



# Estudio de la propagación de la señal de mezcla de cuatro ondas en sistemas de dos niveles: consideraciones estocásticas

Ana G. Maldonado y J.L.Paz

Departamento de Química, Universidad Simón Bolívar, Apartado 89000,  
Venezuela

E-mail: [AnaGabrielaM@excite.com](mailto:AnaGabrielaM@excite.com)

## Resumen

Se analizan soluciones analíticas para el estudio saturativo y de propagación de la señal de mezcla de cuatro ondas (FWM), cuando los efectos estocásticos del solvente están explícitamente considerados en forma de desplazamientos de la frecuencia molecular de un sistema de dos niveles. Se analizan los efectos comparativos de usar distribuciones de la frecuencia estocástica tanto Lorentzianas como Gaussianas. Asimismo se hace uso del teorema de convolución para el cálculo de los valores promedios involucrados, sobre las variables de saturación. Finalmente se analizan propiedades ópticas de interés espectroscópico (índice de refracción y absorptividad molar) en el espacio de frecuencias, parametrizado por las variables del ruido.

**Palabras Claves:** Procesos estocásticos, Mezcla de cuatro ondas, Sistemas de dos niveles.

## 1. Introducción

Diferentes procesos radiativos y no radiativos toman lugar durante la interacción no lineal entre el campo y la materia. Para las transiciones ópticas de átomos o moléculas completamente aisladas, la contribución dominante a los tiempos de relajación transversales y longitudinales ( $T_2$  y  $T_1$  respectivamente) proviene principalmente de efectos radiativos del campo, sin embargo, esa no es la única fuente de relajación dentro del sistema. Para nuestros propósitos es apropiado trabajar con las ecuaciones ópticas de Bloch fenomenológicas (OCBE por sus siglas en inglés), pues para las transiciones ópticas en estudio es necesaria la teoría de relajación y sus respectivos parámetros longitudinales y transversales. Sin embargo debido a la presencia del reservorio térmico en el análisis propuesto, y a sus complicadas interacciones con el sistema radiación-átomo, es bastante común modelar el sistema global por medio de un proceso aleatorio, en el cual la variación

o desplazamiento de frecuencia molecular inducida por el medio es la variable estocástica, en estas condiciones, las ecuaciones convencionales de Bloch ya no son tan válidas, y las ecuaciones que gobiernan la evolución temporal del sistema son integro diferenciales por naturaleza, así que nos vemos en la necesidad de trabajar con un nuevo conjunto de ecuaciones llamado: ecuaciones ópticas estocásticas de Bloch (OSBE por sus siglas en inglés).

La mayoría de los estudios realizados en óptica no lineal con las ecuaciones de Bloch, consideran la frecuencia de transición de un sistema de dos niveles  $\omega_0$ , como un parámetro, esta suposición es sólo válida en regímenes débiles de interacción soluto-solvente, de modo pues, que si se está interesado en la generación de radiación en un sistema de dos niveles que interacciona con un campo monocromático y que está inmerso en un medio condensado, esta suposición ya no es válida. Bajo estas nuevas circunstancias las colisiones moleculares entre el soluto y el solvente inducen desplazamientos considerables de la frecuencia molecular  $\omega_0$ , y debido a la naturaleza de la colisiones, estas generan una distribución de probabilidades en torno a la frecuencia del soluto, es por ello que surge la necesidad de una modulación estocástica de  $\omega_0$ .

Así pues el desplazamiento en la frecuencia de transición se convierte en una función del tiempo y puede ser representada como  $\xi(t) = \omega_0 + \sigma(t)$ , donde  $\sigma(t)$  comprende toda la estocasticidad de  $\xi$  y donde la distribución de probabilidades puede ser modelada por cualquiera de los modelos conocidos: Gaussiano, Lorentziano, Poissoniano, etc.

Por otro lado tenemos que existen variadas técnicas en óptica no lineal, uno de ellos, la mezcla de cuatro ondas (FWM, por sus siglas en inglés) se ha convertido rápidamente en una importante técnica espectroscópica de suma importancia. La ventaja más importante de esta técnica sobre otras es su capacidad de alta resolución para estudios espectroscópicos, para disipación de backgrounds fuertemente fluorescentes y para medidas temporales de propiedades atómicas ultrarrápidas.

Los primeros trabajos relacionados con esta técnica no lineal fueron los reportados por Maker y Terhune<sup>1</sup> en el año 1965, pero no es sino hasta 1978 que Yajima y Souma<sup>2</sup> usan la técnica para determinar los tiempos de relajación de algunos colorantes orgánicos, estableciendo así el primer vínculo de esta importante técnica espectroscópica con la óptica moderna.

La técnica consiste en 3 haces electromagnéticos con vectores de onda  $k_1, k_2, k_3$  y frecuencias  $\omega_1, \omega_2, \omega_3$  que interactúan en un medio no lineal. Una señal

coherentemente generada con vector  $k_s$  y frecuencia  $\omega_s$  es detectada. En realidad lo que se produce es una dispersión de señales de diferentes frecuencias y direcciones de propagación, sin embargo algunas de estas señales poseen intensidades muy bajas para ser detectadas y otras se encuentran en direcciones relativamente lejanas para nuestros propósitos, nosotros a nuestros efectos escogemos un  $\omega_s = 2\omega_1 - \omega_2$ , garantizando que ambas condiciones se cumplen cabalmente. Los variados tipos de FWM difieren de acuerdo a las particulares escogencias de  $k_s$  y  $\omega_s$ . También dependen de las características temporales del campo electromagnético aplicado.

## 2. Teoría

La evolución temporal del sistema es estudiada usando las ecuaciones ópticas de Bloch:

$$\dot{\rho}_{ba}(t) = \dot{\rho}_{ba}^*(t) - \left( i\omega_0 + \frac{1}{T_2} \right) \rho_{ba}(t) - \frac{i}{\hbar} (\vec{\mu}_{ba} \cdot \vec{E})(t) \rho_D(t) \quad (1)$$

$$\dot{\rho}_D(t) = \frac{2i}{\hbar} \left[ (\vec{\mu}_{ab} \cdot \vec{E}) \rho_{ba}(t) - \rho_{ab}(t) (\vec{\mu}_{ba} \cdot \vec{E}) \right] - \frac{1}{T_1} (\rho_D(t) - \rho_D^0) \quad (2)$$

$$\dot{\rho}_{ba}^*(t) = \dot{\rho}_{ab}(t) \quad (3)$$

donde  $\rho_D(t) = \rho_{aa}(t) - \rho_{bb}(t)$  representa la diferencia de poblaciones en equilibrio y que  $\rho_D^{eq} = \rho_D^0$  es el valor en equilibrio en ausencia de radiación. Por ser un cálculo en mezcla de ondas, el campo electromagnético posee tres componentes:  $\vec{E} = \vec{E}_1 + \vec{E}_2 + \vec{E}_3$  donde  $\vec{E}_m = E_m(\omega_m) e^{-i\omega_m t} + E_m^*(-\omega_m) e^{i\omega_m t}$ ,  $m = 1, 2$  y  $3$ ; y las componentes de Fourier que oscilan a frecuencia  $\omega_m$  con un ángulo de fase  $\phi_m$  son:

$$E_m(\omega_m) = \frac{E_{0m}}{2} e^{i(k_m r + \phi_m)}$$

Introduciendo una expansión perturbativa en (1)-(3), hemos obtenido las siguientes relaciones en estado estacionario, haciendo uso de la:

Realizando una expansión en series de Fourier de las coherencias e igualando los términos resonantes, bajo la aproximación de onda rotante (RWA), obtenemos para el elemento de diferencia de poblaciones en estado estacionario la siguiente expresión:

$$\begin{aligned}
\left[ \frac{1}{T_1} - in\Delta \right] \rho_D(n\Delta, \xi) &= \left[ \delta_{n,0} \rho_D^0 / T_1 \right] + \\
&+ \frac{2i}{\hbar} \mu_{ab} E_1^*(-\omega_1) \rho_{ba}(\omega_1 + n\Delta) - \frac{2i}{\hbar} \mu_{ba} E_1(\omega_1) \rho_{ab}(-(\omega_1 - n\Delta)) + \\
&+ \frac{2i}{\hbar} \mu_{ab} E_2^*(-\omega_2) \rho_{ba}(\omega_2 + n\Delta) - \frac{2i}{\hbar} \mu_{ba} E_2(\omega_2) \rho_{ab}(-(\omega_2 - n\Delta)) + \\
&+ \frac{2i}{\hbar} \mu_{ab} E_3^*(-\omega_3) \rho_{ba}(\omega_3 + n\Delta) - \frac{2i}{\hbar} \mu_{ba} E_3(\omega_3) \rho_{ab}(-(\omega_3 - n\Delta))
\end{aligned} \tag{4}$$

Volviendo a las ecuaciones de Bloch, realizamos el mismo procedimiento, pero ahora para encontrar una relación similar para los elementos diagonales de la matriz densidad:

$$\begin{aligned}
\left[ i(\xi - \omega_{2n+1}) + \frac{1}{T_2} \right] \rho_{ba}(\omega_1 + n\Delta) &= \frac{i}{\hbar} \mu_{ba} E_1(\omega_1) \rho_D(n\Delta) + \\
&+ \frac{i}{\hbar} \mu_{ba} E_2(\omega_2) \rho_D((n+1)\Delta) + \frac{i}{\hbar} \mu_{ba} E_3(\omega_3) \rho_D((n-1)\Delta)
\end{aligned} \tag{5}$$

Estudiando las ecuaciones anteriores podemos afirmar que:

- Para  $n = 1$ , obtengo  $\rho_{ba}(\omega_3)$ , que corresponde a la señal, que tomaremos sólo a primer orden.
- Para  $n = 0$ , obtengo  $\rho_{ba}(\omega_1)$ , que corresponde al haz de bombeo, que estamos tomando a todos los órdenes.
- Para  $n = -1$ , obtengo  $\rho_{ba}(\omega_2)$ , que corresponde al haz de prueba, que al igual que la señal tomaremos sólo a primer orden.

Así pues podremos obtener ecuaciones acopladas de las coherencias de distintas frecuencias.

De (4):

$$\rho_D(\Delta, \xi) = - \frac{2\Omega_1^* \Omega_3 \left( \frac{1}{D_1^*} + \frac{1}{D_3} \right) + 2\Omega_2^* \Omega_1 \left( \frac{1}{D_2^*} + \frac{1}{D_1} \right)}{2|\Omega_1|^2 \left( \frac{1}{D_2^*} + \frac{1}{D_3} \right) + \Gamma_1(\Delta)} \rho_D(0, \xi) \tag{6}$$

De (5):

$$\rho_{ba}(\omega_1, \xi) = \frac{i\Omega_1}{D_1} \rho_D^{dc} \quad (7)$$

$$\rho_{ba}(\omega_2, \xi) = \frac{i\Omega_2}{D_2} \rho_D^{dc} - \frac{2i\Omega_3^* \Omega_1^2 \left( \frac{1}{D_3^*} + \frac{1}{D_1} \right) + 2i|\Omega_1|^2 \Omega_2 \left( \frac{1}{D_1^*} + \frac{1}{D_2} \right)}{D_2 \left[ 2|\Omega_1|^2 \left( \frac{1}{D_2} + \frac{1}{D_3^*} \right) + \Gamma_{-1}(-\Delta) \right]} \rho_D^{dc} \quad (8)$$

$$\rho_{ba}(\omega_3, \xi) = \frac{i\Omega_3}{D_3} \rho_D^{dc} - \frac{2i|\Omega_1|^2 \Omega_3 \left( \frac{1}{D_1^*} + \frac{1}{D_3} \right) + 2i\Omega_1^2 \Omega_2^* \left( \frac{1}{D_2^*} + \frac{1}{D_1} \right)}{D_3 \left[ 2|\Omega_1|^2 \left( \frac{1}{D_2^*} + \frac{1}{D_3} \right) + \Gamma_1(\Delta) \right]} \rho_D^{dc} \quad (9)$$

$$\text{con : } \Gamma_1(n\Delta) = \frac{1}{T_1} - in\Delta, \quad \Omega_j = \frac{\mu_{ba} E(\omega_j)}{\hbar} \text{ y } D_j = i(\xi - \omega_j) + \frac{1}{T_2}$$

Las ecuaciones (6) – (8) han sido reportadas previamente en la literatura por J.L.Paz y Recamier A.<sup>3</sup> y por A.E.Cárdenas et al.<sup>4</sup> y nos permiten calcular las coherencias de la señal, prueba y bombeo,  $\rho_{ba}(\omega_1, \xi)$ ,  $\rho_{ba}(\omega_2, \xi)$  y  $\rho_{ba}(\omega_3, \xi)$  respectivamente, en función de los tiempos de relajación longitudinal y transversal del sistema, las frecuencias de Bohr de cada uno de los campos y de la diferencia de poblaciones en equilibrio. La dependencia estocástica de las coherencias, descansa exclusivamente en los términos resonantes  $D_j$ ,  $j = 1,2,3$  que incluyen la frecuencia molecular estocástica.

Hasta este punto hemos realizado un trabajo para todos los campos de señal, prueba y bombeo, si introducimos el caso de resonancia, en la señal de FWM, obtenemos un resultado comparable con el caso de un campo electromagnético, cuyas ecuaciones conocemos y hemos derivado en publicaciones previas<sup>5-7</sup>. Es por ello que realizamos el cálculo de los promedios de las coherencias sobre la señal de FWM en resonancia y buscamos relacionar este resultado con resultados previos.

Así pues, la coherencia para la señal en FWM de resonancia, luego de realizar las aproximaciones pertinentes, y realizando una nueva expansión en series de Fourier (válida si y solo si  $4S/|D_\xi|^2 T_2^2$  es lo suficientemente pequeño, lo cual ya ha sido

demostrado al considerar magnitudes típicas de colorantes orgánicos (verde de malaquita) con  $S = T_1 T_2 |\Omega_1|^2$ ) y promediando sobre todas las realizaciones de la frecuencia estocástica  $\xi$  usando una distribución Lorentziana de frecuencias, obtenemos:

$$\langle \rho_{ba}(\omega_3, \xi) \rangle_{\xi} = -ik E_1(\omega_1) E_1(\omega_1) E_2^*(-\omega_2) \sum_{n=0}^M (-1)^n \left( \frac{4S}{T_2^2} \right)^n \left\langle \frac{1}{D_{\xi} |D_{\xi}|^{2n+2}} \right\rangle_{\xi} \quad (10)$$

$$\text{donde } k = -4 |\mu_{ba}|^2 \mu_{ab} \hbar^{-3} T_1 T_2^{-1} \rho_D^0$$

Por otro lado si revisamos la referencia 8, uno de sus principales resultados es justamente el promedio de la coherencia usando una distribución Lorentziana de frecuencias, pero para un campo incidente:

$$\langle \rho_{ba}(\omega) \rangle_{\xi} = i\Omega \rho_D^0 \sum_{n=0}^M (-1)^n \left( \frac{4S}{T_2^2} \right)^n \left\langle \frac{1}{D_{\xi} |D_{\xi}|^{2n}} \right\rangle_{\xi} \quad (11)$$

donde:

$$\left\langle \text{Re} \left( \frac{1}{D_{\xi} |D_{\xi}|^{2n}} \right) \right\rangle_{\xi} = \text{Re}[Y_o] \quad (12.a)$$

$$\left\langle \text{Im} \left( \frac{1}{D_{\xi} |D_{\xi}|^{2n}} \right) \right\rangle_{\xi} = \text{Im}[Y_o] \quad (12.b)$$

$$\text{con } Y_o = \frac{(T_2^{-1} + \delta)}{(T_2^{-1} + \delta)^2 + \Delta^2} (1 + i\Delta)$$

de modo que si cambiamos a la siguiente notación:

$$\langle \rho_{ba}(\omega_3, \xi) \rangle_{\xi} = -ik E_1(\omega_1) E_1(\omega_1) E_2^*(-\omega_2) \sum_{n=0}^M (-1)^n \left( \frac{4S}{T_2^2} \right)^n \langle \Theta^{(n)} \rangle_{\xi} \quad (13)$$

$$\langle \rho_{ba}(\omega) \rangle_{\xi} = i\Omega \rho_D^0 \sum_{n=0}^M (-1)^n \left( \frac{4S}{T_2^2} \right)^n \langle \Phi^{(n)} \rangle_{\xi} \quad (14)$$

$$\text{Es evidente que: } \langle \Theta^{(n)} \rangle_{\xi} = \langle \Phi^{(n+1)} \rangle_{\xi} \quad (15)$$

Procedamos ahora a desglosar y analizar separadamente cada término de los que componen la suma promediada (13) y podemos darnos cuenta de que cada uno de los términos de nuestra serie se pueden separar en parte Real e Imaginaria, hecho que usaremos mas adelante como ventaja en nuestros cálculos al introducir las fórmulas de recurrencia halladas por J.L.Paz et al.<sup>5</sup>, ahora bien:

$$\sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \left( \frac{4S}{T_2^2} \right)^n \left\langle \frac{1}{D_{\xi} |D_{\xi}|^{2n+2}} \right\rangle = \langle \Theta^{(0)} \rangle + \langle \Theta^{(1)} \rangle + \dots$$

$$\langle \Theta^{(n)} \rangle = \langle \text{Re}(\Theta^{(n)}) \rangle - i \langle \text{Im}(\Theta^{(n)}) \rangle \quad (16)$$

Así pues gracias a las fórmulas de recurrencia (17.a) y (17.b) que se cumplen de igual manera para distribuciones Lorentzianas o Gaussianas de frecuencias moleculares, podemos garantizar la caracterización de todos los términos de la suma (13) de la coherencia de la señal para un proceso de mezcla de cuatro ondas resonante:

$$\langle \text{Re}(T^{(n)}) \rangle_{\xi} = \frac{T_2^2}{2n} \langle \text{Re}(T^{(n-1)}) \rangle_{\xi} - \frac{T_2}{2n} \frac{\partial}{\partial(1/T_2)} \langle \text{Re}(T^{(n-1)}) \rangle_{\xi} \quad (17.a)$$

$$\langle \text{Im}(T^{(n)}) \rangle_{\xi} = \frac{T_2}{2n} \frac{\partial}{\partial(\Delta)} \langle \text{Re}(T^{(n-1)}) \rangle_{\xi} \quad (17.b)$$

Las cuales en nuestra notación quedan expresadas como:

$$\langle \text{Re}(\Theta^{(n)}) \rangle_{\xi} = \frac{T_2^2}{2n} \langle \text{Re}(\Theta^{(n-1)}) \rangle_{\xi} - \frac{T_2}{2n} \frac{\partial}{\partial(1/T_2)} \langle \text{Re}(\Theta^{(n-1)}) \rangle_{\xi} \quad (18.a)$$

$$\langle \text{Im}(\Theta^{(n)}) \rangle_{\xi} = \frac{T_2}{2n} \frac{\partial}{\partial(\Delta)} \langle \text{Re}(\Theta^{(n-1)}) \rangle_{\xi} \quad (18.b)$$

Es de hacer notar el estudio que efectuaron J.L. Paz y Recamier A. en *Ciencia*, **7** (1999) 126.<sup>7</sup> de las fórmulas anteriores, encontrando que obedecían las siguientes relaciones:

$$\langle \text{Re}(\Theta^{(n)}) \rangle_{\xi} = \sum_{m=0}^n (-1)^m A_{m,n} \frac{T_2^{(2n-m)}}{2^n n!} \frac{\partial^m}{\partial (1/T_2)^m} \langle \text{Re}(\Theta^{(0)}) \rangle_{\xi} \quad (19.a)$$

$$\langle \text{Im}(\Theta^{(n)}) \rangle_{\xi} = \frac{T_2^n}{2^n n!} \frac{\partial^n}{\partial (\Delta)^n} \langle \text{Re}(\Theta^{(0)}) \rangle_{\xi} \quad (19.b)$$

Mediante un análisis de los términos numéricos se encontró que los coeficientes  $A_{m,n}$  obedecen las siguientes relaciones:

$$\blacksquare \quad A_{m,n} = (2n-1)A_{m,n-1} \quad (20)$$

para  $m = 0, 1$  y  $n \in \mathfrak{R}^+$  o lo que es lo mismo:

$$\begin{aligned} A_{0,n} &= (2n-1)A_{0,n-1} \\ A_{1,n} &= (2n-1)A_{1,n-1} \end{aligned} \quad \text{para } n \in \mathfrak{R}^+$$

$$\blacksquare \quad A_{m,n} = (n-1)A_{m-1,n-1} \quad (21)$$

para  $m = 2$  y  $n \in \mathfrak{R}^+$  o lo que es lo mismo:

$$A_{2,n} = (n-1)A_{1,n-1} \quad \text{para } n \in \mathfrak{R}^+$$

Hemos obtenido las fórmulas de recurrencia para  $m = 0 - 2$ , sin embargo se suministra muy poca información para generar fórmulas de recurrencia para  $m > 3$ .

### 3. Cálculo de la polarización macroscópica compleja, y estudio gráfico

En nuestro caso la polarización macroscópica compleja, por tratarse de FWM viene expresada por:

$$\vec{P}(\omega_3) = N \left\langle \left\langle \rho_{ba}(\omega_3, \xi) \right\rangle_{\xi} \vec{\mu}_{ab} \right\rangle_{\theta} \quad (22)$$

donde  $N$  es la concentración de las especies activas que interactúan con el campo electromagnético externo, la promediación externa  $\langle \rangle_{\theta}$  se realiza sobre todas las



orientaciones moleculares  $\theta$ , y la interna  $\langle \cdot \rangle_\xi$  sobre la distribución de frecuencias moleculares. Usando las ecuaciones (14) y (16) tenemos:

$$\begin{aligned} \bar{P}(\omega_3) = & -ikN\bar{\mu}_{ab}E_1(\omega_1)E_1(\omega_1)E_2^*(-\omega_2) \sum_{n=0}^M (-1)^n \left( \frac{4S}{T_2^2} \right)^n \langle \text{Re} \Theta^{(n)} \rangle_\xi + \\ & + kN\bar{\mu}_{ab}E_1(\omega_1)E_1(\omega_1)E_2^*(-\omega_2) \sum_{n=0}^M (-1)^n \left( \frac{4S}{T_2^2} \right)^n \langle \text{Im} \Theta^{(n)} \rangle_\xi \end{aligned} \quad (23)$$

$$\text{donde } k = -4|\mu_{ba}|^2 \mu_{ab} \hbar^{-3} T_1 T_2^{-1} \rho_D^0$$

La polarización inducida como es de esperarse es una cantidad compleja, debido a sus contribuyentes complejas de susceptibilidad Real e Imaginaria, de modo pues que podemos separarla en sus componentes y por comparación con la relación bien conocida:  $P(t) = \chi_i^{(1)} E_i + \chi_{ij}^{(2)} \cdot E_i \cdot E_j + \chi_{ijk}^{(3)} \cdot E_i \cdot E_j \cdot E_k + \dots$  obtenemos:

$$P_{\text{ind-acop}}(S, \omega_3; T_2, \gamma, \tau) = \chi_{\text{ind-acop}}(\omega_3) E_1(\omega_1) E_1(\omega_1) E_2^*(-\omega_2) \quad (24)$$

donde  $\chi_{\text{ind-acop}}(\omega_3)$  es una cantidad compleja, y donde  $P_{\text{ind-acop}}$  es la polarización macroscópica inducida asociada al proceso de FWM que oscila a la frecuencia  $\omega_3$ . Finalmente por comparación con la ecuación (22), sus partes Re e Im son iguales a:

$$\begin{aligned} \text{Im}(\chi_{\text{ind-acop}}(\omega_3)) &= kN\bar{\mu}_{ab} \sum_n^M (-1)^n \left( \frac{4S}{T_2^2} \right)^n \langle \text{Re} \Theta^{(n)} \rangle_\xi = kN\bar{\mu}_{ab} \sum_n^M (-1)^n \left( \frac{4S}{T_2^2} \right)^n \langle \text{Re} \Phi^{(n+1)} \rangle_\xi \\ \text{Re}(\chi_{\text{ind-acop}}(\omega_3)) &= kN\bar{\mu}_{ab} \sum_n^M (-1)^n \left( \frac{4S}{T_2^2} \right)^n \langle \text{Im} \Theta^{(n)} \rangle_\xi = kN\bar{\mu}_{ab} \sum_n^M (-1)^n \left( \frac{4S}{T_2^2} \right)^n \langle \text{Im} \Phi^{(n+1)} \rangle_\xi \end{aligned}$$

(25)

Los gráficos bajo estudio y que se presentan a continuación son principalmente derivados de las ecuaciones previas (25), debido a que los términos reales e imaginarios de la susceptibilidad no lineal nos brindan información importante acerca de dos propiedades ópticas macroscópicas de interés químico: el índice de refracción  $\eta$  y la absorptividad molar  $\alpha$  del sistema, en el caso específico de un sistema molecular sensible a una señal de FWM inmerso en un baño o reservorio térmico que induce desplazamientos de la frecuencia molecular, variaciones modeladas usando una distribución lorentziana.

Así pues las figuras 1 y 2 son el resultado de graficar la primera serie de las ecuaciones (25) para el caso de un campo, encontrándose que para FWM se obtienen resultados comparables, y que aunque no presentamos aquí, serán de intensa discusión en una publicación futura.

De modo que la figura 1 corresponde a la parte real de la susceptibilidad no lineal de tercer orden, como función de la frecuencia de desintonización del láser:  $\Delta = \omega - \omega_0$  y el parámetro adimensional de relajación:  $D = 2T_1\delta$ ; igualmente la figura 2 corresponde a la parte imaginaria de la susceptibilidad no lineal de tercer orden, como función de la frecuencia de  $\Delta = \omega - \omega_0$  y  $D = 2T_1\delta$ ;

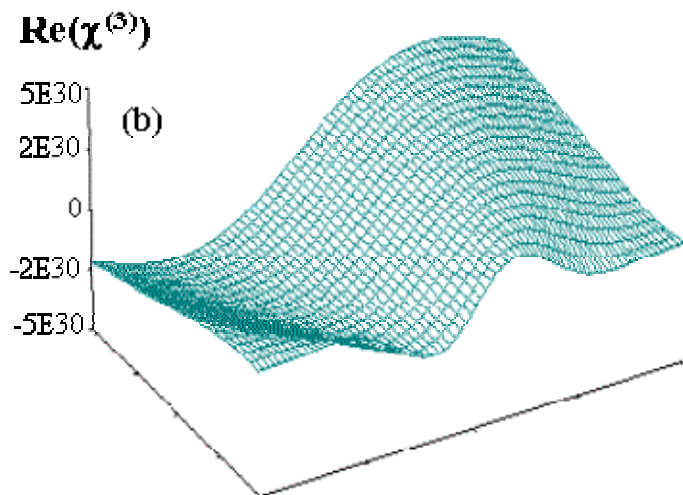
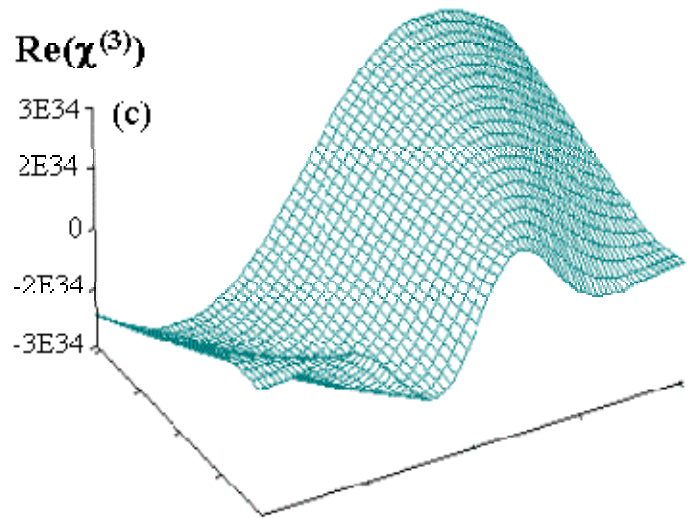
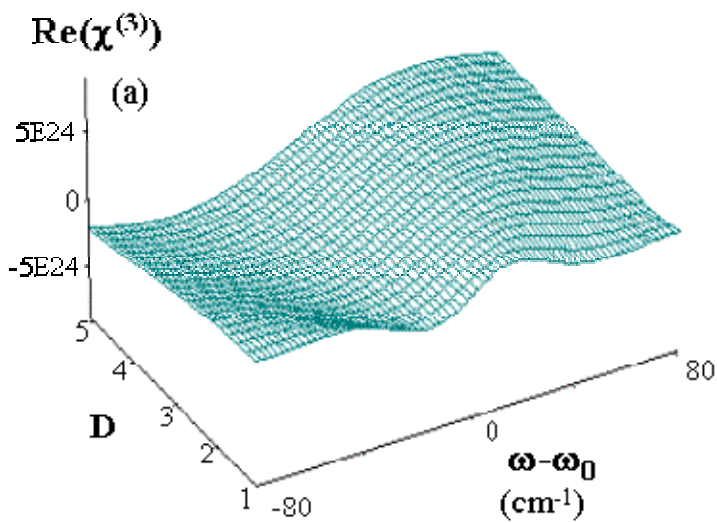
Hemos analizado separadamente las partes Real e Imaginaria por las razones antes expuestas: cada uno conduce a información diferente, por ejemplo el gráfico de  $\text{Re}\chi^{(3)}$  esta relacionado estrechamente con el coeficiente de absorción, que definimos como<sup>9</sup>:

$$\alpha = \frac{2\pi\omega}{\eta c} \chi_{\text{ind-acopl}}^{\text{Re}}(S, \omega_3, T_2, \delta) \quad (26)$$

Si observamos el gráfico 1, es evidente que el comportamiento de la señal depende estrechamente del parámetro de saturación S, de hecho con un aumento de dos o tres ordenes de magnitud en el campo, la  $\text{Re}\chi^{(3)}$  aumenta el doble de esos ordenes; Asimismo podemos observar la simetría de la señal, que en este caso es respecto al valor:  $\Delta = 0$ , tal como esperábamos. La forma de las gráficas sugiere el comportamiento del índice de refracción de un sistema ópticamente activo.

Este comportamiento es predecible a partir de la forma de las series (25), debido a que el parámetro de saturación que contiene al campo electromagnético está elevado a la n-ésima potencia de las series; sin embargo gracias al hecho de que la convergencia de las series (25) es obtenida con pocos términos, este efecto no es aun más marcado.

Los valores de los parámetros que caracterizan al sistema molecular son:  $T_1=T_2=1,1 \cdot 10^{-12}$  s,  $\mu_{ba}=2,81 \cdot 10^{-18}$  erg<sup>-1/2</sup> cm<sup>3/2</sup> y la frecuencia de Bohr  $\omega_0= 3,06 \cdot 10^{15}$  s<sup>-1</sup> (todos valores típicos para colorantes orgánicos).



**Figura 1:** Estudio comparativo de la  $\text{Re}\chi^{(3)}$  como función de la diferencia de frecuencias:  $\Delta = \omega - \omega_0$  y del parámetro de relajación adimensional:  $D = 2T_1\delta$ ; se observa clara dependencia de la señal con el parámetro de saturación  $S = T_1T_2|\Omega_1|^2$ .

(a)  $E = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Vcm}^{-1}$

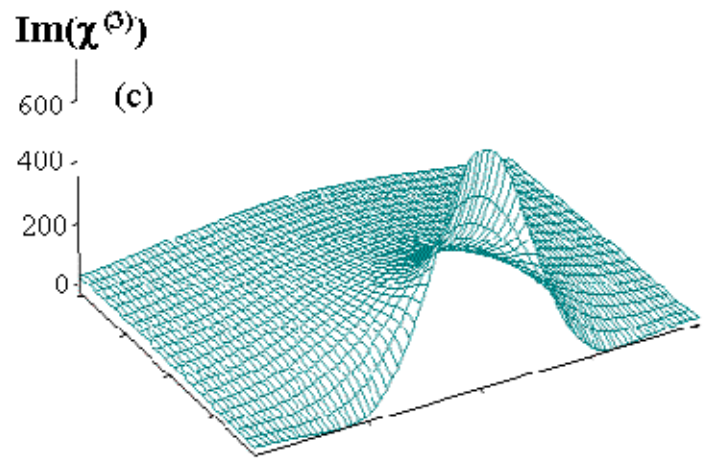
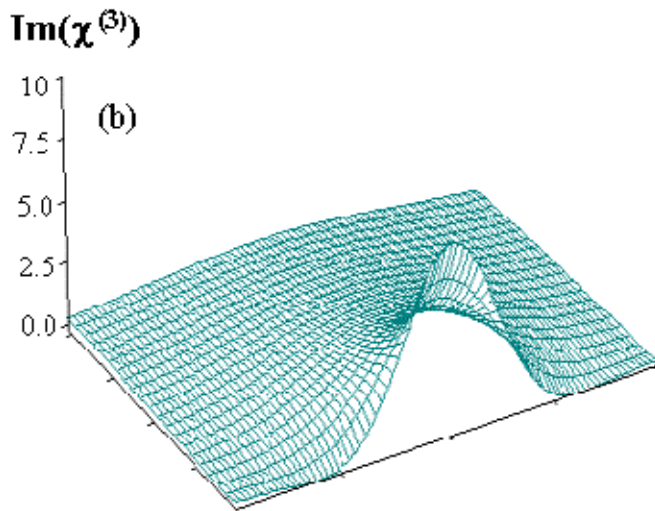
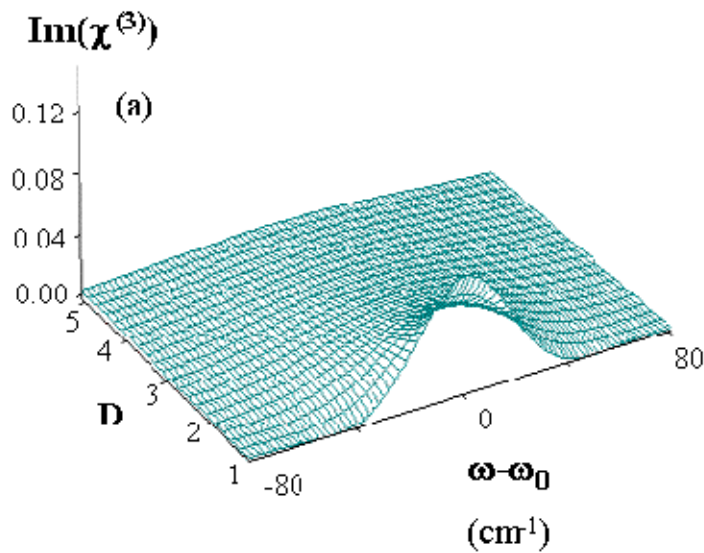
(b)  $E = 1 \text{ Vcm}^{-1}$

(c)  $E = 1 \cdot 10^2 \text{ Vcm}^{-1}$

A continuación, el gráfico de la parte imaginaria de la susceptibilidad no lineal de tercer orden  $\text{Im}\chi^{(3)}$  es obtenido, cantidad que está relacionada con el índice de refracción de la siguiente manera<sup>9</sup>:

$$\eta = \left[ \eta_0 + 4\pi\chi_{\text{ind-acopl}}^{\text{Im}}(S, \omega_3; T_2, \delta) \right]^{1/2} \quad (27)$$

donde  $\eta_0$  es el índice de refracción del solvente, que por tratarse de soluciones de verde malaquita (soluta) en agua (solvente) tomamos como  $\eta_0 = 1$ .



**Figura 2:** Estudio comparativo de la  $\text{Im}\chi^{(3)}$  como función de la diferencia de frecuencias:  $\Delta = \omega - \omega_0$  y del parámetro de relajación adimensional:  $D = 2T_1\delta$ ; mostrando nuevamente una fuerte dependencia de la señal con el parámetro de saturación  $S = T_1T_2|\Omega_1|^2$ .

(a)  $E = 1.10^{-3} \text{ Vcm}^{-1}$

(b)  $E = 1.10^{-2} \text{ Vcm}^{-1}$

(c)  $E = 1.10^{-1} \text{ Vcm}^{-1}$

Una publicación precedente<sup>5</sup> muestra como principal resultado las expresiones para  $\alpha$  y  $\eta$  que nosotros hemos usado en el cálculo numérico y graficación de nuestros resultados. A diferencia de esta publicación, aquí nosotros consideramos diferentes parámetros del ruido como  $\gamma$  o  $\delta$  como resultado de considerar una función de distribución distinta para la frecuencia estocástica.

El estudio ha sido hecho tomando  $D$  como parámetro variante, las figuras muestran que el índice de refracción decrece para altos valores de  $D$ , tal como esperábamos el decrecimiento es más rápido en (a) que en el resto de las gráficas. Estos resultados son consistentes con reportes precedentes<sup>5, 6 y 10</sup>.

Es importante señalar que el formalismo que hemos desarrollado, tiene aplicación práctica solo cuando la expresión  $4S/T_2^2 |D_\xi|^2$  es menor que uno. Sin embargo las

opciones de escoger un sistema son infinitas, al fijar valores para los parámetros de relajación del sistema,  $T_1$ ,  $T_2$ , y su momento dipolar de transición  $\mu_{ba}$ , nosotros podemos analizar sistemas muy diferentes bajo la misma ecuación.

#### 4. Agradecimientos

Este trabajo ha sido parcialmente soportado por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas CONICIT (Grant G-97000593) y por el Decanato de Investigaciones de la Universidad Simón Bolívar (Grant GID-13).

#### 5. Referencias

1. P. D. Maker y R. W. Terhune, *Phys. Rev.* **137** (1965) 801.
2. T. Yajima y H. Souma, *Phys. Rev. A.* **17** (1978) 309 y 324.
3. J.L. Paz y Recamier A., *J. Mol. Struc. (THEOCHEM)* **493** (1999) 199.
4. A.E.Cárdenas, J.L.Paz y A.J.Hernández, *Revista Mexicana de Física*, **40** (1994) 242.
5. J.L.Paz, R.Almeida, P.J.Colmenares, *Phys.Lett.A*, **226** (1997)365.
6. Colmenares N.G., R. Almeida, J.L.Paz, *J. Phys. B*, **28** (1995) 4377.
7. Paz J.L. y Recamier A., *Ciencia*, **7** (1999) 126.
8. J. Recamier, *J. Mol. Spectr.(THEOCHEM)* **201** (2000) 179.
9. Sargent M. *Quantum Optics*. Springer, Berlin (1990).
10. Colmenares P, Paz J.L., Almeida R, Squitieri E., *J. Mol. Struc.* **390** (1997) 33.