

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

Proyecto Interno Proyecto Semilla Proyecto Junior Proyecto Multi e Inter Disciplinario

Investigación Básica Investigación Aplicada Investigación Pedagógica Innovación

DEPARTAMENTO(S):

1. Física

LINEA(S) DE INVESTIGACIÓN:

1. Métodos Espectroscópicos

1 Proyecto de Investigación

Título:

Efectos de acoplamientos intramoleculares y consideraciones estocásticas del baño térmico en el estudio y caracterización de sistemas moleculares a través de espectroscopía de mezcla de cuatro ondas.

Resumen del proyecto (máximo 200 palabras)

Estudiaremos las correlaciones de las respuestas ópticas no lineales con la estructura molecular, usando espectroscopía de Mezcla de Cuatro Ondas. La interacción entre el sistema activo y el reservorio térmico, será considerada a través del corrimiento dependiente del tiempo de la frecuencia natural de resonancia del sistema. La interacción radiativa será formulada a través de la aproximación dipolar eléctrica, mientras que la molécula será tratada como un sistema de dos niveles, donde los estados electrónicos son superficies de energía potencial, vistos como potenciales armónicos con mínimos desplazados en su coordenada nuclear. Usando métodos variacionales calcularemos las nuevas energías y funciones de onda en la aproximación diabática, evaluando así la frecuencia natural (Bohr) sujeta al desplazamiento estocástico por la presencia del solvente. Usando matrices densidad y ecuaciones maestras generalizadas, resolveremos el problema en el dominio del tiempo para la evaluación de los elementos de matriz diagonales y no diagonales, con sus promedios en el conjunto estadístico a través de expansiones de cumulantes. Usando la aproximación tensorial evaluaremos la polarización macroscópica y con ecuaciones de Maxwell, estudiaremos la propagación de los campos conforme la longitud óptica, y con ello, las propiedades de absorción y dispersión no lineal asociada a los procesos multi-fotónicos que tienen lugar. Por otra parte modelaremos la molécula como un sistema de dos niveles ensanchado a través de una estructura de bandas con un tercer nivel del reservorio. Estudiaremos los mecanismos de relajación de difusión interna intra-banda, para evaluar los efectos de estos mecanismos en las respuestas ópticas.

Palabras clave (4-6):

Estocásticos, diabáticos, propiedades ópticas, procesos multifotónicos, matriz densidad



2 **Objetivos, relevancia, productos y resultados esperados de esta propuesta de investigación**

2.1 Objetivos

2.1.1 Objetivo General

Estudiar los efectos del acoplamiento intramolecular y de la estructura de bandas en las propiedades espectroscópicas y ópticas no lineales de sistemas moleculares complejos, tomando en cuenta procesos estocásticos por la interacción con el reservorio térmico, para establecer posibles correlaciones entre la estructura molecular y las respuestas ópticas.

2.1.2 Objetivos Específicos

- a) Desarrollar modelos de interacción radiación-materia bajo esquemas perturbativos que permitan estudiar propiedades de simetría de la señal de mezcla de cuatro ondas inherentes a los sistemas moleculares vistos en el espacio de Fourier.
- b) Estudiar modelos para el estudio de procesos multifotónicos y mecanismos de relajación bajo consideraciones estocásticas del solvente químico y aproximaciones no-adiabáticas y fuera de ellas.
- c) Estudiar posibles analogías de los procesos de absorción y dispersión en mezcla de cuatro ondas con tratamientos estrictamente cinéticos.
- d) Incluir acoplamientos intramoleculares que permitan definir nuevas bases de cálculo para las funciones de estado en el sistema de dos niveles y nuevas frecuencias de resonancia, dentro y fuera de la aproximación de la onda rotante para el estudio de absorción de dos fotones y polarizaciones no-lineales
- e) Evaluar el efecto de la difusión espectral en las respuestas ópticas.

2.2 Detalle de los resultados esperados (con relación a los objetivos)

- a) Poder dar explicación formal a las asimetrías de las respuestas ópticas que suelen presentarse en el espacio de Fourier.
- b) Precisar el efecto de la inclusión de acoplamientos intramoleculares en las respuestas ópticas. Establecer de ser posible, la conectividad de la naturaleza de la estructura molecular con las respuestas ópticas. Definir claramente el desempeño de las no linealidades de Born-Oppenheimer B.O.
- c) Establecer criterios de competitividad de los procesos multi-fotónicos de absorción y dispersión y su analogía con procesos dinámicos en los regímenes de equilibrios termodinámicos.



3	Relevancia de la propuesta de investigación y su relación con la(s) líneas de investigación
	<p>Caracterizar sistemas complejos en términos de sus respuestas ópticas es un asunto delicado y complejo, ya que los comportamientos de estas propiedades varían muy sensiblemente con relación a muchas variables de estudio. Apariciones de zonas de amplificación paramétrica, asimetrías en los perfiles ópticos que imposibilitan extraer información útil del ancho de línea, desplazamientos de máximos de las señales electrónicas en su paso por longitudes ópticas definidas, ameritan la consideración detallada de elementos dentro del modelaje, que representen más adecuadamente los sistemas de estudio y las interacciones entre ellos. Inducir acoplamientos intramoleculares que permitan la inclusión de términos no lineales fuera de la aproximación Born-Oppenheimer B.O. [1-6], densidades de estado más allá del simple modelo de molécula de dos niveles, pueden ser elementos claves que den explicación a ciertos comportamientos anómalos de las propiedades ópticas no lineales. El estudio de los efectos producidos por el acoplamiento intramolecular es relevante en un gran número de aplicaciones a teorías moleculares y estado sólido. Recientemente, los trabajos varían desde las implicaciones en imágenes de microscopía de efecto túnel (STM) [3] hasta modificaciones de propiedades electrónicas y elásticas de compuestos moleculares y sólidos [4]. Modelar los estados como potenciales armónicos o anarmónicos con estructura interna definida vibracional-rotacional, incluir Hamiltonianos residuales y permitir cruce de estados en la aproximación diabática, define un conjunto de variables de estructura molecular que pudieran incidir en el comportamiento de las respuestas ópticas. Por otra parte, definir transiciones ópticas ya no en un sistema simple de dos estados, sino entre dos estructuras de bandas, vista como niveles con ensanchamiento homogéneo, permite inducir relajaciones internas que distinguen mecanismos de disipación que pudieran estar influenciados por la presencia del reservorio térmico bajo la forma aleatoria como la tomaremos en cuenta en este trabajo. De igual forma, entender el proceso de difusión espectral y otros mecanismos, serán de importancia en el presente estudio. Caracterización de sistemas moleculares de interés opto-electrónico y de control cuántico con variadas aplicaciones tecnológicas, han sido objeto de estudio y análisis por parte de distintos autores. Al Saidi y col. [7], señalan modificaciones de las respuestas ópticas con la concentración química del colorante orgánico estudiado, dada la elevada absorción saturable en el desarrollo de limitadores ópticos. Cheng y col. [8], Yao y col. [9], analizan las propiedades ópticas del grafeno que dan cuenta de procesos multi-fotónicos que ocurren en su estructura de bandas, reflejada en los cambios de conductividad eléctrica, permitiendo explotar el potencial de esta molécula orgánica, en el desarrollo de dispositivos fotónicos y opto-electrónicos tales como: moduladores ópticos, limitadores ópticos, fotodetectores y absorbentes saturables. Nuestros estudios, similares a los propuestos anteriormente, persiguen como objetivo elucidar el efecto de la naturaleza molecular en el comportamiento de los perfiles ópticos, propuestas que conlleven probablemente a modelos para el diseño de switches y/o sensores ópticos, con aplicaciones variadas en tecnologías opto-electrónicas.</p>

4	Productos esperados
	<p>a. Publicaciones científicas (obligatorio); <input checked="" type="checkbox"/> /</p> <p>b. Disertación a la Comunidad Politécnica; <input type="checkbox"/></p> <p>c. Proyecto de Titulación; <input checked="" type="checkbox"/> /</p> <p>d. Tesis de Grado (maestría o doctorado); <input type="checkbox"/></p> <p>e. Aplicación tecnológica construida o implementada; <input type="checkbox"/></p> <p>f. Patente presentada; <input type="checkbox"/></p> <p>g. Perfil de proyecto de mayor impacto científico, técnico, pedagógico o de innovación. <input type="checkbox"/></p>
5	Descripción y metodología y diseño del proyecto



5.1 Descripción, metodología y diseño del proyecto (Máximo dos carillas)

Proponemos la siguiente metodología relacionada con los objetivos específicos anteriormente definidos. Para ello, lo separamos en cuatro fases de trabajo, sin delimitar el tiempo en cada una de ellas.

- Fase 1

Modelo de interacción radiación-materia sin detalles de estructura interna [10]. Uso de ecuaciones estocásticas de Bloch ópticas y resolución de las ecuaciones diferenciales resultantes, en un esquema perturbativo para el cálculo de las polarizaciones macroscópicas no lineales. Resolución de las ecuaciones de campo para la determinación de las propiedades ópticas. Estudios de simetría en el espacio de Fourier [10].

- Fase 2

Inclusión de Hamiltonianos residuales y cálculos variacionales para la determinación de las bases acopladas de estados en la aproximación diabática y formulación de la nueva frecuencia de resonancia. Consideraciones estocásticas del reservorio térmico para un modelo de ruido blanco o delta-correlacionado. Estudio de los procesos multi-fotónicos, consecuencia del esquema perturbativo empleado. Estudios de propagación y comportamiento de la señal óptica derivada bajo esquemas saturativos del campo de bombeo.

- Fase 3

Producto del estudio anterior, definir claramente los procesos que surgen del tratamiento perturbativo y su competitividad absorptiva o dispersiva. Comparación luego con reactividad química para un proceso cinético reversible o en equilibrio termodinámico. Definición posible de variables de equilibrio fotónico comparativas con la de origen cinético.

- Fase 4

Inclusión de acoplamientos intramoleculares sujeto a la aproximación de onda rotante y fuera de ella. Efectos de los momentos dipolares permanentes en la base acoplada como modulador del proceso de mezcla de cuatro ondas y absorción de dos fotones. Desarrollar una metodología de cálculo para insertar en la descripción molecular, una densidad de estados que permita incorporar nuevos mecanismos de relajación.

[1] G. Fischer (1989) "Vibronic Coupling, Bases" en Colin D. Flint (ed.), *Vibronic Processes in Inorganic Chemistry*, Birkbeck College, London, UK, Kluwer Academic Publishers

[2] R. L. Fulton and M. Gouterman (1961), *Vibronic Coupling. I. Mathematical Treatment for Two Electronic States*, *Journal of the Chemical Physics*, 35, 1059-1071.

[3] J. L. Dunn, H. S. Alqannas, A. J. Lakin (2015), *Jahn-Teller effects and surface interactions in multiply-charged fullerene anions and the effect on scanning tunneling microscopy images*, *Chemical Physics*, 460, 14-25.

[4] D. Reinen (2014), *A new approach to treating vibronic coupling under stress—The strain-induced enhancement or suppression of Jahn-Teller distortions in tetrahedral CuIICl₄-complexes, and the transition to octahedral structures*, *Coordination Chemistry Reviews*, 272, 30-47.

[5] I. Bersuker (2006), *The Jahn-Teller effect*, Cambridge, UK, University Press

[6] C. Robertson and G. A. Worth (2015), *Generating symmetry-adapted bases for non-Abelian point groups to be used in vibronic coupling Hamiltonians*, *Chemical Physics*, 460, 125-134.

[7] I.A.-D.H.A. Al-Saidi, S.A.-D. Abdulkareem (2016), *Nonlinear optical properties and optical power limiting effect of Giemsa dye*, *Optics & Laser Technology* 82, 150-156.

[8] J. L. Cheng, N. Vermeulen and J. E. Sipe (2014), *Third order optical nonlinearity of graphene*. *New Journal of Physics*, 16, 053014.

[9] C.-B. Yao, Y.D. Zhang, J. Li, D.T. Chen, H.T. Yin, C.Q. Yu, P. Yuan (2014), *Study of the nonlinear optical properties and behavior in phenoxy-phthalocyanines liquid at nanosecond laser pulses*, *Optical Materials*, 37, 80-86

[10] J.L.Paz, A. Mendoza-García (2012), *Solvent influence on the nonlinear optical properties of molecular Systems in the presence of degenerate and non-degenerate Four-Wave Mixing*, *Journal of Modern Optics* 59, 71-82 (2012)



6 Tiempo de dedicación de docentes, infraestructura, equipos y fondos adicionales.

6.1 Tiempo máximo de dedicación semestral del Director del proyecto, de los docentes participantes y otros colaboradores.
 El tiempo de dedicación máximo será de acuerdo al tipo de proyecto:

Proyecto	Director	Colaboradores
PII y PIS	16 HSS	8 HSS
PIJ y PIMI	20 HSS	10 HSS

Nombre	Rol (director o colaborador)	Horas de dedicación	Departamento
César Costa-Vera	Director	8	Física
José Luis Paz	Colaborador	8	Física
Luis Rodrigo Lascano	Colaborador	4	Física

← No conte


6.2 Infraestructura y equipos
 - Computadores Personales del DF – Ya existente

6.3 Breve justificación del equipo requerido
 - N/A

6.4 Fondos Adicionales
 - N/A

7 Declaración del Director del Proyecto

Declaro que la presente propuesta es de mi autoría y de los colaboradores mencionados y que no ha sido presentada en ninguna convocatoria de otra institución pública o privada solicitando el financiamiento total del proyecto.



 DIRECTOR DEL PROYECTO
 Nombre: César Costa- Vera
 CC: 1102550801

Quito, 25 Julio 2017
 (lugar y fecha)

DECLARACIÓN DEL JEFE DE DEPARTAMENTO

Esta propuesta ha sido aprobada por el Consejo del Departamento de ...Física..., en sesión del día 1 de Septiembre de 2017 mediante resolución No. ...1... Las instalaciones, incluyendo personal, edificios, equipo y recursos financieros están a disposición del proponente y sus colaboradores de acuerdo con las especificaciones que se encuentran en esta propuesta.



 JEFE DEL DEPARTAMENTO
 Nombre: César Costa Vera
 CC: 1102550801


 Quito, 1 de Septiembre de 2017
 (lugar y fecha)