

# Estudio del efecto estocástico del solvente sobre las susceptibilidades ópticas de un sistema molecular que interactúa con un campo electromagnético de alta intensidad

M. Gorayeb, J.L. Paz\* y A.J. Hernández

Universidad Simón Bolívar, Departamento de Química,  
Apartado 89000, Caracas 1080<sup>a</sup>, Venezuela.

Recibido el 13 de enero de 2004; aceptado el 12 de octubre de 2004

Higher order effects of the electric field on the optical susceptibilities of a molecular system immersed in a thermal bath is studied in the present work. The molecule is viewed as a two level system, whose Bohr frequency is shifted randomly due to the interaction with the solvent. The optical Bloch equations were solved using the perturbation expansion of the field, and we have averaged over all realizations of the stochastic variable using gaussian and lorentzian distributions. Analytical expressions to the optical susceptibilities were found, which incorporate molecular and noise parameters. Susceptibilities surfaces are obtained as a function of the detuning factor and the perturbation field.

**Keywords:** Susceptibilities; stochastic effect; two level systems.

Se estudió el efecto de un campo eléctrico de alto orden sobre las susceptibilidades ópticas de un sistema molecular inmerso en un baño térmico. La molécula fue tratada como un sistema de dos niveles, cuya frecuencia de Bohr es desplazada de forma aleatoria como consecuencia de la interacción con el solvente. Haciendo un desarrollo perturbativo en el campo, se resolvieron las ecuaciones ópticas de Bloch, las cuales fueron promediadas sobre todas las realizaciones de la variable estocástica, empleando para ello, tanto una distribución gaussiana como lorentziana. A partir de ésto se encontraron expresiones para las susceptibilidades ópticas del sistema en términos de los parámetros moleculares y de ruido. Se obtuvieron superficies para las susceptibilidades en función de la desintonización de frecuencia y de la magnitud del campo.

**Descriptores:** Susceptibilidades; efecto estocástico; sistemas de dos niveles.

PACS: 42.65.An

## 1. Introducción

La dinámica de un sistema molecular de dos niveles en presencia de un campo electromagnético puede ser descrita mediante las ecuaciones ópticas de Bloch convencionales (EOBC) [1-4]:

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_D(t)}{dt} &= \frac{2i}{\hbar} (H_{ab}\rho_{ba}(t) - \rho_{ab}(t)H_{ba}) \\ &\quad - \frac{1}{T_1} (\rho_D(t) - \rho_D^{eq}), \end{aligned} \quad (1)$$

$$\frac{d\rho_{ba}(t)}{dt} = - \left( i\omega_0 + \frac{1}{T_2} \right) \rho_{ba}(t) - \frac{i}{\hbar} H_{ba}\rho_D(t), \quad (2)$$

$$\frac{d\rho_{ab}(t)}{dt} = \frac{d\rho_{ba}^*(t)}{dt}, \quad (3)$$

donde  $\rho_D(t) = \rho_{aa}(t) - \rho_{bb}(t)$  es la diferencia de poblaciones,  $\rho_D^{eq}$  es la diferencia de poblaciones cuando se ha alcanzado el equilibrio,  $\rho_{ba} = \rho_{ab}^*$  es la coherencia,  $T_1$  y  $T_2$  son los tiempos de relajación longitudinal y transversal, respectivamente;  $\omega_0$  es la frecuencia molecular de transición y  $H_{ba} = -\mu_{ba} \cdot E(t)$  es el elemento de matriz no diagonal del hamiltoniano de interacción, siendo  $\mu_{ba}$  el momento dipolar de transición de la molécula. El campo eléctrico está dado por  $E(t) = E(\omega) \exp(-i\omega t) + E^*(-\omega) \exp(i\omega t)$ , donde  $E(\omega) = (E_0/2) \exp[i(k \cdot r + \phi)]$ .

En este trabajo se toma en cuenta la interacción entre el sistema molecular y el medio a través de colisiones molecu-

lares que inducen cambios en la frecuencia de transición de Bohr, las cuales son incluidas en el modelo mediante una variable estocástica

$$\xi(t) = \omega_0 + \delta(t). \quad (4)$$

Introduciendo esta relajación estocástica [5-6] las EOBC se convierten en las denominadas ecuaciones ópticas de Bloch estocásticas (EOBE), cuya resolución será llevada a cabo en este trabajo bajo esquemas perturbativos en el campo electromagnético y considerando explícitamente promedios sobre las realizaciones de la variable aleatoria en casos particulares de distribuciones gaussianas y lorentzianas. Con tales componentes de Fourier para las coherencias inducidas, se calculará la polarización macroscópica, para luego obtener las partes real e imaginaria de la susceptibilidad relativas a procesos dispersivos y absorbivos, respectivamente, que tienen lugar en la interacción radiación-materia.

## 2. Metodología

Considerando el campo  $E(t)$  a todos los órdenes, y haciendo uso de la aproximación de la onda rotante, se encuentra la coherencia a la frecuencia de interés,  $\omega$ , promediada sobre todas las realizaciones de la variable estocástica [7]:

$$\langle \rho_{ba}(\omega) \rangle_\xi = i\Omega \rho_D^{eq} \left\langle \frac{1}{D_\xi} \left( \frac{1}{1 + X_\xi} \right) \right\rangle_\xi, \quad (5)$$

donde  $\Omega = \mu_{ba} \cdot E/\hbar$  es la frecuencia de Rabi;  $D_\xi = (T_2^{-1} + i(\xi - \omega))$  es el término resonante que incluye la frecuencia estocástica. La función  $X_\xi$  está dada por

$$X_\xi = \frac{4S}{T_2^2 |D_\xi|^2}, \quad (6)$$

siendo  $S = |\Omega|^2 T_1 T_2$  el parámetro de saturación, el cual es una mediada de la intensidad del acoplamiento entre la radiación y la materia.

Para sistemas cuyos parámetros moleculares cumplen con  $X_\xi \ll 1$ , es posible efectuar un desarrollo en series que conduce a

$$\langle \rho_{ba}(\omega) \rangle_\xi = i\Omega \rho_D^{eq} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \left( \frac{4S}{T_2^2} \right)^n \left\langle \frac{1}{D_\xi^{(n)}} \right\rangle_\xi, \quad (7)$$

donde

$$\frac{1}{D_\xi^{(n)}} = \frac{1}{D_\xi |D_\xi|^{2n}} \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (8)$$

El promedio que aparece en la Ec. (7) fue calculado usando las siguientes distribuciones:

$$P_g(\xi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_g}} \exp\left(-\frac{(\xi - \omega_0)^2}{2\sigma_g}\right) \quad (9)$$

y

$$P_l(\xi) = \frac{1}{\pi} \frac{\sigma_l}{\sigma_l^2 + (\xi - \omega_0)}, \quad (10)$$

donde  $\sigma_g$  es la varianza de la gasussiana y  $\sigma_l$  la correspondiente a la lorentziana. Usando estas distribuciones se encuentra que cada uno de los términos que aparece en la serie (7) puede ser separado en una parte real y una imaginaria:

$$\frac{1}{D_\xi^{(n)}} = Re\left(\frac{1}{D_\xi^{(n)}}\right) - i \ Im\left(\frac{1}{D_\xi^{(n)}}\right). \quad (11)$$

Al evaluar el promedio del término de orden cero, a partir de la distribución gaussiana se obtiene

$$\left\langle Re\left(\frac{1}{D_\xi^{(0)}}\right) \right\rangle_\xi = \frac{1}{\sqrt{\sigma_g}} Re[Z_0(W)] \quad (12)$$

y

$$\left\langle Im\left(\frac{1}{D_\xi^{(0)}}\right) \right\rangle_\xi = \frac{1}{\sqrt{\sigma_g}} Im[Z_0(W)], \quad (13)$$

donde

$$Z_0(W) = erfc\left(\frac{T_2^{-1} - iW}{\sqrt{2\sigma_g}}\right) \exp\left(\frac{(T_2^{-1} - iW)^2}{2\sigma_g}\right),$$

siendo  $W \equiv \omega - \omega_0$ . Para la distribución lorentziana se tiene

$$\left\langle Re\left(\frac{1}{D_\xi^{(0)}}\right) \right\rangle_\xi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{(\sigma_l + 1/T_2)}{(\sigma_l + 1/T_2)^2 + W^2} \quad (14)$$

y

$$\left\langle Im\left(\frac{1}{D_\xi^{(0)}}\right) \right\rangle_\xi = -\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{W}{(\sigma_l + 1/T_2)^2 + W^2}. \quad (15)$$

Los términos de orden superior son obtenidos a partir de (12)-(15) por medio de las relaciones de recurrencia:

$$\begin{aligned} \left\langle Re\left(\frac{1}{D_\xi^{(n)}}\right) \right\rangle_\xi &= \frac{T_2^2}{2n} \left\langle Re\left(\frac{1}{D_\xi^{(n-1)}}\right) \right\rangle_\xi \\ &\quad - \frac{T_2}{2n} \frac{\partial}{\partial(1/T_2)} \left\langle Re\left(\frac{1}{D_\xi^{(n-1)}}\right) \right\rangle_\xi \\ \left\langle Im\left(\frac{1}{D_\xi^{(n)}}\right) \right\rangle_\xi &= \frac{T_2}{2n} \frac{\partial}{\partial W} \left\langle Re\left(\frac{1}{D_\xi^{(n-1)}}\right) \right\rangle_\xi \end{aligned} \quad (16)$$

La expresión para la coherencia queda

$$\langle \rho_{ba}(S, \omega) \rangle_\xi = \Omega \rho_D^{eq} [if(S, \omega; T_2, \sigma) + g(S, \omega; T_2, \sigma)], \quad (17)$$

donde las funciones  $f(S, \omega; T_2, \sigma)$  y  $g(S, \omega; T_2, \sigma)$  dependen del tipo de distribución empleada y en general vienen dadas por

$$f(S, \omega; T_2, \sigma) = \sum_{n=0}^M (-1)^n \left( \frac{4S}{T_2^2} \right)^n \left\langle Re\left(\frac{1}{D_\xi^{(n)}}\right) \right\rangle_\xi \quad (18)$$

y

$$g(S, \omega; T_2, \sigma) = \sum_{n=0}^M (-1)^n \left( \frac{4S}{T_2^2} \right)^n \left\langle Im\left(\frac{1}{D_\xi^{(n)}}\right) \right\rangle_\xi, \quad (19)$$

donde  $M$  es el orden requerido en la serie para que ésta alcance la convergencia.

### 3. Susceptibilidades

A partir de la expresión (17), se puede determinar la polarización macroscópica inducida:

$$\begin{aligned} P(\omega, S) &= N \langle \langle \rho_{ba}(\omega, S) \rangle_\xi \mu_{ab} \rangle_\theta \\ &= \chi(\omega, S) E(\omega), \end{aligned} \quad (20)$$

donde  $N$  representa el número de moléculas activas que interactúan con el campo. La promediación sobre  $\theta$  se realiza sobre la distribución de la orientación de las moléculas.

Empleando estas ecuaciones se obtuvieron expresiones para la parte real e imaginaria de la susceptibilidad:

$$Re(\chi(S, \omega; T_2, \sigma)) = \frac{N \rho_D^{eq}}{\hbar} |\mu_{ba}|^2 g(S, \omega; T_2, \sigma), \quad (21)$$

$$Im(\chi(S, \omega; T_2, \sigma)) = \frac{N \rho_D^{eq}}{\hbar} |\mu_{ba}|^2 f(S, \omega; T_2, \sigma). \quad (22)$$

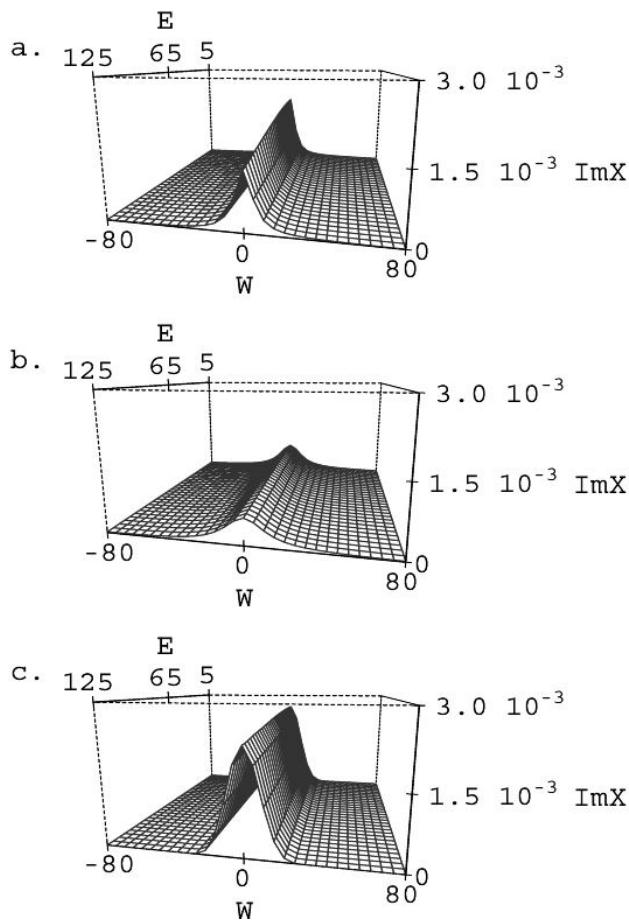


FIGURA 1. Parte imaginaria de  $\chi$  vs  $W$  ( $cm^{-1}$ ) y  $E$  ( $erg^{1/2} cm^{-3/2}$ ); a:  $\sigma_l = 0$ ; b:  $\sigma_l = 3/2T_1$ ; c:  $\sigma_g = 18/4T_1^2$

#### 4. Resultados numéricos

Utilizando las Ecs. (21) y (22) se realizaron cálculos numéricos para obtener las superficies correspondientes. En primer lugar se determinó el rango dentro del cual el factor de desintonización y la magnitud del campo aseguraban que la convergencia de las series involucradas en estas expresiones fuera alcanzado. A partir de esos resultados fueron llevados a cabo los cálculos para los dos tipos de distribuciones. El sistema molecular estudiado fue el colorante orgánico *malaquita verde*, cuyos parámetros moleculares son:  $\mu_{ab} = 2,8110^{-18} erg^{1/2} cm^{3/2}$ ,  $T_1 = T_2 = 1,110^{-12} s$  y  $\omega_0 = 3,0610^{15} s^{-1}$ .

En la Fig. 1a se observa que al no considerar el efecto estocástico del solvente, la respuesta del sistema tiende a disminuir con el incremento de la magnitud del campo. Esto es consecuencia del efecto de saturación de la señal. Sin embargo este comportamiento se atenúa al incluir el ruido producido por la interacción con el solvente (Figs. 1b y 1c). Comparando los resultados para las dos distribuciones, se observa que la respuesta es más intensa en el caso de la distribución gaussiana (Fig. 1c). La parte real de la susceptibilidad muestra un comportamiento similar, aunque el efecto de saturación es menos pronunciado (Fig. 2).

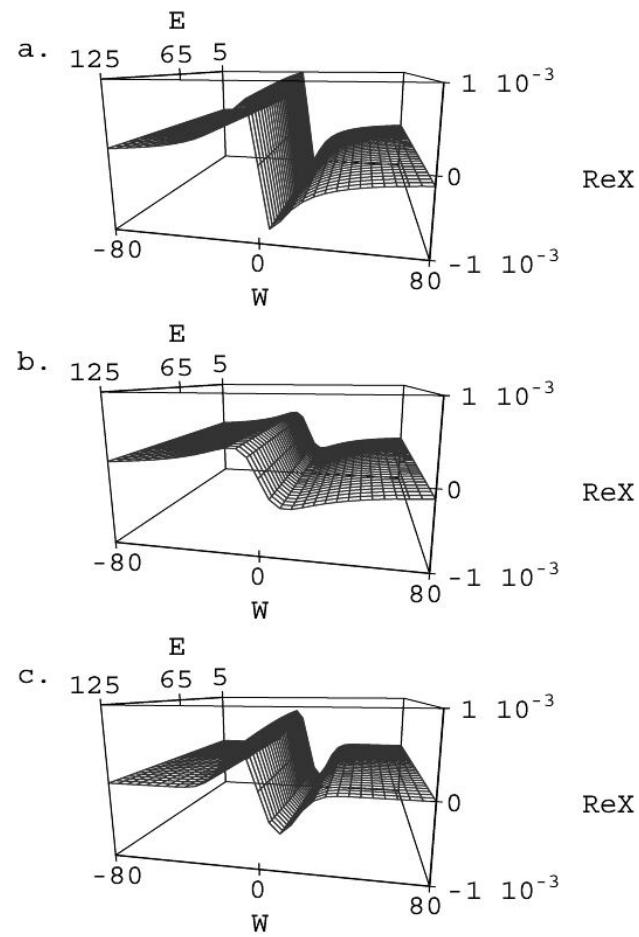


FIGURA 2. Parte real de  $\chi$  vs  $W$  ( $cm^{-1}$ ) y  $E$  ( $erg^{1/2} cm^{-3/2}$ ); a:  $\sigma_l = 0$ ; b:  $\sigma_l = 3/2T_1$ ; c:  $\sigma_g = 18/4T_1^2$

#### 5. Conclusión

Mediante la metodología planteada en este trabajo se logró incorporar en el modelo, de manera estocástica, el efecto del solvente sobre las respuestas ópticas del sistema molecular, a través del ruido que éste produce en la frecuencia de Bohr. De esta manera se puede definir un tiempo de relajación efectivo, que toma en cuenta este efecto. Adicionalmente, el modelo incluye los efectos saturativos de la señal como consecuencia de haber considerado un campo eléctrico de alto orden. Como se puede observar en los gráficos, este efecto tiende a atenuarse al incrementar el acoplamiento del sistema molecular con el reservorio.

#### Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado parcialmente por el Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación FONACIT (Proyecto G-97000593) y por el Decanato de Investigación y Desarrollo de la Universidad Simón Bolívar (Proyecto GID-13).

\* Autor para la correspondencia (e-mail: [jl.paz@usb.ve](mailto:jl.paz@usb.ve)).

1. N. Bloembergen, *Nonlinear Optics*, (W.A. Benjamin INC, Massachusetts, 1965).
2. R. Boyd, *Nonlinear Optics* (Academic Press, New York, 1992).
3. K. Blum, *Density Matrix Theory and Applications* (Plenum Press, New York, 1981).
4. O. Meystre y M. Sargent III, *Elements of Quantum Optics* (Springer, Berlin, 1990).
5. P.J. Colmenares, J.L. Paz y R. Almeida, *Phys. Lett. A* **199** (1995) 163.
6. J.L. Paz, R. Almeida y P.J. Colmenares, *J. Phys. B* **28** (1995) 4377.
7. J.L. Paz, R. Almeida y P.J. Colmenares, *Phys. Lett. A* **226** (1997) 365.