

El efecto del solvente sobre un sistema de dos niveles inmerso en un baño térmico: consideraciones estocásticas

Abstract: Mediante la metodología propuesta se hallaron propiedades ópticas no lineales de un sistema de dos niveles inmerso en un baño térmico, considerando explícitamente el efecto del solvente, como desplazamientos sobre la frecuencia de transición del sistema, cuyo promedio ha sido tomado considerando distribuciones Gaussianas y Lorentzianas de frecuencias. Se realizó una extensión del cálculo al régimen de FWM, para la cual se determinó la coherencia de la señal y sus susceptibilidades ópticas no lineales correspondientes.

Introducción: Nuestro estudio en particular centra su atención en las interacciones de carácter resonante o casi resonante de luz coherente con un átomo de dos niveles, pues ciertamente la mayoría de los láseres y de los átomos obedecen estos modelos aproximados y además es muy adecuado para comprender los procesos fotónicos detrás del fenómeno. La relajación espontánea del sistema es uno de los procesos que nos ocupa, debido a la complejidad que presenta, sin embargo, si consideramos que la contribución de los tiempos de relajación T_1 y T_2 no solo es debido al campo electromagnético sino también al efecto del reservorio térmico que circunda al sistema, podemos interpretar los choques aleatorios de las moléculas del solvente con las de soluto, como desplazamientos en la frecuencia molecular del sistema, surgiendo la necesidad de incluir variables aleatorias para describir la frecuencia de transición. En estas condiciones debemos estudiar la dinámica del sistema con las ecuaciones ópticas estocásticas de Bloch.

Para llevar a cabo el estudio de intensidades o propiedades ópticas de interés químico, y sabiendo que la polarizabilidad del sistema está íntimamente ligada a estas dos cantidades, nos avocamos al cálculo de los valores promedios de las coherencias no lineales, lo que nos permite dilucidar el valor promedio del momento bipolar permanente implícito en la definición de Polarización. El estudio de sistemas espectroscópicos puede representar un problema arduo, especialmente cuando se desea acercar los modelos teóricos a la realidad física. El uso de variables estocásticas facilita el trabajo del investigador al proporcionarle una herramienta de aproximación más real al cálculo: la aleatoriedad de la naturaleza.

Modelo: En nuestro modelo el sistema molecular es representado por un sistema de dos niveles con estado basal $|a\rangle$, estado excitado $|b\rangle$ y con frecuencia de transición idéntica a la frecuencia del campo. El campo se considera como una onda plana, monocromática y coherente. El baño o reservorio térmico rodea al sistema e interacciona con el induciendo desplazamientos en la frecuencia de transición del sistema; está constituido por muchos grados de libertad y es transparente al campo electromagnético. Es necesario hacer notar que la data utilizada para el modelo corresponde al del colorante orgánico cloruro de verde de malaquita.

Cálculo: La dinámica temporal de un sistema de dos niveles definido por los estados $|a\rangle$ y $|b\rangle$, en la presencia de un campo electromagnético $E(t)$, y con tiempos de relajación longitudinal y transversal, dados por T_1 y T_2 respectivamente, es obtenida mediante la resolución de las ecuaciones de Bloch ópticas convencionales:

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

$$\dot{\rho}_{ba}(t) = -\left(i\omega_0 + \frac{1}{T_2} \right) \rho_{ba}(t) - \frac{i}{\hbar} (H_I)_{ba}(t) \rho_D(t) \quad (2)$$

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

Asumiendo que nos encontramos en estado estacionario, podemos expandir los elementos de matriz en series de Fourier e introduciendo un análisis semi-perturbativo bajo la RWA obtenemos:

$$\rho_{ba}(\omega) = \frac{i\Omega \rho_D^{dc}}{D_{\omega_0}}, \quad (4)$$

donde: $\Omega = \mu_{ba} E(\omega) / \hbar$, $D_{\omega_0} = (\omega - \omega_0)$ y ρ_D^{dc} es el término de “corriente directa” que identifica a la diferencia de poblaciones que oscila a cero frecuencia.

Al introducir en el cálculo la presencia del solvente, la frecuencia de transición del sistema ω_0 varia, por lo cual debemos introducir en su lugar una frecuencia estocástica descrita por: $\xi(t) = \omega_0 + \sigma(t)$, donde ω_0 es la frecuencia atómica no fluctuante del sistema aislado, y $\sigma(t)$ representa la fluctuación estocástica de la frecuencia alrededor de ω_0 . Resolviendo (1) – (3) para ρ_D^{dc} y expandiendo en series de potencias obtenemos la siguiente expresión para la coherencia ρ_{ba} , en función de $\rho_D^{(0)}$:

$$\rho_{ba}(\omega) = i\Omega \rho_D^{(0)} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \left(\frac{4S}{T_2^2} \right)^n \frac{1}{|D_{\xi}|^{2n+1}} = i\Omega \rho_D^0 \left[T^{(0)} + T^{(1)} + \dots + T^{(n-1)} + T^{(n)} \right], \quad (5)$$

donde $S = T_1 T_2 |\Omega|^2$ es definido como el parámetro de saturación del sistema y representa una medida de la intensidad del acoplamiento radiación-materia y $T^{(i)}$ son los j-ésimos términos de la suma que caracterizan a $\rho_{ba}(\omega)$.

Dado que estamos interesados en evaluar tanto propiedades ópticas (lineales y no lineales), como intensidades de las señal, es necesario el cálculo en cualquiera de los casos de la polarización inducida por efecto de la interacción radiación materia. En términos generales expresamos la polarización P macroscópica de acuerdo a: $P = N \langle \mu \rangle_{\theta, \xi}$ donde $\langle \dots \rangle_{\theta, \xi}$ expresa las promediaciones, tanto orientacionales como sobre las realizaciones de la variable estocástica. Si consideramos el caso que la molécula en cuestión no tiene momentos dipolares permanentes y suprimiendo el promedio orientacional (el campo está alineado), la P compleja se expresa en forma compacta como:

$$\bar{P}_{compleja} = N \bar{\mu}_{ab} \langle \rho_{ba}(\omega) \rangle_{\xi} \quad (6)$$

Ahora nuestro objetivo es el cálculo del promedio de $\langle \rho_{ba}(\omega) \rangle_{\xi}$ sobre las realizaciones de la variable estocástica en la ecuación (6), empleando en lo sucesivo dos tipos de distribución probabilísticas: distribuciones Gaussianas y distribuciones Lorentzianas.

Distribuciones de Probabilidad Gaussianas:

Sea el valor promedio:

$$\langle X \rangle_{\xi} = \int_{-\infty}^{\infty} X_{\xi} P(\xi) d\xi, \quad (7)$$

donde: $P(\xi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\gamma\tau}} \exp\left(-\frac{(\xi - \omega_0)^2}{2\gamma\tau}\right)$, representa una distribución normal o de Gauss, γ es la intensidad del ruido y τ es la velocidad de decaimiento.

Separando los términos de la suma (5) en sus partes real e imaginaria, obtenemos para la integral (7) expresiones resolubles mediante el teorema de convolución de funciones, de modo que luego de algunos cambios de variables hallamos que:

$$\langle \text{Re}(T_G^{(0)}) \rangle_{\xi} = \frac{1}{\sqrt{\gamma\tau}} \text{Re}[Z_0(\Delta)], \quad (8)$$

$$\langle \text{Im}(T_G^{(0)}) \rangle_{\xi} = \frac{1}{\sqrt{\gamma\tau}} \text{Im}[Z_0(\Delta)], \quad (9)$$

$$\text{con } Z_0(\Delta) = \exp\left(\frac{(T_2^{-1} - i\Delta)^2}{2\gamma\tau}\right) \left(1 - \text{erf}\left(\frac{(T_2^{-1} - i\Delta)}{\sqrt{2\gamma\tau}}\right)\right).$$

Distribuciones de probabilidad Lorentzianas:

Sea (7) pero ahora con una distribución de probabilidad del tipo: $P(\xi) = \frac{\gamma/\pi}{\gamma^2 + (\xi - \omega_0)^2}$.

De manera análoga a como hallamos (8) y (9), obtenemos para una distribución Lorentziana de frecuencias moleculares, los siguientes términos de la suma (5):

$$\langle \text{Re}(T_L^{(0)}) \rangle_{\xi} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left[\frac{(1/T_2 + \gamma)}{(1/T_2 + \gamma)^2 + \Delta^2} \right], \quad (10)$$

$$\langle \text{Im}(T_L^{(0)}) \rangle_{\xi} = \frac{i\Delta}{\sqrt{2\pi}} \left[\frac{(1/T_2 + \gamma)}{(1/T_2 + \gamma)^2 + \Delta^2} \right]. \quad (11)$$

De manera recurrente, calculamos:

$$\langle \text{Re}(T_{\Lambda}^{(n)}) \rangle_{\xi} = \frac{T_2^2}{2n} \langle \text{Re}(T_{\Lambda}^{(n-1)}) \rangle_{\xi} - \frac{T_2}{2n} \frac{\partial}{\partial(1/T_2)} \langle \text{Re}(T_{\Lambda}^{(n-1)}) \rangle_{\xi} \quad (12)$$

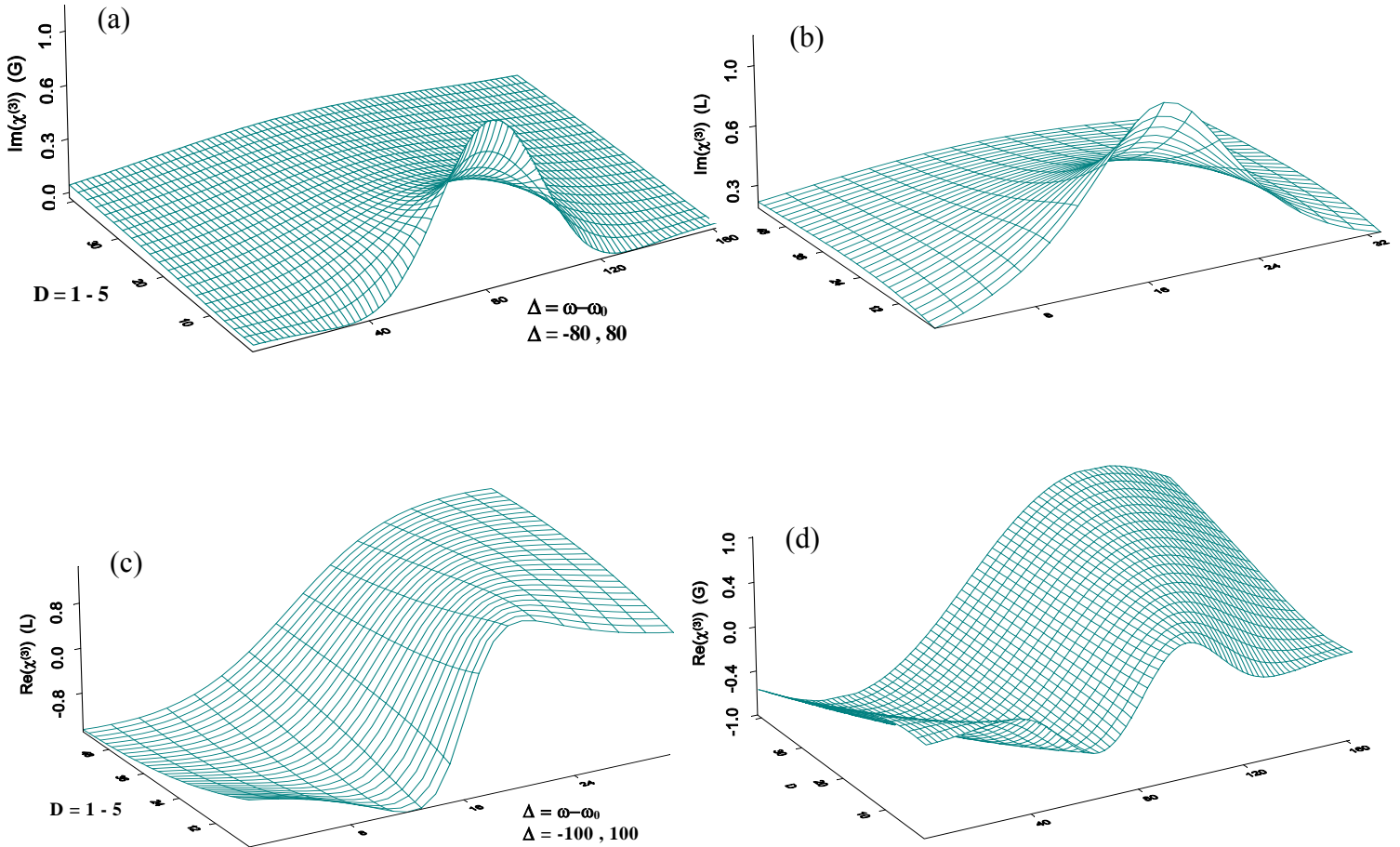
$$\left\langle \text{Im}\left(T_{\Lambda}^{(n)}\right) \right\rangle_{\xi} = \frac{T_2}{2n} \frac{\partial}{\partial(\Delta)} \left\langle \text{Re}\left(T_{\Lambda}^{(n-1)}\right) \right\rangle_{\xi} \quad \Lambda=L, G \quad (13)$$

(12) y (13) relacionan los términos “n” de la suma (5) con los “n-1”, de modo que al caracterizar $T^{(0)}$ (ecuaciones 8-11) obtenemos toda la serie.

Las gráficas que se muestran a continuación son las susceptibilidades no lineales de tercer orden para ambas distribuciones, la cual esta relacionada con la polarización del sistema y por ende con las coherencias, de la siguiente manera:

$$\chi_{\text{Re-eff}}(S, \omega; T_2, \gamma, \tau) = -\frac{N\rho_D^{\text{eq}}}{\hbar} |\mu_{ba}|^2 \sum_{n=0}^M (-1)^n \left(\frac{4S}{T_2^2}\right)^n \left\langle \text{Im}\left(T^{(n)}\right) \right\rangle_{\xi} \quad (14)$$

$$\chi_{\text{Im-eff}}(S, \omega; T_2, \gamma, \tau) = -\frac{N\rho_D^{\text{eq}}}{\hbar} |\mu_{ba}|^2 \sum_{n=1}^M (-1)^n \left(\frac{4S}{T_2^2}\right)^n \left\langle \text{Re}\left(T^{(n)}\right) \right\rangle_{\xi} \quad (15)$$



S3

Figura 1: Gráficas de Parte Re e Im de la susceptibilidad de tercer orden ($\chi^{(3)}$) en función de la diferencia de frecuencias $\Delta = \omega - \omega_0$ (cm^{-1}), ruido de $D = 2T_1\gamma = 1-5$, y campo electromagnético (a) $E = 1\text{E-}2$, (b) $E = 1\text{E-}3$, (c) $E = 1\text{E-}3$, (d) $E = 1\text{E-}2$.

Extensión a un proceso de FWM en resonancia:

Para realizar la extensión del cálculo debemos considerar un proceso de FWM en el cual hemos tratado el campo de bombeo a todos los ordenes y la prueba y señal sólo a primer orden. La evolución temporal del sistema es estudiada usando las ecuaciones ópticas de Bloch tal como vimos anteriormente. Luego de varias manipulaciones y simplificando los términos en resonancia, se obtiene que la expresión para la coherencia $\rho(\omega_3) = \rho(2\omega_1 - \omega_2)$:

$$\rho_{ba}(\omega_3, \xi) = -ikE_1(\omega_1)E_1(\omega_1)E_2^*(-\omega_2) \sum_n (-1)^n \left(\frac{4S}{T_2^2} \right)^n \frac{1}{D_\xi |D_\xi|^{2n+2}} \quad (16)$$

que como podemos observar muestra una fuerte similitud con (5), con lo cual podemos extender al régimen de FWM usando los resultados obtenidos a un campo.

Bibliografía:

- F.García-Golding y A.Marcano O., *Phys.Rev A* **32**, 1526 (1985).
A.E. Cárdenas, Paz J.L.y A.J. Hernández, *Revista Mexicana de Física* **40**, 242 (1994).
Paz J.L., Almeida R., Colmenares P., *Phys. Lett. A* **226**, 365 (1997).
Paz J.L. y Recamier J., *Ciencia*, **7**, 126 (1999).
Paz J.L. y J. Recamier, *J. Mol. Spectr.* **201**, 179 (2000).