

Influencia de parámetros moleculares sobre la respuesta de señal de mezcla de cuatro ondas

*José Luis Paz**, *Teresa Cusati*, *Antonio J. Hernández* y *Mary Carmen Salazar*

*Departamento de Química, Universidad Simón Bolívar. Apartado 89000,
Caracas 1080^a, Venezuela*

Recibido: 16-07-02 Aceptado: 30-05-03

Resumen

En el presente trabajo se muestran los efectos del acoplamiento intramolecular sobre la respuesta de la señal de Mezcla de Cuatro Ondas (MCO). El medio molecular se describe por un sistema de dos niveles con estructura interna, considerada mediante la incorporación de los efectos de cruces de curvas de potencial armónicas. Se emplea el formalismo de Liouville para realizar un desarrollo perturbativo a tercer orden global en el campo (segundo orden en el bombeo y primer orden en la prueba y la señal), incluyendo los momentos dipolares permanentes de los estados en la base desacoplada y despreciando la aproximación de la onda rotante. En general, se estudian los efectos de los cambios en los parámetros de acoplamiento v y V_0 , en las constantes de fuerza de las curvas de potencial armónicas empleadas, medidos por el parámetro $D = \tilde{w}_0 / w_0$ y los cambios en los momentos dipolares de transición de los estados en la base desacoplada m_{12} . En general, los efectos de estas variaciones se traducen en modificaciones en la intensidad de la señal y en la posición y forma de las resonancias dentro del espectro de señal de MCO en el espacio de frecuencias.

Palabras clave: Acoplamiento intramolecular; mezcla de cuatro ondas.

Influence of molecular parameters on four-wave mixing signal response

Abstract

In the present work, the effects of intramolecular coupling on Four-Wave Mixing (FWM) signal response are showed. Molecular system is described by a two-levels system with internal structure considered by the incorporation of the effects of harmonic potential curves crossing. The Liouville formalism is employed realizing a perturbative treatment to third order in the global field (second order in the pump field and first order in the probe and signal fields), including the permanent dipole moments of the states in the uncoupled basis and neglecting the rotating wave approximation. In general, the effects of the changes in the coupling parameters v and V_0 , in the strength constant of the harmonic potential curves employed, measured by the parameter $D = \tilde{w}_0 / w_0$ and changes in the transition dipole moments between the states in the uncoupled basis m_{12} , are studied. In general, the effects of these variation are related with the modifications in the intensity of the signal, and in the position and shape of the resonances in the FWM signal spectrum in the frequency space.

Key words: Four-wave mixing; intramolecular coupling.

* Autor para la correspondencia.

1. Introducción

En el campo de la óptica no lineal existen una gran cantidad de trabajos que incluyen diversas técnicas espectroscópicas no lineales, las cuales han sido desarrolladas para el estudio de la interacción no lineal de la luz con la materia. Entre estas técnicas se puede mencionar la Mezcla de Cuatro Ondas (MCO), la cual consiste en hacer incidir tres haces láseres con diferente intensidad, frecuencia y dirección de propagación sobre un medio no lineal, para generar una cuarta señal de frecuencia, intensidad y dirección de propagación diferente a la de los haces incidentes. Un caso particular emplea uno de los haces al doble de su frecuencia. El uso de dos campos ópticos E_1 y E_2 de frecuencias ω_1 y ω_2 para inducir la oscilación a la frecuencia $\Delta\omega = \omega_1 - \omega_2$ en un medio material y la observación simultánea de la dispersión de estos campos (u otros campos) ha sido una herramienta muy poderosa para la determinación de los tiempos de relajación longitudinal T_1 y transversal T_2 en semiconductores y colorantes orgánicos (1), entre una de las aplicaciones más importantes.

En ciertos trabajos relacionados con esta técnica el modelo molecular empleado se describe por dos niveles de energía simples sin estructura interna vibro-rotacional. Sin embargo, es posible incluir dicha estructura interna en el modelo, considerando para ello el fenómeno de acoplamiento intramolecular, donde los dos niveles energéticos presentes se pueden concebir como dos curvas de potencial electrónicas cruzadas las cuales rompen su simetría debido a la degenerancia en el punto de cruce entre ellas (2, 3).

En el presente trabajo se estudian los efectos del fenómeno de acoplamiento intramolecular sobre el comportamiento de la señal de MCO, en particular, las modificaciones generadas al cambiar los parámetros de acoplamiento v y V_0 , las constantes de fuerza de las curvas de potencial empleadas, medidas mediante el parámetro $D = \tilde{w}_0 / w_0$ y los momentos dipolares de transición en-

tre los estados en la base desacoplada m_{12} . Los cambios en la señal de MCO se asocian con las modificaciones que sufren los momentos dipolares permanentes y de transición de los estados en la nueva base acoplada, frente a la variación de los parámetros anteriormente mencionados.

2. Señal espectroscópica de mezcla de cuatro ondas

Esquemáticamente, la técnica espectroscópica de señal de MCO consiste en lo siguiente: dos haces, uno de alta intensidad, de frecuencia ω_1 y dirección de propagación \mathbf{k}_1 , y otro de menor intensidad, de frecuencia ω_2 y dirección de propagación \mathbf{k}_2 , se hacen incidir simultáneamente sobre un medio no lineal, con cierto ángulo θ entre ellos ($\sim 3^\circ$). Estos haces interactúan con el medio para generar una dispersión de haces de diferentes frecuencias y direcciones de propagación. La señal de interés en este caso, es aquella con frecuencia $w_3 = 2w_1 - w_2$ y dirección de propagación $\bar{\mathbf{k}}_3 \gg 2\bar{\mathbf{k}}_1 - \bar{\mathbf{k}}_2$.

Los espectros de señal de MCO generalmente se obtienen como función de la frecuencia de los haces incidentes sintonizados (o no sintonizados) a la frecuencia de resonancia. El estudio de las características de dichos espectros es importante para entender algunas de las propiedades del proceso no lineal que genera la señal y para la optimización del método de medida de los tiempos de relajación antes mencionados.

3. Modelo molecular: Acoplamiento intramolecular

El fenómeno de acoplamiento intramolecular está relacionado con la interacción entre los movimientos nuclear y electrónico en moléculas poliatómicas. Se describe matemáticamente por la generación de una nueva base de funciones de onda vibrónicas generadas a partir de la combinación lineal de las funciones de onda electrónicas de cada una de las curvas de poten-

cial y sus respectivas energías provenientes de la resolución del respectivo determinante secular.

En base a esto, un sistema de dos niveles se puede describir por dos curvas de potencial armónicas cruzadas, separadas horizontalmente en coordenada nuclear y verticalmente en energía. Este sistema acoplado se describe por una serie de parámetros (Figura 1), tales como V_0 (distancia energética entre los mínimos de las curvas de potencial), v (parámetro de acoplamiento, o distancia energética que surge con el rompimiento de la simetría), S (distancia energética a la cual ocurre el cruce de curvas) y Q (coordenada nuclear). Por otro lado, dichas curvas pueden describirse con diferentes constantes de fuerza, y esto se describe mediante el parámetro $D = \tilde{w}_0 / w_0$, que representa el cociente entre las frecuencias de ambas curvas de potencial (2).

Las funciones de onda que describen a los nuevos estados vibrónicos tienen la forma:

$$Y^-(r; R) = C_{10}^- [Y_1(r; R)_{j_{10}}(R) - A_{00}^- Y_2(r; R)_{j_{20}}(R)] \quad [1]$$

cuyos autovalores de energía corresponden a:

$$E^- = \frac{1}{2}(E_{10} + E_{20}) - \frac{1}{2}[(E_{10} - E_{20})^2 + 4|V_{00}|^2] \quad [2]$$

donde $C_{10}^- = \frac{1}{[1 + |A_{00}^-|^2]^{1/2}}$, $A_{00}^- = \frac{(E_{10} - E^-)}{v \langle j_{10} | j_{20} \rangle}$,

$$V_{00} = v \langle j_{10} | j_{20} \rangle = v \frac{(4D)^{1/4}}{(1 + D)^{1/2}}$$

$$\exp \left[\frac{S}{2} [1 - (1 + D)^{-1}] \right] \quad [3]$$

En base a estas funciones de onda y a sus valores de energía respectivos es posible calcular las expresiones para los momentos dipolares permanentes y de transición de los estados en la nueva base acoplada, los cuales dependen de los momentos

dipolares de los estados en la base desacoplada. Como se verá más adelante estas nuevas expresiones tienen una importancia relevante en el cálculo de la intensidad de la señal de MCO, ya que esta depende en su totalidad de los valores de momentos dipolares en la nueva base acoplada. Estos tienen la siguiente forma:

$$m_{aa} = \frac{|V_{00}|^2}{2|V_{00}|^2 + (E_{10} - E^a)(E_{10} - E_{20})} \left[\frac{1}{|V_{00}|^2} [(E_{10} - E^a)(E_{10} - E_{20}) + |V_{00}|^2] m_{22} + m_{11} - \frac{2(E_{10} - E^a)m_{12}}{v} \right] \quad [4]$$

$$m_{aa} = \frac{|V_{00}|^2}{2|V_{00}|^2 + (E_{10} - E_{20})^2} \left[(m_{11} - m_{22}) - m_{12} \frac{(E_{10} - E_{20})}{v} \right]^{1/2} \quad [5]$$

El modelo para la determinación de la señal de MCO se desarrolla bajo el formalismo de Liouville-von Neumann, bajo un tratamiento perturbativo a tercer orden global en el campo (segundo orden en el haz de bombeo y primer orden en la prueba y la señal). Este campo se considera clásico, tratado como una onda plana. Por otra parte, el solvente se considera transparente a la radiación y se introduce fenomenológicamente en el modelo mediante la consideración de la matriz de relajación, y a través de ella, de los tiempos de relajación longitudinal T_1 (asociado a la relajación de las poblaciones hacia una distribución tipo Boltzmann) y transversal T_2 (asociado a la pérdida de coherencia generada por la interacción del sistema con el campo electromagnético, una vez que el campo se apaga).

La intensidad de la señal de MCO es una cantidad directamente proporcional al cuadrado de la polarización macroscópica,

la cual mide la respuesta del sistema frente a la interacción con el campo electromagnético, (señal de MCO), y por tanto, con la interacción de los haces incidentes (bombeo y prueba). Por lo tanto, la polarización macroscópica posee la siguiente expresión, la cual, después de las respectivas sustituciones arroja el siguiente resultado:

$$\begin{aligned}
 P(w_3) = N i r_D^{(o)} E_1 E_2 \left[2 m_{+} \frac{\hat{E}}{\hat{E}} \frac{1}{\Delta D_3} - \frac{1}{(D_3)^*} \right] \ddot{\circ} \\
 \frac{\hat{E}}{\hat{E}} \frac{1}{G} \left[\frac{\hat{E}}{\hat{E}} \frac{1}{D_2} + \frac{1}{D_+} + \frac{1}{(D_2)^*} + \frac{1}{(D_1)^*} \right] \frac{\ddot{\circ}}{\ddot{\circ}} + \frac{1}{\ddot{\circ}} \\
 \frac{\hat{E}}{\hat{E}} \frac{1}{D_1} + \frac{1}{(D_1)^*} \frac{\ddot{\circ}}{\ddot{\circ}} + d_{ic}^2 m_{+} \left[\frac{\hat{E}}{\hat{E}} \frac{1}{\Delta D_3} - \frac{1}{(D_3)^*} \right] \ddot{\circ} \\
 \frac{\hat{E}}{\hat{E}} \frac{1}{(D_2)^*} + \frac{1}{(D_1)^*} + \frac{1}{(D_1)^* (D_2)^*} + \frac{1}{(D_1)^* (D_3)^*} \frac{\ddot{\circ}}{\ddot{\circ}} \\
 \frac{\hat{E}}{\hat{E}} \frac{1}{\Delta D_3} - \frac{1}{b_0} \frac{\hat{E}}{\hat{E}} \frac{1}{D_2} + \frac{1}{D_1 D_0} + \frac{1}{D_1 D_5} \frac{\ddot{\circ}}{\ddot{\circ}} \quad [6]
 \end{aligned}$$

donde N corresponde a la densidad de moléculas absorbentes, μ_{-+} and μ_{+-} son los momentos dipolares de transición y d_{ic} es la diferencia entre los momentos dipolares permanentes, ambos en la base de los estados acoplados. Además:

$$\begin{aligned}
 r_D = r_{++} - r_{..}, \quad D = w_1 - w_2, \quad G = \frac{1}{T_1} - i(w_1 - w_2), \\
 b = \frac{1}{T_1} - i w_3, \quad l = \frac{1}{T_1} - 2i w_1, \quad D_j^- = \frac{1}{T_2} + i(w_0 - w_j), \\
 D_5^- = \frac{1}{T_2} + i(w_0 + 2w_1)
 \end{aligned}$$

4. Resultados

A partir de la ecuación [6], a continuación se mencionan una serie de resultados relacionados con la incorporación del efecto de acoplamiento intramolecular. Los valores considerados para cada uno de los parámetros en el presente estudio son los siguientes: se emplea un colorante orgánico (cloruro de Malaquita Verde), con una frecuencia de resonancia $\omega_0 = 3,0628 \times 10^{15} \text{ s}^{-1} = 16280 \text{ cm}^{-1}$.

Los parámetros propios del acoplamiento intramolecular, se emplean normalizados a $\hbar w_0$, para hacerlos adimensionales. La distancia energética toma un valor de $S=0,1$. Los valores en los parámetros de acoplamiento intramolecular considerados: $v=0,51; 0,5; 0,4; 0,3; 0,2; 0,1$ y $0,01$; $V_0=1,0; 0,3; 0,1$ y $0,01$. Se mantiene constante la relación entre los tiempos de relajación $T_1/T_2 = 1$. Se modifican las relaciones entre las frecuencias de las curvas de potencial, medidos por medio del parámetro de constante de fuerza Δ , el cual toma los siguientes valores: a) 1,0; b) 0,9 y c) 0,2. Se modifican los momentos dipolares de transición considerando los siguientes valores: $m_{12}=m_{21}=0, 0,1 \dots 10 \text{ D}$; los momentos dipolares permanentes $m_{11}=1 \text{ D}$ y $m_{22}=1,3 \text{ D}$, dando como resultado una diferencia entre ellos de $d=0,3 \text{ D}$.

a) Caso 1: cambios en los parámetros de acoplamiento

En este caso se presentan los resultados relacionados con el estudio de los cambios que sufre la señal de MCO cuando se varían los parámetros propios del acoplamiento intramolecular, v y V_0 , considerando un valor de $\delta=1$.

En la Figura 2 se presenta el caso particular de valores en los parámetros de acoplamiento $v=0,51$ y $V_0=0,1$. Este caso reproduce el espectro de señal de MCO cuando no se toma en cuenta el fenómeno de acoplamiento intramolecular, es decir, con los parámetros v y V_0 mencionados se obtiene una frecuencia de resonancia entre los estados acoplados que es la misma establecida para el sistema de dos niveles sin acoplamiento (4).

En general, el comportamiento que se observa con la variación en los parámetros de acoplamiento es un aumento en la intensidad de la señal y un desplazamiento hacia valores mayores de desintonización de prueba y bombeo con el aumento en el parámetro V_0 , y una disminución en la intensidad y desplazamiento de las resonancias hacia valores mayores de desintonización con el au-

mento en los valores del parámetro de acoplamiento v (5, 6).

Por otro lado, haciendo un estudio detallado de cada una de las resonancias presentes en el espectro en el espacio de frecuencias, es posible observar, una clara simetría entre pares de picos, de la forma siguiente: 1 y 12, 2 y 11, 3 y 10, 4 y 9, 5 y 8, 6 y 7. Dicha simetría surge del cambio de signo en las frecuencias de bombeo y prueba (ω , por $-\omega$). Además, sustituyendo los valores de frecuencia en cada caso y estudiando los elementos de matriz densidad que contribuyen mayoritariamente a la aparición de cada uno de los picos, es posible obtener una expresión reducida de la polarización macroscópica, que caracteriza a cada una de las resonancias y permite reconocer el proceso fotónico que ocurre y las características físicas de cada uno (7).

b) Caso 2: Cambios en las constantes de fuerza

Al considerar los cambios en las aberturas de las curvas de potencial, se presentan cambios considerables en la nueva frecuencia de resonancia correspondiente a los estados en la nueva base acoplada. Este cambio en la frecuencia de resonancia provoca un traslado de los picos que conforman el espectro de MCO hacia valores diferentes de desintonización de prueba y bombeo. Para los casos particulares de parámetros de acoplamiento $v=0,51$, $V_0=0,1$ y $v=0,5$, $V_0=1$, los picos se trasladan hacia valores menores de desintonización de bombeo y prueba (en 30 y 15 unidades respectivamente) con la disminución en el parámetro D , desde 1 hasta 0,2 (Figuras 3 y 4). Por otro lado, para el caso $v=0,01$ y $V_0=0,01$, la tendencia de corrimiento es la inversa, los picos se trasladan hacia valores mayores de desintonización con la disminución en el parámetro Δ .

Este comportamiento en la señal está íntimamente relacionado con los cambios que sufren los momentos dipolares tanto permanentes como de transición de los es-

tados en la base acoplada, con los respectivos cambios en Δ , tal como puede observarse en la Figura 5. Estos cambios en los momentos dipolares, específicamente los de transición, implican un cambio en el signo de dicha magnitud, con el consecuente paso por cero, que genera la anulación de la señal de MCO, ya que la expresión global de polarización macroscópica depende de dicho parámetro en su totalidad.

c) Caso 3: Cambios en los momentos dipolares de transición

Los momentos dipolares de transición y permanentes de los estados en la nueva base acoplada dependen, en sus expresiones, tal como se observa en las ecuaciones [4] y [5], del momento dipolar de transición entre los estados en la base desacoplada m_{12} . Dicha dependencia es lineal y debido a ello, existe una variación lineal de los momentos dipolares en la base acoplada por la variación en m_{12} . Entre los cambios que sufren los momentos dipolares se puede mencionar un marcado cambio en la pendiente para los diferentes casos de parámetro d , como se muestra en la Figura 6, y que, para el caso del momento dipolar de transición, implica un cambio de signo en el mismo, con el respectivo paso por un valor constante, muy cercano a cero.

Estas modificaciones generan cambios en la intensidad de la señal de MCO, debido a la dependencia, ya mencionada, de la polarización macroscópica con los momentos dipolares permanentes y de transición de los estados en la base acoplada, en toda su expresión. El cambio de signo, no afectaría la magnitud de la intensidad de la señal debido a la dependencia cuadrática de ésta con los momentos dipolares tanto permanentes como de transición.

Consideraciones finales

A lo largo de este trabajo hemos podido observar que la señal de MCO es susceptible frente a los cambios en diversas variables propias del sistema en estudio, tales como

los parámetros de acoplamiento, las constantes de fuerza de las curvas de potencial empleadas y los momentos dipolares de transición de los estados en la base desacoplada.

En general, los cambios en la señal de MCO están relacionadas con variaciones en la intensidad y la ubicación de los picos que conforman el espectro global. Se ha observado, por los diversos estudios realizados, que dichos picos presentan cierta simetría y que la misma se conserva independientemente de las modificaciones que sufran las diversas variables que caracterizan al sistema (4-6, 8). En general se presentan cambios en la intensidad de la señal y la posición de las resonancias, dentro del espectro de señal de MCO, con las modificaciones en los distintos parámetros estudiados, conservando la simetría entre los pares de picos. Cada resonancia puede ser caracterizada por una expresión de Polarización Macroscópica reducida, la cual permite analizar de una forma más detallada los cambios que se generan en cada una de las resonancias con las variaciones en los parámetros antes mencionados, y que de alguna manera las caracterizan y permiten distinguir el proceso fotónico que se lleva a cabo, en cada caso.

Cada variación puede asociarse a un proceso físico. Las variaciones en los parámetros de acoplamiento, constantes de fuerza, momentos dipolares de transición, están relacionadas con el sistema molecular, y cambios en dichos parámetros pueden asociarse a cambios en la estructura particular del soluto o sistema molecular empleado.

Agradecimiento

Los autores desean agradecer al Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (FONACIT) (proyecto G-97000593) y al Decanato de Investigaciones de la Universidad Simón Bolívar (proyecto GID-13), por su apoyo financiero para la elaboración de este trabajo de investigación.

Referencias Bibliográficas

1. YAJIMA T., SOUMA H. *Phys Rev A* 17: 309, 1978.
2. GARCÍA-SUCRE M., SQUITIERI E., PAZ J.L., MUJICA V. *J Phys B At Mol Opt Phys* 27: 4945, 1994.
3. HUND F. *Physik* 40: 742, 1927.
4. BESSEGA M.C., PAZ J.L., HERNÁNDEZ A.J., CÁRDENAS A.E., *Physics Letters A* 206: 305, 1995.
5. CUSATI T., PAZ J.L., SALAZAR M.C., HERNÁNDEZ A.J. *Phys Lett A* 267: 18, 2000.
6. PAZ J.L., CUSATI T., SALAZAR M.C., HERNÁNDEZ A.J. *Theor Chem Acc* 104: 312, 2000.
7. PAZ J.L., BESSEGA M.C., CÁRDENAS A.E., HERNÁNDEZ, A.J. *J Phys B At Mol Opt Phys* 28: 5377, 1995.
8. FRANCO H.J., PAZ J.L., REIF I., MARCANO O.A., SALAZAR M.C. *J Opt Soc Am B* 7: 57, 1990.