de entropía debido a procesos internos irreversibles dentro del sistema. Luego [51, 52, 54]:

$$dS = d^e S + d^i S. \quad (4.30)$$

Despejando $d^i S$ y derivando con respecto al tiempo:

$$\frac{dS^i(t)}{dt} = \frac{dS(t)}{dt} - \frac{d^e S(t)}{dt} \geq 0. \quad (4.31)$$

La última desigualdad es una expresión de la segunda ley de la termodinámica más general, y nos dice que es el cambio de entropía debido a procesos internos irreversibles en el sistema, el que siempre aumenta.

En mecánica cuántica, el concepto de entropía fue abordado por J. Von Neumann en 1927, a partir de una generalización cuántica del concepto en Mecánica Estadística, que en términos del operador de estado $\hat{\rho}(t)$ se escribe como [30]:

$$S(t) = -Tr (\hat{\rho}(t) \log \hat{\rho}(t)). \quad (4.32)$$

Derivando con respecto al tiempo :

$$\frac{dS(t)}{dt} = -Tr \left(\frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} \log \hat{\rho}(t) + \hat{\rho}(t) \frac{d(\log \hat{\rho}(t))}{dt} \right), \quad (4.33)$$

y por la propiedad aditiva de la traza:

$$\frac{dS(t)}{dt} = -Tr \left(\frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} \log \hat{\rho}(t) \right) - Tr \left(\hat{\rho}(t) \frac{d(\log \hat{\rho}(t))}{dt} \right). \quad (4.34)$$

Realizando la derivada:

$$\frac{dS(t)}{dt} = -Tr \left(\dot{\hat{\rho}}(t) \log \hat{\rho}(t) \right) - Tr \left(\hat{\rho}(t) \frac{\dot{\hat{\rho}}(t)}{\hat{\rho}(t)} \right) = -Tr \left(\dot{\hat{\rho}}(t) \log \hat{\rho}(t) \right) - Tr \left(\dot{\hat{\rho}}(t) \right). \quad (4.35)$$

De las propiedades del operador densidad sabemos que $Tr (\hat{\rho}(t)) = 1$, por lo tanto:

$$Tr(\dot{\hat{\rho}}(t)) = 0, \quad (4.36)$$

obteniendo a partir de la expresión (4.35) que:

$$\frac{dS(t)}{dt} = -Tr \left(\dot{\hat{\rho}}(t) \log \hat{\rho}(t) \right) = -Tr (\mathcal{L} [\hat{\rho}(t)] \log \hat{\rho}(t)). \quad (4.37)$$

Es esta última ecuación se aplicó la ecuación de Lindblad en forma de Lindbladiano. La ecuación ?? solo tiene sentido físico si se multiplica por la constante de Boltzmann k_B ,

luego podemos expresar $d^e S(t)$, en términos del flujo de calor $J(t)$ definido en la primera ley:

$$\frac{d^e S(t)}{dt} = \frac{1}{T k_B} \frac{dQ(t)}{dt} = \beta \frac{dQ(t)}{dt} = \beta J(t) = \beta \text{Tr} \left(\mathcal{L} [\hat{\rho}(t)] \hat{H}_s(t) \right). \quad (4.38)$$

La tasa de producción de entropía $\sigma(t)$ se define como la variación temporal de la entropía interna en el sistema dS^i , luego, a partir de la ecuación (4.31):

$$\sigma(t) = \frac{dS^i(t)}{dt} = \frac{dS(t)}{dt} - \frac{d^e S(t)}{dt} = -\text{Tr} \left(\mathcal{L} [\hat{\rho}(t)] \log \hat{\rho}(t) \right) - \beta \text{Tr} \left(\mathcal{L} [\hat{\rho}(t)] \hat{H}_s(t) \right), \quad (4.39)$$

por lo tanto, mediante las expresiones (4.37) y (4.21), se obtiene:

$$\sigma(t) = \dot{S}(t) - \beta \dot{Q}(t) \geq 0. \quad (4.40)$$

Esta ecuación expresa de nuevo, otra forma de escribir la segunda ley de la termodinámica, en la que la producción de entropía es una función no negativa. Esto se debe al hecho de que la función S^i tiene un comportamiento monótono creciente en todo momento, por lo que su derivada temporal debe ser siempre positiva o cero. Esta aproximación cuántica a la segunda ley de la termodinámica también solo es válida en el límite de acoplamiento débil entre el sistema y el ambiente.

5. Resultados

En el capítulo anterior, se presentó el formalismo que aborda la teoría de sistemas abiertos acoplados al entorno, comúnmente denominados reservorios. A partir de este enfoque, se derivó la ecuación maestra de Lindblad, que contribuye a la descripción dinámica de dichos sistemas. En este trabajo, se explorarán dos modelos destinados a simular el comportamiento de celdas solares como máquinas térmicas cuánticas. El primero consiste en un sistema de dos niveles de energía interactuando con un pulso de fotones tipo gaussiano. El segundo, aborda la descripción de un sistema más complejo y realista, que consta de cuatro niveles de energía y tiene diversos mecanismos de relajación a través de la interacción con un pulso de fotones. Para abordar este análisis, se estudiará la dinámica respectiva de estos sistemas, así como el análisis de las cantidades termodinámicas en el acoplamiento débil. Este trabajo se centra en describir estas cantidades con el propósito de determinar la eficiencia energética y compararla con la eficiencia en celdas convencionales.

5.1. Sistema de dos niveles

El primer sistema es la realización más simple posible. Se parte de un sistema de dos niveles descrito mediante los estados $\{|0\rangle, |1\rangle\}$, que se encuentra acoplado con un reservorio a una temperatura T_c , el cual es el ambiente que rodea la celda. Este sistema interactúa con otro reservorio a una temperatura T_h , el cual tomamos siendo el Sol. Este último reservorio no tiene un acoplamiento directo con el sistema, en lugar de esto, genera una secuencia de pulsos de fotones tipo gaussiano, como se ilustra en la Figura 5.1.

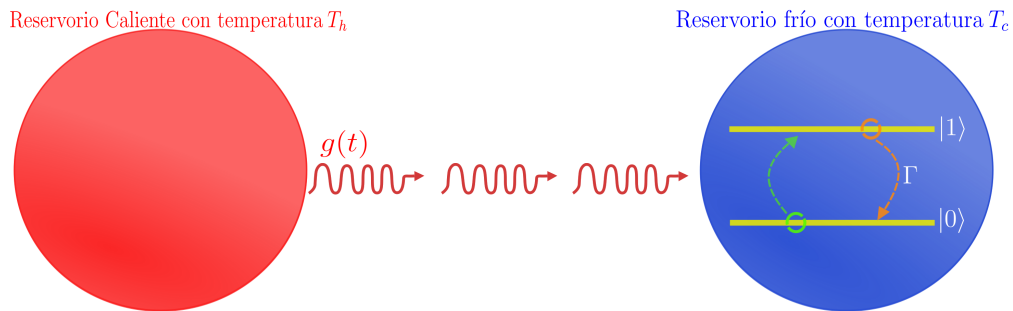


Figura 5.1: Esquema representativo para el sistema de dos niveles de energía acoplado al entorno, que interactúa con un pulso de fotones tipo Gaussiano.

El Hamiltoniano que caracteriza el sistema de dos niveles de energía consta de dos componentes, una independiente del tiempo que describe el sistema en ausencia de interacciones, y otra, dependiente del tiempo que describe la interacción con el campo externo,

representado en nuestro caso por pulsos gaussianos:

$$\hat{H}_s(t) = \hat{H}_0 + \hat{H}_1(t). \quad (5.1)$$

El Hamiltoniano independiente del tiempo es:

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar\omega_0}{2}\hat{\sigma}_z, \quad (5.2)$$

donde $\omega_0 = \frac{E_1 - E_0}{\hbar}$ es la frecuencia de transición determinada a partir de la diferencia de energía entre los dos estados. Aquí, E_0 representa el nivel de energía en el estado fundamental $|0\rangle$, E_1 indica el nivel de energía correspondiente al estado excitado $|1\rangle$, y $\hat{\sigma}_z = |0\rangle\langle 0| - |1\rangle\langle 1|$ es el operador correspondiente a la matriz de Pauli en z. El Hamiltoniano dependiente del tiempo, que determina la interacción entre el sistema de dos niveles y el pulso fotónico, se describe mediante el modelo de Jaynes-Cummings (3.92):

$$\hat{H}_1(t) = i\hbar [g^*(t)\sqrt{\gamma}\hat{\sigma}_- - g(t)\sqrt{\gamma}\hat{\sigma}_+], \quad (5.3)$$

donde $\hat{\sigma}_- = |1\rangle\langle 0|$ y $\hat{\sigma}_+ = |0\rangle\langle 1|$ son los operadores escalera, definidos como los operadores de subida-bajada que representan las transiciones entre los estados cuánticos del sistema. γ representa la tasa de decaimiento espontáneo de Weisskopf-Wigner (3.115) y es descrita de la siguiente forma:

$$\gamma = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{4\omega_0^2 d_{01}^2}{3\hbar c^3}. \quad (5.4)$$

Se consideran los pulsos de fotones centrados en tiempos t_i como:

$$g(t) = \alpha \sum_i \xi(t; t_i), \quad (5.5)$$

siendo $\xi(t; t_i)$ un pulso tipo Gaussiano, con un número medio de fotones $|\alpha| = \sqrt{\langle n \rangle}$ y un ancho de pulso $\Omega = \frac{\omega_0}{4\pi}$ [6]:

$$\xi(t; t_i) = \left(\frac{\Omega^2}{2\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \exp\left[-\frac{\Omega^2(t - t_i)^2}{4} - i\omega_0 t\right]. \quad (5.6)$$

Luego el Hamiltoniano total $\hat{H}_s(t)$ es expresado a partir de (5.2) y (5.3) como:

$$\hat{H}_s = -\frac{\hbar\omega_0}{2}\hat{\sigma}_z + i\hbar (g^*(t)\sqrt{\gamma}\hat{\sigma}_- - g(t)\sqrt{\gamma}\hat{\sigma}_+). \quad (5.7)$$

5.1.1. Dinámica

Como vimos en el capítulo anterior, la ecuación de Lindblad consta de dos términos: El primer término representa la evolución unitaria del sistema, y el segundo describe la evolución no unitaria generada por la interacción con el entorno:

$$\dot{\hat{\rho}}(t) = \mathcal{L}[\hat{\rho}(t)] = -\frac{i}{\hbar}[\hat{H}_0 + \hat{H}_1(t), \hat{\rho}(t)] + \mathcal{D}_c[\hat{\rho}(t)]. \quad (5.8)$$

El operador disipativo es de la forma:

$$\mathcal{D}_c[\hat{\rho}(t)] = \frac{\gamma}{2}(\bar{n}_c + 1)(2\hat{\sigma}_- \hat{\rho} \hat{\sigma}_+ - \hat{\sigma}_+ \hat{\sigma}_- \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{\sigma}_+ \hat{\sigma}_-) + \frac{\gamma}{2}\bar{n}_c(2\hat{\sigma}_+ \hat{\rho} \hat{\sigma}_- - \hat{\sigma}_- \hat{\sigma}_+ \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{\sigma}_- \hat{\sigma}_+), \quad (5.9)$$

siendo $\bar{n}_c$ el número medio de fotones a una frecuencia ω_0 , y a una temperatura T_c , que se halla mediante la distribución de Bose-Einstein:

$$\bar{n}_c = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_0}{k_B T_c}} - 1}. \quad (5.10)$$

El término disipativo $\mathcal{D}_c[\hat{\rho}(t)]$ está formado a su vez por tres términos: los dos primeros que acompañan el factor $(\bar{n}_c + 1)$ son los términos de decaimiento, el primero estimulado por el número de ocupación $\bar{n}_c$, y el segundo correspondiendo a un decaimiento espontáneo como el descrito por la teoría de Weisskopf-Wigner. El tercer término es una excitación estimulada por $\bar{n}_c$; sin embargo, a una temperatura ambiente de $T_c \approx 300K$, la ocupación es muy pequeña ($\bar{n}_c = 1,58759 \times 10^{-17}$), por lo que el operador de disipación describe principalmente el decaimiento espontáneo:

$$\mathcal{D}_c[\hat{\rho}(t)] \approx \frac{\gamma}{2}(2\hat{\sigma}_-\hat{\rho}\hat{\sigma}_+ - \hat{\sigma}_+\hat{\sigma}_-\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{\sigma}_+\hat{\sigma}_-). \quad (5.11)$$

Halleemos entonces las componentes matriciales de $\dot{\hat{\rho}}(t)$, de las cuales se derivan las poblaciones y las coherencias que describen la dinámica del sistema:

$$\dot{\hat{\rho}}(t) = \begin{pmatrix} \dot{\rho}_{00}(t) & \dot{\rho}_{01}(t) \\ \dot{\rho}_{10}(t) & \dot{\rho}_{11}(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle 0|\dot{\hat{\rho}}(t)|0\rangle & \langle 0|\dot{\hat{\rho}}(t)|1\rangle \\ \langle 1|\dot{\hat{\rho}}(t)|0\rangle & \langle 1|\dot{\hat{\rho}}(t)|1\rangle \end{pmatrix}, \quad (5.12)$$

utilizando la Ecuación de Lindblad (5.8). Por lo tanto, de la Ecuación (5.12) se obtiene:

$$\dot{\rho}_{00}(t) = \langle 0|\dot{\hat{\rho}}(t)|0\rangle = \langle 0| - \frac{i}{\hbar}[\hat{H}_0 + \hat{H}_1(t), \hat{\rho}(t)]|0\rangle + \langle 0|\mathcal{D}[\hat{\rho}(t)]|0\rangle, \quad (5.13)$$

$$\dot{\rho}_{11}(t) = \langle 1|\dot{\hat{\rho}}(t)|1\rangle = \langle 1| - \frac{i}{\hbar}[\hat{H}_0 + \hat{H}_1(t), \hat{\rho}(t)]|1\rangle + \langle 1|\mathcal{D}[\hat{\rho}(t)]|1\rangle, \quad (5.14)$$

$$\dot{\rho}_{10}(t) = \langle 1|\dot{\hat{\rho}}(t)|0\rangle = \langle 1| - \frac{i}{\hbar}[\hat{H}_0 + \hat{H}_1(t), \hat{\rho}(t)]|0\rangle + \langle 1|\mathcal{D}[\hat{\rho}(t)]|0\rangle, \quad (5.15)$$

$$\dot{\rho}_{01}(t) = \langle 0|\dot{\hat{\rho}}(t)|1\rangle = \langle 0| - \frac{i}{\hbar}[\hat{H}_0 + \hat{H}_1(t), \hat{\rho}(t)]|1\rangle + \langle 0|\mathcal{D}[\hat{\rho}(t)]|1\rangle, \quad (5.16)$$

Desarrollando el conmutador:

$$\begin{aligned} [\hat{H}_0 + \hat{H}_1(t), \hat{\rho}(t)] &= [\hat{H}_0, \hat{\rho}(t)] + [\hat{H}_1(t), \hat{\rho}(t)] \\ [\hat{H}_0 + \hat{H}_1(t), \hat{\rho}(t)] &= \hat{H}_0\hat{\rho}(t) - \hat{\rho}(t)\hat{H}_0 + \hat{H}_1(t)\hat{\rho}(t) - \hat{\rho}(t)\hat{H}_1(t), \end{aligned} \quad (5.17)$$

y sustituyendo las componentes del Hamiltoniano $\hat{H}_0$ (Ecuación 5.2) y $\hat{H}_1(t)$ (Ecuación 5.3) tenemos:

$$\begin{aligned} [\hat{H}_0 + \hat{H}_1(t), \hat{\rho}(t)] &= \frac{\hbar\omega_0}{2}|1\rangle\langle 1|\hat{\rho}(t) - \frac{\hbar\omega_0}{2}|0\rangle\langle 0|\hat{\rho}(t) - \frac{\hbar\omega_0}{2}\hat{\rho}(t)|1\rangle\langle 1| + \frac{\hbar\omega_0}{2}\hat{\rho}(t)|0\rangle\langle 0| + \\ &+ i\hbar g^*(t)\sqrt{\gamma}|0\rangle\langle 1|\hat{\rho}(t) - i\hbar g(t)\sqrt{\gamma}|1\rangle\langle 0|\hat{\rho}(t) - i\hbar g^*(t)\sqrt{\gamma}\hat{\rho}(t)|0\rangle\langle 1| + i\hbar g(t)\sqrt{\gamma}\hat{\rho}(t)|1\rangle\langle 0|. \end{aligned}$$

(5.18)

Desarrollando cada componente matricial, usando el disipador (ecuación 5.11):

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{00}(t) = & -\frac{i}{\hbar} \left(\frac{\hbar\omega_0}{2} \langle 0|1 \rangle \langle 1|\hat{\rho}(t)|0 \rangle - \frac{\hbar\omega_0}{2} \langle 0|0 \rangle \langle 0|\hat{\rho}(t)|0 \rangle - \frac{\hbar\omega_0}{2} \langle 0|\hat{\rho}(t)|1 \rangle \langle 1|0 \rangle \right. \\ & + \frac{\hbar\omega_0}{2} \langle 0|\hat{\rho}(t)|0 \rangle \langle 0|0 \rangle + i\hbar g^*(t) \sqrt{\gamma} \langle 0|0 \rangle \langle 1|\hat{\rho}(t)|0 \rangle - i\hbar g(t) \sqrt{\gamma} \langle 0|1 \rangle \langle 0|\hat{\rho}(t)|0 \rangle \\ & \left. - i\hbar g^*(t) \sqrt{\gamma} \langle 0|\hat{\rho}(t)|0 \rangle \langle 1|0 \rangle + i\hbar g(t) \sqrt{\gamma} \langle 0|\hat{\rho}(t)|1 \rangle \langle 0|0 \rangle \right) + \frac{\gamma}{2} (2 \langle 0|0 \rangle \langle 1|\hat{\rho}(t)|1 \rangle \langle 0|0 \rangle \\ & - \langle 0|1 \rangle \langle 0|0 \rangle \langle 1|\hat{\rho}(t)|0 \rangle - \langle 0|\hat{\rho}(t)|1 \rangle \langle 0|0 \rangle \langle 1|0 \rangle), \end{aligned} \quad (5.19)$$

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{11}(t) = & -\frac{i}{\hbar} \left(\frac{\hbar\omega_0}{2} \langle 1|1 \rangle \langle 1|\hat{\rho}(t)|1 \rangle - \frac{\hbar\omega_0}{2} \langle 1|0 \rangle \langle 0|\hat{\rho}(t)|1 \rangle - \frac{\hbar\omega_0}{2} \langle 1|\hat{\rho}(t)|1 \rangle \langle 1|1 \rangle \right. \\ & + \frac{\hbar\omega_0}{2} \langle 1|\hat{\rho}(t)|0 \rangle \langle 0|1 \rangle + i\hbar g^*(t) \sqrt{\gamma} \langle 1|0 \rangle \langle 1|\hat{\rho}(t)|1 \rangle - i\hbar g(t) \sqrt{\gamma} \langle 1|1 \rangle \langle 0|\hat{\rho}(t)|1 \rangle \\ & \left. - i\hbar g^*(t) \sqrt{\gamma} \langle 1|\hat{\rho}(t)|0 \rangle \langle 1|1 \rangle + i\hbar g(t) \sqrt{\gamma} \langle 1|\hat{\rho}(t)|1 \rangle \langle 0|1 \rangle \right) + \frac{\gamma}{2} (2 \langle 1|0 \rangle \langle 1|\hat{\rho}(t)|1 \rangle \langle 0|1 \rangle \\ & - \langle 1|1 \rangle \langle 0|0 \rangle \langle 1|\hat{\rho}(t)|1 \rangle - \langle 1|\hat{\rho}(t)|1 \rangle \langle 0|0 \rangle \langle 1|1 \rangle), \end{aligned} \quad (5.20)$$

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{10}(t) = & -\frac{i}{\hbar} \left(\frac{\hbar\omega_0}{2} \langle 1|1 \rangle \langle 1|\hat{\rho}(t)|0 \rangle - \frac{\hbar\omega_0}{2} \langle 1|0 \rangle \langle 0|\hat{\rho}(t)|0 \rangle - \frac{\hbar\omega_0}{2} \langle 1|\hat{\rho}(t)|1 \rangle \langle 1|0 \rangle \right. \\ & + \frac{\hbar\omega_0}{2} \langle 1|\hat{\rho}(t)|0 \rangle \langle 0|0 \rangle + i\hbar g^*(t) \sqrt{\gamma} \langle 1|0 \rangle \langle 1|\hat{\rho}(t)|0 \rangle - i\hbar g(t) \sqrt{\gamma} \langle 1|1 \rangle \langle 0|\hat{\rho}(t)|0 \rangle \\ & \left. - i\hbar g^*(t) \sqrt{\gamma} \langle 1|\hat{\rho}(t)|0 \rangle \langle 1|0 \rangle + i\hbar g(t) \sqrt{\gamma} \langle 1|\hat{\rho}(t)|1 \rangle \langle 0|0 \rangle \right) + \frac{\gamma}{2} (2 \langle 1|0 \rangle \langle 1|\hat{\rho}(t)|1 \rangle \langle 0|0 \rangle \\ & - \langle 1|1 \rangle \langle 0|0 \rangle \langle 1|\hat{\rho}(t)|0 \rangle - \langle 1|\hat{\rho}(t)|1 \rangle \langle 0|0 \rangle \langle 1|0 \rangle), \end{aligned} \quad (5.21)$$

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{01}(t) = & -\frac{i}{\hbar} \left(\frac{\hbar\omega_0}{2} \langle 0|1 \rangle \langle 1|\hat{\rho}(t)|1 \rangle - \frac{\hbar\omega_0}{2} \langle 0|0 \rangle \langle 0|\hat{\rho}(t)|1 \rangle - \frac{\hbar\omega_0}{2} \langle 0|\hat{\rho}(t)|1 \rangle \langle 1|1 \rangle \right. \\ & + \frac{\hbar\omega_0}{2} \langle 0|\hat{\rho}(t)|0 \rangle \langle 0|1 \rangle + i\hbar g^*(t) \sqrt{\gamma} \langle 0|0 \rangle \langle 1|\hat{\rho}(t)|1 \rangle - i\hbar g(t) \sqrt{\gamma} \langle 0|1 \rangle \langle 0|\hat{\rho}(t)|1 \rangle \\ & \left. - i\hbar g^*(t) \sqrt{\gamma} \langle 0|\hat{\rho}(t)|0 \rangle \langle 1|1 \rangle + i\hbar g(t) \sqrt{\gamma} \langle 0|\hat{\rho}(t)|1 \rangle \langle 0|1 \rangle \right) + \frac{\gamma}{2} (2 \langle 0|0 \rangle \langle 1|\hat{\rho}(t)|1 \rangle \langle 0|1 \rangle \\ & - \langle 0|1 \rangle \langle 0|0 \rangle \langle 1|\hat{\rho}(t)|1 \rangle + \langle 0|\hat{\rho}(t)|1 \rangle \langle 0|0 \rangle \langle 1|1 \rangle), \end{aligned} \quad (5.22)$$

y por la ortonormalidad de los estados del sistema de dos niveles:

$$\langle 0|1 \rangle = \langle 1|0 \rangle, \quad \langle 1|1 \rangle = \langle 0|0 \rangle = 1, \quad (5.23)$$

finalmente resulta en:

$$\dot{\rho}_{00}(t) = \gamma \rho_{11} + \sqrt{\gamma} (g^*(t) \rho_{10} + g(t) \rho_{01}), \quad (5.24)$$

$$\dot{\rho}_{11}(t) = -\gamma \rho_{11} - \sqrt{\gamma} (g(t) \rho_{01} + g^*(t) \rho_{10}), \quad (5.25)$$

$$\dot{\rho}_{10}(t) = g(t)\sqrt{\gamma}(\rho_{11} - \rho_{00}) - \rho_{10} \left(\frac{\gamma}{2} + i\hbar\omega_0 \right), \quad (5.26)$$

$$\dot{\rho}_{01}(t) = g^*(t)\sqrt{\gamma}(\rho_{11} - \rho_{00}) - \rho_{01} \left(\frac{\gamma}{2} - i\omega_0 \right). \quad (5.27)$$

Estas son cuatro ecuaciones diferenciales acopladas que se resolverán numéricamente como explicamos en la siguiente sección. Los términos diagonales de la matriz densidad $\dot{\rho}_{00}(t)$ y $\dot{\rho}_{11}(t)$ representan la dinámica de las ocupaciones del sistema, y los términos no diagonales, representan la dinámica de las coherencias $\dot{\rho}_{01}(t)$ y $\dot{\rho}_{10}(t)$.

5.1.2. Cantidades termodinámicas

Resumamos las cantidades termodinámicas que vamos a calcular:

- La energía interna del sistema de la ecuación (4.10):

$$E(t) = \text{Tr}(\hat{\rho}(t)\hat{H}_s(t)) = \sum_{i=0,1} \langle i|\hat{\rho}(t)\hat{H}_s(t)|i\rangle = \langle 0|\hat{\rho}(t)\hat{H}_s(t)|0\rangle + \langle 1|\hat{\rho}(t)\hat{H}_s(t)|1\rangle$$

$$E(t) = -\frac{\hbar\omega_0}{2}(\rho_{00} - \rho_{11}) + i\hbar(g^*(t)\sqrt{\gamma}\rho_{10} - g(t)\sqrt{\gamma}\rho_{01}). \quad (5.28)$$

Recordemos que la primera ley de la termodinámica se expresa como (4.23):

$$\frac{dE(t)}{dt} = J(t) + P(t).$$

- Potencia (4.20) y Corriente de calor (4.21)
- El trabajo (4.26) y el calor (4.25) :

$$P(t) = \text{Tr}(\hat{\rho}(t)\dot{\hat{H}}_1(t)) = \langle \dot{\hat{H}}_1(t) \rangle, \quad W(t) = \int_0^t P(t)dt,$$

$$J(t) = \text{Tr} \left(\mathcal{L}[\hat{\rho}(t)] \hat{H}(t) \right). \quad Q(t) = \int_0^t J(t)dt.$$

- La entropía (4.32):

$$S(t) = -k_B \text{Tr}(\hat{\rho}(t) \log \hat{\rho}(t)).$$

El cambio de la entropía con respecto al tiempo $\dot{S}(t)$ (4.37):

$$\dot{S}(t) = \frac{dS(t)}{dt} = -k_B \text{Tr}(\mathcal{L}[\hat{\rho}(t)] \log \hat{\rho}(t)).$$

Y la tasa de producción de entropía $\sigma(t) = d^i S/dt$ que expresa una forma de la segunda ley de la termodinámica (4.40):

$$\sigma(t) = \dot{S}(t) - \beta \dot{Q}(t) \geq 0.$$

En este trabajo, con el propósito de observar distintos comportamientos surgidos de la interacción con los pulsos de fotones, se planteará un conjunto de casos para analizar las variaciones en la evolución temporal del sistema, así como el comportamiento de las cantidades termodinámicas en el tiempo. Para esto, se modificarán tanto la cantidad media de fotones n como la forma del comportamiento del pulso $g(t)$, en los siguientes casos:

1. Una secuencia de pulsos de fotones Gaussianos $g(t)$ en intervalos regulares, con una cantidad para un número medio $\langle n \rangle = 1$ de fotones por pulso.
2. La misma secuencia de pulsos anterior en intervalos regulares, pero con una mayor cantidad media de fotones $\langle n \rangle = 10$ por pulso.
3. Una secuencia uniforme de pulsos de fotones sin espaciamiento, con un $\langle n \rangle = 10$.
4. Una secuencia de pulsos de fotones irregularmente espaciados a lo largo del tiempo, con $\langle n \rangle = 10$.

Las gráficas de este trabajo fueron generadas utilizando el programa Python y la librería Qutip (Quantum Toolbox in Python) [56] como herramienta que utiliza el método numérico de Runge-Kutta a cuarto orden para solucionar las ecuaciones diferenciales descritas en las Ecuaciones (5.24 - 5.27). Los parámetros empleados para el sistema pueden visualizarse en la Tabla 5.1. Tomamos como estado inicial una superposición entre los estados $\{|0\rangle, |1\rangle\}$: $|\psi(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + |1\rangle)$

Constante de Weisskopf-Winger	$\gamma/\omega_0 = 1 \times 10^{-2}$
Constante de Boltzmann	$k_B = 8,6173 \times 10^{-5} eV K^{-1}$
Temperatura del reservorio frio	$T_c = 300K$
Diferencia de energía	$\hbar\omega_0 = 1eV$
Ancho del pulso gaussiano	$\Omega = \omega_0/4\pi$
Número medio de fotones de un pulso	$ \alpha ^2 = \langle n \rangle = 1 \text{ o } 10$

Tabla 5.1: Parámetros para el sistema de dos niveles.

A continuación se grafican y analizan los dos primeros casos, con una secuencia de pulsos regulares en el tiempo para una cantidad media de fotones de $\langle n \rangle = 1$ por pulso en la Figura 5.2 y $\langle n \rangle = 10$ en la Figura 5.3. En las Figuras 5.2, 5.3 a.) se gráfica el pulso de fotones $g(t)$ (línea verde) que cuenta con las unidades de $(eV/\hbar)^{1/2}$, y la evolución temporal de las **poblaciones** $\{\rho_{00}, \rho_{11}\}$ (línea roja y negra) y las **coherencias** $\{\rho_{01}, \rho_{10}\}$ (línea naranja y azul), en el cual son adimensionales. Se observa por ejemplo, mediante la población del estado base ρ_{00} (línea negra), que la probabilidad va hacia 1, y que se modifica cada vez que es aplicado el pulso. Esto significa que el sistema termaliza hacia el estado base por efectos de la disipación, pero es modificado por el pulso cambiando las poblaciones. En el primer caso hay un intento de intercambio de poblaciones sin llegar a darse completamente. Se puede observar que **las coherencias** ρ_{10}, ρ_{01} (línea naranja y azul) oscilan de manera amortiguada hacia un estado de termalización sin coherencias, mostrando un aumento solo cuando se aplica $g(t)$ sobre el sistema. Estos comportamientos se ven amplificados al aumentar el número medio de fotones por pulso a $\langle n \rangle = 10$, en donde se ve que claramente hay inversión de poblaciones, esto es, el sistema oscila entre su estado base y su estado excitado (Figura 5.3a).

En las gráficas 5.2b-5.3b) se observa el comportamiento de $dE(t)/dt$ (línea negra), $P(t)$ (línea azul marino), $J(t)$ (línea morada), con unidades de $[eV/seg]$. Estas cantidades varían cada vez que incide un pulso sobre el sistema. Como se espera, la potencia es positiva y el trabajo $W(t)$ (línea azul violeta, Figura 5.2c-5.3c) que es aplicado sobre el sistema aumenta cada vez que se aplica un pulso. Hay una corriente de calor negativa, que

significa que el sistema disipa parte de la energía suministrada hacia el entorno. Se puede ver también que el calor $Q(t)$ (línea amarilla) como cantidad absoluta es negativa (Figuras 5.2c-5.3c). La diferencia entre los dos casos analizados se debe por al mayor números de fotones por pulso (Figura 5.3), lo que resulta en un suministro de energía mayor y, por ende, en una mayor disipación de energía hacia el entorno.

Las Figuras 5.2d, 5.3d, ilustran el comportamiento de la entropía $S(t)$ (línea verde manzana) y la producción de entropía $\sigma(t)$ (línea gris), con unidades de $[eV/K]$. Cuando un pulso gaussiano incide sobre el sistema, se produce un aumento en $S(t)$, y tiende a disminuir después de cada pulso, lo que significa que el pulso naturalmente tiene a desordenar el sistema. Cuando cesa el pulso el sistema tiende a ordenarse hacia su estado de equilibrio por efectos de la disipación. Nótese de la entropía $S(t)$ del sistema puede disminuir sin violar la segunda ley de la termodinámica porque al ser un sistema no aislado, que intercambia calor con el entorno, puede disminuir su entropía a expensas del aumento de la entropía del entorno. Esto se manifiesta en el carácter no negativo de la producción de entropía $\sigma(t)$ (Ecuación 4.40), que como vemos, se mantiene positiva, aumentando también con los pulsos incidentes.

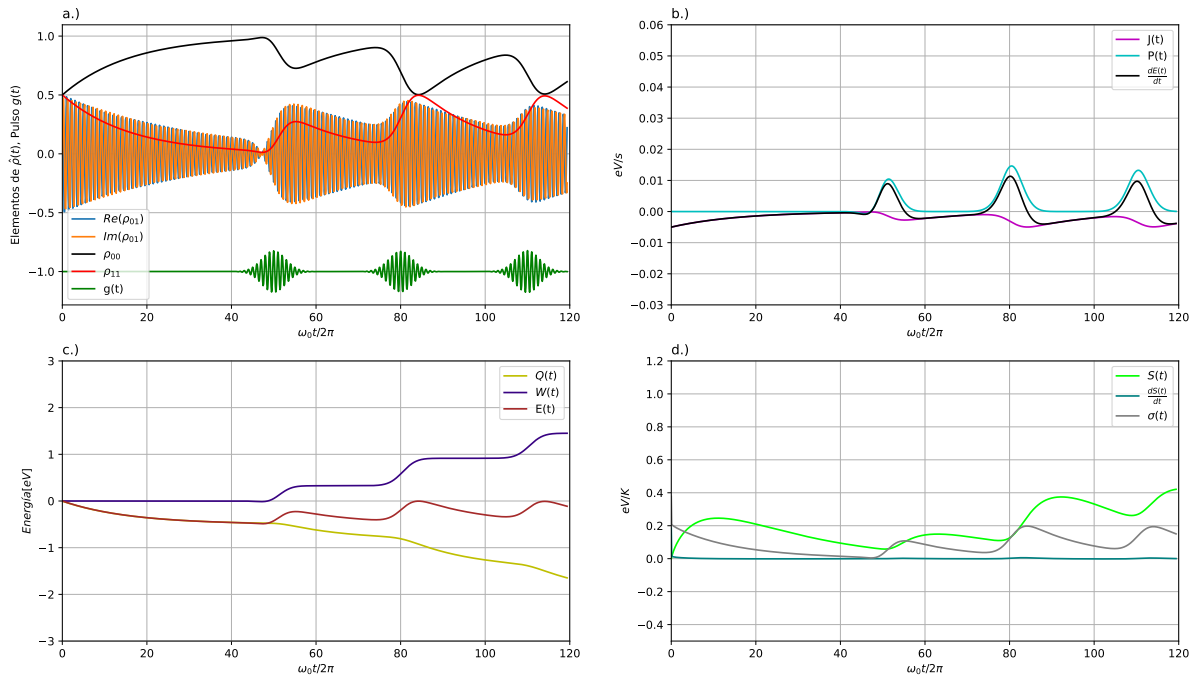


Figura 5.2: Primer caso: Secuencia de pulso gaussiano $g(t)[(eV/\hbar)^{1/2}]$ en intervalos regulares con un número medio de fotones $n = 1$ (línea verde). a.) Elementos de la matriz densidad que componen las poblaciones (línea roja y negra) y las coherencias (línea azul y naranja). b.) Cambio de la energía con respecto al tiempo $dE(t)/dt$ (línea negra), potencia $P(t)$ (línea azul marino) y corriente de calor $J(t)$ (línea morada). c.) Energía interna $E(t)$ (línea roja), trabajo $W(t)$ (línea azul violeta) y calor $Q(t)$ (línea amarilla). d.) Entropía $S(t)$ (línea verde manzana), cambio de la entropía con respecto al tiempo $dS(t)/dt$ y tasa de entropía $\sigma(t)$ (línea gris).

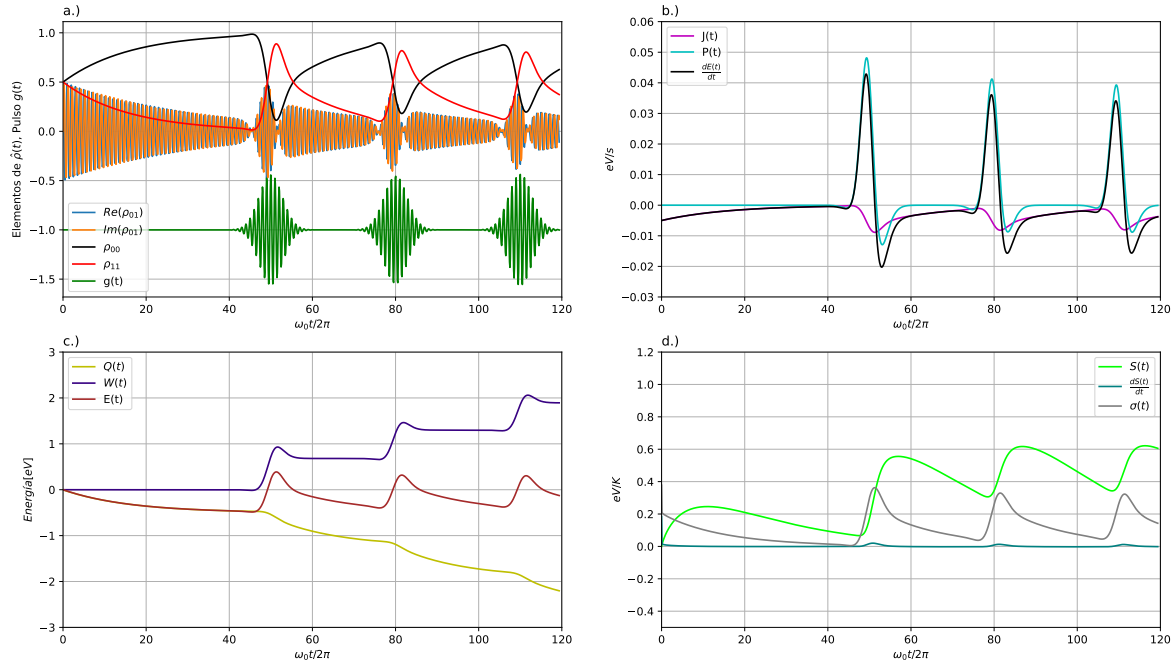


Figura 5.3: Segundo caso: Secuencia de pulso gaussiano $g(t)[(eV/\hbar)^{1/2}]$ en intervalos regulares, con $n = 10$. a.) Elementos de la matriz densidad que componen las poblaciones (línea roja y negra) y las coherencias (línea azul y naranja). b.) Cambio de la energía con respecto al tiempo $dE(t)/dt$ (línea negra), potencia $P(t)$ (línea azul marino) y corriente de calor (línea morada). c.) Energía interna $E(t)$ (línea roja), trabajo $W(t)$ (línea azul violeta) y calor $Q(t)$ (línea amarilla). d.) Entropía $S(t)$ (línea verde manzana), cambio de la entropía con respecto al tiempo $dS(t)/dt$ y tasa de entropía $\sigma(t)$ (línea gris).

El caso tres, donde inciden pulsos continuamente se observa en la Figura 5.4. La dinámica de las poblaciones y las coherencias tienen un comportamiento similar a los casos anteriores, con la diferencia de que se genera una mayor cantidad de oscilaciones en un estímulo continuo. En la Figuras 5.4b y c. se observa que las cantidades $W(t)$ y $Q(t)$ tienen un valor mayor que los observados en los casos anteriores, lo que también es esperado en la medida que hay pulsos interactuando continuamente, haciendo mayor trabajo sobre el sistema y generando una mayor cantidad de energía disipada en forma de calor $Q(t)$ hacia el entorno. Por ultimo, para la entropía y su producción, graficadas en la Figura 5.4d, vemos cómo son estimuladas continuamente por los pulsos.

En el último caso, donde los pulsos inciden de manera irregular, podemos ratificar que las diferentes cantidades, se ven afectadas cuando hay un pulso incidente, y se salen de su comportamiento normal en el que están tendiendo al equilibrio térmico con su entorno. Vale la pena recalcar que el sistema estudiado en esta sección constituye la recreación más simple posible y, por lo tanto, puede interpretarse como un **"sistema de juguete"**. Los resultados presentados aquí reproducen los presentados en el artículo "Quantum Photovoltaic Cells Driven by Photon Pulses" de Sangchul Oh, Jung Jun Park y Hyunchul Nha [6].

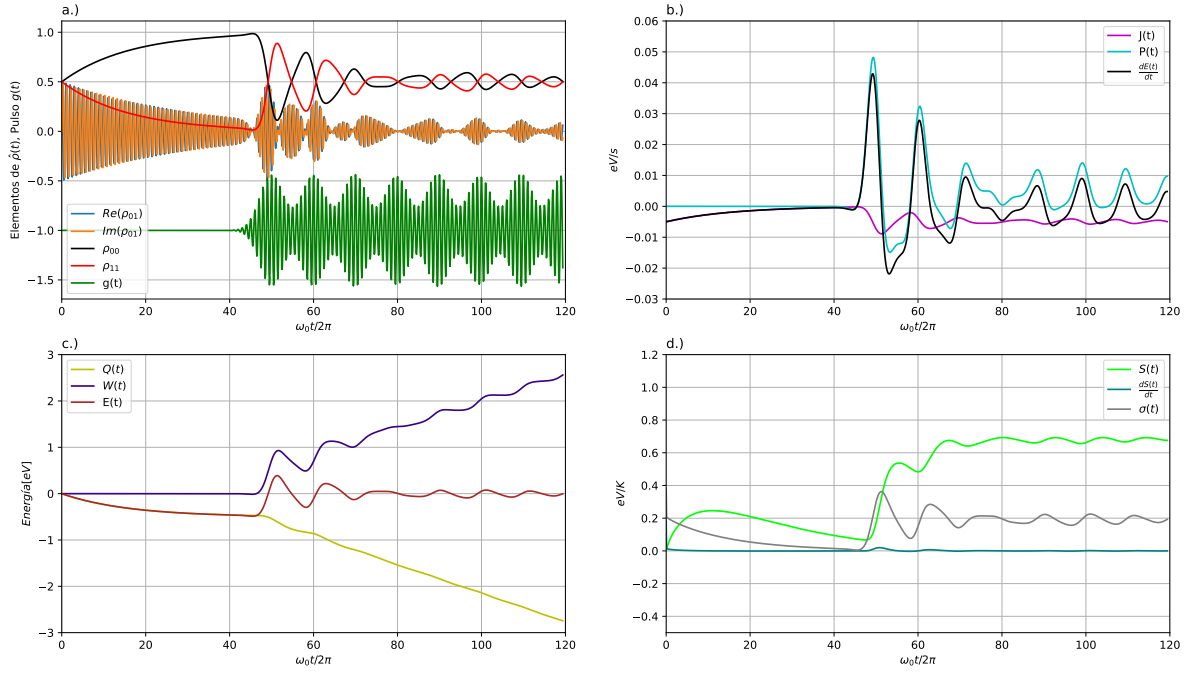


Figura 5.4: Tercer caso: Secuencia de pulsos $g(t)[(eV/\hbar)^{1/2}]$ incidiendo uniformemente sobre el sistema, con $n = 10$. a.) Elementos de la matriz densidad que componen las poblaciones y las coherencias. b.) Cambio de la energía con respecto al tiempo $dE(t)/dt$, potencia $P(t)$ y corriente de calor. c.) Energía interna $E(t)$, trabajo $W(t)$ y calor $Q(t)$. d.) Entropía $S(t)$, cambio de la entropía con respecto al tiempo $dS(t)/dt$ y tasa de entropía $\sigma(t)$.

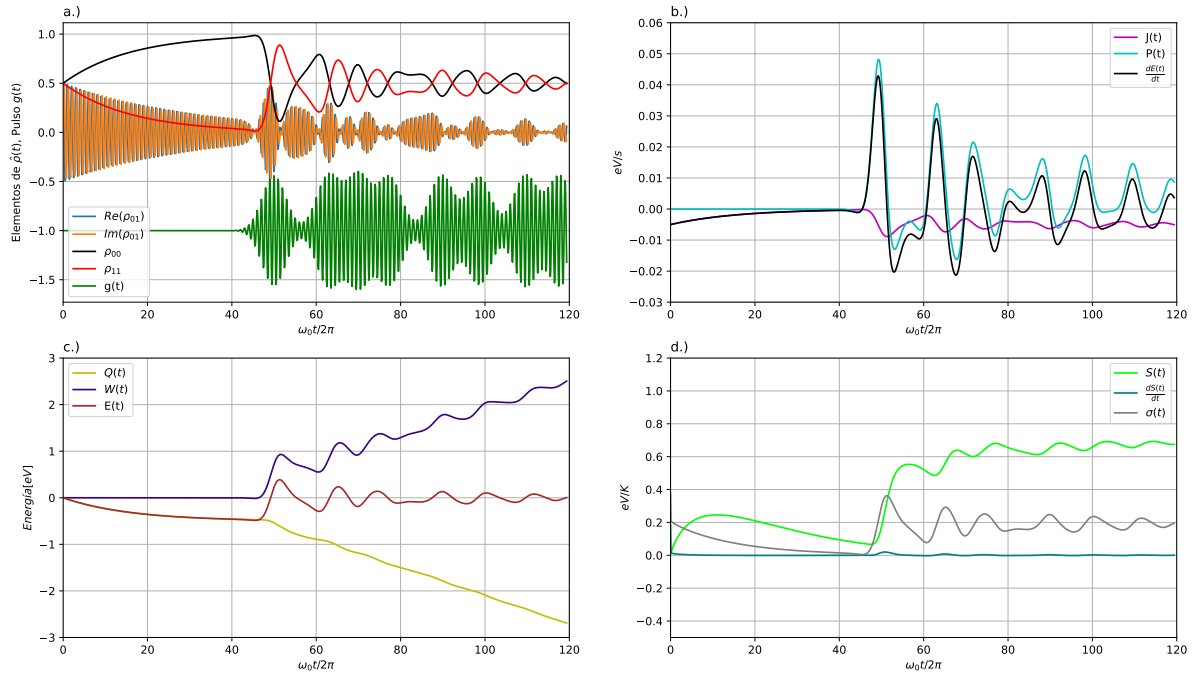


Figura 5.5: Cuarto caso: Pulsos espaciados $g(t)[(eV/\hbar)^{1/2}]$ de forma irregular con $n = 10$. a.) Elementos de la matriz densidad que componen las poblaciones y las coherencias. b.) Cambio de la energía con respecto al tiempo $dE(t)/dt$, potencia $P(t)$ y corriente de calor $J(t)$. c.) Energía interna $E(t)$, trabajo $W(t)$ y calor $Q(t)$. d.) Entropía $S(t)$, cambio de la entropía con respecto al tiempo $dS(t)/dt$ y tasa de entropía $\sigma(t)$.

5.2. Sistema de cuatro niveles

Para una implementación de una fotocelda cuántica más realista, se propone estudiar un sistema de cuatro niveles tipo donante-aceptante, siguiendo el artículo "Quantum Photovoltaic Cells Driven by Photon Pulses" de *Sangchul Oh, Jung Jun Park y Hyunchul Nha* [6]. El sistema donante, compuesto por dos niveles del sistema, $\{|0\rangle, |1\rangle\}$, interactúa con los pulsos fotónicos, de manera que los electrones son excitados desde el estado base $|0\rangle$ al estado excitado $|1\rangle$, donando los electrones al sistema aceptor. Este último, consiste en dos niveles del sistema $\{|2\rangle, |3\rangle\}$, y actúa como el receptor de los electrones, para convertirlos en una corriente eléctrica. Todo el sistema está en contacto con el ambiente a una temperatura T_c , y como en el sistema anterior, interactúa con otro reservorio (el Sol) que no está en contacto directo con el sistema, pero que interactúa con él mediante pulsos de fotones. En conjunto, se crea un sistema donante-aceptor de cuatro niveles energéticos que interactúa con pulsos fotónicos Gaussianos. Determinaremos la dinámica temporal del sistema y su comportamiento termodinámico, con el objetivo de calcular la eficiencia energética del sistema.

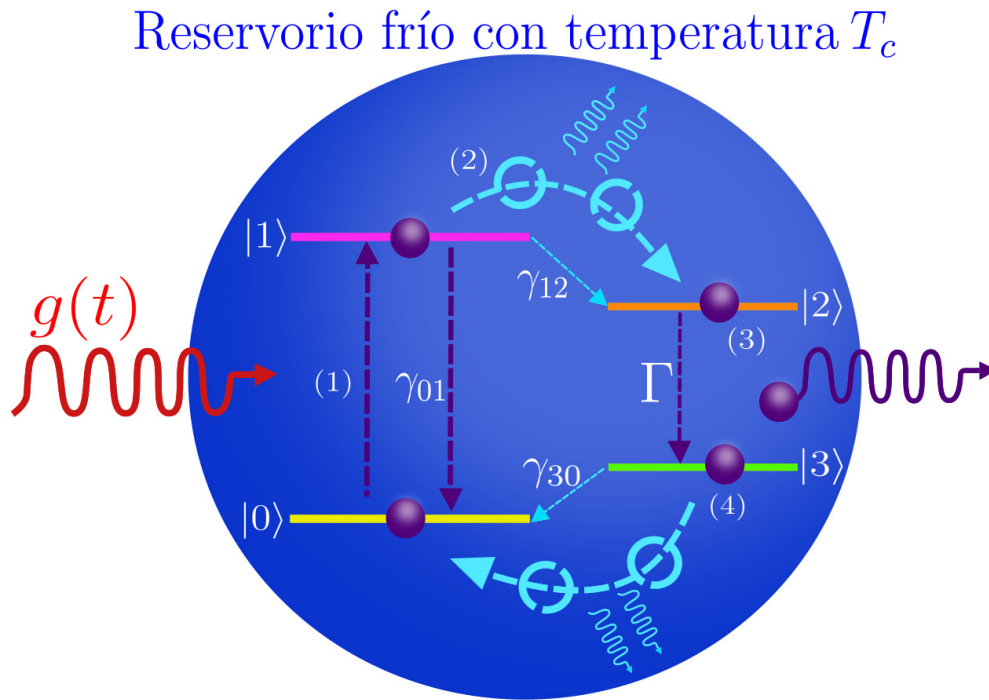


Figura 5.6: Esquema representativo para el sistema de cuatro niveles de energía acoplado al entorno, que interactúa con un pulso de fotones tipo Gaussiano.

Con el fin de que este sistema de cuatro niveles realice un proceso cíclico para poder simular un motor termodinámico cuántico, establecemos la siguiente secuencia que se visualiza en la Figura 5.6:

1. Un pulso fotónico interactúa con el sistema donante $\{|0\rangle, |1\rangle\}$. Como resultado, el sistema absorberá fotones, y varios electrones experimentan una excitación, reali-

zando una transición desde el estado fundamental $|0\rangle$ hasta el estado excitado $|1\rangle$, con una tasa de excitación/decaimiento γ_{01} .

2. Debido a la interacción con el entorno, se generan vibraciones, dando lugar a la emisión de fonones. Éstos generan la relajación (decaimiento) de los electrones desde el estado $|1\rangle$ hacia el estado $|2\rangle$, con una tasa de decaimiento γ_{12} .
3. El sistema aceptante $\{|2\rangle, |3\rangle\}$ está acoplado a una carga externa Γ mediante un circuito externo conectado a una resistencia. En consecuencia, los electrones realizan una transición del estado $|2\rangle$ al estado $|3\rangle$, generando así un flujo de corriente.
4. Por último, el electrón regresa al estado fundamental $|0\rangle$ debido a la emisión de fonones generados por la interacción con el entorno, desde el nivel $|3\rangle$, con una tasa de decaimiento γ_{30} .

Para describir el comportamiento del sistema en estudio, podemos separar el Hamiltoniano total, en sus componentes donante-aceptante:

$$\hat{H}_s(t) = \hat{H}_D(t) + \hat{H}_A, \quad (5.29)$$

$\hat{H}_D(t)$ representa el Hamiltoniano del donante, el cual depende del tiempo porque es el que interactúa con el pulso:

$$\hat{H}_D(t) \equiv -E_0|0\rangle\langle 0| - E_1|1\rangle\langle 1| + \hat{H}_1(t), \quad (5.30)$$

Al igual que en el sistema de dos niveles, el hamiltoniano $\hat{H}_1(t)$ describe la interacción con el pulso mediante el modelo de Jaynes-Cummings (5.3):

$$\hat{H}_1(t) = i\hbar[g^*(t)\sqrt{\gamma_{01}}\hat{\sigma}_- - g(t)\sqrt{\gamma_{01}}\hat{\sigma}_+]. \quad (5.31)$$

H_A representa el Hamiltoniano del aceptante, el cual es independiente del tiempo.

$$\hat{H}_A = -E_2|2\rangle\langle 2| - E_3|3\rangle\langle 3|. \quad (5.32)$$

Por lo tanto, la ecuación (5.29) queda expresada explícitamente como:

$$\hat{H}_s(t) = -E_0|0\rangle\langle 0| - E_1|1\rangle\langle 1| + i\hbar[g^*(t)\sqrt{\gamma}|0\rangle\langle 1| - g(t)\sqrt{\gamma}|1\rangle\langle 0|] - E_2|2\rangle\langle 2| - E_3|3\rangle\langle 3|. \quad (5.33)$$

5.2.1. Dinámica

La ecuación de Lindblad para el sistema estudiado se puede escribir como:

$$\mathcal{L}[\hat{\rho}(t)] = \frac{d}{dt}\hat{\rho}(t) = -\frac{i}{\hbar}[\hat{H}_D(t) + \hat{H}_A, \hat{\rho}(t)] + \mathcal{D}_c[\hat{\rho}(t)] + \mathcal{D}_{ph}^{(1,2)}[\hat{\rho}(t)] + \mathcal{D}_{ph}^{(3,0)}[\hat{\rho}(t)] + \mathcal{D}_{ohm}[\hat{\rho}(t)]. \quad (5.34)$$

El primer término de la derecha de esta ecuación corresponde a la evolución unitaria. También tiene varios operadores de disipación que describen los procesos de transición en el sistema, por efectos del entorno. El primer disipador $\mathcal{D}_c[\hat{\rho}(t)]$ describe la interacción de la parte donante con el campo electromagnético del ambiente, a temperatura T_c .

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_c[\hat{\rho}(t)] = & \frac{\gamma_{01}}{2}(\bar{n}_c + 1)(2\hat{\sigma}_- \hat{\rho} \hat{\sigma}_+ - \hat{\sigma}_+ \hat{\sigma}_- \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{\sigma}_+ \hat{\sigma}_-) \\ & + \frac{\gamma_{01}}{2}\bar{n}_c(2\hat{\sigma}_+ \hat{\rho} \hat{\sigma}_- - \hat{\sigma}_- \hat{\sigma}_+ \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{\sigma}_- \hat{\sigma}_+). \end{aligned} \quad (5.35)$$

Al igual que para el sistema de dos niveles, este disipador tiene tres términos: los términos acompañados por $\bar{n}_c$ describen el decaimiento y la absorción estimulada de fotones respectivamente. Como se discutió en el sistema de juguete, $\bar{n}_c$ indica el número medio de fotones a una frecuencia $\hbar\omega_0 = E_1 - E_0$ y una temperatura T_c , y se halla mediante la distribución de Bose-Einstein (5.10)

$$\bar{n}_c = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_0}{k_B T_c}} - 1}. \quad (5.36)$$

El término independiente de $\bar{n}_c$ describe la emisión espontánea, y es el dominante puesto que $\bar{n}_c$ es muy pequeño ($\bar{n}_c = 5,7720 \times 10^{-31}$).

Como γ_{01} es la tasa de decaimiento espontáneo, corresponde a la constante de Weisskopf-Wigner (3.115). Los operadores de subida/bajada que describe la transición entre los estados $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ y $|1\rangle \rightarrow |0\rangle$ son:

$$\hat{\sigma}_- = |0\rangle\langle 1| \quad \hat{\sigma}_+ = |1\rangle\langle 0|. \quad (5.37)$$

La transición de los electrones del estado $|1\rangle$ al estado $|2\rangle$ se describe mediante el operador de disipación $\mathcal{D}_{ph}^{(1,2)}[\hat{\rho}(t)]$:

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{ph}^{(1,2)}[\hat{\rho}(t)] = & \frac{\gamma_{12}}{2}(\bar{n}_{ph} + 1) \left(2\hat{L}_{12}\hat{\rho}\hat{L}_{12}^\dagger - \hat{L}_{12}^\dagger\hat{L}_{12}\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{L}_{12}^\dagger\hat{L}_{12} \right) \\ & + \frac{\gamma_{12}}{2}\bar{n}_{ph} \left(2\hat{L}_{12}^\dagger\hat{\rho}\hat{L}_{12} - \hat{L}_{12}\hat{L}_{12}^\dagger\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{L}_{12}\hat{L}_{12}^\dagger \right), \end{aligned} \quad (5.38)$$

siendo los fonones los portadores de la interacción, se define su número medio también mediante la distribución de Bose-Einstein,

$$\bar{n}_{ph} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T_c}} - 1}, \quad (5.39)$$

siendo ω la frecuencia correspondiente a la diferencia de energía entre estados $\hbar\omega = E_1 - E_2$. Sin embargo $\bar{n}_{ph}$ a temperatura ambiente sigue siendo un número muy pequeño ($\bar{n}_{ph} = 0,021342$), por lo que la contribución relevante, de nuevo, es la de la emisión espontánea. Los operadores escalera correspondientes son:

$$\hat{L}_{12} = |2\rangle\langle 1| \quad \hat{L}_{12}^\dagger = |1\rangle\langle 2|. \quad (5.40)$$

La transición $|3\rangle \rightarrow |0\rangle$ que tiene una diferencia de energía $\hbar\omega = E_3 - E_0$ se describe como:

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{ph}^{(3,0)}[\hat{\rho}(t)] = & \frac{\gamma_{30}}{2}(\bar{n}_{ph} + 1) \left(2\hat{L}_{30}\hat{\rho}\hat{L}_{30}^\dagger - \hat{L}_{30}^\dagger\hat{L}_{30}\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{L}_{30}^\dagger\hat{L}_{30} \right) \\ & + \frac{\gamma_{30}}{2}\bar{n}_{ph} \left(2\hat{L}_{30}^\dagger\hat{\rho}\hat{L}_{30} - \hat{L}_{30}\hat{L}_{30}^\dagger\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{L}_{30}\hat{L}_{30}^\dagger \right), \end{aligned} \quad (5.41)$$

con los respectivos operadores escalera

$$\hat{L}_{30} = |0\rangle\langle 3|, \quad \hat{L}_{30}^\dagger = |3\rangle\langle 0|. \quad (5.42)$$

De nuevo, el término relevante es el de emisión espontánea de fonones. Por último, la disipación óhmica $\mathcal{D}_{ohm}[\hat{\rho}(t)]$ entre los estados $|2\rangle \rightarrow |3\rangle$ se origina del flujo de corriente generado por la conexión con un circuito externo en el sistema aceptor:

$$\mathcal{D}_{ohm}[\hat{\rho}(t)] = \frac{\Gamma}{2} \left(2\hat{L}_3\hat{\rho}\hat{L}_3^\dagger - \hat{L}_3^\dagger\hat{L}_3\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{L}_3^\dagger\hat{L}_3 \right). \quad (5.43)$$

Γ representa la conductancia de la carga externa, lo cual se refiere a la capacidad del sistema aceptor para conducir la carga eléctrica a través de una resistencia. Los operadores escalera respectivos son:

$$\hat{L}_3 = |3\rangle\langle 2| \quad \hat{L}_3^\dagger = |2\rangle\langle 3|. \quad (5.44)$$

A partir de la ecuación de Lindblad para el sistema de cuatro niveles (Ecuación 5.34), se derivarán las poblaciones del operador densidad para estudiar las cantidades termodinámicas pertinentes. Por lo tanto, de la matriz densidad $\dot{\hat{\rho}}(t)$:

$$\dot{\hat{\rho}}(t) = \begin{pmatrix} \dot{\rho}_{00}(t) & \dot{\rho}_{01}(t) & \dot{\rho}_{02}(t) & \dot{\rho}_{03}(t) \\ \dot{\rho}_{10}(t) & \dot{\rho}_{11}(t) & \dot{\rho}_{12}(t) & \dot{\rho}_{13}(t) \\ \dot{\rho}_{20}(t) & \dot{\rho}_{21}(t) & \dot{\rho}_{22}(t) & \dot{\rho}_{23}(t) \\ \dot{\rho}_{30}(t) & \dot{\rho}_{31}(t) & \dot{\rho}_{32}(t) & \dot{\rho}_{33}(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle 0|\dot{\hat{\rho}}(t)|0\rangle & \dot{\rho}_{01}(t) & \dot{\rho}_{02}(t) & \dot{\rho}_{03}(t) \\ \dot{\rho}_{10}(t) & \langle 1|\dot{\hat{\rho}}(t)|1\rangle & \dot{\rho}_{12}(t) & \dot{\rho}_{13}(t) \\ \dot{\rho}_{20}(t) & \dot{\rho}_{21}(t) & \langle 2|\dot{\hat{\rho}}(t)|2\rangle & \dot{\rho}_{23}(t) \\ \dot{\rho}_{30}(t) & \dot{\rho}_{31}(t) & \dot{\rho}_{32}(t) & \langle 3|\dot{\hat{\rho}}(t)|3\rangle \end{pmatrix}, \quad (5.45)$$

podemos hallar las componentes de la diagonal, es decir, la dinámica de las poblaciones:

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{00}(t) = \langle 0|\dot{\hat{\rho}}(t)|0\rangle &= \langle 0| - \frac{i}{\hbar} [\hat{H}_D(t) + \hat{H}_A, \hat{\rho}(t)] + \mathcal{D}_c[\hat{\rho}(t)] \\ &+ \mathcal{D}_{ph}^{(1,2)}[\hat{\rho}(t)] + \mathcal{D}_{ph}^{(3,0)}[\hat{\rho}(t)] + \mathcal{D}_{ohm}[\hat{\rho}(t)]|0\rangle, \end{aligned} \quad (5.46)$$

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{11}(t) = \langle 1|\dot{\hat{\rho}}(t)|1\rangle &= \langle 1| - \frac{i}{\hbar} [\hat{H}_D(t) + \hat{H}_A, \hat{\rho}(t)] + \mathcal{D}_c[\hat{\rho}(t)] \\ &+ \mathcal{D}_{ph}^{(1,2)}[\hat{\rho}(t)] + \mathcal{D}_{ph}^{(3,0)}[\hat{\rho}(t)] + \mathcal{D}_{ohm}[\hat{\rho}(t)]|1\rangle, \end{aligned} \quad (5.47)$$

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{22}(t) = \langle 2|\dot{\hat{\rho}}(t)|2\rangle &= \langle 2| - \frac{i}{\hbar} [\hat{H}_D(t) + \hat{H}_A, \hat{\rho}(t)] + \mathcal{D}_c[\hat{\rho}(t)] \\ &+ \mathcal{D}_{ph}^{(1,2)}[\hat{\rho}(t)] + \mathcal{D}_{ph}^{(3,0)}[\hat{\rho}(t)] + \mathcal{D}_{ohm}[\hat{\rho}(t)]|2\rangle, \end{aligned} \quad (5.48)$$

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{33}(t) = \langle 3|\dot{\hat{\rho}}(t)|3\rangle &= \langle 3| - \frac{i}{\hbar} [\hat{H}_D(t) + \hat{H}_A, \hat{\rho}(t)] + \mathcal{D}_c[\hat{\rho}(t)] \\ &+ \mathcal{D}_{ph}^{(1,2)}[\hat{\rho}(t)] + \mathcal{D}_{ph}^{(3,0)}[\hat{\rho}(t)] + \mathcal{D}_{ohm}[\hat{\rho}(t)]|3\rangle. \end{aligned} \quad (5.49)$$

Haciendo los respectivos desarrollos, similares a los del sistema de dos niveles, obtenemos el siguiente conjunto de ecuaciones diferenciales:

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{00}(t) &= -g(t)\sqrt{\gamma_{01}}\rho_{10} - g^*(t)\sqrt{\gamma_{01}}\rho_{01} + \gamma_{01}(\bar{n}_c + 1)\rho_{11} \\ &- \gamma_{01}\bar{n}_c\rho_{00} - \gamma_{30}(\bar{n}_{ph} + 1)\rho_{00} + \gamma_{30}\bar{n}_{ph}\rho_{33}, \end{aligned} \quad (5.50)$$

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{11}(t) &= g(t)\sqrt{\gamma_{01}}\rho_{10} + g^*(t)\sqrt{\gamma_{01}}\rho_{01} - \gamma_{01}(\bar{n}_c + 1)\rho_{11} \\ &+ \gamma_{01}\bar{n}_c\rho_{00} + \gamma_{12}(\bar{n}_{ph} + 1)\rho_{22} - \gamma_{12}\bar{n}_{ph}\rho_{11}, \end{aligned} \quad (5.51)$$

$$\dot{\rho}_{22}(t) = -\gamma_{12}(\bar{n}_{ph} + 1)\rho_{22} + \gamma_{12}\bar{n}_{ph}\rho_{11} - \Gamma\rho_{22}, \quad (5.52)$$

$$\dot{\rho}_{33}(t) = \gamma_{30}(\bar{n}_{ph} + 1)\rho_{00} - \gamma_{30}\bar{n}_{ph}\rho_{33} + \Gamma\rho_{22}, \quad (5.53)$$

las cuales, al igual que antes, solucionaremos mediante Qutip.

5.2.2. Cantidades termodinámicas

Vamos a calcular las siguientes cantidades:

- La energía total de la fotocélula que es el resultado de la suma de las energías individualmente aportadas por el donante $E_D(t)$ y el aceptante $E_A(t)$

$$E(t) = \langle \hat{H}_s(t) \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho}(t)\hat{H}_s(t)) = E_D(t) + E_A(t), \quad (5.54)$$

siendo la energía del donante:

$$E_D(t) = \text{Tr}(\hat{\rho}_D(t)\hat{H}_D(t)), \quad (5.55)$$

y la energía para el aceptante:

$$E_A(t) = \text{Tr}(\hat{\rho}_A(t)\hat{H}_A(t)). \quad (5.56)$$

Los operadores densidad del donante y el aceptante se pueden hallar como $\hat{\rho}_D = \text{Tr}_A(\hat{\rho})$, $\hat{\rho}_A = \text{Tr}_D(\hat{\rho})$ respectivamente, pues se sabe que para un sistema compuesto $\hat{\rho} = \hat{\rho}_D \otimes \hat{\rho}_A$, la extracción de la información de un subsistema se hace con la operación traza parcial Tr_X sobre el espacio X del otro subsistema.

- Como el pulso de fotones suministra energía sobre el sistema donante, la potencia de entrada $P_D(t)$ es determinada a partir de la derivada para el Hamiltoniano $\dot{\hat{H}}_1$ (5.31):

$$P_D(t) = \text{Tr}(\hat{\rho}(t)\dot{\hat{H}}_1(t)). \quad (5.57)$$

- La corriente a través de la carga externa entre los niveles $|2\rangle$ y $|3\rangle$ está descrita a partir de la derivada temporal del el valor esperado del operador numero $\hat{N}$:

$$I(t) = e \frac{d}{dt}(\langle \hat{N} \rangle) = e \text{Tr} \left(\frac{d}{dt}[\hat{\rho}(t)\hat{N}] \right) = e \text{Tr} \left(\mathcal{L}[\hat{\rho}(t)] \hat{N} \right), \quad (5.58)$$

donde el operador numero es $\hat{N} = L_3^\dagger L_3$:

$$I(t) = e \text{Tr} \left(\mathcal{L}[\hat{\rho}(t)] L_3^\dagger L_3 \right), \quad (5.59)$$

reemplazando (5.34), se obtiene:

$$I(t) = -e\Gamma \cdot \rho_{22}. \quad (5.60)$$

- El voltaje a través de los niveles $|2\rangle$ y $|3\rangle$ se formula en función de las poblaciones ρ_{22} , ρ_{33} . En el estado estacionario, a partir de la estadística de Fermi-Dirac, podemos escribir las poblaciones de los electrones en los niveles $|2\rangle$ y $|3\rangle$ como:

$$\rho_{22} = \frac{1}{e^{\frac{-(E_2 - \mu_2)}{k_B T_C}} + 1} \quad \rho_{33} = \frac{1}{e^{\frac{-(E_3 - \mu_3)}{k_B T_C}} + 1}. \quad (5.61)$$

El voltaje puede ser descrito a partir de la diferencia de potencial químico μ_2, μ_3 del sistema aceptor de los niveles $|2\rangle$ y $|3\rangle$:

$$eV = \mu_2 - \mu_3, \quad (5.62)$$

despejando μ_2, μ_3 de la expresión (5.61) :

$$\mu_2 = E_2 - k_B T_C \log \rho_{22} \quad \mu_3 = E_3 - k_B T_C \log \rho_{33}, \quad (5.63)$$

por lo tanto reemplazando μ_2, μ_3 en (5.62)

$$eV = E_2 - E_3 - k_B T_C \log \left(\frac{\rho_{22}}{\rho_{33}} \right). \quad (5.64)$$

- La potencia de salida, es la potencia eléctrica suministrada sobre el circuito externo, a partir del flujo de corriente y del voltaje:

$$P_{out}(t) = I(t) \cdot V(t). \quad (5.65)$$

- La disipación de energía en forma de corriente de calor $J(t)$ está presente tanto en el sistema donante como en el aceptor. Podemos describir la corriente de calor a partir de las corrientes de calor para el donante $J_D(t)$ y para el aceptor $J_A(t)$:

$$J(t) = \text{Tr}(\dot{\rho}_D(t) \hat{H}_D(t)) + \text{Tr}(\dot{\rho}_A(t) \hat{H}_A(t)) = J_D(t) + J_A(t). \quad (5.66)$$

- La entropía total del sistema de cuatro niveles $S(t)$ puede ser determinada a partir del donante y del aceptor:

$$S(t) = -k_B \text{Tr}(\hat{\rho}(t) \log \hat{\rho}(t)) = S_D(t) + S_A(t), \quad (5.67)$$

donde:

$$S_D(t) = -k_B \text{Tr}(\hat{\rho}_D(t) \log \hat{\rho}_D(t)), \quad (5.68)$$

$$S_A(t) = -k_B \text{Tr}(\hat{\rho}_A(t) \log \hat{\rho}_A(t)). \quad (5.69)$$

- La eficiencia energética de la fotocelda se define como la proporción entre la potencia de salida suministrada a la carga externa por la fotocélula y la potencia de entrada proporcionada por los pulsos de fotones:

$$\eta_p = \frac{P_{out}(t)}{P_D(t)} = \frac{I(t) \cdot V(t)}{\text{Tr}(\hat{\rho}_D(t) \dot{\hat{H}}_1(t))}. \quad (5.70)$$

Con la finalidad de explorar y comprender más a fondo el comportamiento del sistema en estudio, se lleva a cabo un análisis detallado mediante la variación de la incidencia de los pulsos fotónicos. En este contexto, se examinan varios casos específicos, en los que se modifica la incidencia de los pulsos, y las tasas de decaimiento asociadas al sistema. Sin embargo, la diferencia entre los casos radica en los parámetros: en el primero, se lleva a cabo una implementación computacional con "**parámetros de juguete**", mientras que en el otro caso se emplearán parámetros más realistas para las tasas de decaimiento. Este enfoque permite obtener una visión más completa y detallada de cómo diferentes características de los pulsos, junto con variaciones en las tasas de decaimiento, influyen en la dinámica y el rendimiento del sistema de cuatro niveles:

Implementación No Realista

1. Se simula un pulso de fotones continuo en el tiempo con un número medio de fotones $\langle n \rangle = 10$, con las siguientes tasas de decaimiento: $\gamma_{01}/\omega_0 = 1 \times 10^{-2}$, $\gamma_{12}/\omega_0 = \gamma_{30}/\omega_0 = 1 \times 10^{-2}$ y $\Gamma/\omega_0 = 1 \times 10^{-2}$.
2. Pulsos de fotones continuo en el tiempo para un valor de $\langle n \rangle = 1$ y con las siguientes tasas de decaimiento: $\gamma_{01}/\omega_0 = 1 \times 10^{-3}$, $\gamma_{12}/\omega_0 = \gamma_{30}/\omega_0 = 1 \times 10^{-2}$ y $\Gamma/\omega_0 = 1,24 \times 10^{-1}$.
3. Pulsos uniformemente espaciados con $\langle n \rangle = 1$ y con las siguientes tasas de decaimiento: $\gamma_{01}/\omega_0 = 1 \times 10^{-3}$, $\gamma_{12}/\omega_0 = \gamma_{30}/\omega_0 = 1 \times 10^{-2}$ y $\Gamma/\omega_0 = 1,24 \times 10^{-1}$.

Implementación Realista

1. En este caso se simula un pulso de fotones continuo en el tiempo con un valor mucho mayor para el número medio de fotones $\langle n \rangle = 100$, y unos determinados valores para las tasas de decaimiento que se reportan de experimentos reales: $\gamma_{01}/\omega_0 = 1,24 \times 10^{-6}$, $\gamma_{12}/\omega_0 = 12 \times 10^{-3}$, $\gamma_{30}/\omega_0 = 24 \times 10^{-3}$ y $\Gamma/\omega_0 = 0,124$ [9, 57].

La simulación de la dinámica del sistema se hizo mediante el lenguaje de programación Python, haciendo uso de la librería Qutip, que como mencionamos antes, aplica el método numérico de Runge-Kutta para la resolución de las ecuaciones diferenciales del sistema. Los parámetros generales se resumen en la Tabla 5.2.

Diferencia de energía del donor	$\hbar\omega_0 = E_1 - E_0 = 1,8eV$
Diferencia de energía del aceptor	$\hbar\omega = E_2 - E_3 = 1,6eV$
Temperatura del reservorio frio	$T_c = 300K$
Ancho del pulso gaussiano	$\Omega = \omega_0/4\pi$
Número de fotones de un pulso	$ \alpha ^2 = \langle n \rangle = 1 \text{ o } 10 \text{ o } 100$

Tabla 5.2: Parámetros para el sistema de cuatro niveles

Resultados de la implementación no realista

Los resultados presentados en la Figura 5.7 corresponden la implementación no realista, con "parámetros de juguete". Estos se eligen con el propósito de generar simulaciones computacionales livianas. En la Figura 5.7a.), se muestra el pulso fotónico continuo en el tiempo, representado como una secuencia de pulsos fotónicos tipo Gaussianos aplicados consecutivamente en el tiempo al sistema donante $\{|0\rangle, |1\rangle\}$ (línea verde), con unidades de $(eV/\hbar)^{1/2}$. En la Figura 5.7b), se presentan las poblaciones del sistema para cada nivel energético cuando la secuencia de pulsos es aplicada, con unidades son adimensionales. Estas gráficas revelan que las poblaciones del sistema donante ρ_{00}, ρ_{11} (línea azul y naranja) experimentan oscilaciones rápidas, conocidas como "oscilaciones de Rabi", debido a la interacción con los pulsos, de la misma forma que el caso de dos niveles. Dichas oscilaciones se estabilizan en el tiempo cuando el sistema alcanza su estado estacionario. Se observa una menor cantidad de oscilaciones en las poblaciones ρ_{22}, ρ_{33} (línea roja y verde) la cual representa a los estados del aceptante $\{|2\rangle, |3\rangle\}$, lo que es esperado pues estos niveles no interactúan directamente con el pulso.

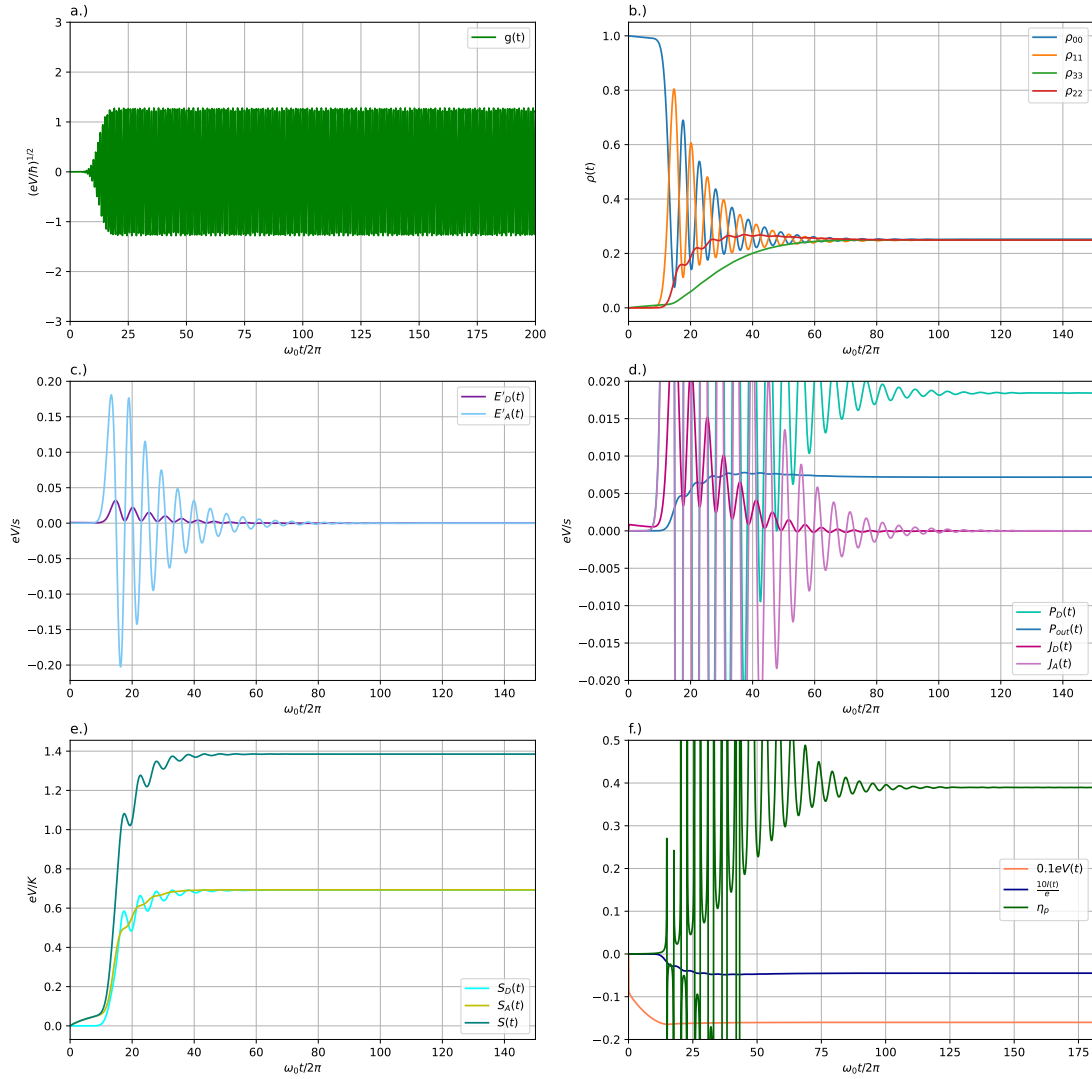


Figura 5.7: Primer caso: a.) Secuencia de pulso de fotones gaussianos $g(t)$ continuo en el tiempo con un número medio de fotones $\langle n \rangle = 10$. b.) Elementos de las poblaciones. c.) Cambio de la energía con respecto al tiempo para el donante $E'_D(t) = dE_D(t)/dt$ y el aceptor $E'_A(t) = dE_A(t)/dt$. d.) Potencia de entrada $P_D(t)$ y de salida $P_{out}(t)$, corriente de calor para el donante $J_D(t)$ y el aceptor $J_A(t)$. e.) Entropía $S(t)$, entropía del donante $S_D(t)$ y el aceptor $S_A(t)$. f.) Eficiencia energética η_p , corriente $I(t)$ y voltaje $V(t)$.

En la Figura 5.7c), se visualizan las cantidades que representan la variación de la energía interna tanto del donante $\dot{E}_D(t)$ (línea morada) como para el aceptor $\dot{E}_A(t)$ (línea azul celeste). En la Figura 5.7d.) podemos ver sus respectivos flujos de calor $J_D(t)$, $J_A(t)$ (línea magenta oscura y magenta clara) y potencias $P_D(t)$, $P_{out}(t)$ (línea azul claro y azul claro). Todas estas cantidades cuentan con unidades de $[\text{eV}/\text{seg}]$. Tanto la variación de energía como los flujos de calor y las potencias tienen comportamientos oscilatorios que se estabilizan en el tiempo. Sin embargo solo una fracción de la potencia transferida al sistema donante por el pulso, se convierte en potencia eléctrica de salida P_{out} . Lo que se refleja en una eficiencia que se estabiliza alrededor de $\eta = 0,40$ (línea verde, Figura 5.7f). La entropía total del sistema, representada por $S(t)$, coincide con la suma de las entropías del sistema donante $S_D(t)$ (línea azul cian) y del aceptor $S_A(t)$ (línea amarilla), y tienen un comportamiento oscilatorio ascendente hasta alcanzar el estado de equilibrio, como se

ilustra en la Figura 5.7e.).

Para el segundo caso donde la secuencia de pulsos también continúa (Figura 5.8), pero con un valor de $\langle n \rangle = 1$, lo que se refleja en una amplitud mucho menor para el pulso respecto al caso anterior. El comportamiento de las poblaciones y las cantidades termodinámicas en esta Figura es similar a lo estudiado en la Figura 5.7, con la diferencia en que manifiesta una menor cantidad de oscilaciones y que se estabilizan en un tiempo mayor, manteniendo el mismo patrón general. Se implementan los siguientes valores para las tasas de decaimiento: $\gamma_{01} = 1 \times 10^{-3}\omega_0$, $\gamma_{12} = \gamma_{30} = 1 \times 10^{-2}\omega_0$ y $\Gamma = 1,24 \times 10^{-1}\omega_0$, es decir, se disminuye la tasa de emisión y absorción de fotones γ_{01} y se aumenta la conductancia Γ respecto al caso anterior.

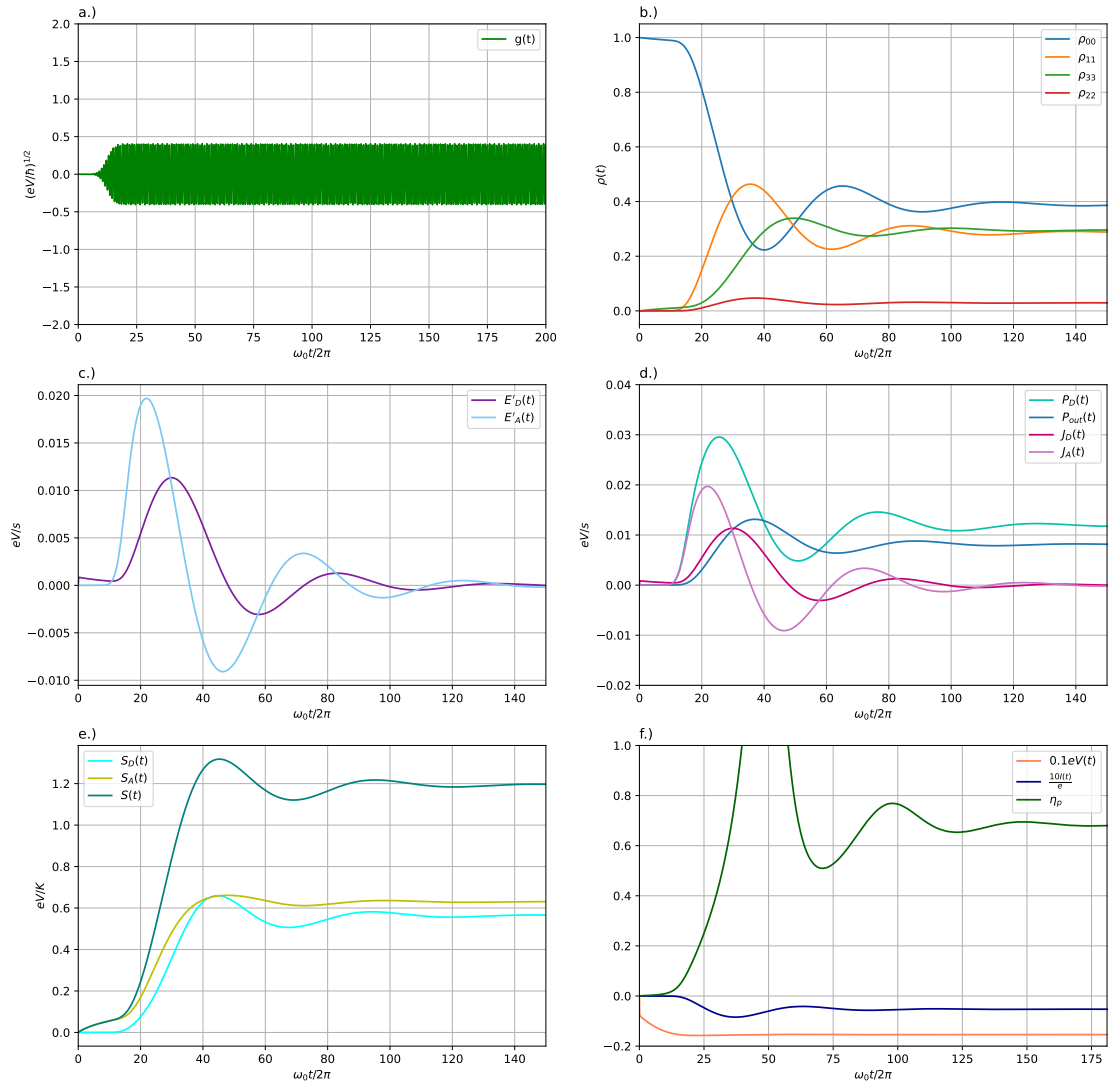


Figura 5.8: Segundo caso: a.) La secuencia de pulso de fotones gaussianos $g(t)$ continuo en el tiempo con un número medio de fotones $\langle n \rangle = 1$. b.) Elementos de las poblaciones. c.) Cambio de la energía con respecto al tiempo para el donante $E'_D(t) = dE_D(t)/dt$ y el aceptor $E'_A(t) = dE_A(t)/dt$. d.) Potencia de entrada $P_D(t)$ y de salida $P_{out}(t)$, corriente de calor para el donante $J_D(t)$ y el aceptor $J_A(t)$. e.) Entropía $S(t)$, entropía del donante $S_D(t)$ y el aceptor $S_A(t)$. f.) Eficiencia energética η_p , corriente $I(t)$ y voltaje $V(t)$.

Tenemos el último caso, en el cual hacemos una implementación distinta para los pul-

En la Figura 5.9a.), se presenta una secuencia de pulsos uniformemente espaciados a lo largo del tiempo (pulsos discretos). En la Figura 5.9b.), se observa cómo el comportamiento dinámico del sistema muestra una clara dependencia con la secuencia de pulsos fotónicos como era de esperarse. Las oscilaciones de las poblaciones ρ_{00} , ρ_{11} (líneas azul y amarilla) siguen el ritmo de la interacción, mientras que las otras poblaciones ρ_{22} y ρ_{33} (líneas roja y verde) oscilan considerablemente menos, lo que también se puede esperar del hecho de que es el sistema donante el que interactúa con los pulsos. El resto de Figuras nos muestra cómo todas las cantidades termodinámicas oscilan en el tiempo al ritmo del pulso, lo que no permite una apropiada termalización hacia un estado de equilibrio, generando también una eficiencia que no es estable.

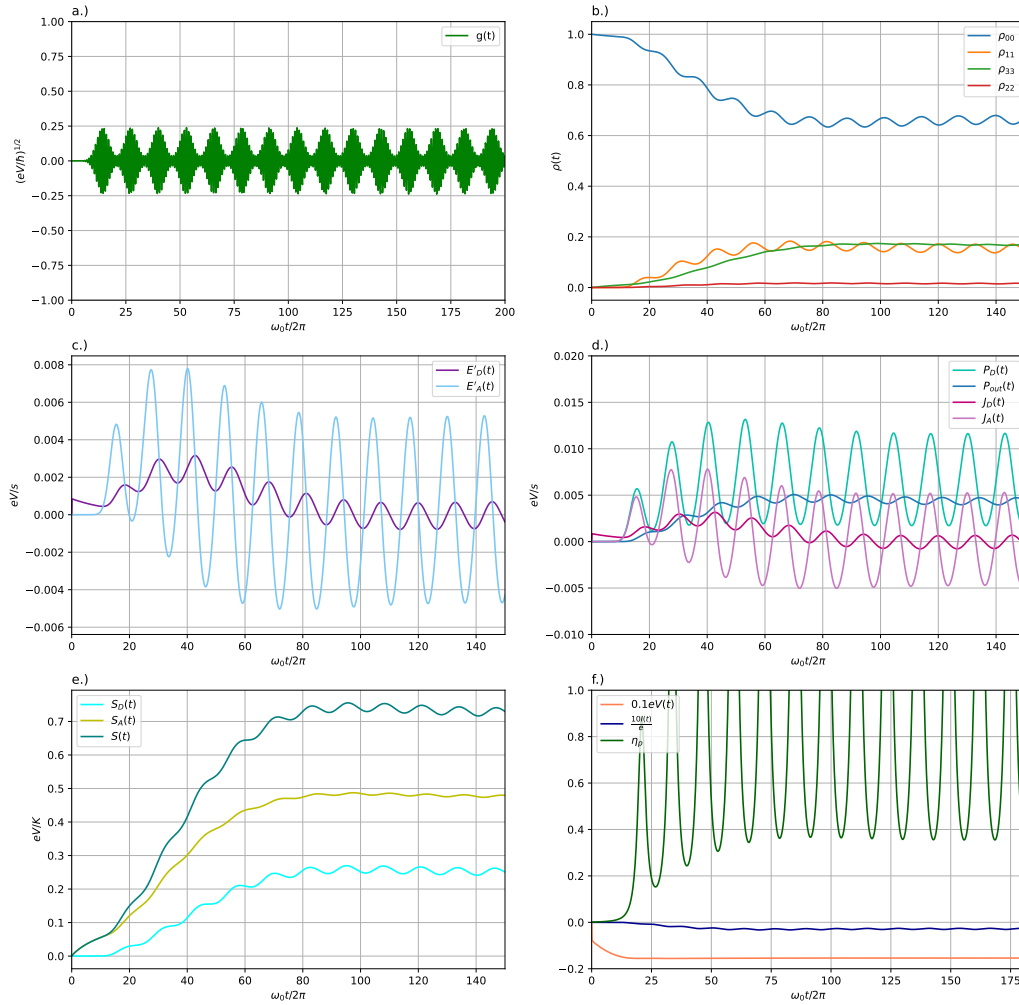


Figura 5.9: Tercer caso: a.) Secuencia de pulso de fotones gaussianos $g(t)$ espaciados de forma regular con un número medio de fotones $\langle n \rangle = 1$. b.) Elementos de las poblaciones. c.) Cambio de la energía con respecto al tiempo para el donante $E'_D(t) = dE_D(t)/dt$ y el aceptor $E'_A(t) = dE_A(t)/dt$. d.) Potencia de entrada $P_D(t)$ y de salida $P_{out}(t)$, corriente de calor para el donante $J_D(t)$ y el aceptor $J_A(t)$. e.) Entropía $S(t)$, entropía del donante $S_D(t)$ y el aceptor $S_A(t)$. f.) Eficiencia energética η_p , corriente $I(t)$ y voltaje $V(t)$.

El objetivo de este estudio es determinar la eficiencia energética para la fotocelda cuántica. En resumen, el primer caso (Figura 5.7f.), resulta en una eficiencia $\eta_p = 0,40$ con $\langle n \rangle = 10$, para una secuencia de pulsos continua. Para el segundo caso, con un valor

menor de $\langle n \rangle = 1$ y con una implementación diferentes para los parámetros de γ_{01}, Γ , se obtiene una eficiencia de aproximadamente $\eta_p = 0,69$, visualizado en la Figura 5.8f.). En el último caso tenemos pulsos discretos con $\langle n \rangle = 1$, en el que, a partir de la Figura 5.9f.), se puede concluir que la eficiencia no se estabiliza en un valor estacionario. Podemos concluir que la eficiencia del sistema está intrínsecamente ligada a la composición de las tasas de decaimiento, siendo aproximadamente independiente del valor de $\langle n \rangle$. Esto último se puede observar al graficar el primer caso con los mismos parámetros pero con $\langle n \rangle = 1$. Al comparar las Figuras 5.7a,f.) y 5.10a,b.), podemos ver que se obtiene aproximadamente la misma eficiencia. También se grafica el comportamiento de la corriente que presenta unidades de Amperios [A].

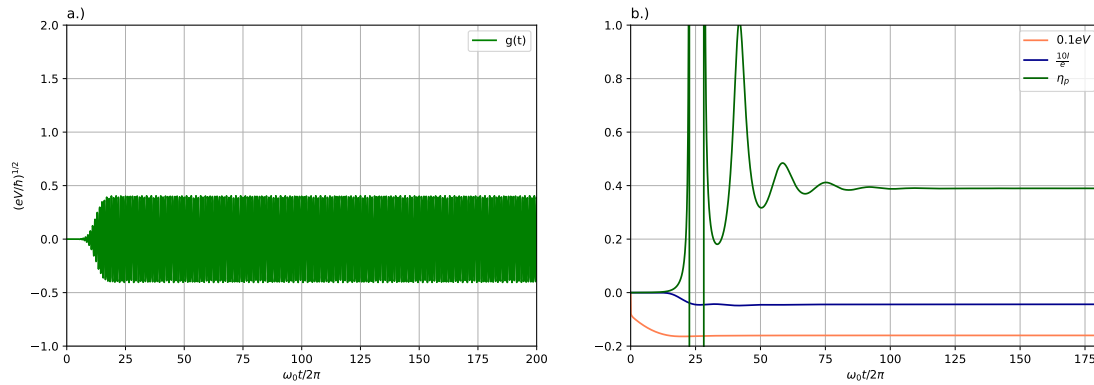


Figura 5.10: Gráfica del primer caso, donde se cambia el valor de n , tomando los mismos valores de las tasas de decaimiento: a.) Secuencia de pulso de fotones gaussianos $g(t)$ continuo con un número medio de fotones $\langle n \rangle = 1$. b.) Eficiencia energética η_p , corriente $I(t)$ y voltaje $V(t)$.

Implementación Realista

Finalmente, simulamos un caso importante, en el que se emplean parámetros más realistas. En este escenario, se consideran los valores que describen las tasas de relajación para los fotones ($\gamma_{01} = 1,24 \times 10^{-6} \omega_0$), los fonones ($\gamma_{12} = 12 \times 10^{-3} \omega_0$, $\gamma_{30} = 24 \times 10^{-3} \omega_0$) y la constante de conductancia ($\Gamma = 0,124 \omega_0$). Se estudiará la influencia de un pulso fotónico continuo en el tiempo, con una cantidad media de fotones más elevada, específicamente $\langle n \rangle = 100$.

La Figura 5.11a.) representa el comportamiento de las poblaciones. En este caso, no se generan muchas oscilaciones; y no hay intercambio de poblaciones, sin embargo se puede observar su variación hacia el estado estacionario. El comportamiento del cambio de energía, ilustrado en la Figura 5.11c.), presenta unas pocas oscilaciones. Sin embargo, es importante destacar que tanto la potencia de salida $P_{out}(t)$ como la potencia de entrada $P_D(t)$ tienden a estabilizarse más rápido, al igual que la disipación de calor del donante y el aceptante. La entropía del sistema $S(t)$, como se muestra en la Figura 5.11e, tiende a aumentar hasta alcanzar un punto en el cual el sistema se aproxima a su estado estacionario, indicando también que con el transcurso del tiempo, el sistema entra en un estado de termalización con el ambiente. Finalmente, la eficiencia presenta un valor aproximado de $\eta_p = 0,68$. También se llevaron a cabo pruebas implementando un pulso discreto, como se muestra en la Figura 5.9a.). Sin embargo, la eficiencia tiene un comportamiento en el cual no se estabiliza en el tiempo, por lo que es difícil determinar su eficiencia, incluso para valores de tiempo considerablemente grandes.

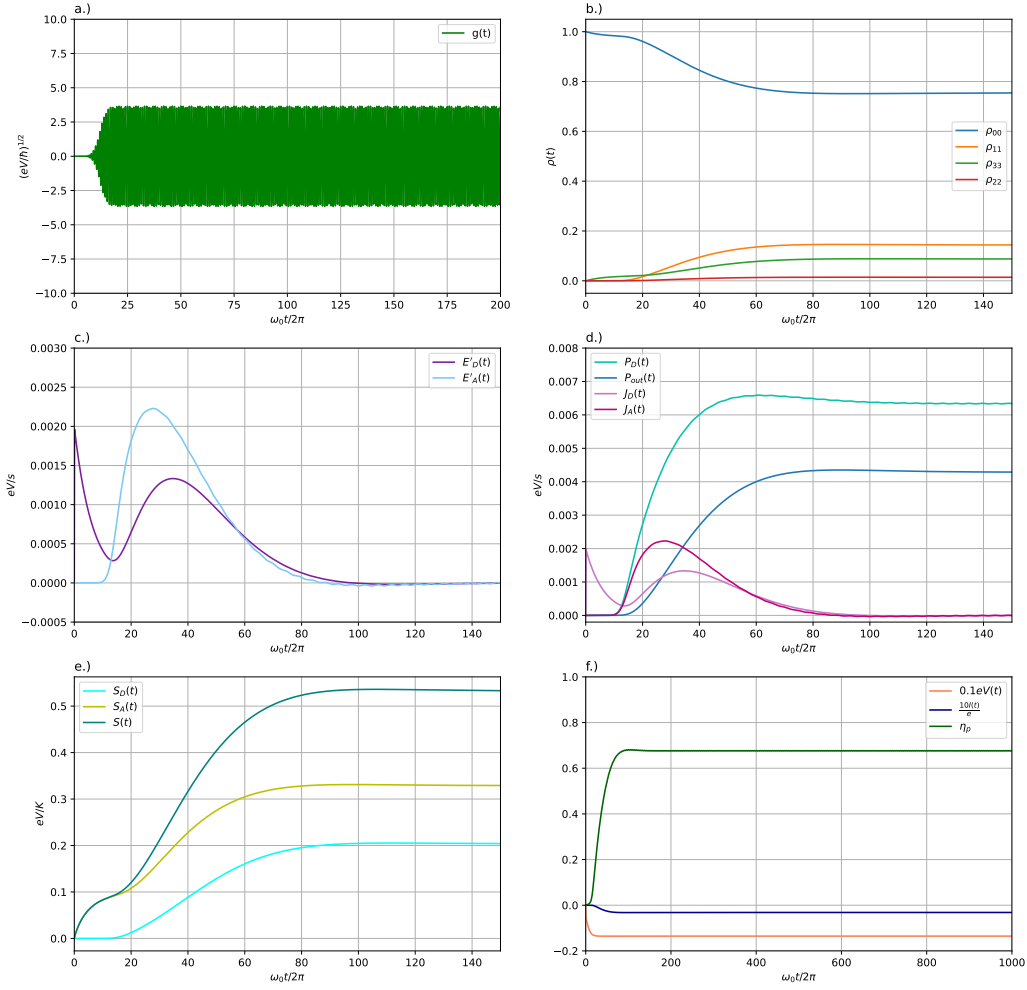


Figura 5.11: Implementación de parámetros realistas ($\gamma_{01} = 1,24 \times 10^{-6} \omega_0$, $\gamma_{12}/ = 12 \times 10^{-3} \omega_0$, $\gamma_{30} = 24 \times 10^{-3} \omega_0$ y $\Gamma = 0,124 \omega_0$) donde se tiene: a.) La secuencia de pulso de fotones gaussianos $g(t)$ continuo en el tiempo con un número medio de fotones $\langle n \rangle = 100$. b.) Los elementos de las poblaciones. c.) El cambio de la energía con respecto al tiempo para el donante $E'_D(t) = dE_D(t)/dt$ y el aceptor $E'_A(t) = dE_A(t)/dt$. d.) La potencia de entrada $P_D(t)$ y de salida $P_{out}(t)$, la corriente de calor para el donante $J_D(t)$ y el aceptor $J_A(t)$. e.) La entropía $S(t)$, La entropía del donante $S_D(t)$ y el aceptor $S_A(t)$. f.) La eficiencia energética η_p , la corriente $I(t)$ y el voltaje $V(t)$.

6. Conclusiones

Este trabajo de grado se desarrolló alrededor de la investigación de celdas fotovoltaicas cuánticas, caracterizadas como motores térmicos cuánticos (QHE, por sus siglas en inglés). En este contexto, se abordó el estudio de dos sistemas específicos. En primer lugar, se exploró un sistema de dos niveles acoplados con su entorno modelado como un reservorio a temperatura T_c . Además, se introdujo un reservorio adicional, el cual es representado como el Sol a una temperatura T_h , que no interactúa directamente con el sistema, sino que genera pulsos de fotones que inciden sobre él. Por otro lado, se investigó un sistema abierto más complejo que simula la implementación de una fotocelda cuántica, específicamente un sistema de cuatro niveles. Este último presenta diversos mecanismos de relajación resultantes de la interacción con su entorno térmico y fonónico. Se desarrollaron simulaciones detalladas para ambas configuraciones, considerando diferentes implementaciones para el pulso, con el objetivo de analizar el comportamiento dinámico, las magnitudes termodinámicas y la eficiencia energética de los sistemas.

De forma general, se observó que la configuración temporal del pulso fotónico tiene un impacto significativo en la dinámica temporal y las magnitudes termodinámicas de los sistemas en estudio. Durante el análisis, para el sistema de dos niveles, se evaluaron pulsos espaciados de forma regular en el tiempo (discretos), variando el número medio de fotones por pulso, mostrando que el sistema muestra una tendencia a termalizarse cuando no interactúa con el pulso. Las cantidades termodinámicas exhiben un comportamiento fuertemente influenciado por la forma temporal de la secuencia de pulsos. En particular, la secuencia regular de pulsos conduce a un mayor valor de trabajo $W(t)$ incidente en comparación con una secuencia continua de pulsos. La potencia $P(t)$ también muestra dependencia de la forma del pulso fotónico al generar más energía de entrada sobre el sistema para pulsos discretos. En este caso, el calor $Q(t)$ y la corriente de calor $J(t)$ revelan una mayor cantidad de energía disipada hacia el entorno en comparación con otros escenarios estudiados (Figura 5.4).

En el caso del sistema de cuatro niveles, se implementó tanto una secuencia de pulsos continuos en el tiempo como una secuencia discreta. Específicamente, en el escenario de pulsos continuos, el sistema de cuatro niveles exhibe el fenómeno de las oscilaciones de Rabi amortiguadas en las poblaciones de los estados ρ_{00} y ρ_{11} , dado que es el sistema donante el que interactúa con la radiación (Figura 5.7). Es crucial destacar que este fenómeno se manifiesta de manera específica para un caso muy particular (pulso continuo). Se evidenció una mejora significativa en la potencia de entrada $P_D(t)$ al implementar un pulso continuo en comparación con la secuencia de pulsos espaciados uniformemente. Esta mejora se refleja en un aumento de la eficiencia del sistema, con valores de $\eta_p = 0,40$ y $\eta_p = 0,38$, respectivamente. No obstante, el ajuste de parámetros desempeña un papel crucial. Al incrementar las tasas de absorción y emisión de fotones, γ_{01} , y reducir la tasa

de conductancia Γ en el segundo caso (Figura 5.8), se logró aumentar la potencia de salida P_{out} y mejorar la potencia de entrada $P_D(t)$, resultando en una eficiencia de $\eta_p = 0,69$. Así, la implementación de parámetros más realistas, como un valor significativamente mayor para $\gamma_{01} = 1,24 \times 10^{-6}\omega_0$, conduce a una eficiencia de $\eta_p = 0,68$. De esta manera, se destaca que no solo el pulso fotónico influye en el comportamiento sistémico, sino también los parámetros que regulan las tasas de decaimiento.

Por lo tanto, se concluye que la estructuración del pulso fotónico (ya sea de forma discreta o continua) ejerce influencias diferentes en el comportamiento dinámico de la celda fotovoltaica, y tiene un impacto significativo en las magnitudes termodinámicas del sistema. La eficiencia energética η_p estudiada para el sistema de cuatro niveles está alrededor de un valor de 68 % (Pulso Continuo con parámetros reales), la cual es bastante alta comparada con el límite de Shockley-Queisser que ronda alrededor del 30 %. Se debe tener en cuenta que estos modelos aún deben incorporar descripciones mucho más realistas como la descripción de la luz incoherente proveniente de Sol, o el modelamiento de propuestas de celdas solares cuánticas ya existentes como puntos cuánticos o sistemas orgánicos más complejos.

Bibliografía

- [1] M. Gul, Y. Kotak, and T. Muneer, “Review on recent trend of solar photovoltaic technology,” *Energy Exploration and Exploitation*, vol. 34, pp. 485–526, 7 2016.
- [2] F. Duarte, J. P. N. Torres, A. Baptista, and R. A. M. Lameirinhas, “Optical nano-antennas for photovoltaic applications,” *Nanomaterials*, vol. 11, pp. 1–25, 2 2021.
- [3] R. A. M. Lameirinhas, J. P. N. Torres, and J. P. de Melo Cunha, “A photovoltaic technology review: History, fundamentals and applications,” *Energies*, vol. 15, 3 2022.
- [4] M. O. Scully, “Quantum photocell: Using quantum coherence to reduce radiative recombination and increase efficiency,” *Physical Review Letters*, vol. 104, 5 2010.
- [5] W. Shockley and H. J. Queisser, “Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells,” *Journal of Applied Physics*, vol. 32, pp. 510–519, 1961.
- [6] S. Oh, J. J. Park, and H. Nha, “Quantum photovoltaic cells driven by photon pulses,” *Entropy*, vol. 22, 6 2020.
- [7] R. Uzdin, A. Levy, and R. Kosloff, “Equivalence of quantum heat machines, and quantum-thermodynamic signatures,” *Physical Review X*, vol. 5, 2015.
- [8] H. E. D. Scovil and E. O. Schulz-DuBois, “Three-level masers as heat engines,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 2, pp. 262–263, 1959.
- [9] S. Oh, “Efficiency and power enhancement of solar cells by dark states,” *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics*, vol. 383, 10 2019.
- [10] G. Lindblad, “Mathematical physics on the generators of quantum dynamical semi-groups,” *Commun. math. Phys*, vol. 48, pp. 119–130, 1976.
- [11] E. T. Jaynes and F. W. Cummings, “Comparison of quantum and semiclassical radiation theories with application to the beam maser,” *Proceedings of the IEEE*, vol. 51, no. 1, pp. 89–109, 1963.
- [12] P. G. V. Sampaio and M. O. A. González, “Photovoltaic solar energy: Conceptual framework,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 74, pp. 590–601, 2017.
- [13] P. K. Nayak, S. Mahesh, H. J. Snaith, and D. Cahen, “Photovoltaic solar cell technologies: analysing the state of the art,” *Nature Reviews Materials*, vol. 4, no. 4, pp. 269–285, 2019.
- [14] S. K. Sharma and K. Ali, *Solar Cells: From Materials to Device Technology*. Springer Nature, 2020.

- [15] A. Smets, K. Jäger, O. Isabella, R. Van Swaaij, and M. Zeman, *Solar Energy: Fundamentals, Technology, and Systems*. Delft University of Technology, 2014.
- [16] L. Szabó, “The history of using solar energy,” 2017.
- [17] J. Engana Carmo, J. P. Neto Torres, G. Cruz, and R. A. Marques Lameirinhas, “Effect of the inclusion of photovoltaic solar panels in the autonomy of uav time of flight,” *Energies*, vol. 14, 2 2021.
- [18] M. O. Scully, K. R. Chapin, K. E. Dorfman, B. Kim, and A. Svidzinsky, “Quantum heat engine power can be increased by noise-induced coherence,”
- [19] A. Fernandez., “How a solar cell works,” 2014.
- [20] A. Kitai, *Principles of Solar Cells, LEDs and Diodes: The role of the PN junction*. John Wiley & Sons, 2011.
- [21] M. Planck, “On the law of distribution of energy in the normal spectrum,” *Annalen der physik*, vol. 4, no. 553, p. 1, 1901.
- [22] R. Fitzpatrick, *Thermodynamics and Statistical Mechanics*. World Scientific, 2020.
- [23] O. Civitarese and M. Gadella, “Methods in statistical mechanics,” *Lecture Notes in Physics*, vol. 974, 2020.
- [24] S. J. Blundell and K. M. Blundell, *Concepts in thermal physics*. Oup Oxford, 2010.
- [25] N. J. Sakurai, J. J., *Modern Quantum Mechanics*. Cambridge University Press, 2017.
- [26] M. C. Spinel Gómez, “Introducción al formalismo de la mecánica cuántica no relativista,”
- [27] M. Scully and M. Zubairy, *Quantum Optics*. Quantum Optics, Cambridge University Press, 1997.
- [28] L. E. Ballentine, *Quantum mechanics: a modern development*. World Scientific Publishing Company, 2014.
- [29] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë, *Quantum Mechanics, Volume 1: Basic Concepts, Tools, and Applications*. Wiley, 2019.
- [30] J. Von Neumann, “Mathematische begründung der quantenmechanik,” pp. 1–57, 1927.
- [31] J. Von Neumann, *Mathematical foundations of quantum mechanics: New edition*, vol. 53. Princeton university press, 2018.
- [32] K. Blum, *Density matrix theory and applications*, vol. 64. Springer Science & Business Media, 2012.
- [33] A. V. Kavokin, J. J. Baumberg, G. Malpuech, and F. P. Laussy, *Microcavities*, vol. 21. Oxford university press, 2017.
- [34] H.-P. Breuer and F. Petruccione, *The theory of open quantum systems*. Oxford University Press, USA, 2002.

- [35] P. Meystre, *Quantum Optics: Taming the Quantum*. Graduate Texts in Physics, Springer International Publishing, 2021.
- [36] C. Gerry and P. Knight, *Introductory Quantum Optics*. Cambridge University Press, 2005.
- [37] P. Meystre and M. Sargent, *Elements of Quantum Optics*. SpringerLink: Springer e-Books, Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [38] R. Loudon, *The quantum theory of light*. OUP Oxford, 2000.
- [39] P. Lambropoulos and D. Petrosyan, *Fundamentals of Quantum Optics and Quantum Information*. Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [40] M. Orszag, *Quantum Optics: Including Noise Reduction, Trapped Ions, Quantum Trajectories, and Decoherence*. Springer International Publishing, 2016.
- [41] W. Vogel and D. Welsch, *Quantum Optics*. Wiley, 2006.
- [42] L. Mandel and E. Wolf, *Optical coherence and quantum optics*. Cambridge university press, 1995.
- [43] H. Carmichael, *An open systems approach to quantum optics: lectures presented at the Université Libre de Bruxelles, October 28 to November 4, 1991*, vol. 18. Springer Science & Business Media, 2009.
- [44] A. Fox, *Quantum Optics: An Introduction*. Oxford Master Series in Physics, OUP Oxford, 2006.
- [45] V. Weisskopf and E. Wigner, “Berechnung der natürlichen linienbreite auf grund der diracschen lichttheorie,” p. 54–73, 1930.
- [46] S. Banerjee, S. Banerjee, and Ahmad, *Open quantum systems*. Springer, 2018.
- [47] J. Gemmer, M. Michel, and G. Mahler, *Quantum thermodynamics: Emergence of thermodynamic behavior within composite quantum systems*, vol. 784. Springer, 2009.
- [48] J. Monsel, *Quantum thermodynamics and optomechanics*. Springer Nature, 2020.
- [49] G. Manzano Paule, “Thermodynamics and synchronization in open quantum systems,” *Ph. D. Thesis*, 2017.
- [50] V. Gorini, A. Kossakowski, and E. C. G. Sudarshan, “Completely positive dynamical semigroups of n-level systems,” *Journal of Mathematical Physics*, vol. 17, no. 5, pp. 821–825, 1976.
- [51] G. Lebon, D. Jou, and J. Casas-Vázquez, *Understanding non-equilibrium thermodynamics*, vol. 295. Springer, 2008.
- [52] H. Spohn, “Entropy production for quantum dynamical semigroups,” *Journal of Mathematical Physics*, vol. 19, no. 5, pp. 1227–1230, 1978.
- [53] F. Binder, L. A. Correa, C. Gogolin, J. Anders, and G. Adesso, “Thermodynamics in the quantum regime,” *Fundamental Theories of Physics*, vol. 195, pp. 1–2, 2018.

-
- [54] R. Alicki, “The quantum open system as a model of the heat engine,” *Journal of Physics A: Mathematical and General*, vol. 12, no. 5, p. L103, 1979.
- [55] D. Gelbwaser-Klimovsky, W. Niedenzu, and G. Kurizki, “Thermodynamics of quantum systems under dynamical control,” *Advances In Atomic, Molecular, and Optical Physics*, vol. 64, pp. 329–407, 2015.
- [56] P. D. Nation and J. Johansson, “Qutip: Quantum toolbox in python,” *online at <http://qutip.org>*, p. 39, 2011.
- [57] C. Creatore, M. A. Parker, S. Emmott, and A. W. Chin, “Efficient biologically inspired photocell enhanced by delocalized quantum states,” *Physical review letters*, vol. 111, no. 25, p. 253601, 2013.