

Propiedades Ópticas no lineales en Señales de Mezcla de Cuatro Ondas: Consideraciones Estocásticas del Solvente y Difusión Espectral

Paz, José Luis¹; Lascano, Luis¹; Costa-Vera, Cesar¹

¹Escuela Politécnica Nacional, Departamento de Física, Quito, Ecuador

Resumen: Usando las ecuaciones Ópticas de Bloch y considerando un sistema molecular que interactúa con un reservorio térmico, derivamos expresiones analíticas para las propiedades ópticas no lineales en la espectroscopia de mezcla de cuatro ondas. En este trabajo se introducen diferentes metodologías para el estudio de las polarizaciones macroscópicas y susceptibilidades ópticas no lineales. En un sistema de dos niveles, hemos considerado una frecuencia dependiente del tiempo para describir los efectos colectivos del reservorio térmico, cuya manifestación es el ensanchamiento del nivel superior según una función aleatoria prescrita. Aquí, las respuestas ópticas son calculadas mediante una metodología basada en el promedio de la coherencia obtenida por la resolución de las ecuaciones de Bloch ópticas estocásticas. Evaluamos las susceptibilidades ópticas a diferentes frecuencias, representadas como superficies numéricas para el comportamiento de las respuestas ópticas, en función del factor de desintonización de frecuencias bombeo-prueba, y de la intensidad del ruido. Se estudian los tiempos de relajación utilizando las propiedades de simetría de las respuestas ópticas y los efectos de la difusión espectral en la susceptibilidad no lineal de tercer orden para sistemas cuánticos de dos y tres estados. Los resultados presentados en este trabajo muestran aplicaciones potenciales para la caracterización de sistemas moleculares complejos a través de sus propiedades ópticas no lineales.

Palabras clave: susceptibilidad óptica, propiedades absorptivas y dispersivas, mezcla de cuatro ondas.

Nonlinear Optical Properties in Four-Wave Mixing Signals: Stochastic Considerations of Solvent and Spectral Diffusion

Abstract: Using the Optical Bloch equations, and considering a molecular system interacting with a thermal reservoir in Four-wave mixing spectroscopy, we derive analytical expressions for the nonlinear optical properties. In this work, we introduce different methodologies for the study of the macroscopic polarizations and nonlinear optical susceptibilities. In a two-level system, we have considered the collective effects of the thermal reservoir as a time dependent frequency, whose manifestation is the broadening of the upper level according to a prescribed random function. Here, the optical responses calculated through a methodology based on the averaging of the coherence obtained by the resolution of the optical stochastic Bloch equations. We were able to calculate the optical susceptibilities at different frequencies, depicted as numerical surfaces for the behavior of the optical responses, as function of the pump- and probe-frequency detuning factor and the strength of the noise source. Relaxation times using symmetry properties of the optical responses, effects of spectral diffusion on the third order nonlinear susceptibility for two- and three-level quantum systems, are studied. The results presented in this work show potential applications for the optical characterization of complex molecular systems.

Keywords: Optical susceptibility, absorptive and dispersive properties, four-wave mixing.

1. INTRODUCCIÓN

Las técnicas espectroscópicas de mezcla de cuatro ondas (FWM por sus siglas en inglés) degenerada y no-degenerada han sido empleadas de muy variadas maneras en las últimas décadas. Destacamos como esta técnica ha sido utilizada para estudiar polímeros (Singh y col. 1988), moléculas biológicas (Sugisaki y col. 2007), clusters de semiconductores de tamaño nanométrico (Wang, 1991), excitones (Abramavicius y col., 2007), siendo particularmente útil en la descripción de los

datos no lineales cuando el sistema molecular tiene una fuerte interacción con su medio en presencia de campos electromagnéticos. Más recientemente, Al-Saidi y Abdulkareem (2016) han reportado cambios en las propiedades ópticas de una solución química, debido a la concentración molecular del colorante estudiado. En este caso, la respuesta del sistema al cambio de la concentración molecular se produce por la elevada absorción saturable no lineal inducida, de importancia para el desarrollo de dispositivos no lineales, como limitadores ópticos. Por otro

lado, Sudheesh y col. (2013) han reportado un estudio sobre el tercer orden no lineal, propiedades ópticas de una nueva clase de fenilhidrazonas y la influencia de las nanopartículas de plata y oro en su respuesta no lineal. Experimentos de FWM han sido muy útiles para extraer información espectroscópica de los tiempos de relajación longitudinal y transversal (Yajima y Souma, 1978; Souma et al, 1980). En estos experimentos, las ondas incidentes que se propagan interactúan con el medio molecular, generando una señal no lineal. En mezcla de cuatro ondas (FWM), dos haces láser (campo de bombeo con frecuencia ω_1 y campo de prueba con frecuencia ω_2) se enfocan sobre el medio resonante, generando una señal con frecuencia $\omega_3 = 2\omega_1 - \omega_2$ y vector de onda $\vec{k}_3 \approx 2\vec{k}_1 - \vec{k}_2$, donde los subíndices 1, 2 y 3 se refieren a los haces de bombeo, prueba y señal generada, respectivamente. Todas las frecuencias ópticas consideradas son cercanas a la frecuencia molecular de interés (García-Golding y Marcano, 1985; Paz y col., 1988). Diferentes estudios teóricos se han desarrollado en relación con esta técnica. Se han derivado formalismos generales para incluir el efecto Stark dinámico aplicado a muchos problemas, en particular, en la comprensión de las inestabilidades de los campos electromagnéticos a través de los medios de absorción (Boyd y Mukamel, 1984). Muchos fenómenos de interacción radiación-materia, se notan cuando los campos electromagnéticos pasan a través de una determinada trayectoria óptica (Paz y col., 2018). Se han desarrollado algunos métodos que utilizan procedimientos algebraicos Wei-Norman para el estudio de la propagación de campos a través de sistemas homogéneos, con una analogía entre el operador de evolución y las llamadas matrices de propagación óptica. Los estudios sobre el efecto de la propagación de los campos en una distribución espectral homogénea de la señal FWM, han considerado modelos en los que la intensidad del bombeo se considera constante a lo largo del trayecto óptico (Agarwal y Nayak, 1984; Boyd y col., 1981). En líquidos y cristales, muchas transiciones son ensanchadas de forma no homogénea mediante distribuciones aleatorias locales en los sitios de absorción. En otros casos en los que el mecanismo de relajación implica cambios en la frecuencia de transición del sistema molecular, las ecuaciones que gobiernan la evolución temporal del vector de Bloch se definen como ecuaciones de Bloch ópticas estocásticas (OSBE por sus siglas en inglés). La mayor parte del trabajo realizado en óptica no lineal con las ecuaciones de Bloch Ópticas Convencionales (OCBE por sus siglas en inglés) considera como parámetro la frecuencia de transición del sistema de dos niveles. Sin embargo, si uno está interesado en la generación de radiación a partir de un sistema de dos niveles impulsado por un campo monocromático e inmerso en un medio condensado (reservorio térmico), la suposición ya no es válida. En esas circunstancias, las colisiones moleculares inducen desplazamientos de frecuencia y debido a la naturaleza de las colisiones, conducen a la modulación estocástica de la frecuencia central. Este cambio en la frecuencia de transición viene dado por $\xi(t) = \omega_0 + \sigma(t)$, donde el término $\sigma(t)$ comprende toda la estocasticidad del proceso, y ω_0 es la frecuencia de transición del sistema molecular aislado de dos niveles. Estas fluctuaciones han sido tratadas por diferentes teorías: El modelo gaussiano Markoviano (Brewer y De Voe, 1984), los modelos no Markovianos (Apanasevich, 1984) y un "modelo telegráfico aleatorio" (Wodkiewics y Eberly, 1985).

En la mayoría de los casos, los efectos radiativos no son ciertamente la única fuente y, por lo general, no son la fuente dominante de fluctuaciones e incoherencias de relajación. Si el mecanismo de relajación implica cambios en la frecuencia de transición del sistema molecular que persisten tras una interacción entre la molécula-activa y la perturbación electromagnética, las ecuaciones que rigen la evolución temporal son de naturaleza integro-diferencial y las OCBE ya no son válidas. Normalmente la frecuencia de transición en el par de estados moleculares se considera como un parámetro. Esta suposición es válida sólo en casos de interacción débil entre solutos y disolventes, en cuyo caso puede generarse una línea de absorción homogéneamente ensanchada. Sin embargo, si uno está interesado en el desarrollo de la radiación de un sistema de dos niveles impulsado por un campo monocromático y sumergido en un medio condensado o reservorio térmico, la suposición ya no es válida. En el presente trabajo de revisión, y bajo estas consideraciones, y tras el cálculo de la coherencia y susceptibilidad del sistema, hemos analizado las respuestas ópticas para un modelo estándar de un colorante orgánico mediante espectroscopia de mezcla de cuatro ondas. Tanto en los casos de mezcla de cuatro ondas de frecuencias degeneradas como las no degeneradas, han sido ampliamente aplicadas durante varios años, y más recientemente, han sido objeto de renovado interés en el campo de la nanociencia, donde este tipo de espectroscopia se utiliza para determinar la estructura de los nanomateriales a través de sus respuestas ópticas no lineales. Estos estudios están aún en desarrollo, prometiendo abrir una intensa línea de investigación, donde los modelos que proponemos tienen una amplia aplicación. Nuestro grupo de investigación, ha empleado diferentes metodologías para resolver la OSBE y obtener expresiones que permitan la comprensión de los perfiles ópticos de absorción y dispersión con el fin de caracterizar los sistemas moleculares en estudio.

Para efectos del presente trabajo, nuestros estudios pueden ser presentados de la siguiente forma: a) métodos de perturbación como una forma de cuantificar los efectos de saturación por parte del campo intenso de bombeo, con el fin de obtener expresiones analíticas de los elementos de la matriz densidad reducida (Paz y Mendoza-García, 2012; Colmenares y col., 1995; Mastrodomenico y col., 2008; Paz y col., 2017 y Romero-Depablos y col., 2009); b) efectos de la distribución de probabilidad de la forma de línea de absorción (Mendoza-García y col., 2010); c) consideraciones sobre la estructura molecular de un modelo de molécula simple de dos estados. Distinguimos aquí, los efectos del cruce de curvas en acoplamientos vibrónicos en la aproximación diabática (Paz y col., 1994; García-Sucre y col., 1994; Squitieri y col., 1994; García-Sucre y col., 1993), y los efectos de la difusión espectral en estados electrónicos con alta densidad de estados vibro-rotacionales (García Golding, 1983; Mourou, 1975; Yajima y col., 1978). Precisamente entender la naturaleza de la estructura molecular y los procesos de relajación cuando un sistema molecular interactúa con una radiación láser, y caracterizar este último formalmente, permitió reconocer a Gerard Mourou en 2018 con el Premio Nobel en Física.

Dada la complejidad en la formulación de un modelo que considere simultáneamente estos estudios, presentaremos en

este trabajo los aspectos más relevantes de cada una de estas propuestas. En todos nuestros resultados es evidente que las propiedades ópticas no lineales son muy sensibles a la presencia del solvente, al tipo de tratamiento perturbativo de los campos electromagnéticos, al mecanismo de relajación inducido, al cruce de las curvas de potencial de los estados electrónicos iniciales y, finalmente, a la alta densidad de estados en el mecanismo de difusión espectral. El efecto de cruce de curvas por Hamiltonianos residuales del tipo spin-orbita, el cual deriva en un acoplamiento intramolecular, no será considerado en este trabajo en vista de la complejidad que se presenta cuando se trata simultáneamente este efecto vibrónico con los derivados del baño térmico. Nuestros resultados permiten estudiar con mayor precisión la correlación entre los efectos de la estructura molecular con la respuesta óptica generada. Los efectos saturativos del campo electromagnético, simetrías en el coeficiente absorptivo y procesos de difusión espectral intra e interbanda, son algunas de las consideraciones que permitirán una caracterización más completa de los sistemas moleculares complejos.

2. CONSIDERACIONES TEÓRICAS GENERALES

La dinámica de un sistema de dos niveles, definidas por los estados electrónicos $|a\rangle, |b\rangle$ en presencia del reservorio térmico e interactuando con una señal FWM, es descrita fundamentalmente por las OSBE en la aproximación escalar, de la forma: $\partial_t \rho(t) = W_\xi(t) \rho(t) + \mathfrak{R}$ donde $\rho(t)$ y \mathfrak{R} son la matriz densidad reducida y el vector de relajación no radiativo, respectivamente, dadas por:

$$\rho(t) = \begin{pmatrix} \rho_{ba}(t) \\ \rho_{ab}(t) \\ \rho_D(t) \end{pmatrix}, \mathfrak{R} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ T_1^{-1} \end{pmatrix} \rho_D^{eq}, W_\xi(t) = \begin{pmatrix} \xi_t & 0 & \frac{i}{\hbar} H_{ba} \\ 0 & \xi_t^* & -\frac{i}{\hbar} H_{ab} \\ \frac{2i}{\hbar} H_{ab} & -\frac{2i}{\hbar} H_{ba} & -T_1^{-1} \end{pmatrix} \quad (1)$$

$W_\xi(t)$ es la matriz radiativa que incluye la variable estocástica $\xi(t)$; $\xi_t = i\xi(t) - T_2^{-1}$; $\rho_D(t) = \rho_{aa}(t) - \rho_{bb}(t)$; T_1 y T_2 con los tiempos de relajación longitudinal y transversal, respectivamente; el superíndice (eq) define el valor de equilibrio de la diferencia de poblaciones; el elemento de matriz del Hamiltoniano radiación-materia es definido como: $H_{ba} = \vec{\mu}_{ba} \cdot \vec{E}(t)$ en la aproximación de dipolo-eléctrico; $\vec{\mu}_{ba}$ es el momento dipolar molecular de transición del sistema molecular de dos estados; $\vec{E}(t)$ corresponde al campo clásico electromagnético total, considerado como: $\vec{E}(t) = \sum_{m=1}^3 \vec{E}_m$, donde :

$$\vec{E}_m = \vec{E}_{0m} \cos(k_m z - \omega_m t + \phi_m) = \vec{E}(\omega_m) \exp(-i\omega_m t) + c. c., \quad m = 1, 2, 3. \quad (2)$$

Hemos seleccionado esta forma de establecer la dinámica de los estados del sistema, ya que permite incluir la simultaneidad de los efectos del reservorio térmico de manera estocástica

(con un desplazamiento de la frecuencia de Bohr) y la interacción radiativa por efectos del campo electromagnético. El desplazamiento seleccionado de la frecuencia de Bohr a una frecuencia dependiente del tiempo está sujeto a procesos multiplicativos y bajo consideraciones expresadas de acuerdo con el teorema de límite central.

3. METODOLOGIAS Y RESULTADOS

Con el fin de agrupar el conjunto de resultados o las distantes variantes en el cálculo de las propiedades ópticas no lineales, presentamos un esquema general el cual supone iniciar con la ecuación de Liouville y Von-Neumann para la matriz densidad, y resolver el problema de sus elementos de matriz tanto en el dominio de tiempo como en el de frecuencias, y a partir de allí seguir una ruta de cálculo relativamente equivalente.

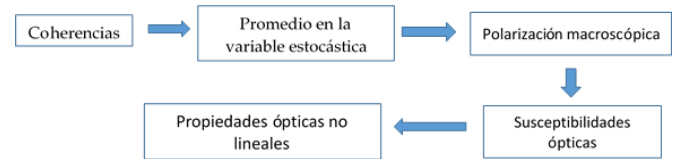


Figura 1. Bajo este esquema podemos incluir: formas perturbativas del campo, efectos de saturación, distintos anchos de líneas, efectos de difusión espectral y acoplamiento intramolecular en la descripción de la estructura.

3.1 Perturbación y Cálculos de Coherencias a Tercer Orden en las OSBE

En este estudio, las OSBE fueron desarrolladas hasta el tercer orden en la coherencia, obteniendo como resultado un conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas, de la forma:

$$\partial_t \tilde{\rho}(t) = C(t) \tilde{\rho}(t) + \mathfrak{R}_1(t), \quad (3)$$

Donde se han definido los siguientes elementos:

$$\tilde{\rho}(t) = \begin{pmatrix} \rho_{ba}^{(3)}(t) \\ \rho_D^{(2)}(t) \\ \rho_{ba}^{(1)}(t) \\ \rho_{ab}^{(1)}(t) \end{pmatrix}; C(t) = \begin{pmatrix} A_-(t) & B(t) & 0 & 0 \\ 0 & -T_1^{-1} & 2B^*(t) & 2B(t) \\ 0 & 0 & A_-(t) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & A_+(t) \end{pmatrix}; \mathfrak{R}_1(t) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B(t) \\ B^*(t) \end{pmatrix} \rho_D^{eq}$$

Donde $A_\pm(t) = \pm[i\xi(t) \mp T_2^{-1}]$ y $B(t) = -\frac{i}{\hbar} H_{ba}(t)$. Los superíndices 1, 2, 3 en la matriz $\tilde{\rho}(t)$ indican los órdenes totales de perturbación de los campos electromagnéticos participantes. Para la solución de la ec. (3) es necesario introducir la forma explícita del operador Hamiltoniano con la representación clásica de los campos incidentes. El nuevo

sistema de ecuaciones integro-diferenciales obtenidas (solución homogénea) es:

$$\partial_t \tilde{\rho}(t) = \tilde{C}(t)\tilde{\rho}(t) + \mathfrak{R}_2(t) \quad (4)$$

Donde

$$\begin{aligned} & \tilde{C}(t) \\ &= \begin{pmatrix} 0 & B(t)C_2(t)\varphi & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2B^*(t)C_1(t) & 2B(t)C_1(t) \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \mathfrak{R}_2(t) \\ &= \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B(t)C_2(t)\varphi \\ B^*(t)C_2(t)\varphi^* \end{pmatrix}, C_{2,1}(t) = \exp[T_{2,1}^{-1}(t - t_0)] \text{ and } \varphi \\ &= \exp\left(\int_{t_0}^t i\xi(t)dt\right) \end{aligned}$$

Aplicamos la metodología propuesta por Colmenares y col. (1995) para la resolución de estas ecuaciones diferenciales estocásticas, consideramos la aproximación de la onda rotante (Paz y col, 2015) (RWA por sus siglas en inglés) y seleccionando únicamente términos con frecuencia cercana a ω_3 , obtenemos las coherencias $\rho_{ba}(t)$ y $\rho_{ab}(t)$ a primer orden en la perturbación. Sustituyendo estos resultados de primer orden y la forma explícita del Hamiltoniano, obtenemos los elementos de matriz densidad para las diferencias poblacionales en el dominio del tiempo. Usando este elemento a segundo orden y resolviendo las ecuaciones homogéneas correspondientes, podemos deducir la expresión para los elementos de la matriz densidad reducida asociada a las coherencias entre estados moleculares. Con ello, calculamos el valor promedio sobre todas las realizaciones de la variable estocástica, y bajo la aproximación ergódica, podemos finalmente encontrar:

$$\begin{aligned} \left\langle \rho_{ba}^{(3)}(t) \right\rangle_{\sigma} &= 2i\Omega_1^2 \Omega^* \rho_D^{eq} [f_1 \\ &+ f_2] \exp[-i\omega_3 t] \exp[i\vec{k}_3 \cdot \vec{r}] \end{aligned} \quad (5)$$

Donde las funciones dependientes de las desintonizaciones en frecuencia bombeo-prueba vienen dadas por

$f_1 = [\tilde{T}_2^{-1} + i\Delta_1]^{-1} [T_1^{-1} - i\Delta]^{-1} [\tilde{T}_2^{-1} - i\Delta_3]^{-1}$; $f_2 = [T_2^{-1} + i\Delta_2]^{-1} [T_1^{-1} - i\Delta]^{-1} [T_2^{-1} - i\Delta_3]^{-1}$; $\Delta_m = \omega_m - \omega_0$; ($m = 1,2$); $\Delta = \omega_1 - \omega_2$; $\Omega_j = \vec{\mu}_{ba} \cdot \vec{E}_j(\omega_j)/\hbar$, se define como la frecuencia de Rabi. Aquí, hemos definido un tiempo de relajación transversal efectivo de la forma $\tilde{T}_2^{-1} = T_2^{-1} + \gamma$, siendo γ la intensidad del ruido. En la ec. (4) hemos empleado para la resolución del promedio un desarrollo de cumulantes (Paz y Mendoza-García, 2012), dada por:

$$\begin{aligned} \langle \exp[imx(t)] \rangle &= \exp[im\langle x(t_1) \rangle] \\ &+ (i^2 m^2 / 2!) \langle x(t_1)x(t_2) \rangle + \dots + (i^n m^n / n!) \langle x(t_1)\dots x(t_n) \rangle \end{aligned} \quad (6)$$

Donde es posible definir $\langle\langle x(t_1) \rangle\rangle = \langle x(t_1) \rangle$, mientras $\langle\langle x(t_1)x(t_2) \rangle\rangle = \langle x(t_1)x(t_2) \rangle$. Aquí, los cumulantes de alto orden son cero, dado el proceso gaussiano considerado. La función de correlación seleccionada $\langle\xi(t_1)\xi(t_2)\rangle = 2\gamma\delta(t_1 - t_2)$ corresponde a ruido blanco (delta-correlacionada). Usando el estado estacionario y la aproximación escalar, podemos obtener una expresión cerrada para la polarización macroscópica no lineal en la condición tensorial, dada por:

$$P(\omega_3) = \chi^{SV}(\omega_3)E(\omega_3) + \chi_{eff}^{coup}(\omega_3)E_1^2 E_2^* \quad (7)$$

En la ec (7) hemos considerado que la polarización no lineal macroscópica inducida está dada por $P(\omega_3) = N \langle\langle \rho_{ba}^{(3)}(\omega_3) \rangle\rangle_{\sigma} \mu_{ab}$, donde el corchete interno denota un promedio sobre todas las realizaciones de la variable aleatoria, mientras que el corchete externo denota un promedio sobre las orientaciones moleculares en el sistema de estudio. Aquí, N representa la concentración química de especies activas, las cuales interactúan con el campo electromagnético externo. En (7), $\chi^{SV}(\omega_3)$ y $\chi_{eff}^{coup}(\omega_3)$ representan la susceptibilidad eléctrica del solvente y la componente efectiva de la susceptibilidad asociada con el proceso de acoplamiento entre los campos incidentes, respectivamente. Considerando un solvente ópticamente transparente (frecuencia lejana no resonante) al campo incidente, y tomando $\chi_{eff}^{coup}(\omega_3)$ como un número complejo, obtenemos:

$$\begin{aligned} Re \chi_{eff}^{coup}(\omega_3) &= 2(g_1 - g_2) \frac{N|\mu_{ba}|^4 \rho_D^{eq}}{\hbar^3}; Im \chi_{eff}^{coup}(\omega_3) \\ &= 2(h_1 + h_2) \frac{N|\mu_{ba}|^4 \rho_D^{eq}}{\hbar^3} \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} g_1 &= \left\{ \frac{\Delta_1 \Delta_3 \Delta - (\Delta_1/T_1 \tilde{T}_2) - (\Delta_3/T_1 \tilde{T}_2) - (\Delta/\tilde{T}_2 \tilde{T}_2)}{[\tilde{T}_2^{-2} + \Delta_1^2][T_1^{-2} + \Delta^2][\tilde{T}_2^{-2} + \Delta_3^2]} \right\}; g_2 \\ &= \left\{ \frac{\Delta_2 \Delta_3 \Delta + (\Delta_3/T_1 T_2) + (\Delta/T_2 T_2) - (\Delta_2/T_2 T_2)}{[T_2^{-2} + \Delta_2^2][T_1^{-2} + \Delta^2][T_2^{-2} + \Delta_3^2]} \right\}; h_1 \\ &= \left\{ \frac{(1/T_1 \tilde{T}_2 \tilde{T}_2 - (\Delta_1 \Delta/\tilde{T}_2) - (\Delta_3 \Delta/\tilde{T}_2) - (\Delta_1 \Delta_3/T_1))}{[\tilde{T}_2^{-2} + \Delta_1^2][T_1^{-2} + \Delta^2][\tilde{T}_2^{-2} + \Delta_3^2]} \right\}; h_2 \\ &= \left\{ \frac{(1/T_1 T_2 T_2 + (\Delta_3 \Delta_2/T_1) - (\Delta_3 \Delta/T_2) + (\Delta \Delta_2/T_2))}{[T_2^{-2} + \Delta_2^2][T_1^{-2} + \Delta^2][T_2^{-2} + \Delta_3^2]} \right\} \end{aligned}$$

Usando la ecuación de Maxwell $\nabla^2 \vec{E} - (1/c^2)(\partial^2 \vec{E}/\partial t^2) = (4\pi/c^2)(\partial^2 \vec{P}/\partial t^2)$ con \vec{P} como la polarización local inducida y considerando la dimensión z como la dirección de propagación en el trayecto óptico, tenemos las respuestas ópticas en términos del coeficiente de absorción no lineal y el índice de refracción no lineal, dados por:

$$\begin{aligned} \alpha^{(3)}(\omega_3) &= \frac{2\pi\omega_3}{\eta^{(3)}(\omega_3)c} Im \chi_{eff}^{coupl}(\omega_3); \eta^{(3)}(\omega_3) \\ &= [1 + 4\pi Re \chi^{SV} + 4\pi Re \chi_{eff}^{coup}(\omega_3)]^{1/2} \end{aligned} \quad (9)$$

En ambos coeficientes hemos considerado la aproximación de variación suave para la envolvente del campo electromagnético. Para el estudio de las respuestas ópticas no lineales, seleccionamos el colorante orgánico Cloruro de Malaquita Verde, dado su amplio uso experimental, además del comportamiento a través de un esquema de dos niveles, y el conocimiento pleno de los parámetros que lo caracterizan relacionado con sus mecanismos de disipación. Empleamos para el modelaje y cálculo de las respuestas ópticas los siguientes parámetros: $\mu_{ab} = 2.81 \times 10^{-18} \text{ erg}^{-1/2} \text{ cm}^{3/2}$ y una frecuencia de Bohr resonante de magnitud $\omega_0 = 3.06 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$. En las Figs. 1 y 2 hemos representado las susceptibilidades ópticas en términos de sus componentes imaginarias y reales, $\text{Im} \chi_{eff}^{coupl}(\omega_3)$ y $\text{Re} \chi_{eff}^{coupl}(\omega_3)$ las cuales definen los coeficientes absorptivos y dispersivos, respectivamente. Ambos coeficientes han sido representados como función de la desintonización de la frecuencia de bombeo respecto a la frecuencia de resonancia del sistema de dos estados Δ_1 y de los tiempos de relajación. El incremento de γ , implica una reducción en el tiempo de relajación efectivo, asociado este último con la coherencia inducida. Notamos la atenuación en la propiedad óptica como una consecuencia de la orientación de los momentos dipolares moleculares con el campo eléctrico.

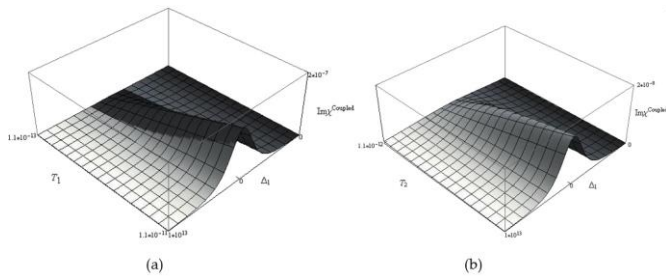


Figura 1. Coeficiente de absorción no lineal como función del desintonizamiento Δ_1 y de los tiempos de relajación transversal: a) $\gamma = 0$ y b) $\gamma = 1.1 \times 10^{12}$

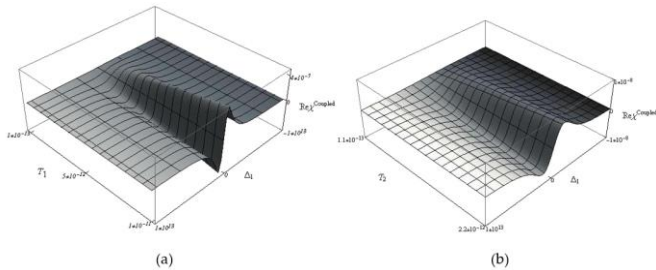


Figura 2. Índice de refracción no lineal como función del desintonizamiento de bombeo Δ_1 y de los tiempos de relajación: a) $\gamma = 0$ and b) $\gamma = 1.1 \times 10^{12}$.

En la Figura 2 hemos considerado el agua como solvente, con índice de refracción 1,333. El perfil de dispersión varía asimétricamente alrededor de este valor, siendo coincidente únicamente en la región de resonancia. El tratamiento que hemos realizado refleja el comportamiento de los coeficientes dispersivos y absorptivos no lineales en este espacio de desintonización y relajación, cuando la incidencia perturbativa es tan sólo al mínimo orden. Esto es, la señal generada de FWM requiere una oscilación de poblaciones al segundo orden. Hemos resuelto el problema en el dominio del tiempo para la matriz densidad reducida y finalmente, evaluamos las

componentes de Fourier para el cálculo de polarización. Con esta forma, hemos evitado los incidentes de correlación que se presentan a dos tiempos distintos entre el campo electromagnético y la respuesta por parte de la susceptibilidad macroscópica, esto es, la integral de polarización dada por $P(t) = \int \chi(t-t')E(t')dt'$. Este tipo de metodologías temporales son muy válidas a medida que la interacción radiación-materia es muy débil. Sin embargo, no siempre se dispone de generaciones de FWM para campos de bombeos muy poco intensos. Este tipo de situaciones experimentales son complicadas cuando se pretende el registro y detección de la señal para muy bajas intensidades del campo perturbador.

3.2 Efectos de Saturación por Parte del Haz de Bombeo

El formalismo que a continuación se presenta establece un tratamiento igualitario para los haces de débil intensidad (prueba y señal), pero define un tratamiento del haz de alta intensidad que perturba el sistema molecular, bajo un esquema perturbativo, con desarrollos en serie de muy alto orden. Esto define lo que en la literatura se conoce como efectos de saturación por parte del bombeo. No se pretende ir adicionando términos de perturbación en la serie e ir resolviendo el problema. Se ha diseñado una metodología en la cual no se establece a priori la condición para la amplitud del bombeo, sino que se restringe el orden total, dependiendo del proceso fotónico, sujeto a la no violación de la aproximación de onda rotante. Es esta última la que condiciona el término a considerar, lo cual incluye esquemas de desarrollos infinitos para las amplitudes en el haz de bombeo. Seguimos manteniendo la presencia del reservorio térmico a través del corrimiento de la frecuencia de resonancia determinista empleando el tratamiento de Liouville en la matriz densidad reducida. Los tratamientos de saturación inducidos por “Efectos de altas potencia de bombeo” High-pump-power effects” serán considerados en el dominio de Fourier. A diferencia del caso anterior y en vista de su complejidad de cálculo, la ecuación dinámica $\partial_t \rho(t) = W_\xi(t)\rho(t) + \mathfrak{R}se$ se resuelve empleando transformaciones de Fourier para el cálculo de las componentes diagonales y no diagonales de la matriz densidad en el dominio de frecuencias, lo cual resulta:

$$\rho_{ba}(\omega_3, \xi) = \left[i\Omega_3 Y_1 - 2i\Omega_3 \left(\frac{1}{L_1^*} + \frac{1}{L_3} \right) |\Omega_1|^2 - 2i\Omega_1^2 \Omega_2^* \left(\frac{1}{L_2^*} + \frac{1}{L_1} \right) \right] \frac{\rho_D^{dc}}{L_3 Y_1} \quad (10)$$

$$\rho_{ba}(\omega_2, \xi) = \left[i\Omega_2 Y_1 - 2i\Omega_2 \left(\frac{1}{L_1^*} + \frac{1}{L_2} \right) |\Omega_1|^2 - 2i\Omega_1^2 \Omega_3^* \left(\frac{1}{L_3^*} + \frac{1}{L_1} \right) \right] \frac{\rho_D^{dc}}{L_2 Y_1} \quad (11)$$

$$\rho_{ba}(\omega_1, \xi) = i\Omega_1 \frac{\rho_D^{dc}}{L_1} \quad (12)$$

Para la componente de frecuencia cero de la diferencia poblacional $\rho_D(t)$ se tiene la expresión de la forma $\rho_D^{dc} = \rho_D^{eq} [|L_1|^2 T_2^2 / |L_1|^2 T_2^2 + 4S]; L_j = L_j(\xi)$ dada por $L_{2n+1} = i(\xi - \omega_{2n+1}) + T_2^{-1}; S = |\Omega_1|^2 T_1 T_2$ es el parámetro de saturación y la función Y_1 está dada por $Y_1 = \Gamma_1(\Delta) +$

$2|\Omega_1|^2(\mathbf{1}/L_2^* + \mathbf{1}/L_3)$, donde $\Gamma_1(\Delta) = T_1^{-1} - i\Delta$. Es importante destacar que la presencia del solvente se la describe en términos de la distribución Lorentziana escogida. Es allí donde reside el efecto colisional (Mastrodomenico y col. 2012) y el desplazamiento de la frecuencia de resonancia se describe en términos de una variable aleatoria $\sigma(t)$. Escogemos $\langle \xi(t) \rangle = 0$ conforme el teorema de límite central. Tomando el promedio de la coherencia sobre la distribución $\xi(t)$ en la aproximación escalar, obtenemos $\langle \rho_{ba}(\omega_k, \xi) \rangle_\sigma$, para valores de $k = 1, 2, 3$. Estas cantidades promediadas son subsecuentemente usadas en el cálculo de las susceptibilidades ópticas inducidas.

Para llevar a cabo los promedios mencionados anteriormente, Van Kampen (1981) ha propuesto un método en el que resuelve formalmente la ecuación diferencial estocástica asumiendo que es determinista, y luego toma un promedio sobre las realizaciones de la variable estocástica. Un enfoque diferente consiste en tomar el mismo promedio antes de resolver las ecuaciones ópticas de Bloch (OBE por sus siglas en inglés). En este último caso, el conjunto de ecuaciones diferenciales obtenidas puede describirse como un proceso Ornstein-Uhlenbeck (OUP). En este trabajo, resolvemos las OBE como si fueran deterministas y luego, reconociendo el hecho de que depende de las realizaciones de ξ , tomamos el promedio de su conjunto sobre la distribución de estados con frecuencia molecular entre ξ y $\xi + d\xi$. Así, resolviendo las ecuaciones estocásticas y tomando un promedio de conjunto en lugar de un promedio de tiempo, hemos pasado por alto el problema de resolver los promedios que involucran el término de ruido multiplicativo. Con esto, la componente de Fourier de la polarización no lineal compleja local será de la forma:

$$P(\omega_3) = N \langle \langle \rho_{ba}(\omega_3, \xi) \rangle_\sigma \mu_{ab} \rangle_\theta \quad (13)$$

En la aproximación tensorial, obtenemos:

$$\begin{aligned} P(\omega_1) &= \chi^{SV}(\omega_1)E(\omega_1) + \tilde{\chi}_{eff}^{(1, incoh)}(\omega_1)E(\omega_1) \\ P(\omega_2) &= \chi^{SV}(\omega_2)E(\omega_2) \\ &+ [\tilde{\chi}_{eff}^{(1, incoh)}(\omega_2) + \tilde{\chi}_{eff}^{(3, coh)}(\omega_2)]E(\omega_2) \\ &+ \tilde{\chi}_{eff}^{(3, coup)}(\omega_3)E(\omega_1)E(\omega_1)E^*(-\omega_3) \\ P(\omega_3) &= \chi^{SV}(\omega_3)E(\omega_3) \\ &+ [\tilde{\chi}_{eff}^{(1, incoh)}(\omega_3) + \tilde{\chi}_{eff}^{(3, coh)}(\omega_3)]E(\omega_3) \\ &+ \tilde{\chi}_{eff}^{(3, coup)}(\omega_3)E(\omega_1)E(\omega_1)E^*(-\omega_2) \end{aligned} \quad (14)$$

$\tilde{\chi}_{eff}^{(3, coup)}(\omega_j)$ es la susceptibilidad escalar efectiva compleja a la frecuencia ω_j , la cual refiere a los procesos de acoplamiento señal-bombeo ($j = 2$) y prueba-bombeo ($j = 3$), respectivamente; $\tilde{\chi}_{eff}^{(3, coh)}(\omega_j)$ ($j = 2, 3$) y $\tilde{\chi}_{eff}^{(1, incoh)}(\omega_k)$ ($k = 1, 2, 3$) representan las componentes de las susceptibilidades asociadas a las contribuciones coherentes e incoherentes para la absorción y dispersión de los haces débiles, respectivamente. El superíndice en χ_{eff} representa el mínimo orden requerido para esta contribución no despreciable del proceso fotónico que tiene lugar. Es importante señalar la asimetría en las ecs. (14) para la prueba y señal en relación a

la del haz de bombeo, misma que se debe al tratamiento asimétrico dado en teoría de perturbaciones de primer orden a los haces débiles y un tratamiento a todos los órdenes en el haz de bombeo. El factor de acoplamiento entre los haces de prueba y señal que podría generar fotones a la frecuencia de bombeo es muy débil y por ello, no aparece el proceso de acoplamiento en el lado derecho de la ec. (14.a). En lo sucesivo y por simplicidad, consideramos la condición de degenerancia $\omega_1 \approx \omega_2$, como condición relativa a los efectos de máximos de pulsación de población (Marquez y col. 1993). Considerando $Y_\xi = 4ST_2^2|L_\xi|^2$ en la expresión para ρ_D^{dc} como un parámetro de desarrollo en la serie $(1 + Y_\xi)^{-1}$, expresamos las susceptibilidades ópticas de la forma:

$$\begin{aligned} \tilde{\chi}_{eff}^{(1, incoh)}(\omega_j, z) &= i \frac{|\mu_{ba}|^2 N}{\hbar} \rho_D^{eq} \sum_{n=0}^M (-1)^n \left(\frac{4S}{T_2^2} \right)^n \langle \Phi_\xi^{(1, n)} \rangle_\sigma \quad (j = 1, 2, 3) \\ \tilde{\chi}_{eff}^{(3, coh)}(\omega_k, z) &= -4i \frac{|\mu_{ba}|^4 N T_1}{\hbar^3 T_2} \rho_D^{eq} \sum_{n=0}^M (-1)^n (n + 1) \left(\frac{4S}{T_2^2} \right)^n \langle \Phi_\xi^{(3, n)} \rangle_\sigma |E(\omega_1)|^2 \quad (k = 2, 3) \\ \tilde{\chi}_{eff}^{(3, coup)}(\omega_k, z) &= |E(\omega_1)|^{-2} \tilde{\chi}_{eff}^{(3, coh)}(\omega_k, z) \quad (k = 2, 3) \end{aligned} \quad (15)$$

Donde M es un orden requerido para garantizar la convergencia de esas expresiones. Hemos definido además $\Phi_\xi^{(1, n)} = L_\xi^{-1} |L_\xi|^{-2n}$ y $\Phi_\xi^{(3, n)} = L_\xi^{-1} |L_\xi|^{-(2n+2)}$. Aquí, las funciones $\Phi_\xi^{(1, n)}$ y $\Phi_\xi^{(3, n)}$ contienen toda la estocasticidad por la presencia del reservorio térmico. Estos desarrollos de Fourier son válidos para las funciones estocásticas estacionarias, es decir, valores medios definidos y función de correlación estacionaria. Los valores promedio del conjunto en las ecuaciones (15) se pueden calcular a partir de la forma $\langle W \rangle_\xi = \int_{-\infty}^{\infty} W_\xi P(\xi) d\xi$, donde $P(\xi)$ es la densidad de probabilidad de los eventos con frecuencia ξ cercana a la establecida por Bohr ω_0 . En otros trabajos relacionados con esta temática, hemos considerado el uso de funciones del tipo Voigt como distribución de probabilidades, de mucha importancia en problemas espectroscópicos. En esos casos empleamos aproximantes asintóticos de Padé, definidos a través de desarrollos cuasi-fraccionales (Puerta y Martín, 1981; Martín y Puerta, 1981; Romero-Depablos y col. 2009; Paz y col. 2016). Sin embargo, en este trabajo y por simplicidad, consideramos la función de probabilidad del tipo $P(\xi) = (2\pi\gamma\tau)^{-1/2} \exp[-(\xi - \omega_0)^2/2\gamma\tau]$, donde ξ es ahora considerada a través de un OUP con intensidad γ y una función de correlación exponencial con velocidad de decaimiento τ . El término n de la función compleja Φ_ξ puede ser calculado si expresamos de la forma $\Phi_\xi^{(1, n)} = Re \Phi_\xi^{(1, n)} - i Im \Phi_\xi^{(1, n)}$, donde ahora sus partes reales e imaginarias vienen dadas por:

$$\begin{aligned} \left\langle Re \Phi_{\xi}^{(1,n)} \right\rangle_{\sigma} &= \frac{T_2}{2n} \left[T_2 - \frac{\partial}{\partial (T_2^{-1})} \right] \left\langle Re \Phi_{\xi}^{(1,n-1)} \right\rangle_{\sigma} \\ \left\langle Im \Phi_{\xi}^{(1,n)} \right\rangle_{\sigma} &= \frac{T_2}{2n} \left[\frac{\partial}{\partial \Delta_1} \right] \left\langle Re \Phi_{\xi}^{(1,n-1)} \right\rangle_{\sigma}, \end{aligned} \quad (16)$$

Donde el término para $n = 0$ viene dado por:

$$\begin{aligned} \left\langle \Phi_{\xi}^{(1,0)} \right\rangle_{\sigma} &= \frac{1}{\sqrt{\gamma\tau}} \{ Re \theta_0 - i Im \theta_0 \} \text{ siendo } \theta_0 \\ &= \left[1 - erf \left(\frac{T_2^{-1} - i\Delta_1}{\sqrt{2\gamma\tau}} \right) \right] exp \left[\frac{(T_2^{-1} - i\Delta_1)^2}{2\gamma\tau} \right] \end{aligned} \quad (17)$$

$erf(u)$ es la función error evaluada en u , y en la que hemos considerado que $\left\langle \Phi_{\xi}^{(3,n)} \right\rangle_{\sigma} = \left\langle \Phi_{\xi}^{(1,n+1)} \right\rangle_{\sigma}$. Una vez calculados estos términos asociados a las susceptibilidades complejas efectivas tanto incoherentes como coherentes, se obtienen para los coeficientes de absorción no lineal y el índice de refracción no lineal las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} \alpha_k(\omega_k, z) &= \frac{2\pi\omega_k Im \left[\lambda \sum_{n=0}^M \tilde{L}_n(S) \left\langle \Phi_{\xi}^{(1,n)} \right\rangle_{\sigma} \right]}{c\eta_k(\omega_k, z)}; \eta_k(\omega_k, z) \\ &= \left\{ \eta_0^2 + 4\pi Re \left[\lambda \sum_{n=0}^M \tilde{L}_n(S) \left\langle \Phi_{\xi}^{(1,n)} \right\rangle_{\sigma} \right] \right\}^{1/2} \end{aligned} \quad (18)$$

$\tilde{L}_n(S) = (n + 1)(-1)^n \left(\frac{4S}{T_2^2} \right)$; $\lambda = i|\mu_{ba}|^2 N\rho_D^{eq}/\hbar$. El formalismo aquí presentado tiene aplicabilidad sólo cuando la expresión $4S/T_2^2 |L_{\xi}|^2$ es menor que uno. Los resultados obtenidos en este trabajo son útiles para situaciones en las que se emplean haces láser de intensidad moderada o alta para la determinación de los parámetros de relajación asociados al sistema activo sumergido en un reservorio térmico. La intensidad moderada o alta queda establecida de forma experimental cuando los procesos fotónicos que comienzan a surgir tienen dependencias con términos de alto orden con la amplitud del haz de bombeo (normalmente superior al cuadrático).

3.3 Simetrías en las Respuestas Ópticas de un Sistema de Dos Niveles

Hemos visto la importancia que tiene el análisis de los parámetros de relajación en las propiedades ópticas. En este contexto óptico se propone una metodología para la estimación de los tiempos de relajación, la cual se basa en algunas propiedades de simetría de las respuestas ópticas no lineales. Estas simetrías son evidentes en el análisis de estas propiedades en función de la desintonización de los haces incidentes definidos en las superficies y las correspondientes curvas de nivel en el espacio de frecuencias. La simetría a la que nos referimos, corresponde al comportamiento de la intensidad de la señal FWM o a las propiedades ópticas no lineales del índice de absorción o refracción, en relación con las frecuencias ópticas asociadas a los haces de bombeo y de prueba. Nuestro modelo se basa en el cálculo de los tiempos de relajación utilizando los ejes mayor y menor de la elipse

que representa el coeficiente de absorción después de las transformaciones unitarias, en función de la desintonización de frecuencia de los haces de bombeo y prueba. Consideramos la presencia del baño térmico a través del desplazamiento de la frecuencia del Bohr. De la ec. (4) obtenemos la componente de Fourier de la coherencia en tercer orden en la teoría de la perturbación, expresado como:

$$\left\langle \rho_{ba}^{(3)}(\omega_3) \right\rangle_{\xi} = 2i\Omega_1^2 \Omega_2^* \rho_D^{eq} exp(ik_3 r) \Psi(\Delta_1, \Delta_2) \quad (19)$$

Siendo $\Psi(\Delta_1, \Delta_2) = \frac{\{T_2^{-2} + \hat{T}_2^{-2} - 2iT_2^{-1}(\Delta_1 - \Delta_2) - \hat{T}_2^{-1}(3\Delta_1 - \Delta_2) - \Delta_3(\Delta_1 - \Delta_2)\}}{\hat{Q}_1 \hat{Q}_2 \hat{Q}_3 \hat{T}_1(\Delta)}$. $\hat{Q}_k = \hat{T}_2^{-1} - i\Delta_k$, $Q_k = T_2^{-1} - i\Delta_k$ ($k = 1, 2, 3$) y donde ahora el tiempo de relajación transversal efectivo queda definido como $\hat{T}_2^{-1} = T_2^{-1} + 2\gamma$. En la aproximación tensorial, la expresión para la polarización viene dada por la ec. (5). Usando la ecuación de Maxwell para definir la dinámica del campo electromagnético en la aproximación de envolvente suave, tenemos:

$$\frac{dE(\omega_3)}{dz} = -\alpha^{(3)}(\omega_3)E(\omega_3) \quad (20)$$

En donde el coeficiente absorptivo $\alpha^{(3)}(\omega_3)$ en la señal de FWM a la frecuencia ω_3 es:

$$\alpha^{(3)}(\omega_3) = \frac{2\pi\omega_3}{\eta^{(3)}(\omega_3)c} Im \chi^{(3)}(\omega_3) \quad (21)$$

En la Fig. 3 hemos representado el coeficiente de absorción (a) y el índice de refracción (b) no lineal, como función de las desintonizaciones de bombeo y prueba en referencia a la frecuencia de Bohr. Este tipo de representaciones son denominadas propiedades ópticas en el espacio de frecuencias. Para efectos de lo que pretendemos en esta sección, haremos uso de tales representaciones para elucidar de allí algunas propiedades de simetría inherentes a su comportamiento que permita evaluar el tiempo de relajación transversal, que como vimos anteriormente, juega un rol fundamental en la física asociada a estas respuestas ópticas. Con el fin de estudiar tales propiedades, representamos las mismas en función de las desintonizaciones en frecuencia de la forma $\alpha^{(3)}(\Delta_1, \Delta_2)$ vs. (Δ_1, Δ_2) y $(\eta^{(3)}(\Delta_1, \Delta_2))$ vs. (Δ_1, Δ_2) . Observamos en la Fig. 3(a) un único máximo en las coordenadas (0,0) en el plano (Δ_1, Δ_2) .

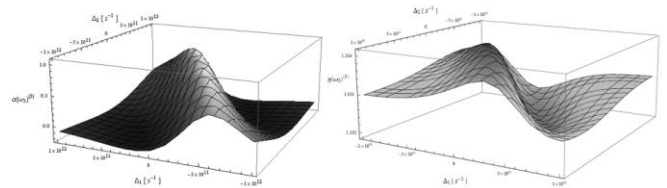


Figura 3. (a) Coeficiente de absorción no lineal y (b) el índice de refracción no lineal, en el espacio de las frecuencias (Δ_1, Δ_2) .

En la Fig. 3(b) para el índice de refracción se puede observar que la intensidad global varía poco a lo largo del plano.

Realizando las correspondientes sustituciones, se pueden obtener expresiones tanto para el coeficiente de absorción como para el índice de refracción no lineal a la frecuencia indicada, en función de la desintonización de frecuencia, como se indica a continuación:

$$\alpha^{(3)}(\Delta_1, \Delta_2) = \frac{C_1}{\eta_0} \left(f_{00} + \sum_{k+j=2} f_{kj} \Delta_1^k \Delta_2^j \right) \quad (22)$$

En la ec. (22) hemos considerado que $\eta^{(3)}(\Delta_1, \Delta_2) = \eta_0(1 + Q_2/\eta_0^2)^{1/2} \approx \eta_0$, donde $\eta_0 \approx 1.333$ correspondiente al solvente puro. Podemos observar que la superficie de dispersión presenta una inflexión precisamente en la coordenada (0,0) en el plano (Δ_1, Δ_2) . Aquí hemos definido las funciones

$$f_{00} = \phi_{23}/a + \tilde{\phi}_{13}/b$$

$$f_{11} = 6\phi_{23}/T_2 + \left(\frac{4T_1T_2}{b} + \frac{1}{T_1} \right) \tilde{\phi}_{13}$$

$$f_{20} = -\frac{2}{T_2} \phi_{23} - \left(\frac{3}{T_2} + \frac{2}{T_1} \right) \tilde{\phi}_{13}$$

$$f_{02} = -\frac{3}{T_2} \phi_{23} - \frac{1}{T_2} \tilde{\phi}_{13}; \text{ y}$$

los coeficientes elípticos de la forma $a = T_1T_2^2$ y $b = T_1\hat{T}_2^2$. De igual forma, definimos las funciones $\phi_{23} = (L_2L_\Delta L_3)^{-1}$ y $\tilde{\phi}_{13} = (\hat{L}_1L_\Delta \hat{L}_3)^{-1}$. En este caso $\hat{L}_k = \hat{T}_2^{-2} + \Delta_k^2$; $L_k = T_2^{-2} + \Delta_k^2$ para $k=1, 2, 3$ $L_\Delta = T_1^{-2} + \Delta^2$ y el coeficiente $C_1 = \frac{4\pi\omega_3 N |\mu_{ba}|^4 \rho_D^{eq}}{\hbar^3 c}$.

En este apartado se propone la determinación de los tiempos de relajación transversal y longitudinal pero en una forma distinta a lo habitual. Para colorantes orgánicos los tiempos de relajación longitudinal y transversal suelen hallarse definiendo el perfil de absorción, pero considerando los anchos medios a la altura media. Típicamente es lo que en óptica o espectroscopia se corresponde con el semi-ancho a la semi-alura (HWHM). Es importante destacar que nuestra propuesta se basa en el comportamiento de las propiedades ópticas no lineales. Por ejemplo, en el caso de los colorantes orgánicos, las relaciones siguientes $1 \ll \Delta_j^2 T_k^2$ son válidas para los casos $j, k = 1, 2$. Con esta aproximación $\phi_{23} \approx a^2$ y la ec. (22) se transforma en $\tilde{\alpha}(\Delta_1, \Delta_2) = \sum_{k+j=2} f_{kj} \Delta_1^k \Delta_2^j$ (Fig. 4). Este nuevo coeficiente de absorción no lineal puede transformarse en un espacio rotado de la forma $\tilde{\alpha}(\tilde{\Delta}_1, \tilde{\Delta}_2) = \lambda_1 \tilde{\Delta}_1^2 + \lambda_2 \tilde{\Delta}_2^2$, donde aparecen los coeficientes $\lambda_j = \lambda_j(T_1, T_2)$. En un espacio rotado $\tilde{\epsilon}(\tilde{\Delta}_1, \tilde{\Delta}_2)$ se puede observar que las curvas de nivel generadas se pueden describir a través de una figura elíptica con eje mayor $c^2 = \tilde{\alpha}/\lambda_1$ y eje menor $d^2 = \tilde{\alpha}/\lambda_2$ (Fig. 5).

Como se puede ver, de los semiejes es posible extraer información de los tiempos de relajación. Este ejemplo de cálculo demuestra cómo al establecer las propiedades de simetría asociadas a las propiedades ópticas no lineales, podemos determinar información útil de los procesos de relajación (Paz y col. 2017). Ahora bien, dado que ambos valores propios dependen exclusivamente de los tiempos de relajación T_1 y T_2 , a través de las expresiones aproximadas

$\lambda_1 \approx (T_1T_2 - T_2^2)/2$ y $\lambda_2 \approx (19T_1T_2 - 3T_2^2)/2$, es posible determinar ambos tiempos (en unidades de s^{-1}) directamente a partir de la curva de nivel, considerando los dos semiejes c y d , a través de un sistema de dos ecuaciones para λ_1 y λ_2 .

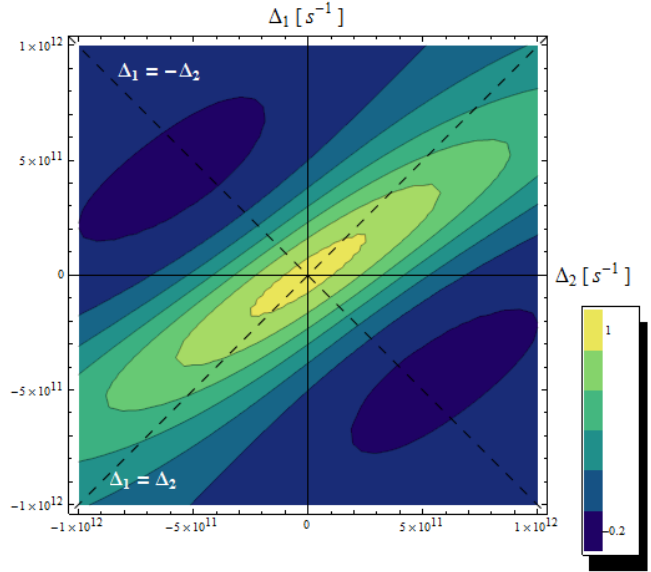


Figura 4. Representación (Curva 2D) del coeficiente de absorción en el espacio de frecuencias.

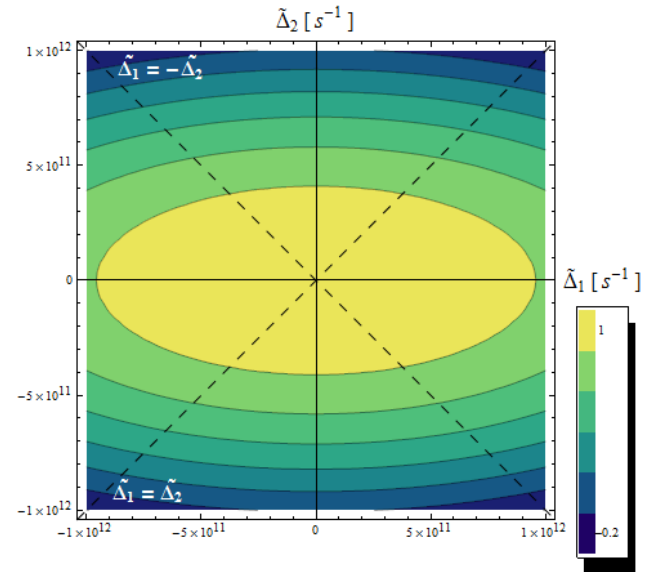


Figura 5. Coeficiente de absorción en el espacio transformado

Este método introduce una importante posibilidad de calcular los tiempos de relajación fundamentales que no requieren una identificación previa del sistema molecular en estudio, en las condiciones del modelo general aquí presentado (Paz y col. 2016, 2017).

3.4 Difusión Espectral y Propiedades Ópticas No Lineales

Los efectos de la difusión espectral sobre la susceptibilidad no lineal de tercer orden para sistemas cuánticos de dos y tres niveles, inmerso en un reservorio térmico, se evalúan con una señal de mezcla de cuatro ondas a través del formalismo de la

matriz de densidad. Las ecuaciones ópticas de Bloch se resuelven para un sistema cuántico de dos niveles que permite la relajación en un estado cuántico del reservorio y para un sistema cuántico de tres niveles sin considerar la relajación en el reservorio; en ambos casos, se incluye la difusión espectral. Es decir, se comparan las modificaciones en la respuesta óptica no lineal para el caso en el que el tercer estado $|C\rangle$ del sistema pertenece al reservorio y el caso en el que pertenece al sistema molecular activo. Además, en los modelos cuánticos se utiliza una distribución de la frecuencia natural, que sigue una función lorentziana. De esta manera, se puede investigar el efecto potencial de la relajación cruzada sobre la absorción óptica no lineal y las respuestas de dispersión. Consideramos un modelo de un sistema cuántico de dos niveles no homogéneamente ensanchado (Fig. 6).

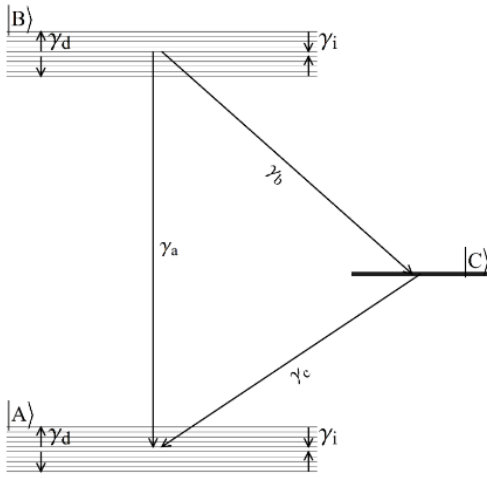


Figura 6. Diagrama de energía para un sistema de dos niveles, el cual incluye la relajación de cruce en los estados bases y excitados. El sistema relaja sobre un estado del reservorio

Para considerar la difusión espectral en este tipo de sistemas y evaluar su incidencia en las respuestas ópticas, resolvemos las ecuaciones de Bloch ópticas convencionales. A diferencia de los casos anteriores, nuestro sistema de estudio contiene un estado del reservorio en el mecanismo de relajación. No explicitamos, como en los casos anteriores, un corrimiento en la frecuencia de Bohr por presencia del baño térmico. En otras palabras, hacemos uso de las ecuaciones de Bloch ópticas convencionales pero a diferencia de los casos anteriores, explicitamos los mecanismos de relajación hacia y dentro de la banda de estados. Necesitamos obtener la coherencia al tercer orden. A través del desarrollo perturbativo, es necesario consolidar las coherencias al primer orden, y con ellas los términos de diferencias poblacionales al segundo orden (Moncada y col. 2018). En este tratamiento, resolvemos los elementos de matriz densidad tanto diagonales como no diagonales en el espacio de frecuencias. Las coherencias al tercer orden están dadas por:

$$\rho_{ba}^{(3)}(\omega_3) = -\frac{i|\mu_{ba}|^2\mu_{ba}E_1^2E_2^*\rho_D^{(0)}}{\hbar^3D_3(\Gamma_3 + \gamma_a + \gamma_b - i\Delta)} \left[\left(\frac{1}{D_1} + \frac{1}{D_2^*} \right) f_2 + g(\omega_0)g_2 \right] \quad (23)$$

Γ_3 es la velocidad de relajación o inverso al tiempo de relajación de difusión espectral,

$$f_2 = 2 + \frac{\gamma_b}{\Gamma_3 + \gamma_c - i\Delta}; \quad g_2 = -\frac{2\pi\Gamma_3 \left[\Delta^2 + i\Delta(\Gamma_3 + 2\gamma_c + \gamma_b) - \gamma_c(\gamma_c + \Gamma_3) - \frac{\gamma_b}{2}(\Gamma_3 + \gamma_a + \gamma_b + \gamma_c) \right]}{(\gamma_c - i\Delta)(\gamma_a + \gamma_c - i\Delta)(\Gamma_3 + \gamma_c - i\Delta)}$$

En la coherencia dada por la ec. (23) observamos la función de distribución $g(\omega_0)$ seleccionada en este caso como una lorentziana $g(\omega_0) = \Gamma_4[(\omega_0 - \omega_c)^2 + \Gamma_4^2]^{-1}/\pi$ de amplio uso en espectroscopia. Luego de resolver la integral:

$$P(\omega_3) = N \int_0^\infty (\mu_{ab}\rho_{ba}^{(3)}(\omega_3) + c.c.) d\omega_0, \quad (24)$$

Obtenemos la susceptibilidad a tercer orden a la frecuencia ω_3 , dada por:

$$\chi_{2E+R}^{(3)}(\omega_3) = -\frac{iA(I f_2 + I_1 g_2)}{\Gamma_3 + \gamma_a + \gamma_b - i\Delta}. \quad (25)$$

Distinguiendo que esta respuesta se corresponde para un sistema de dos estados en presencia del reservorio térmico (2E+R). En la ec. (25) tenemos que:

$$A = N|\mu_{ba}|^4\rho_D^{(0)}/\hbar^3; \\ J = i \ln \frac{\Gamma_2^2 + \omega_2^2}{\Gamma_2^2 + \omega_1^2} + \tan^{-1} \frac{\omega_2}{\Gamma_2} + \tan^{-1} \frac{\omega_1}{\Gamma_2} \approx \pi \\ I = \int_0^\infty D_3^{-1} [D_1^{-1} + (D_2^*)^{-1}] d\omega_0 \approx \frac{\pi}{\Gamma_2 - i\Delta} \\ I_1 = \int_0^\infty \frac{g(\omega_0)}{D_3} d\omega_0 \approx ig(\omega_3) \left\{ \frac{1}{2} \ln \frac{\omega_3^2}{\Gamma_4^2 + \omega_c^2} - \frac{\omega_c - \omega_3 - i\Gamma_2}{\Gamma_4} \left[\frac{\pi}{2} \tan^{-1} \frac{\omega_c}{\Gamma_4} \right] \right\}.$$

Se trata de una banda de forma lorentziana centrada en ω_c y con un semi-ancho a la semi-altura dado por el parámetro Γ_4 . Es importante además considerar que las cantidades encontradas anteriormente están sujetas al conjunto de condiciones $\Gamma_4, \omega_1, \omega_2 \gg \Gamma_2, \gamma_a|\Delta|$. Estas condiciones surgen, porque en el proceso de FWM es conveniente fijar frecuencias de bombeo y de prueba cercanas entre sí y con respecto a la frecuencia de resonancia del par de estados moleculares. En las Figs. (7) consideramos las partes reales e imaginarias de la susceptibilidad óptica como función de la magnitud adimensional ΔT_2 .

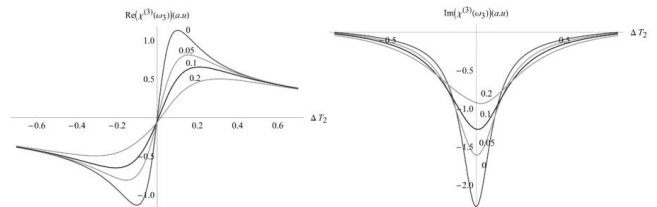


Figura 7. Parte real (a) y parte imaginaria (b) de la susceptibilidad óptica como función del parámetro ΔT_2 para distintas fortalezas del proceso de difusión espectral en las condiciones $\gamma_a = \gamma_b = 10\gamma_c = \Gamma_2$

Observamos cómo la propiedad dispersiva o absorptiva disminuye en su intensidad a medida que aumenta la intensidad de la difusión hacia el estado del reservorio. Notamos que el efecto de contraste dispersivo se hace cada vez

más plano con la mayor disipación desde el estado molecular superior. Así mismo, notamos que la absorción neta del estado inferior al superior se hace menor, dado que la energía que se absorbe se disipa inmediatamente hacia el estado del reservorio. En la coherencia a tercer orden a la frecuencia de la señal de FWM, podemos observar que en el caso que no exista difusión espectral entre la banda de los estados moleculares, ni exista el canal de relajación hacia el estado del reservorio térmico, la coherencia se reduce a

$$\rho_{ba}^{(3)}(\omega_3) = -\frac{2i|\mu_{ba}|^2\mu_{ba}E_1^2E_2^*\rho_D^{(0)}}{\hbar^3D_3\Gamma_1(\Delta)}\left[\left(\frac{1}{D_1} + \frac{1}{D_2^*}\right)\right], \quad (26)$$

Donde $\Gamma_1(\Delta) = T_1^{-1} - i\Delta$, es decir, el único mecanismo de disipación que tiene lugar es el que corresponde entre las poblaciones moleculares mediado por el tiempo de relajación longitudinal. Este resultado fue empleado por Franco y col. (1990) con algunos conceptos propios de teoría de grupos, para el estudio de las propiedades de simetría de la señal de FWM en el espacio de Fourier.

Una representación distinta y más realista corresponde a la representación de los procesos multifotónicos que tienen lugar en un esquema de tres niveles cuánticos. Es decir, a diferencia del caso anterior, consideramos tres estados cuánticos moleculares sin la presencia del estado del reservorio. Conceptualmente, a diferencia del caso anterior, en este caso debemos resolver un sistema matricial de 3x3 donde todos los estados son de la molécula y la presencia del reservorio térmico sólo se explicita a través de los tiempos de relajación longitudinal y transversal. Para ello tenemos el siguiente diagrama (Fig. 8):

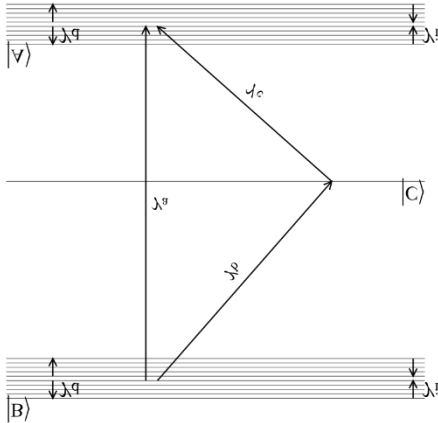


Figura 8. Diagrama de energía para un sistema cuántico de tres estados.

En este sistema consideramos como frecuencia de resonancia aquella que se determina desde los puntos medios de cada una de las bandas de los estados moleculares. Ahora, el estado $|C\rangle$ es un canal de relajación de la molécula (estado sin ensanchamiento). Para efectos de cálculo, es necesario que este tercer estado se encuentre lejos de la región de resonancia, referida a las frecuencias de los haces de bombeo y de prueba, pero colocado exactamente a la mitad de la diferencia neta de energía entre los estados moleculares fundamental y excitado. A diferencia del caso anterior, donde es necesario resolver una matriz densidad 2x2 y explicitar la difusión espectral

intrabanda y definir la cinética de relajación hacia el estado del reservorio, ahora tenemos que resolver el sistema de la matriz densidad empleando el siguiente conjunto de ecuaciones diferenciales en el dominio del tiempo:

$$\begin{aligned} \partial_t \rho_{bb} &= -\frac{i}{\hbar} (H_{ba}\rho_{ab} - \rho_{ba}H_{ab} + H_{ca}\rho_{ac} \\ &- \rho_{ca}H_{ac}) - \gamma_a\rho_{bb} - \gamma_b\rho_{bb} - \frac{\rho_{bb}}{T_3} \\ &+ \frac{g(\omega_{ab})}{T_3} \int_0^\infty \rho_{bb}(\omega'_{ab}, t) d\omega'_{ab} \partial_t \rho_{jk} \\ &= -\frac{i}{\hbar} [H_{jk}(\rho_{jj} - \rho_{kk}) + H_{kl}\rho_{lj} - \rho_{kl}H_{lj}] \\ &- (\Gamma_{jk} + i\omega_{jk})\rho_{jk} \end{aligned} \quad (27)$$

Para $j, k, l = \{a, b, c\}$ y $j \neq k \neq l$

$\partial_t \rho_{mn} = \partial_t \rho_{nm}^*$ Con $n, m = \{a, b, c\}$ y $n \neq m$.

Las disminuciones de la tasa de población entre los niveles del sistema se etiquetan como se muestra en la Fig. 8. El inverso de los tiempos de relajación transversal del sistema se denomina Γ_{ij} . En este modelo, la frecuencia natural entre los estados moleculares ensanchados es $\omega_{ab} = \omega_0$ y el inverso del tiempo de relajación transversal es $\Gamma_{ab} = \Gamma_2$. La condición impuesta de estar distante de la región de resonancia para la frecuencia de los haces incidentes, permite no considerar explícitamente en el cálculo los términos anti-resonantes dados por sumas de frecuencia de la forma $\omega_{ac} + \omega_j$ y $\omega_{bc} + \omega_j$ para valores de $j = 1, 2, 3$. En la literatura se corresponde con el uso de la aproximación de la onda rotante. Cuando estos elementos de coherencia de la matriz de densidad desaparecen, las ecuaciones diferenciales se resuelven de la misma manera que las del sistema cuántico de dos niveles. El mismo método de aproximación sucesivo utilizado anteriormente, produce las coherencias a primer orden de aproximación y diferencias de poblaciones en el segundo orden, ambas referidas a la amplitud de los campos incidentes de bombeo y prueba. Con estas magnitudes es posible evaluar la coherencia al tercer orden responsable del proceso de FWM, esta es

$$\rho_{ba}^{(3)}(\omega_3) = -\frac{i|\mu_{ba}|^2\mu_{ba}E_1^2E_2^*\rho_D^{(0)}}{\hbar^3D_3(\Gamma_3 + \gamma_a + \gamma_b - i\Delta)}\left[\left(\frac{1}{D_1} + \frac{1}{D_2^*}\right)f_3 + g(\omega_0)g_3\right] \quad (28)$$

Donde:

$$f_3 = 2 + \frac{\gamma_b}{\Gamma_3 + \gamma_c - i\Delta + \frac{i\Gamma_3\gamma_c}{\Delta}} \quad (29)$$

$$g_3 = -\frac{2\pi\Gamma_3\left[\Delta^2 + i\Delta(\Gamma_3 + \gamma_c + \gamma_b) - \gamma_c\Gamma_3 - \frac{\gamma_b}{2}(\Gamma_3 + \gamma_a + \gamma_b)\right]}{(\gamma_a + \gamma_b - i\Delta)(\gamma_c - i\Delta)(\Gamma_3 - i\Delta)} \quad (30)$$

En este caso observamos que la coherencia presenta una similitud de carácter analítico con relación a la calculada para el sistema de dos estados en presencia del baño térmico a través del estado $|C\rangle$. La diferencia implícita se corresponde con las funciones f y g en ambos casos. En la función f_3 encontramos un término adicional que da cuenta de la cinética de relajación hacia el tercer estado molecular $|C\rangle$, no existente en el caso anterior. De igual forma, es posible establecer correlaciones entre ambos tratamientos a través de la función g de la forma:

$$\frac{g_3(\Gamma_3)}{\Gamma_3} \leftrightarrow \frac{g_2(\tilde{\Gamma}_3)}{\tilde{\Gamma}_3 - \gamma_c} \text{ donde: } \tilde{\Gamma}_3 = \Gamma_3 + \gamma_c \quad (31)$$

Esta correlación de funciones g , que a su vez puede representar una correlación entre los distintos modelos, es válida en condiciones donde $\gamma_b > \gamma_c$. Resolviendo la integral para la ecuación de polarización y expresando el resultado bajo la forma tensorial, es posible calcular la susceptibilidad óptica de la forma:

$$\chi_{3E}^{(3)}(\omega_3) = -\frac{iA(I f_3 + I_1 g_3)}{\Gamma_3 + \gamma_a + \gamma_b - i\Delta}. \quad (32)$$

Distinguiendo que esta respuesta está referida a un sistema de tres estados (3E). Notamos de igual forma que la forma funcional de esta susceptibilidad es la misma al comparar con el sistema descrito anteriormente. Las propiedades ópticas dispersivas y absorptivas calculadas a través de las partes reales e imaginarias de esta susceptibilidad, se representan en las Figs. 9(a) y (b), respectivamente:

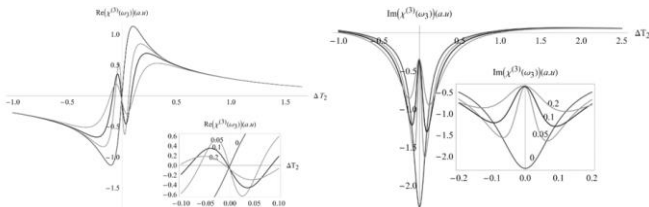


Figura 9. Parte real (a) y parte imaginaria (b) de la susceptibilidad macroscópica en un sistema de tres estados, dos de los cuales se ensanchan para producir el efecto de difusión espectral, bajo las condiciones $\gamma_a = \gamma_b = 10\gamma_c = \Gamma_2$.

La respuesta dispersiva en un sistema de tres niveles muestra dos variaciones repentinas en la región $|\Delta| \leq T_3$, la cual podemos apreciar en el recuadro señalado en la parte inferior. Por otra parte, en la propiedad absorptiva se muestra un efecto en la misma región de resonancia $\Delta T_2 \approx 0$, donde la absorción para elevados valores de difusión espectral pareciera ser de carácter negativo y convertirse a uno parecido a un proceso de amplificación parametrizada por las condiciones de cálculo. Este efecto de manera similar, se presenta en determinados sistemas moleculares expuestos a perturbaciones con campos eléctricos de alta intensidad, lo que comúnmente se define por efecto saturativo como un quemado de hueco “Hole Burning” (Mourou, 1975). Aquí, el efecto no se produce por saturación en la región de resonancia, sino por intensidad del proceso de difusión en sistema de tres estados. Pareciera que la no disipación hacia el solvente químico (reservorio térmico) genera efectos de amplificación paramétrica. Estos efectos en la propiedad dispersiva y en la absorptiva son consecuencia

directa del término $i\Gamma_3\gamma_c/\Delta$, el cual en la región de resonancia para la dispersión genera efectos similares a un “swiche” óptico, mientras que en la región de resonancia para la absorción genera una amplificación paramétrica. Esta última fue estudiada extensivamente por Boyd y col. 1990.

De los esquemas de cálculo presentados, observamos que las diferencias entre los dos modelos se deben al término $i\Gamma_3\gamma_c/\Delta$. Este término no es cero si y sólo si hay la consideración simultánea de un tercer estado de la molécula y difusión espectral. Aparece en el sistema cuántico de tres niveles debido al término en la función f que proviene de la teoría de relajación cuántica. El efecto no lineal anómalo no aparece en el sistema de dos niveles, porque en este modelo la población del estado del reservorio térmico fue considerada a través de la $\rho_{aa} + \rho_{bb} + \rho_{cc} = g(\omega_0)$. Si en el sistema cuántico de tres niveles no consideramos explícitamente la relajación a un tercer estado o no tomamos en cuenta la difusión espectral, el término $(i\Gamma_3\gamma_c/\Delta) \rightarrow 0$, y los efectos mostrados en los insertos en las Figs. (9) desaparecen. Los efectos anómalos no lineales aparecen únicamente en el caso donde la relación de cinéticas entre los estados cumple la condición $0 < \Gamma_3 < 10\Gamma_2$ en el límite cuando en $\Gamma_3 \gg \Gamma_2$. Ambos modelos predicen la misma respuesta debido a que en esta condición límite se cumple $f_2 = f_3 = 2$ y $g_2 = g_3$. Bajo tales condiciones ambos modelos convergen y la respuesta óptica de susceptibilidad está dada por la siguiente expresión:

$$\chi^{(3)}(\omega_3) = -\frac{2iN|\mu_{ba}|^4\rho_D^{(0)}}{\hbar^3(\gamma_a + \gamma_b - i\Delta)(\Gamma_2 - i\Delta)} \left[1 + \frac{\gamma_b}{2(\gamma_c - i\Delta)} \right] \quad (33)$$

Es decir la ec. (33) se refiere a la correspondencia entre los modelos de sistemas cuánticos de dos estados en presencia del reservorio térmico y el sistema de tres estados moleculares. Si en el sistema de dos estados en presencia del baño térmico eliminamos los efectos de difusión, se recuperaría un sistema de tres estados sin difusión espectral equivalente al presentado por Yajima y col. (1978). De la misma manera, al establecer en ambos modelos la condición $\gamma_b = \gamma_c = 0$, es decir, al considerar un sistema cuántico de dos niveles con relajación cruzada, se reproducen nuevamente los resultados correspondientes presentados por Yajima y col. (1978), de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\chi_{Yajima}^{(3)}(\omega_3) = -\frac{2iN|\mu_{ba}|^4\rho_D^{(0)}}{\hbar^3(\gamma_a + \Gamma_3 - i\Delta)} \left[1 + \frac{\pi\Gamma_3\Delta I_1}{(\gamma_a - i\Delta)} \right] \quad (34)$$

Los modelos analizados de interacción radiación-materia donde se pretende estudiar propiedades ópticas no lineales y caracterizar a través de las mismas los sistemas moleculares complejos, pueden relacionarse adecuadamente a través de la inserción de mecanismos de relajación que conecten el sistema molecular con la presencia del baño térmico. Normalmente este último se lo incluye a través de los tiempos de relajación longitudinales y transversales. Sin embargo, explicitar la presencia del baño térmico bien a través del corrimiento de la

frecuencia de Bohr por efectos colisionales, o definirlo como canal de relajación como los presentados en esta sección, ofrece una mayor potencialidad en los estudios, cuando se desea correlacionar las respuestas ópticas con efectos de amplia importancia, como son los sensores ópticos en dispositivos opto-electrónicos.

Finalmente es importante destacar con la metodología presentada que, bajo ciertas condiciones, es muy útil el trabajo con los estados cuánticos a través de la matriz densidad empleando ecuaciones ópticas de Bloch, tanto en forma determinista como estocástica. De igual forma y bajo ciertas condiciones relacionadas a los aspectos cinéticos de los mecanismos de disipación, que tratan (o simulan) un sistema de tres estados moleculares, como un sistema de dos estados moleculares y definir la presencia del reservorio térmico como un tercer estado sólo para la relajación, es de suma importancia y de gran utilidad. Correlacionar estas metodologías de estudios de 2E+R con 3E es de importancia dado que reduce considerablemente la forma de cálculo en términos del número de ecuaciones diferenciales a resolver para los elementos de matriz densidad diagonales y no diagonales.

4. COMENTARIOS FINALES

El presente trabajo de revisión pretende dar al lector una visión de distintas formas de caracterización de sistemas moleculares complejos a través de las propiedades ópticas no lineales. En ciertos casos donde la interacción radiación-materia es débil, el sistema puede describirse como un sistema de dos estados y emplear teoría de perturbaciones para la amplitud del campo para tratar las respuestas ópticas en señales de mezclas de cuatro ondas. Sin embargo, cuando el campo perturbador es relativamente intenso, muchos procesos multi-fotónicos suelen presentarse y es necesario estudiar las respuestas ópticas bajo un esquema saturativo. Resolver los problemas de matriz densidad tanto en el dominio del tiempo como en el espacio de frecuencia, tiene cierta significancia cuando lo que se pretende es determinar parámetros específicos del sistema, como son los tiempos de relajación, de altísimo interés en diseños opto-electrónicos. De igual forma, cuando se incluye una variable aleatoria como es el caso presentado de corrimiento de la frecuencia de Bohr a una función dependiente del tiempo, evaluar los promedios en el conjunto estadístico sobre las realizaciones de esta variable, puede presentar un obstáculo complejo. Metodologías propuestas por Van Kampen y col. (1981) –aún vigentes– dan respuesta sencilla a estas dificultades. Hemos presentado una metodología para la determinación de los tiempos de relajación tanto longitudinal como transversal empleando propiedades de simetría intrínsecas en las propiedades ópticas. Equivalencias en ciertas respuestas al invertir una de las desintonizaciones de frecuencia bombeo o prueba, o variación simultánea de ambas desintonizaciones, pueden verse reflejadas en un espacio de frecuencias rotado. Aquí podemos, a partir de las determinaciones de los ejes elípticos mayores y menores, tener información de estos parámetros temporales. Brindar una metodología gráfica sencilla para su determinación, evita esquemas de cálculos más complejos, donde los tiempos de relajación se extraen de los semi-anchos a las semi-alturas máximas en los perfiles ópticos. Finalmente,

poder comparar cálculos en sistemas de dos y tres estados con aquellos donde se explicita el estado de reservorio térmico, son de gran utilidad no sólo práctica en el cálculo de las matrices densidad y resolución de ecuaciones ópticas de Bloch, sino de importancia en diseños opto-electrónicos. En lo sucesivo, deseamos implementar un estudio de sistemas moleculares complejos a través de resoluciones temporales de la matriz densidad en presencia de baños térmicos que induzcan una aleatoriedad al sistema, pero considerando bases acopladas o cruce de curvas. En estos casos, buscamos resolver el asunto de los promedios de conjunto, empleando teoremas de Novikov al reconocer la coherencia como un funcional y empleo de ruidos multiplicativos para su solución. Considerar acoplamientos intramoleculares con previa inclusión de Hamiltonianos residuales en el esquema de cálculo, puede dar razón de una mayor y mejor comprensión de los procesos de absorción de dos fotones sin necesidad de abandonar la aproximación de onda rotante.

AGRADECIMIENTOS

JLP agradece al Vice-Rectorado de Investigación y Proyección Social de la Escuela Politécnica Nacional, Proyectos PII-DFIS-03-2017 y PII-DFIS-2019-02.

REFERENCIAS

- Abramavicius D., Valkunas L., Mukamel S. (2007) Transport and correlated fluctuations in the nonlinear optical response of excitons. *Europhys. Lett.* 80, 17005
- Agarwal G.S., Nayak N. (1984). Multiphoton processes in two-level atoms in two intense pump beams. *J. Opt. Soc. Am. B* 1, 164-166
- Al-Saidi I.A.-D.H., Abdulkareem S.A.-D. (2016). Nonlinear optical properties and optical power limiting effect of Giemsa dye. *Opt. Laser Technol.* 82, 150-156
- Apanasevich P.A., Kilin S. Ya, Nizovtsev A.P., Onischchenko N.S. (1984). On "anomalous" free induction decay rate. *Opt. Commun.* 52, 279-282
- Boyd R.W., Mukamel S. (1984) Origin of spectral holes in pump-probe studies of homogeneously broadened lines. *Phys. Rev. A* 29, 1973-1983
- Boyd R.W., Raymer M.G., Narum P., Harter D.J. (1981) Four-wave parametric interactions in a strongly driven two-level system. *Phys. Rev. A* 24, 411-423
- Brewer R.G., DeVoe R.G. (1984). Brewer and DeVoe Resonance. *Phys. Rev. Lett.* 52, 1354-1355
- Colmenares P.J., Almeida R., Paz J.L., (1995). Stochastic effects of the solvent on the absorptive and dispersive processes in a two-level system up to first order in the external field. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 28, 4377-4385
- García-Golding F. (1983). Spectral-diffusion effects in polarization spectroscopy. *J. Opt. Soc. Am. B* 73, 59-62
- García-Golding F, Marcano A. (1985). High-order effects in Rayleigh-type optical mixing. *Phys. Rev. A* 32, 1526-1530
- García-Sucre M., Paz J.L., Squitieri E., Mujica V. (1993). Intramolecular Coupling Effect in the Refractive Index for a Simple Three-Level Model of Molecules Diluted in Water. *Int. J. Quant. Chem.* 27, 699-711
- García-Sucre M., Squitieri E., Paz J.L., Mujica V. (1994). Absorptive and dispersive processes in a two-level molecule with intramolecular coupling and non-zero permanent dipole moment *J. Phys B: At. Mol. Opt. Phys.* 27, 4945-4972
- Marquez L., Reif I., Franco H.J. Marcano A, Paz J.L. (1993). High-pump-power effects on resonant nearly degenerate four-wave-mixing signal for homogeneously and inhomogeneously broadened two-level systems, *Phys. Rev. A* 47, 4185-4192
- Martín P., Puerta J., (1981). Generalized Lorentzian approximations for the Voigt line shape. *Appl. Opt.* 20, 259-263
- Mastrodomenico A., Gorayeb M., Paz J.L. (2008). Collisional effect of the solvent on the optical responses of a two-level system. *J. Nonlinear Opt. Phys. & Matter.* 17, 213-224

BIOGRAFÍAS

- Mastrodomenico A, Izquierdo M, Paz J.L. (2012). Solvent collisional effects in Four-wave mixing. *J. of Nonlinear Opt. Phys. & Matter* 21, 1250016
- Mendoza-García A., Paz J.L., Romero Depablos A., Castro E., Martín P. (2010). Determination of nonlinear optical properties using the Voigt function: Stochastic considerations. *J. Quant. Spectr. & Rad. Transf.* 111, 155-159
- Moncada F., Paz J.L., Lascano L., Costa-Vera C. (2018). Effects of spectral diffusion on the nonlinear optical properties in two- and three-state quantum systems in a four-wave mixing signal. *J. Nonlinear Opt. Phys. & Matter.* 27, 1850038
- Mourou G. (1975). Spectral hole burning in dye solutions. *IEEE J. Quant. Electron.* 11, 1-8
- Paz J.L., Alvarado Y., Lascano L, Costa-Vera C. (2018). Three levels of propagation of the Four-wave mixing signal. *Results in Phys.* 11, 414-421
- Paz J.L., Franco H.J., Reif I., Marcano A., García-Golding F. (1988). Pump-power dependence due to parametric amplification of the Rayleigh-type optical-mixing signal. *Phys. Rev. A* 37, 3381-3385
- Paz J.L., García-Sucre, Squitieri E., Mujica V. (1994). The effect of intramolecular coupling on the optical susceptibilities of a two-level molecule. *Chem. Phys. Lett.* 217, 333-341
- Paz J.L., León-Torres J.R., Lascano L., Alvarado Y., Costa-Vera C., (2017). Two-Level Dipolar System in a Heat Bath: High-Pump Power Effects in the Nonlinear Optical Responses. *Braz. J. of Phys.* 47, 310-320.
- Paz J.L., León-Torres J.R., Lascano L. Costa-Vera C., (2017). Relaxation times and symmetries in the nonlinear optical properties of a two-level system. *Opt. Commun.* 405, 238-243
- Paz J.L., Mastrodomenico A., Costa-Vera C., Cárdenas-García J., Rodríguez L. (2015). Rotating wave approximation effects on the nonlinear optical responses of complex molecular systems using a Four-wave mixing signal. *J. of Mod. Opt.* 62, 403-411.
- Paz J.L., Mendoza-García A., (2012). Solvent influence on the nonlinear optical properties of molecular systems in the presence of degenerate and non-degenerate Four-wave mixing. *J. Mod. Opt.* 59, 71-82
- Paz J.L., Rodríguez L., Cárdenas-García J., Costa-Vera C. (2016). Solvent effects in the nonlinear optical properties using the Voigt function. *J. Nonlinear Opt. Phys. & Matter.* 25, 1650016.
- Paz J.L., Rodríguez L, León-Torres J.R., Cárdenas-García J., Lascano L, Costa-Vera L. (2016). Symmetry studies in the nonlinear optical properties of molecular systems. *Opt. Pur. Apl.* 49, 205-218
- Puerta J., Martín P. (1981). Three and four generalized Lorentzian approximations for the Voigt line shape. *Appl. Opt.* 20, 3923-3928
- Romero-Depablos A., Paz J.L., Gorayeb M., Castro E., Martín P. (2009). Absorptive and dispersive optical properties in molecular systems. *Opt. Commun.* 282, 1807-1814
- Singh B.P., Prasad P.N., Karasz F.E. (1988). Third-order nonlinear optical properties of oriented films of poly (p-phenylene vinylene) investigated by femtosecond degenerate four wave mixing. *Polymer* 29, 1940-1942
- Souma H., Yajima T., Taira Y., (1980). Ultrafast Relaxation Study by Resonant Rayleigh-Type Mixing Spectroscopy Using Picosecond Light Pulses. *J. Phys. Soc. Jpn.* 48, 2040-2047
- Squitieri E., García-Sucre M., Paz J.L., Mujica V. (1994). Refractive index in a dilute solution of molecules with intramolecular coupling up to third order in the external field. *Mol. Phys.* 82, 227-234
- Sudheesh P., Siji-Narendran N.K., Chandrasekharan K., (2013) Third-order nonlinear optical responses in derivatives of phenylhydrazone by Z-scan and optical limiting studies-influence of noble metal nanoparticles. *Opt. Mater.* 36, 304-309
- Sugisaki M., Yanagi K., Cogdell R.G., Hashimoto H. (2007) Unified explanation for linear and nonlinear optical responses in β -carotene: A sub-20-fs degenerate four-wave mixing spectroscopic study. *Phys. Rev. B* 75, 155110
- Van Kampen N.G. (1981). *Stochastic Processes in Physics*: North-Holland N.Y.
- Y. Wang, Nonlinear optical properties of nanometer-sized semiconductor clusters. (1991). *Acc. Chem. Res.* 24, 133-139
- Wodkiewicz K., Eberly J.H. (1985). Shot noise and general jump processes in strong laser-atom interactions. *Phys. Rev. A* 31, 2314-2317
- Yajima T., Hirotsoshi S., Ishida Y., (1978). Study of ultra-fast relaxation processes by resonant Rayleigh-type optical mixing. II. Experiment on dye solutions. *Phys. Rev. A.* 17, 3324-3334
- Yajima T., Souma H., (1978). Study of ultra-fast relaxation processes by resonant Rayleigh-type optical mixing. I. *Phys. Rev. A* 17, 309-323



Luis Lascano Lascano. Doctorado en Física de Materiales, Universidad Autónoma de Madrid e Instituto de Cerámica y Vidrio, España. Físico, Escuela Politécnica Nacional (EPN), Quito. Profesor Principal del Departamento de Física de la EPN. Miembro del Grupo de investigación en Física de la Materia Condensada. Línea de investigación: Materiales Electrocerámicos. Trabaja en proyectos relacionados con: Materiales cerámicos piezoeléctricos, Materiales ferroeléctricos relaxores, Materiales multiferroicos, Síntesis por métodos químicos y caracterización de materiales electrocerámicos.



José Luis Paz. Licenciado en Química (1983), M.Sc en Química (1985) y Doctorado en Química (Universidad Central de Venezuela, 1988). Postdoctorado en Óptica Cuántica UNAM. Profesor Jubilado Emérito (2014)-de la Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela. Individuo de Número de la Academia de Ciencias Físicas, Matemáticas y Naturales, Venezuela (2009). Investigador Senior Prometeo (2014-2017) Ecuador. Línea de investigación en Óptica No lineal y Óptica Cuántica. Docente a tiempo completo EPN. https://www.researchgate.net/profile/Jose_Paz3/research



César Costa-Vera. Físico(1992), graduado en la Escuela Politécnica Nacional, Doctorado en Física de Iones (1999) en programa cooperativo entre la Escuela Politécnica Nacional y la Universidad de Uppsala en Suecia. Posdoctorado (Beca Georg Forster), Fundación Alexander von Humboldt, en Universidad de Giessen, Alemania. Miembro de la Academia de Ciencias del Ecuador. Líder del Grupo Mass Spectrometry & Optical Spectroscopy, EPN. Trabaja en óptica, fotónica, láseres y nanoespectroscopía. Profesor Principal del Departamento de Física de la EPN. <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=15041572100>