



# ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE CIENCIAS

EFFECTOS DEL ACOPLAMIENTO INTRAMOLECULAR EN EL  
ESTUDIO DE LAS RESPUESTAS ÓPTICAS NO LINEALES EN  
COLORANTES ORGÁNICOS EN LA SEÑAL DE MEZCLA DE  
CUATRO ONDAS

TRABAJO DE TITULACIÓN PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE  
FÍSICA

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

ELEANA DE LOS ÁNGELES RUIZ HINOJOSA  
eleana.ruiz@epn.edu.ec

Director: JOSÉ LUIS PAZ ROJAS, PhD  
jose.pazr@epn.edu.ec

Codirector: CÉSAR AUGUSTO COSTA VERA, PhD  
cesar.costa@epn.edu.ec

QUITO, OCTUBRE 2019

## DECLARACIÓN

Yo, ELEANA DE LOS ÁNGELES RUIZ HINOJOSA, declaro bajo juramento que el trabajo aquí escrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

A través de la presente declaración cedo mis derechos de propiedad intelectual, correspondientes a este trabajo, a la Escuela Politécnica Nacional, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su reglamento y por la normatividad institucional vigente.

---

ELEANA DE LOS ÁNGELES RUIZ HINOJOSA

## CERTIFICACIÓN

Certificamos que el presente trabajo fue desarrollado por ELEANA DE LOS ÁNGELES RUIZ HINOJOSA, bajo nuestra supervisión.

---

José Luis Paz Rojas, PhD  
Director del Proyecto

---

César Augusto Costa Vera, PhD  
Codirector del Proyecto

## AGRADECIMIENTOS

A mis padres: Felipe y Carmita por su apoyo incondicional, paciencia y confianza a lo largo de mi vida, por acompañarme en los momentos difíciles y ser mi principal fuente de motivación y superación. A mis hermanas Gabriela y Daniela por los momentos y las risas compartidas.

Al Dr. José Luis Paz, por todo su esfuerzo e invaluable guía para el desarrollo de este proyecto y por la confianza depositada en mí.

Al Dr. César Costa y Dr. Nicolás Vásquez, extraordinarios profesores que me brindaron su apoyo durante toda la carrera.

A Josué, por su paciencia y compañía, por aconsejarme y animarme en todo momento.

A mis amigos: Cristian, Alejandro, Karen, Daysi, Erika, ..., quienes hicieron de mi vida en la universidad uno de los mejores momentos.

## **DEDICATORIA**

*El esfuerzo invertido en este trabajo está dedicado a mis padres, las personas más importantes en mi vida.*

# Índice general

Lista de figuras	X
Lista de tablas	XIII
Resumen	XIV
Abstract	XV
<b>1 INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>2 BASES DE LA ÓPTICA CUÁNTICA Y NO LINEAL</b>	<b>5</b>
2.1 Introducción a la óptica no lineal . . . . .	5
2.1.1 Generación del segundo armónico . . . . .	7
2.1.2 Generación de suma de frecuencias . . . . .	8
2.1.3 Proceso óptico no lineal de tercer orden . . . . .	8
2.2 Matriz de densidad . . . . .	12
2.3 Ecuación de Liouville . . . . .	14
2.4 Acoplamiento intramolecular . . . . .	14
2.4.1 Representación adiabática . . . . .	17
2.4.2 Representación diabática . . . . .	18
2.4.3 Cruce de superficies de energía potencial . . . . .	20
2.5 Espectroscopía de Mezcla de Cuatro Ondas . . . . .	21
<b>3 DESARROLLO DEL MODELO TEÓRICO</b>	<b>24</b>
3.1 Hamiltoniano del sistema . . . . .	25
3.1.1 Interacción sistema molecular-campo electromagnético . . . . .	27

3.1.2	Interacción sistema molecular-reservorio . . . . .	27
3.2	Acoplamiento intramolecular . . . . .	30
3.2.1	Cálculo de las energías y funciones propias del sistema . . . . .	31
3.3	Momentos dipolares del sistema desacoplado . . . . .	35
3.3.1	Cálculo del momento dipolar de transición del nivel B al nivel A	36
3.3.2	Cálculo del momento dipolar permanente del nivel B . . . . .	38
3.3.3	Cálculo del momento dipolar permanente del nivel A . . . . .	39
3.3.4	Integral de solapamiento entre funciones de onda vibracionales .	39
3.4	Ecuaciones Ópticas de Bloch . . . . .	42
3.4.1	Elementos de la matriz de densidad para la interacción campo- sistema . . . . .	42
3.4.2	Tiempos de relajación para un sistema de dos niveles . . . . .	42
3.5	Componentes de Fourier del sistema . . . . .	44
3.5.1	Componentes de Fourier asociadas a la coherencia del sistema .	45
3.5.2	Componentes de Fourier asociadas a la diferencia de población .	47
<b>4</b>	<b>APLICACIÓN DEL MODELO TEÓRICO AL CÁLCULO DE LA</b>	
	<b>SUSCEPTIBILIDAD NO LINEAL</b>	<b>48</b>
4.1	Sistema molecular con momentos dipolares permanentes no nulos en condiciones de saturación del haz de bombeo y primer orden en el haz de prueba . . . . .	50
4.1.1	Resolución de las Ecuaciones Ópticas de Bloch . . . . .	51
4.1.2	Cálculo de la polarización y susceptibilidad no lineal a tercer orden	56
4.1.3	Cálculo de las propiedades ópticas no lineales: coeficiente de ab- sorción e índice de refracción . . . . .	58
4.2	Sistema molecular con momentos dipolares permanentes nulos bajo un esquema de saturación en el haz de bombeo y primer orden en el haz de prueba. . . . .	60
4.2.1	Resolución de las Ecuaciones Ópticas de Bloch . . . . .	61
4.2.2	Cálculo de la polarización y susceptibilidad no lineal a tercer orden	65
4.3	Sistema molecular con momentos dipolares permanentes no nulos en la aproximación diabática a tercer orden total en los campos eléctricos. . .	66
4.3.1	Resolución de las Ecuaciones Ópticas de Bloch . . . . .	66
4.3.2	Cálculo de la polarización y susceptibilidad no lineal a tercer orden	70



4.4	Sistema molecular con momentos dipolares permanentes nulos a segundo orden en el haz de bombeo y primer orden en el haz de prueba. . . . .	70
4.4.1	Resolución de las Ecuaciones Ópticas de Bloch . . . . .	71
4.4.2	Cálculo de la polarización y susceptibilidad no lineal a tercer orden	73
<b>5</b>	<b>ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b>	<b>75</b>
5.1	Efectos del acoplamiento intramolecular en las propiedades ópticas no lineales . . . . .	77
5.1.1	Propiedades ópticas no lineales en presencia y ausencia de acoplamiento intramolecular . . . . .	78
5.1.2	Efecto del factor de acoplamiento . . . . .	80
5.1.3	Efecto de los momentos dipolares permanentes . . . . .	82
5.1.4	Efecto de las transiciones entre niveles vibracionales . . . . .	84
5.2	Efecto de la saturación del haz de bombeo . . . . .	85
5.3	Efectos de la estructura molecular . . . . .	87
<b>6</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>89</b>
	<b>Referencias</b>	<b>97</b>
	<b>Anexos</b>	<b>98</b>
<b>A</b>	<b>Anexos</b>	<b>98</b>

# Índice de figuras

2.1	Polarización lineal y no lineal en función de la intensidad del campo eléctrico incidente [29]. . . . .	6
2.2	Esquema generación del segundo armónico. Este proceso convierte parte de la radiación incidente de frecuencia $\omega$ en un haz de salida de frecuencia $2\omega$ [3]. . . . .	7
2.3	Proceso de suma de frecuencias [3]. . . . .	8
2.4	Proceso de generación del tercer armónico [3]. . . . .	9
2.5	Esquema experimental del proceso de MCO [26]. . . . .	10
2.6	Modulador óptico, obturador Kerr [26]. . . . .	11
2.7	Representación del acople diabático con superficies de energía potencial [23]. . . . .	21
2.8	Representación del proceso de MCO [1]. . . . .	23
3.1	Esquema del modelo teórico. . . . .	25
3.2	Sistema interactuante molécula-campo electromagnético-reservorio. . .	26
3.3	Potenciales armónicos desplazados en coordenadas nucleares por $Q_0$ y en energía por $V_0$ . $E_a$ y $E_b$ indican las energías de los niveles vibracionales en cada nivel electrónico. $S'$ es un parámetro que permite encontrar el valor del acoplamiento intramolecular [6, 9, 11]. . . . .	30
3.4	Potenciales armónicos desplazados en coordenadas nucleares por $Q_0$ y en energía por $V_0$ cuando el Hamiltoniano residual $H_0$ es incluido, con energías para los niveles vibracionales $E_A$ y $E_B$ . $S'$ y $v$ son parámetros que permiten encontrar el valor del acoplamiento intramolecular [6, 9, 11].	32
4.1	Esquema de cálculo de las propiedades ópticas no lineales. . . . .	49
5.1	Mapa que resume las gráficas de las propiedades ópticas presentadas, con las principales características del sistema. . . . .	76

5.2	Perfiles de intensidad de las propiedades ópticas no lineales del Cloruro Verde de Malaquita cuando el haz de bombeo de la MCO está a segundo orden y se supone la transición entre niveles vibracionales fundamentales. El perfil azul corresponde al sistema sin acoplamiento intramolecular, el perfil verde al sistema con acoplamiento intramolecular con momentos dipolares permanentes (caso II) y el rojo al sistema con acoplamiento intramolecular sin momentos dipolares permanentes (caso I). . . . .	79
5.3	Perfiles de intensidad del coeficiente de absorción e índice de refracción del Cloruro Verde de Malaquita con factores de acoplamiento $v = \{0,1 - 0,01 - 0,5\}$ cuando el haz de bombeo de la MCO está a segundo orden y se supone la transición entre niveles vibracionales fundamentales. El perfil azul corresponde al sistema a un $v = 0,5$ , el perfil rojo a $v = 0,1$ y el perfil verde a $v = 0,01$ . . . . .	81
5.4	Propiedad óptica no lineal a tercer orden vs factor de acoplamiento vs frecuencia de desintonización. . . . .	82
5.5	Perfiles de intensidad de las propiedades ópticas no lineales del Cloruro Verde de Malaquita con factor de acoplamiento $v = 0,01$ cuando se supone la transición más probable (entre niveles vibracionales fundamentales). El perfil azul en las gráficas (a) y (b) corresponde a la propiedad óptica de un sistema con una diferencia de momentos dipolares permanentes nula con el haz de bombeo del proceso de MCO es considerado a segundo orden; el perfil rojo indica que se ha considerado ahora el haz de bombeo a todos los órdenes. En las gráficas (c) y (d) se presenta la forma de $\alpha$ y $\eta$ cuando $d \neq 0$ en un contraste entre un haz de bombeo con y sin saturación. . . . .	83
5.6	Propiedad óptica no lineal a tercer orden para dos transiciones vibracionales diferentes. La curva azul hace referencia a la transición del estado fundamental (llamado 0) del estado electrónico $ A\rangle$ al estado fundamental del estado electrónico $ B\rangle$ y la curva roja del estado fundamental al primer estado excitado (llamado 1). . . . .	85

5.7	Perfiles de intensidad de las propiedades ópticas no lineales del Cloruro Verde de Malaquita cuando el haz de bombeo de la MCO es saturado y se supone la transición entre niveles vibracionales fundamentales de dos niveles electrónicos diferentes. El perfil azul corresponde al sistema sin acoplamiento intramolecular, el perfil verde al sistema con acoplamiento intramolecular de $v = 0,01$ con momentos dipolares permanentes (caso IV) y el rojo al sistema con acoplamiento intramolecular de $v = 0,01$ sin momentos dipolares permanentes (caso III). . . . .	86
5.8	Perfiles de intensidad del coeficiente de absorción e índice de refracción del colorante de Cianina con factor de acoplamiento $v = 0,01$ cuando el haz de bombeo de la MCO está a todos los órdenes y la transición se da entre niveles vibracionales fundamentales. Los perfiles azul, rojo y verde hacen referencia a un modelo sin acoplamiento intramolecular, con $d = 0$ y $d \neq 0$ , respectivamente. . . . .	88

# Índice de tablas

4.1	Posibles términos en el cálculo de $\rho_{BA}(\omega_3)$ a tercer orden de perturbación.	52
4.2	Posibles términos en el cálculo de $\rho_D(\Delta)$ a tercer orden de perturbación.	53
4.3	Posibles términos en el cálculo de $\rho_{BA}(\omega_3)$ ante un campo de bombeo a segundo orden. . . . .	67
5.1	Parámetros moleculares de los colorantes orgánicos. . . . .	77
5.2	Cuadro resumen de las características principales de los casos analizados.	77

# Resumen

En este trabajo se evalúan los efectos del acoplamiento intramolecular en las propiedades ópticas no lineales (coeficiente de absorción e índice de refracción) de colorantes orgánicos (Cloruro Verde de Malaquita y colorante de Cianina) inmersos en un reservorio térmico a partir de la señal de Mezcla de Cuatro Ondas (MCO). Las propiedades ópticas fueron definidas en función de la susceptibilidad no lineal a tercer orden, la cual se determinó a partir de la polarización inducida. La polarización inducida se encontró usando las Ecuaciones Ópticas de Bloch (EOB) convencionales, las cuales se derivaron de la ecuación de Liouville bajo el formalismo de la matriz de densidad para sistemas moleculares que interactúan con campos electromagnéticos a través de una interacción dipolar eléctrica. Los momentos dipolares permanentes y de transición se dedujeron a partir de las funciones de onda Born-Oppenheimer y la aproximación Herzberg-Teller; para esto, los colorantes orgánicos fueron modelados como sistemas cuánticos de dos niveles electrónicos que presentan niveles vibracionales. Se demostró que el acoplamiento intramolecular disminuye el valor teórico de las propiedades ópticas coeficiente de absorción e índice de refracción de los sistemas moleculares.

**Palabras Clave:** Acoplamiento intramolecular, óptica no lineal, Mezcla de Cuatro Ondas.

# Abstract

In this work, the effects of the vibronic coupling on nonlinear optical properties (absorption coefficient and refractive index) of organic dyes (Malachite Green and Cyanine dyes) immersed in a thermal reservoir is evaluated by the Four-Wave Mixing scheme. The optical properties were defined as a function of the third-order nonlinear optical susceptibility, which is determined by the induced polarization. The induced polarization is calculated using the conventional optical Bloch equations, which were derived from the Liouville equation using the matrix density formalism for molecular systems interacting with electromagnetic fields through electric dipole interaction. Both the permanent and transition dipole moments were derived from the Born-Oppenheimer approximation and the Herzberg-Teller approximation. The organic dyes were modeled as two-level quantum systems with vibrational states. Thereby, it was demonstrated that the vibronic coupling decreases the theoretical value of the nonlinear optical properties absorption coefficient and refractive index of molecular systems.

**Keywords:** Vibronic coupling, Nonlinear optics, Four-wave mixing.

# Capítulo 1

## INTRODUCCIÓN

"Vivimos en un mundo no lineal" [1] donde los fenómenos ópticos abundan en la naturaleza [2]. La óptica es la rama de la física que se encarga de estudiar cómo interactúan las ondas electromagnéticas con la materia. Cuando la intensidad de la radiación que interactúa con un material tiene un orden superior a  $10^8[V/cm]$ , los electrones de valencia se separan de sus órbitas mediante procesos multifotónicos y generan una respuesta no lineal [1, 3]. La óptica no lineal estudia el resultado de la interacción de la materia con campos electromagnéticos de alta intensidad cuando dicha respuesta no es linealmente proporcional a la radiación incidente [1–3].

Los fenómenos ópticos no lineales, como los efectos de Pockels y Kerr por ejemplo, eran ya conocidos desde el siglo XIX. Sin embargo, en aquella época no se contaba con fuentes accesibles de radiación coherente monocromática capaces de producir una intensidad suficiente para entrar en el régimen de la óptica no lineal [1, 2]. El nacimiento y auge de las investigaciones en esta rama se dan a partir de 1960 con la invención del láser y el experimento de la generación del segundo armónico por parte de Franken y otros [1–3]. De este modo, se estableció una teoría que explicaba la respuesta no lineal de los materiales a la radiación, la cual, dado su gran potencial para el desarrollo de dispositivos electrónicos, originó una revolución tecnológica [1–3].

El desarrollo teórico de las propiedades ópticas no lineales, las cuales caracterizan la respuesta no lineal de un material a la radiación incidente, permite establecer la relación entre las características del material (estructura, composición química, temperatura) y de la radiación incidente (longitud de onda, dirección de incidencia, polarización) [1–3], facilitando la interpretación y predicción de mediciones ópticas en función de otras propiedades del sistema [2, 4]. Por ejemplo, el coeficiente de absorción y el índice de refracción no lineales dependen de la susceptibilidad del sistema que a su vez es función



de, entre otros, el momento dipolar eléctrico [3]. Esto juega un papel muy importante en los procesos de producción de colorantes [2, 5] y en el diseño de nuevos materiales [4]. Pese a su importancia, varios autores [6–8] han estimado valores de coeficiente de absorción e índice de refracción no lineales en base a momentos dipolares eléctricos asumidos como constantes, cuando éstos son fuertemente influenciados por fenómenos como el acoplamiento intramolecular [9–11].

El acoplamiento intramolecular es la interacción entre el movimiento nuclear y el movimiento electrónico en un sistema poli-atómico, lo que produce un desplazamiento de los niveles de energía de los estados electrónicos del material y en consecuencia su distribución electrónica se ve afectada [12–14]. El acoplamiento intramolecular corrige las funciones de onda de la aproximación Born-Oppenheimer que describen al sistema [14], alterando el momento dipolar eléctrico [10, 11]. Así, la polarización macroscópica del sistema se modifica [10, 11, 15], lo que implicaría que existe un efecto medible del acoplamiento intramolecular en las propiedades ópticas del sistema.

Desde hace más de medio siglo, las investigaciones relacionadas al acoplamiento intramolecular han permitido explicar fenómenos como la aparición de las denominadas transiciones electrónicas "prohibidas" por simetría en espectros de absorción [11] o la inestabilidad molecular de sistemas con configuraciones en estados electrónicamente degenerados a través del efecto Jahn-Teller [12]. En la última década, el campo ha abarcado temas como su influencia en la interpretación de imágenes de Microscopía de Efecto Túnel de aniones de fullereno cargados [16] y de Espectroscopía Túnel de Electrones Inelásticos [17], su relación con el potencial químico y cómo éste mejora la transferencia de carga intermolecular [18], y el diseño de moléculas de espín alto [19]. Adicionalmente, su importancia se ha evidenciado en investigaciones relacionadas con la transferencia de energía en complejos proteicos fotosintéticos [20]. Asimismo, el impacto del acoplamiento intramolecular se ha expuesto en estudios sobre las propiedades termoeléctricas (calor y transporte de carga) de uniones moleculares que revelaron fenómenos en rectificación e interferencia cuántica [21] y en la movilidad de carga intrínseca en semiconductores orgánicos [22]. Los materiales que poseen altas susceptibilidades, como las moléculas orgánicas, son ideales para la construcción de dispositivos electrónicos gracias a que presentan propiedades ópticas no lineales intensas, un rápido tiempo de respuesta, amplia banda de respuesta espectral, síntesis sencilla, bajo costo y estabilidad térmica y química [1, 2].

En el presente trabajo se estudia teóricamente la influencia del acoplamiento intramolecular en la intensidad de las propiedades ópticas no lineales (coeficiente de absorción e índice de refracción) de sistemas moleculares al interactuar con radia-

ción electromagnética monocromática de alta intensidad en presencia de un reservorio térmico a través de la técnica espectroscópica de Mezcla de Cuatro Ondas (MCO). Se comparan los resultados obtenidos con aquellos donde se desprecia el acoplamiento intramolecular. Se analiza la influencia de los momentos dipolares permanentes en el valor de las propiedades ópticas. Respecto a los sistemas moleculares, se trabajó con los colorantes orgánicos Cloruro Verde de Malaquita y colorante de Cianina.

El proceso conocido como MCO se da cuando tres haces de luz inciden simultáneamente sobre un medio, generando nuevos campos a distintas frecuencias y direcciones de propagación [3]. La técnica espectroscópica basada en este fenómeno permite estudiar la respuesta óptica obtenida por la interacción entre radiación y materia [3]. Estudios pasados han analizado la intensidad de la señal de MCO con momentos dipolares permanentes nulos dentro de la Aproximación de Onda Rotante (AOR), que elimina los términos no resonantes del sistema [7, 10, 11, 15, 23, 24]. En el presente trabajo se determinan las propiedades ópticas no lineales coeficiente de absorción e índice de refracción con MCO dentro y fuera de la AOR incluyendo términos resonantes del sistema molecular.

Cuatro casos de estudio serán tratados para determinar los perfiles ópticos de absorción y dispersión en los colorantes orgánicos:

- Sistema molecular con momentos dipolares permanentes nulos para segundo orden en el haz de bombeo y primer orden en el haz de prueba del proceso de MCO.
- Sistema molecular con momentos dipolares permanentes no nulos a tercer orden total en los campos eléctricos.
- Sistema molecular con momentos dipolares permanentes nulos bajo un esquema de saturación en el haz de bombeo y primer orden en el haz de prueba de la MCO.
- Sistema molecular con momentos dipolares permanentes no nulos condiciones de saturación del haz de bombeo y primer orden en el haz de prueba.

Los sistemas moleculares se estudiaron como un sistema de dos niveles con estructura vibracional que interactúan con la radiación a través de la aproximación dipolar eléctrica. La evolución del sistema es tratada con la ecuación de Liouville para la matriz de densidad en la aproximación semiclásica. Ésta describe la interacción en el tiempo del campo clásico incidente y con el reservorio térmico, lo que permite incorporar

términos de relajación en el sistema [1–3, 11, 15]. Con teoría cuántica de relajación se derivan las ecuaciones maestras generalizadas para los elementos de la matriz de densidad que, sujetas a aproximaciones Markovianas y aproximaciones fenomenológicas, generan las Ecuaciones Ópticas de Bloch (EOB) que describen la dinámica poblacional y evolución temporal de las coherencias inducidas. Las EOB se desarrollan a tercer orden de perturbación sobre la amplitud del campo para determinar la polarización y las propiedades ópticas en función de la susceptibilidad que caracteriza el sistema [1–3].

El trabajo se estructura en seis capítulos. Luego de una breve introducción (capítulo 1), en el capítulo 2 se hace una revisión de las bases teóricas necesarias para desarrollar y fundamentar el modelo planteado. En el capítulo 3 se detalla el modelo teórico que describe al sistema y sus interacciones, a partir del cual se hallaron las EOB y se determinó la influencia del acoplamiento intramolecular. Las expresiones matemáticas de las susceptibilidades y las propiedades ópticas en función de los parámetros de los colorantes orgánicos y del campo incidente son determinadas en el capítulo 4. En el capítulo 5 se presentan y analizan los perfiles de intensidad de las propiedades ópticas. Finalmente, en el capítulo 6 se indican las conclusiones del trabajo.

# Capítulo 2

## BASES DE LA ÓPTICA CUÁNTICA Y NO LINEAL

En el presente capítulo se expondrán las bases teóricas que sustentan el trabajo. Se introducirá al campo de la óptica no lineal, la matriz de densidad y la ecuación de Liouville, herramientas necesarias para estudiar la interacción de un sistema molecular con campos electromagnéticos. Además, se describirá el acoplamiento intramolecular y la espectroscopía de MCO.

### 2.1. Introducción a la óptica no lineal

La óptica no lineal estudia los fenómenos que ocurren por la interacción de campos electromagnéticos con la materia y que modifican sus propiedades ópticas [1, 3, 25]. En un material, la incidencia de radiación induce momentos dipolares con dependencia no lineal en la intensidad de los campos aplicados [1, 3, 26, 27].

Las investigaciones en óptica no lineal surgen a raíz de la invención del láser, aunque los fenómenos relacionados a ésta eran conocidos desde los años 1800s en áreas como la electricidad y el magnetismo [1, 3]. El experimento precursor es la generación del segundo armónico de Franken y otros (1961), donde un láser de rubí ( $\lambda = 694,3[nm]$ ) sobre un cristal de cuarzo generó una señal de salida igual a la mitad de la longitud de onda del haz de entrada [27, 28].

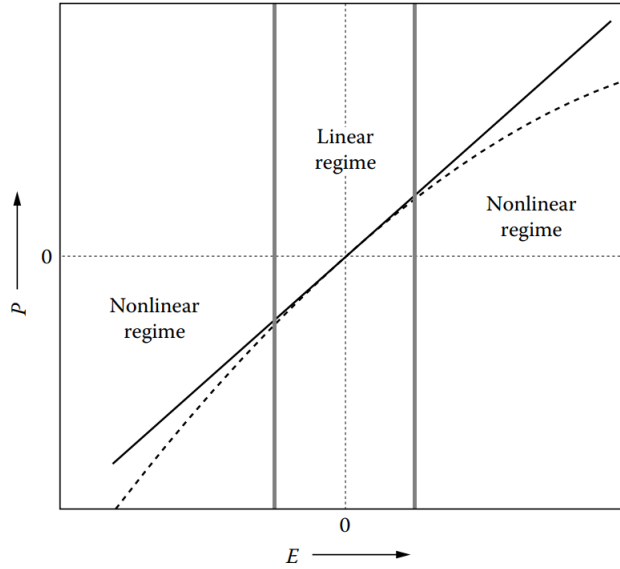
La respuesta de un medio a los campos es cuantificada en términos de la polarización macroscópica inducida  $P(t)$  (momento dipolar por unidad de volumen), expresada

como una serie de potencias del campo eléctrico incidente ( $E$ ) [3, 26]:

$$P(t) = \epsilon_0 \left( \chi^{(1)} E^1(t) + \chi^{(2)} E^2(t) + \chi^{(3)} E^3(t) + \dots \right), \quad (2.1)$$

donde  $\epsilon_0$  es la permitividad eléctrica del espacio vacío,  $\chi^{(1)}$  la susceptibilidad lineal,  $\chi^{(2)}$  la susceptibilidad no lineal a segundo orden y  $\chi^{(3)}$  la susceptibilidad no lineal a tercer orden.

Las respuestas no lineales son pequeñas comparadas a la lineal, por ello la necesidad de campos electromagnéticos intensos como la del láser (intensidad superior a  $2,5[kW/cm^2]$ ) o detectores muy sensibles [27, 28].



**Figura 2.1:** Polarización lineal y no lineal en función de la intensidad del campo eléctrico incidente [29].

La ec. (2.1) puede escribirse como:

$$P(t) = P^{(1)}(t) + P^{(2)}(t) + P^{(3)}(t) + \dots, \quad (2.2)$$

donde  $P^{(1)}$  es la polarización lineal,  $P^{(2)}$  la polarización no lineal a segundo orden y  $P^{(3)}$  la polarización no lineal a tercer orden.

La polarización se supone instantánea y se manifiesta a través de la creación de componentes de frecuencia que difieren a las de los campos incidentes [3, 27]. Así, la polarización no lineal actúa como una fuente adicional para los campos [28]. Esta propiedad convierte a los materiales en sujetos de gran interés por su potencial para el diseño de dispositivos eléctricos [28].

Algunos de los procesos ópticos no lineales que se generan durante la interacción de un sistema molecular con campos electromagnéticos son la generación del segundo armónico, la generación de suma y diferencia de frecuencias y los procesos ópticos no lineales de tercer orden [3].

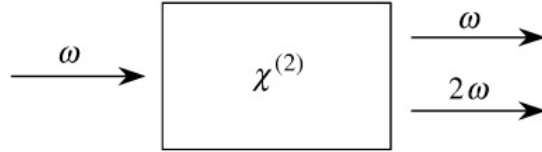
### 2.1.1. Generación del segundo armónico

Un haz de luz con un campo eléctrico  $E(t) = E(\omega)e^{-i\omega t} + c.c.$ , al interactuar con un material genera una polarización de segundo orden [3]:

$$P^{(2)} = 2\epsilon_0\chi^{(2)}EE^* + (\epsilon_0\chi^{(2)}E^2e^{-2i\omega t} + c.c.), \quad (2.3)$$

$$P^{(2)} = P^{(2)}(\omega) + P^{(2)}(2\omega).$$

El primer término de la ecuación es la rectificación óptica y el segundo término es el correspondiente a la generación del segundo armónico [27].



**Figura 2.2:** Esquema generación del segundo armónico. Este proceso convierte parte de la radiación incidente de frecuencia  $\omega$  en un haz de salida de frecuencia  $2\omega$  [3].

La polarización no lineal a segundo orden  $P^{(2)}(2\omega)$ , respuesta del medio al campo eléctrico intenso, se propaga a través del medio creando un campo eléctrico  $E(2\omega)$  de frecuencia igual a dos veces la original [3,27]. El esquema gráfico del proceso se presenta en la Fig. 2.2.

La simetría espacial del tensor susceptibilidad (presente en la polarización) está relacionado a las propiedades de la estructura del sistema. La generación del segundo armónico se presenta cuando las propiedades del material son invariantes por inversión, donde las componentes del tensor  $\chi^{(2)}$  no se anulan [27,30].

La generación del segundo armónico resulta útil para caracterizar películas delgadas y en el área de la espectroscopía [29].

### 2.1.2. Generación de suma de frecuencias

La polarización a segundo orden inducida (con  $\chi^{(2)}$ ) es responsable de los procesos ópticos no lineales como la generación del segundo armónico y la suma de frecuencias [30].

Si sobre un medio inciden dos campos o un campo eléctrico con dos frecuencias diferentes ( $\omega_1$  y  $\omega_2$ ):

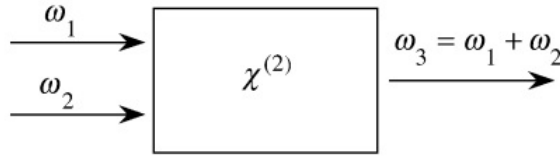
$$E(t) = E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + c.c. \quad (2.4)$$

La contribución de la polarización no lineal a segundo orden es [3, 30]

$$P^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) = 2\epsilon_0 \chi^{(2)} E_1 E_2.$$

De acuerdo con la electrodinámica,  $P^{(2)}$  emite ondas electromagnéticas de frecuencia ( $\omega_1 + \omega_2$ ) [30].

La representación esquemática del proceso se muestra a continuación:



**Figura 2.3:** Proceso de suma de frecuencias [3].

La aplicación más común de la generación de la suma de frecuencias está para espectroscopia no lineal de superficies. Emplea la combinación de haces de luz visibles e infrarrojas para observar especies moleculares en una interfaz [30].

### 2.1.3. Proceso óptico no lineal de tercer orden

Los fenómenos ópticos no lineales de tercer orden, asociados al término  $P^{(3)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(3)} E^3(t)$ , son procesos de MCO (interactúan tres ondas y se genera una cuarta) [31]. Este proceso de 4 fotones se sustenta por la conservación de la energía ( $\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 = \omega_4$ ), donde el campo incidente está compuesto de 3 haces monocromáticos de diferentes frecuencias que se propagan en la misma dirección [32].

$$E(t) = E_1(\omega_1) e^{-i\omega_1 t} + E_2(\omega_2) e^{-i\omega_2 t} + E_3(\omega_3) e^{-i\omega_3 t} + c.c. \quad (2.5)$$

En algunos casos las frecuencias son iguales entre ellas o cero. [31].

En comparación con los procesos de segundo orden la susceptibilidad involucrada ( $\chi^{(3)}$ ) es mucho menor que  $\chi^{(2)}$ , por tanto el efecto es mucho más débil y más difícil de detectar. En el tercer orden, las interacciones ocurren en todos los medios, incluso en los medios centrosimétricos [31].

De forma estricta, la susceptibilidad es un tensor (en el formalismo más simple las susceptibilidades se tratan como escalares) cuyas componentes representan la respuesta a diferentes polarizaciones de la luz. A tercer orden, la susceptibilidad, tiene 108 permutaciones (con  $\omega_1 \neq \omega_2 \neq \omega_3$ ) que se distinguen por la frecuencia, el vector de onda y/o la polarización. Para dos frecuencias distintas, las permutaciones son 48. Para una sola frecuencia la respuesta está gobernada por 4 términos. La existencia de simetrías, como en estructuras isótropas, reduce este número de términos aún más. En general, los coeficientes de  $\chi^{(3)}$  asociados con cada término serán diferentes debido a la dispersión del medio [31].

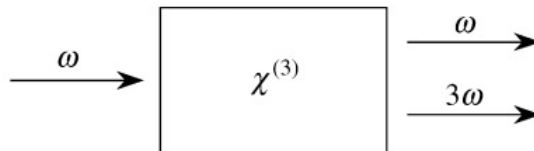
Entre los procesos ópticos de tercer orden están la generación del tercer armónico, la MCO, el efecto Kerr óptico en estructuras conjugadas, entre otros [31].

### 2.1.3.1. Generación del tercer armónico

De acuerdo con Boyd [3], la polarización a tercer orden se expresa como:

$$P^{(3)}(t) = \frac{1}{4}\epsilon_0\chi^{(3)}\epsilon^3\cos(3\omega t) + \frac{3}{4}\epsilon_0\chi^{(3)}\epsilon^3\cos(\omega t), \quad (2.6)$$

donde el primer término del lado derecho indica que se produjo una respuesta de salida a frecuencia  $3\omega$ , con  $\omega$  la frecuencia del campo incidente, proceso conocido como generación del tercer armónico [3].



**Figura 2.4:** Proceso de generación del tercer armónico [3].

Las dificultades a las que se enfrenta la generación del tercer armónico:

- El orden de magnitud de  $\chi^{(3)}$  es mucho menor que el de  $\chi^{(2)}$ , por lo que la



intensidad del láser debe ser grande para detectar el fenómeno. Esto puede dañar el material (excepto en los gases) [31].

- Dificultad en coincidir las fases de los haces en cristales [31].

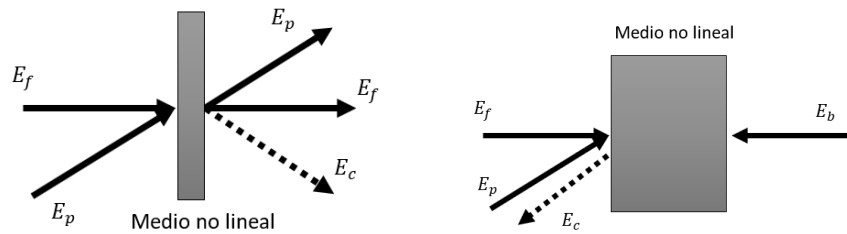
Experimentalmente es más simple generar dos efectos consecutivos de segundo orden para obtener frecuencias altas múltiplos de  $\omega$ : generación del segundo armónico seguida de una generación de suma de frecuencia [31].

### 2.1.3.2. Mezcla de Cuatro Ondas

La MCO consiste en la interacción de 3 haces para generar como respuesta un cuarto campo [26]. Si los haces tienen la misma frecuencia, el proceso es degenerado ( $\omega_1 - \omega_1 + \omega_1$ ).

La configuración experimental para la MCO degenerada tiene dos formas:

- Geometría de onda hacia adelante (Fig. 2.5 (a)): Ideal para la caracterización de películas delgadas. Dos ondas, una de gran intensidad  $E_f$  y otra más débil  $E_p$  viajan hacia el material en la misma dirección formando un ángulo entre ellas. Inciden sobre la muestra donde se superponen y generan uno o más haces de salida con diferente frecuencia a las iniciales  $E_c$  aparte de las ondas iniciales [26].
- Geometría de onda hacia atrás (Fig. 2.5 (b)): Una onda fuerte  $E_f$  y una de intensidad baja  $E_p$  viajan hacia el medio. En la dirección contraria están otra onda con gran intensidad  $E_b$  también impacta el material y el haz generado  $E_c$  [26].



(a) Geometría de onda hacia adelante. (b) Geometría de onda hacia atrás.

**Figura 2.5:** Esquema experimental del proceso de MCO [26].

El proceso de MCO es utilizado para caracterizar materiales isotrópicos centrosimétricos [26]. Permite la medición de las contribuciones electrónicas, la orientación molecular, electrostricción y efectos térmicos en la susceptibilidad [26].

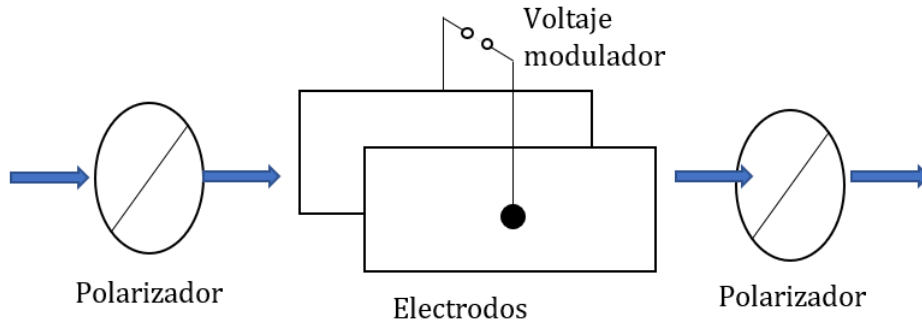
Se dedicará más adelante una sección más amplia para el proceso de MCO porque esta será la técnica que se usa en el desarrollo del presente trabajo.

### 2.1.3.3. Efecto Kerr óptico

El efecto Kerr óptico es el cambio del índice de refracción ( $\eta$ ) de un material por la acción de un campo externo intenso. El medio presentará dos índices de refracción diferentes que dependen de si la polarización es ortogonal o paralela al campo [31]. La diferencia entre los  $\eta$  es:

$$\Delta\eta = \lambda K E^2, \quad (2.7)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la señal óptica,  $K$  la constante de Kerr propia de cada material y  $E$  la intensidad del campo.



**Figura 2.6:** Modulador óptico, obturador Kerr [26].

Las transiciones que contribuyen a la susceptibilidad  $\chi^{(3)}$  se dan entre los estados propios electrónicos (implican la separación de energía más grande), vibracionales o rotacionales del sistema; en general medios isotrópicos como gases, líquidos y sólidos amorfos. El tiempo de respuesta de la no linealidad depende del tiempo de vida virtual de las transiciones, por esto el término asociado a los electrones se supone instantánea (tiempo de respuesta más corto). La no linealidad asociada al movimiento de rotación de las moléculas está en el orden de los picosegundos [31].

## 2.2. Matriz de densidad

El comportamiento de un sistema mecánico-cuántico se describe a partir de los valores esperados de los operadores, y por tanto de las funciones de onda que lo caracterizan [3, 33]. En muchos casos solo es posible determinar la probabilidad de que el sistema esté en un estado cuántico específico debido a su alteración aleatoria, como en el caso del vapor donde las colisiones varían constantemente el estado del sistema molecular (se dan procesos aleatorios que cambian la probabilidad de que un sistema se encuentre en un estado o en otro, por ejemplo, las colisiones en un gas) [3, 33–35]. Debido a la imposibilidad de conocer con exactitud los vectores de estado que caracterizan un sistema, es necesario realizar un promedio estadístico de las cantidades físicas a tratar [33–35].

La principal ventaja del formalismo de la matriz de densidad es su poder analítico para estudiar sistemas cuánticos donde los vectores estado exactos son desconocidos, además permite introducir efectos tales como la ampliación colisional de las resonancias atómicas o los mecanismos de relajación responsables de mantener al sistema en equilibrio [3, 33–35].

Para el caso general de una mezcla estadística de  $n$  estados  $|\psi\rangle$  independientes, el operador de densidad (conocido también como operador estadístico) se define como [1, 3, 33]:

$$\rho = \sum_k^n p_k |\psi_k\rangle \langle \psi_k|, \quad (2.8)$$

donde el sumatorio recorre todos los estados de la mezcla y  $p_k$  representa la probabilidad de que el sistema se encuentre en el estado cuántico  $k$ .

$|\psi_k\rangle$ , los vectores de estado que representan al sistema, se escriben como la superposición lineal de estados en una base completa ortogonal  $|\phi_k\rangle$  [3, 33]:

$$|\psi_k\rangle = \sum_m C_m^k(t) |\phi_m\rangle \quad (2.9)$$

$$\langle \psi_k| = \sum_m C_m^{k*}(t) \langle \phi_m|, \quad (2.10)$$

donde  $C_m^k$  son los coeficientes de expansión de las funciones de onda del estado  $k$ .

Expresando la ec. (2.8) en función de la base  $|\psi_n\rangle$ :

$$\rho = \sum_{k,m,r} p_k C_m^k(t) C_r^{k(*)}(t) |\phi_m\rangle \langle \phi_r|. \quad (2.11)$$

La ec. (2.11) representa los elementos de matriz del operador densidad en la base ortogonal  $|\phi_k\rangle$ .

De las ecs. (2.9), (2.10) y (2.11) y condiciones de ortogonalidad, el elemento de matriz entre los estados  $|\psi_r\rangle$  y  $|\psi_m\rangle$ :

$$\langle\psi_r|\rho|\psi_m\rangle = \sum_k p_k C_m^k C_r^{k(*)}, \quad (2.12)$$

que cumple la condición de hermiticidad:  $\langle\psi_r|\rho|\psi_m\rangle = \langle\psi_m|\rho|\psi_r\rangle^*$ .

Los elementos de la matriz de densidad  $\rho_{rm}$  se interpretan de la siguiente forma:

- El término  $\rho_{rr}$ , elemento diagonal de la matriz, es la población del estado  $|\phi_r\rangle$ . Indica la probabilidad de que el sistema esté en el estado cuántico r [3, 33, 34].
- El término no diagonal  $\rho_{rm}$  refleja los efectos de interferencia entre los estados cuánticos  $|\phi_r\rangle$  y  $|\phi_m\rangle$ . Muestra la coherencia entre los estados r y m [3, 33, 34].

Entonces, los elementos diagonales de la representación matricial de  $\rho$  permiten calcular el valor esperado de un observable A [34]:

$$\langle A \rangle = \sum_k p_k \langle\psi_k|A|\psi_k\rangle.$$

Con las ecs. (2.9), (2.10) y (2.12):

$$\langle A \rangle = \sum_{mm'} \sum_k p_k C_m^k C_{m'}^k \langle\psi_{m'}|A|\psi_m\rangle$$

$$\langle A \rangle = \sum_{mm'} \langle\phi_{m'}|\rho|\phi_m\rangle \langle\phi_{m'}|A|\phi_m\rangle$$

$$\langle A \rangle = Tr(\rho A). \quad (2.13)$$

La matriz de densidad, al permitir el cálculo del valor esperado de cualquier observable a partir de la ec. (2.13), contiene toda la información física del sistema [3, 33–35]. Esta evaluación estadística es válida independientemente del tipo de ensamble, tipo de partículas que lo conforman y del tipo de representación utilizada [35].

## 2.3. Ecuación de Liouville

Para caracterizar los sistemas moleculares es indispensable conocer la evolución temporal de sus propiedades físicas. Con la finalidad de investigar cómo el promedio del observable  $A$  cambia en el tiempo, es necesario únicamente analizar la matriz de densidad [1, 3, 34].

Para hallar la variación temporal del operador  $\rho$ , se deriva la ec. (2.8) en función del tiempo (tomando la probabilidad  $p_k$  constante) y se evalúa el resultado usando la ecuación de Schrödinger para obtener [1, 3, 33]:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{rm} = \frac{i}{\hbar} \sum_v (\rho_{rv}H_{vm} - H_{rv}\rho_{vm}) \quad (2.14)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{rm} = \frac{d\rho_{rm}}{dt} = \frac{i}{\hbar}(\rho H - H\rho)_{rm}. \quad (2.15)$$

Escribiendo en términos del conmutador:

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{i}{\hbar}[H, \rho]. \quad (2.16)$$

La ec. (2.16) es conocida como la ecuación de Liouville y describe cómo un sistema con Hamiltoniano  $H = H_0 + V(t)$ , donde  $V(t)$  es una perturbación evoluciona en el tiempo [3]. Sin embargo, existen interacciones que no pueden ser introducidas en el Hamiltoniano total del sistema tal como la relajación, por lo que es común hacerlo de forma fenomenológica. Resultando la siguiente ecuación [3]:

$$\frac{d\rho_{rm}}{dt} = -\frac{i}{\hbar}[H, \rho]_{rm} - \gamma_{rm}(\rho_{rm} - \rho_{rm}^{equilibrio}). \quad (2.17)$$

En el segundo término de la ecuación anterior  $\gamma_{rm}$  es la razón de decaimiento del sistema, es decir el elemento de la matriz de densidad  $\rho_{rm}$  se relaja hasta su valor de equilibrio  $\rho_{rm}^{equilibrio}$  a la razón  $\gamma_{rm}$  [3].

## 2.4. Acoplamiento intramolecular

El acoplamiento intramolecular describe la interacción entre los movimientos electrónico y nuclear en un sistema poli-atómico [4, 6, 9, 12, 23]. Es una herramienta fundamental para explicar la aparición de transiciones entre estados electrónicos en espectros de absorción y emisión que se suponían prohibidas por simetría [4, 36, 37]. Es el causante

del surgimiento de fenómenos tales como la deformación en la estructura de materiales superconductores de temperatura crítica alta, el efecto Jahn-Teller, degeneraciones dependientes de la simetría, el efecto Renner, la resistencia eléctrica en metales a altas temperaturas o la atenuación ultrasónica [10, 38, 39].

El efecto de la interacción entre los movimientos nuclear y electrónico se estudia en mecánica cuántica a través de la ecuación de Schrödinger [12]. En primer lugar, se plantea el Hamiltoniano total del sistema molecular. Éste se puede escribir de acuerdo con los autores Castro [10], Bersuker [12], Azumi [14], entre otros [40, 41], como la contribución de una parte electrónica, nuclear y un término  $U(r, Q)$  que represente las interacciones de los dos movimientos más la repulsión entre núcleos, como se muestra a continuación:

$$H_{Total} = H_{electronico} + H_{nuclear} + U(r, Q), \quad (2.18)$$

con

$$H_{electronico} = T_e(r) + V_{ee}(r), \quad (2.19)$$

donde  $T_e(r)$  es el operador de energía cinética electrónica y  $V_{ee}(r)$  el potencial de interacción entre los electrones.

$$H_{nuclear} = T_N(Q), \quad (2.20)$$

donde  $T_N(Q)$  es el operador de energía cinética nuclear.

De forma explícita los operadores de energía cinética tienen la forma [14]:

$$T_e(r) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial r_i^2}, \quad (2.21)$$

$$T_N(Q) = -\frac{\hbar^2}{2m_N} \sum_j \frac{\partial^2}{\partial Q_j^2}, \quad (2.22)$$

donde  $m_e$  y  $m_N$  indican la masa del electrón y del núcleo, respectivamente.

Desde la ec. (2.18) en adelante,  $r$  representa las coordenadas electrónicas y  $Q$  las coordenadas nucleares.

Las funciones propias del Hamiltoniano total (ec. (2.18)) serán notadas como  $\Psi_t(r, Q)$  y los valores propios  $E_t$  de acuerdo con:

$$H_{Total}\Psi_t(r, Q) = E_t\Psi_t(r, Q). \quad (2.23)$$

Para resolver la ec. (2.23) se parte del uso de la aproximación de Born-Oppenheimer,

donde la función de onda del sistema molecular total  $\Psi_t(r, Q)$  se escribe como el producto de una función electrónica  $\psi(r)$  y una función vibracional  $\chi(Q)$  [10, 12, 14, 36].

$$\Psi_t(r, Q) = \psi(r)\chi(Q). \quad (2.24)$$

Sin el uso de la aproximación de la ec. (2.24) como método de resolución de la ec. (2.23), el problema para sistemas de más de dos átomos sería extremadamente complicado. De esta forma es sencillo obtener la energía sólo de la parte electrónica del Hamiltoniano, y con ésta hallar la energía potencial para los movimientos nucleares [10, 12]. Sin embargo, bajo este esquema de separación de movimientos, el acoplamiento intramolecular es despreciado.

La inclusión de la interacción entre el movimiento nuclear y electrónico en el cálculo de los valores y vectores propios del sistema molecular a través de la ec. (2.23) requiere, según la formulación general del modelo de acoplamiento intramolecular de Herzberg y Teller, poder expresar las funciones de onda electrónicas  $\psi(r)$  con una dependencia paramétrica en el espacio de las coordenadas nucleares  $Q$  [14, 36].

De forma estricta, el término acoplamiento intramolecular hace referencia a la corrección de las funciones de onda electrónicas de la aproximación Born-Oppenheimer (ec. (2.24)), soluciones de la ec. (2.18), para que contengan información acerca de la interacción entre los movimientos nuclear y electrónico del sistema. Con este fin, el término de acoplamiento  $U(r, Q)$  de la ec. (2.18) se desarrolla en serie de Taylor para pequeños desplazamientos del núcleo alrededor de la configuración de referencia previamente escogida  $Q_0$  (comúnmente suele elegirse como el punto de equilibrio o punto de más alta simetría) [10, 12, 14, 38].

$$U(r, Q) = U(r, Q_0) + \sum_k \left( \frac{\partial U(r, Q)}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_k \sum_l \left( \frac{\partial^2 U(r, Q)}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 Q_k \partial Q_k + \dots \quad (2.25)$$

Para simplificar, se nota:

$$U(r, Q) = U(r, Q_0) + \Delta U(r, Q). \quad (2.26)$$

Las correcciones a las funciones de onda electrónicas se basan en la forma en la que se desee expresar la dependencia con la coordenada nuclear  $Q$  de acuerdo con la ec. (2.26). A continuación, se describen las aproximaciones más utilizadas para introducir el acoplamiento intramolecular en la literatura [10, 14, 39–41].

### 2.4.1. Representación adiabática

En la aproximación adiabática las coordenadas nucleares en el espacio (la red de partículas) se consideran fijas, introducidas en las funciones de onda  $\psi_k$  como parámetros [40]. El movimiento de los electrones se obtiene a través de la ecuación de Schrödinger:

$$[H_{\text{electrónico}} + U(r, Q)]\psi_k(r, Q) = \epsilon_k \psi_k(r, Q), \quad (2.27)$$

con  $\psi_k(r, Q)$  la base de vectores propios y  $\epsilon_k$  los valores propios adiabáticos de un sistema de electrones con núcleos fijos en el espacio [40]. Ahora, la función de onda total del sistema (ec. (2.23)) puede ser desarrollada como:

$$\Psi(r, Q) = \sum_k \chi_k(Q) \psi_k(r, Q), \quad (2.28)$$

donde  $\chi_k(Q)$  es función de onda vibracional en la representación adiabática y se calcula integrando sobre las coordenadas electrónicas en la ecuación de Schrödinger del sistema total, obteniendo lo que se conoce como ecuaciones acopladas [40]:

$$[T_N(Q) + \epsilon_k(Q)]\chi_k(Q) + \sum_n W_{kn}(Q)\chi_n(Q) = E_t \chi_k(Q), \quad (2.29)$$

con  $W_{kn}(Q)$  el operador de acoplamiento no adiabático que surge de la acción de  $T_N(Q)$  en  $\psi_k(r, Q)$  [40].

Algunos puntos importantes para destacar sobre la representación adiabática son [12, 40, 41]:

- El operador de energía potencial nuclear  $T_N(Q)$  es diagonal.
- Se desprecia todos los elementos no diagonales del operador no-adiabático  $W_{kn}(Q)$  de forma que se eliminan todos aquellos términos de acoplamiento entre funciones electrónicas donde  $k \neq n$ .
- $W_{kn}(Q)$  surge del operador de energía cinética nuclear que se considera como una pequeña perturbación al sistema molecular.
- La velocidad de los electrones es mucho mayor que la de los núcleos (justificado en la gran diferencia entre sus masas), lo que hace que éstos puedan adaptarse rápidamente a cualquier pequeño movimiento en la configuración espacial del núcleo.
- Una condición para la validez de la aproximación dice que la separación entre



energías electrónicas en la configuración de equilibrio debe ser mucho más grande que la energía cinética nuclear:

$$\frac{\hbar\omega}{|E_m - E_n|} \ll 1, \quad (2.30)$$

con  $\omega$  la frecuencia natural del sistema.

La representación adiabática es un tratamiento que corrige el usual tratamiento de Born-Oppenheimer para tratar sistemas de electrones y núcleos. Sin embargo, la aproximación se vuelve pobre para los estados vibracionales que no están demasiado separados de otros estados [42]. Un acercamiento más preciso a las funciones de onda que caracterizan un sistema con interacciones intramoleculares es la aproximación diabática.

## 2.4.2. Representación diabática

En la aproximación diabática, la función de onda electrónica se halla para una configuración nuclear específica  $Q_0$  que no necesariamente hace referencia a la posición real del núcleo en el espacio [40]. La ecuación de Schrödinger para esta función se escribe:

$$[H_{\text{electrónico}} + U(r, Q_0)]\psi_i^0(r, Q_0) = \epsilon_i\psi_i^0(r, Q_0), \quad (2.31)$$

donde  $\psi_i^0(r, Q_0)$  nota las funciones propias de onda electrónicas diabáticas y  $\epsilon_i$  su valor propio.

Con la relación anterior, la función de onda del sistema total  $\Psi(r, Q)$  puede ser desarrollada como:

$$\Psi(r, Q) = \sum_i \chi_i^0(Q)\psi_i^0(r, Q_0), \quad (2.32)$$

con  $\chi_i^0(Q)$  la función de onda vibracional en la representación diabática.

Reemplazando  $\Psi(r, Q)$  en la ec. (2.23), se obtiene las ecuaciones acopladas del sistema:

$$\begin{aligned} [T_N(Q) + \epsilon_j(Q) + V(Q) + \langle \psi_j(r, Q) | \Delta U(r, Q) | \psi_j(r, Q) \rangle - E_t] \chi_j(Q) + \\ \sum_{k \neq j} \langle \psi_j(r, Q) | \Delta U(r, Q) | \psi_k(r, Q) \rangle \chi_k(Q) = 0. \end{aligned} \quad (2.33)$$

En la ec. (2.33), el término  $\langle \psi_j(r, Q) | \Delta U(r, Q) | \psi_k(r, Q) \rangle$  genera la Superficie de Energía Potencial Adiabática (APES: por sus siglas en inglés) del núcleo en el campo generado por los electrones [12]. El término  $\sum_{k \neq j} \langle \psi_j(r, Q) | \Delta U(r, Q) | \psi_k(r, Q) \rangle$  en la ec.

(2.33) representa la interacción electrón-núcleo. Por lo tanto, el valor de los elementos de  $\sum_{k \neq j} \langle \psi_j(r, Q) | \Delta U(r, Q) | \psi_k(r, Q) \rangle$  miden el peso del efecto del acoplamiento intramolecular en el sistema [23].

Si  $\langle \psi_j(r, Q) | \Delta U(r, Q) | \psi_k(r, Q) \rangle = 0$  para  $k \neq j$ , el acople desaparece y se retorna a la aproximación Born-Oppenheimer que se tenía antes de las correcciones a las funciones de onda [12, 39].

Finalmente, haciendo uso de la teoría de perturbación de Rayleigh-Schrödinger y la ec. (2.26), la función de onda electrónica corregida se escribe de forma general:

$$\psi_i(r, Q) = \psi_i^0(r, Q_0) + \sum_{i \neq j} C_{ij}(Q) \psi_j^0(r, Q_0), \quad (2.34)$$

donde:

$$C_{ij}(Q) = \frac{\langle \psi_i^0(r, Q_0) | \Delta U(r, Q) | \psi_j^0(r, Q_0) \rangle}{\epsilon_j^0 - \epsilon_i^0} + \sum_{k \neq j} \frac{\langle \psi_j^0(r, Q_0) | \Delta U(r, Q) | \psi_k^0(r, Q_0) \rangle \langle \psi_k^0(r, Q_0) | \Delta U(r, Q) | \psi_j^0(r, Q_0) \rangle}{(\epsilon_j^0 - \epsilon_i^0)(\epsilon_j^0 - \epsilon_k^0)} + \dots \quad (2.35)$$

Nótese que  $\psi_i^0(r, Q_0)$  es calculada con el término de acoplamiento constante del desarrollo de la ec. (2.26).

La función de onda del sistema total corregida es:

$$\Psi_t(r, Q) = \left[ \psi_i^0(r, Q_0) + \sum_{i \neq j} C_{ij}(Q) \psi_j^0(r, Q_0) \right] \chi_j(Q), \quad (2.36)$$

con  $\chi_j(Q)$  la función de onda vibracional asociada al estado electrónico  $j$ .

Características de la representación diabática [40, 41]:

- El acoplamiento de los estados electrónicos diabáticos surge del potencial de interacción electrón-núcleo  $U(r, Q)$ .
- El operador de energía cinética nuclear es diagonal.
- El potencial  $U(r, Q)$  debe ser pequeño en comparación con la energía cinética nuclear del sistema. Los electrones, al tener una velocidad menor que la del núcleo, no son capaces de seguir el movimiento nuclear y sus funciones de onda deberán permanecer iguales en un pequeño intervalo de tiempo (mismas que en la configuración de  $Q_0$ ).

A pesar de que existen otras correcciones más precisas para escribir las funciones de onda (y por tanto se requiere una mayor complejidad matemática), la representación diabática ha sido exitosamente usada para estudiar el acoplamiento intramolecular [14]. En la literatura se encuentra varios trabajos que se desarrollan en base a esta representación, entre ellos [9, 23, 24].

### 2.4.3. Cruce de superficies de energía potencial

Los valores propios del Hamiltoniano electrónico de un sistema molecular determinan las APES. El cruce de estas superficies implica una degeneración en las energías, valores que dependen de las coordenadas nucleares [43].

La degeneración se establece variando parámetros como la distancia nuclear en una molécula diatómica. Si las fuerzas magnéticas pueden ser despreciadas (moléculas que no contienen átomos pesados), las funciones electrónicas se eligen reales y los elementos de la matriz también lo serán, es decir se necesitará solo un parámetro para hacer los elementos diagonales cero; en este caso será suficiente cambiar dos parámetros para obtener un punto común sobre las dos superficies de energía [44].

Las intersecciones cónicas se definen como singularidades de la aproximación Born-Oppenheimer. En el punto de una intersección cónica las derivadas de las funciones de onda electrónicas respecto a las coordenadas nucleares no están bien definidas [44].

Edward Teller, hace más de 30 años, propuso que los cruces en los potenciales proporcionan un camino rápido de decaimiento desde estados excitados, en base a dos observaciones [45]:

- En una molécula poliatómica las APES pueden cruzarse incluso si tienen la misma simetría [45].
- El decaimiento sin radiación cerca de la intersección se produce dentro de un solo período vibracional [45].

Dos APES se cruzarán si los estados electrónicos difieren en sus propiedades de simetría o su multiplicidad [44].

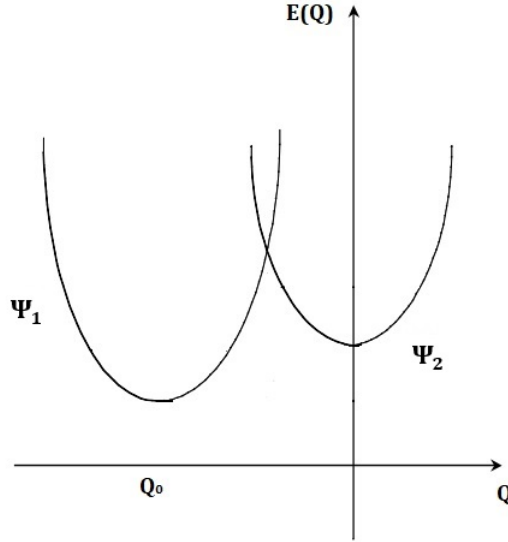
Las condiciones para el cruce de dos curvas potenciales adiabáticas de la misma simetría en un modelo de acople de dos estados son [40]:

$$\Delta U_{ii}(r, Q) = \Delta U_{jj}(r, Q) \quad (2.37)$$

$$\Delta U_{ij}(r, Q) = 0, \quad (2.38)$$

donde  $\Delta U_{ij}(r, Q)$  es la matriz potencial diabática derivada en la ec. (2.33).

El cruce de las APES se muestra en la Fig. 2.7.



**Figura 2.7:** Representación del acople diabático con superficies de energía potencial [23].

El cruce de las superficies de energía potencial se asocia a los problemas de Jahn-Teller, donde las simetrías de los estados generan intersecciones cónicas [40, 43]. La inestabilidad de algunas configuraciones nucleares produce distorsión espontánea de su estructura que elimina la degeneración. La superconductividad de alta temperatura y la magnetorresistencia colosal se explican por el efecto Jahn-Teller [12].

## 2.5. Espectroscopía de Mezcla de Cuatro Ondas

Mezcla de Cuatro Ondas (MCO) hace referencia a un proceso óptico no lineal de cuatro ondas electromagnéticas que interactúan [1]. Es un mecanismo utilizado para la conversión de frecuencias o extender los rangos de frecuencia de fuentes coherentes sintonizables al infrarrojo y al ultravioleta; para excitaciones resonantes constituye una poderosa técnica espectroscópica muy usada en áreas como química analítica, el estudio de materiales, procesamiento óptico, holografía en tiempo real y para la medición de las tasas de decaimiento [1, 46].

Tres campos electromagnéticos interactuando para generar un cuarto campo (base

de la MCO), si el proceso ocurre en un medio dieléctrico [46], se explica de la siguiente manera:

- La incidencia del primer campo provoca la polarización y la dispersión de Rayleigh en el dieléctrico.
- El segundo campo contribuye a la polarización del medio y su interferencia con el primer campo impulsará el proceso de suma y diferencia de frecuencias.
- La aplicación del tercer campo contribuye a la polarización del dieléctrico. Interferirá con los otros dos campos incidentes y con los generados por la suma y diferencia de frecuencias; esta interacción con los nuevos campos da lugar al cuarto campo en la MCO.

La técnica espectroscópica del MCO se modela con tres campos eléctricos que inciden sobre una solución química donde [1]:

- Dos campos de gran intensidad tienen frecuencias  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  y direcciones de propagación  $\mathbf{k}_1$ ,  $\mathbf{k}_2$  conocidos como haces de bombeo.
- Un campo de baja intensidad con frecuencia  $\omega_3$  y dirección de propagación  $\mathbf{k}_3$  llamado haz de prueba.

Los campos eléctricos que inciden tienen la forma [1]:

$$\mathbf{E}_m(\omega_m) = E_m e^{i\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{r} - i\omega_m t}, \quad (2.39)$$

con  $m = 1, 2, 3$ .

La respuesta del material (la polarización) a la incidencia e interacción con los haces es gobernada por la ecuación [1]:

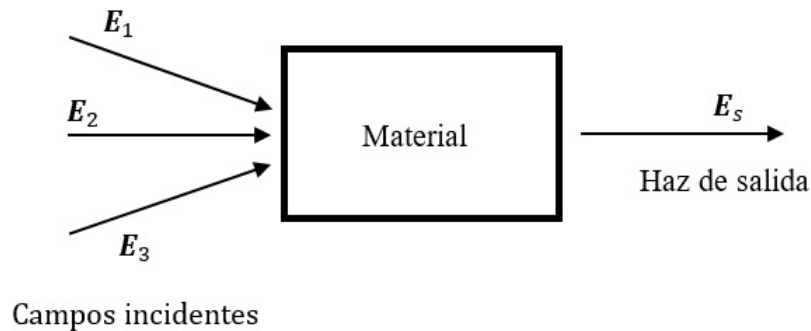
$$\left[ \nabla^2 + \frac{\omega_s^2}{c^2} \epsilon(\omega_s) \right] \mathbf{E}_s = -4 \frac{\pi \omega_s^2}{c^2} \mathbf{P}^3(\omega_s), \quad (2.40)$$

donde la polarización en función de la susceptibilidad no lineal es  $\mathbf{P}^3(\omega_s) = \chi^{(3)}(\omega_s = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3) \mathbf{E}(\omega_1) \mathbf{E}(\omega_2) \mathbf{E}(\omega_3)$  y el campo eléctrico de salida  $\mathbf{E}_s$  es igual a:

$$\mathbf{E}_s(\omega_s) = E_s e^{i\mathbf{s}_m \cdot \mathbf{r} - i\omega_s t}, \quad (2.41)$$

con  $\omega_s = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$ .

La señal de salida en el proceso de la MCO está directamente relacionada a la susceptibilidad no lineal de tercer orden, la cual permite determinar las características ópticas del medio. En general  $\chi^{(3)}$  es un tensor de cuarto rango y 81 elementos (cada uno es la suma de 48 términos), pero puede reducirse a través de las simetrías del material y resonancias [46].



**Figura 2.8:** Representación del proceso de MCO [1].

A partir de la expresión  $\chi^{(3)}(\omega_s = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3)$  se puede percibir que a través de la MCO se puede ocasionar hasta una triple resonancia en el sistema, sin embargo desde el punto de vista experimental, sintonizar un solo haz para generar una resonancia es mucho más simple. El proceso con una resonancia es suficiente para obtener información semejante a la que se tendría al hacer mediciones en transiciones de uno o dos fotones [1].

La principal ventaja de la MCO es que puede producirse en cualquier material, sin restricción por simetrías [1].

## Capítulo 3

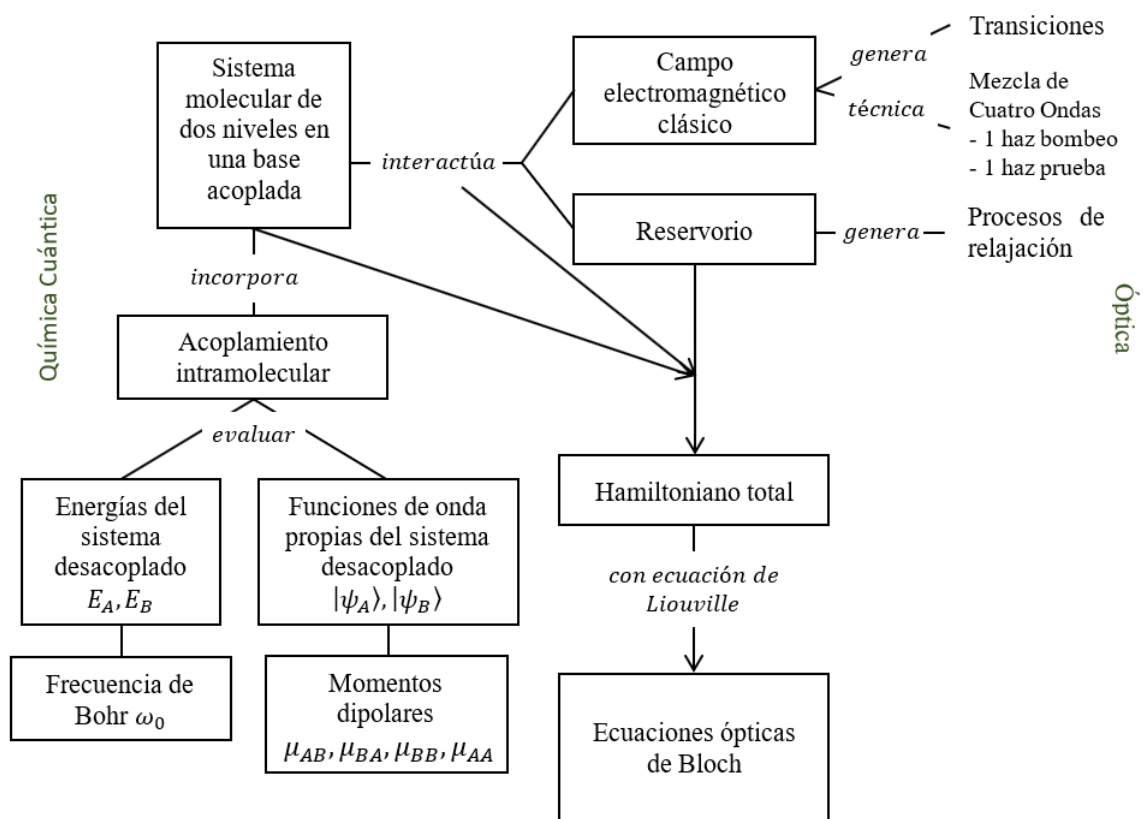
# DESARROLLO DEL MODELO TEÓRICO

El objetivo del trabajo es estudiar las propiedades ópticas no lineales de un material inmerso en un reservorio a través de su respuesta óptica a un campo electromagnético clásico monocromático muy intenso. El sistema como un conjunto está compuesto por el sistema molecular (que para propósitos de simulación serán empleadas moléculas orgánicas), un reservorio y campos electromagnéticos. Sus interacciones serán descritas a través del Hamiltoniano y su evolución en el tiempo con la ecuación de Liouville en la aproximación semi-clásica. La principal característica considerada durante la modelización de las moléculas (y punto focal del trabajo en general) será la inclusión del acoplamiento intramolecular, que como se señaló en el capítulo anterior hace referencia a la interacción de los movimientos nuclear y electrónico; analíticamente actúa como una corrección a las funciones de onda que describen el sistema<sup>1</sup>, a sus energías y por tanto a su frecuencia natural.

La estructura del presente capítulo, sintetizada en la Fig. 3.1, parte del cálculo de las funciones de onda y energías propias del sistema molecular con acoplamiento intramolecular mediante un tratamiento cuántico. Para ello se planteará el Hamiltoniano del sistema como la contribución de las interacciones de la molécula con los campos electromagnéticos incidentes y con el reservorio. Esta información hace posible abordar el desarrollo óptico para describir al sistema en el tiempo a través de las EOB y los elementos asociados a su matriz de densidad en el dominio de frecuencias.

---

<sup>1</sup>Las funciones de onda que describen al sistema sin acoplamiento intramolecular están escritas en una base llamada acoplada y sus curvas de potencial tienen la forma de la Fig. 2.7.



**Figura 3.1:** Esquema del modelo teórico.

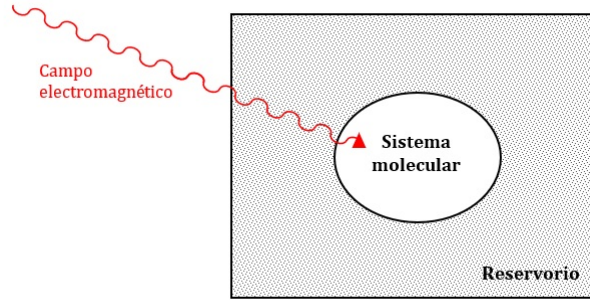
El efecto del acoplamiento intramolecular en una molécula se ve reflejado en su respuesta óptica a la radiación a través de los momentos dipolares permanentes, de transición y en la frecuencia de Bohr ( $\omega_0 = \frac{E_B - E_A}{\hbar}$ ) que están presentes en la polarización macroscópica inducida (que es función de los elementos de la matriz del operador densidad) como se mostrará en el capítulo 3.

### 3.1. Hamiltoniano del sistema

Para describir el cambio en el tiempo de las propiedades ópticas no lineales de moléculas con la presencia de uno o más campos de luz intensos se usa la ecuación de Liouville en la representación de interacción. Esta ecuación depende del Hamiltoniano total del sistema y el operador de densidad que lo caracteriza.

El modelo del sistema planteado en el presente trabajo consta de un sistema molecular en un solvente (conocido también como reservorio térmico) perturbados por la presencia de radiación electromagnética.





**Figura 3.2:** Sistema interactuante molécula-campo electromagnético-reservorio.

El Hamiltoniano que representa al sistema es<sup>2</sup>:

$$H = H_0 + H_R + V(t)_{0-R} + V(t)_{0-CEM} + V(t)_{R-CEM}, \quad (3.1)$$

donde  $H_0$  representa el Hamiltoniano del sistema molecular sin perturbar,  $H_R$  el Hamiltoniano del reservorio,  $V(t)_{0-CEM}$  la interacción entre el sistema molecular y el campo electromagnético,  $V(t)_{0-R}$  la interacción entre el sistema molecular y el reservorio,  $V(t)_{R-CEM}$  la interacción entre el sistema y el campo electromagnético. Dado que se estudia el campo electromagnético como clásico, su Hamiltoniano correspondiente será cero.

El Hamiltoniano de la ec. (3.1) se introduce en la ec. (2.17), obteniéndose lo siguiente:

$$\frac{d\rho_{rm}}{dt} = -\frac{i}{\hbar}[H_0 + H_R + V(t)_{0-R} + V(t)_{0-CEM} + V(t)_{R-CEM}, \rho]_{rm} - \gamma_{rm}(\rho_{rm} - \rho_{rm}^{eq}). \quad (3.2)$$

El modelo átomo/molécula-reservorio-campo electromagnético es un sistema en equilibrio y sus interacciones pueden resumirse como [34]:

- Al incidir el campo electromagnético sobre el sistema molecular, los estados excitados se pueblan.
- Se supone que el sistema molecular interactúa con sus alrededores (reservorio) a través del intercambio de energía.
- Para mantener al sistema en equilibrio térmico, la energía absorbida por el sistema a través del haz es transferida al reservorio térmico mediante procesos conocidos como relajación.

<sup>2</sup>La forma del Hamiltoniano está basada en la presentada por Blum [34].

La resolución detallada de la ec. (3.2) se presenta en las secciones 3.1.1 y 3.1.2.

### 3.1.1. Interacción sistema molecular-campo electromagnético

A fin de obtener las EOB, es necesario calcular las contribuciones de las interacciones entre el sistema y los agentes que causan su alejamiento del estado de equilibrio. Primero se encontrará la evolución del sistema basada solo en los efectos causados por la interacción sistema molecular-campo electromagnético, que está gobernada por la ecuación de Liouville:

$$\frac{d\rho_{rm}}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [H_0 + V(t)_{M-CEM}, \rho]_{rm}. \quad (3.3)$$

Desarrollando la ec. (3.3) y haciendo  $V(t)_{M-CEM} = V(t)$ :

$$\frac{d\rho_{rm}}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \left( \sum_v E_r \delta_{rv} \rho_{vm} - \sum_v \rho_{rm} E_m \delta_{vm} + \sum_v V(t)_{rv} \rho_{vm} - \sum_v \rho_{rv} V(t)_{vm} \right) \quad (3.4)$$

$$\frac{d\rho_{rm}}{dt} = -i\omega_{rm}\rho_{rm} - \frac{i}{\hbar} \sum_v (V(t)_{rv}\rho_{vm} - \rho_{rv}V(t)_{vm}), \quad (3.5)$$

donde  $\omega_{rm} = \frac{E_r - E_m}{\hbar}$  es la frecuencia de oscilación del sistema. El subíndice  $v$  del sumatorio recorre sobre todos los niveles de energía del sistema molecular.

La ec. (3.5) describe cómo varían las poblaciones de los estados cuánticos del sistema molecular dada su interacción con haces de luz. Cuando un campo electromagnético incide sobre un material transfiere energía a los átomos o moléculas, lo que causa transiciones desde el nivel inferior de éstos, que se supondrá el estado fundamental, a un nivel excitado.

### 3.1.2. Interacción sistema molecular-reservorio

La interacción entre la molécula y el reservorio permite la evolución del sistema hacia el equilibrio (a través de transferencia de energía) después de haber sido perturbado por campos electromagnéticos; este proceso es conocido como relajación [33, 34].

La ecuación de Liouville en la representación de interacción que permite conocer la contribución de esta interacción en las EOB del sistema total es:

$$\frac{d\rho(t)_I}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [V(t)_I, \rho(t)_I], \quad (3.6)$$

donde  $V(t)_I$  es el potencial  $V(t)_{0-R}$ .

El problema se resuelve a través de la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo en la representación de interacción [33, 34]; esto con el fin de enfocarse en el potencial de interacción  $V(t)_{0-R}$  responsable de la dependencia temporal en los vectores de estado [33, 34].

Las suposiciones incluidas en el desarrollo de la ec. (3.2) y que describen la interacción del reservorio con el sistema molecular son:

- La perturbación del reservorio sobre el sistema es un operador de diagonal nula [33–35].
- La interacción entre sistemas concluye en el proceso de relajación, que es irreversible. En otras palabras, el reservorio posee un gran número de grados de libertad, tal que los efectos de la molécula sobre éste se disipan rápidamente haciendo que el reservorio esté siempre en equilibrio térmico [33–35].
- Se cumple la aproximación Markoviana [33–35].

La solución de la ec. (3.6) a primer orden según la teoría de perturbaciones es:

$$\rho(t)_I = \rho(0)_I - \frac{i}{\hbar} \int_0^t (V(\tau)_I, \rho(\tau)_I) d\tau, \quad (3.7)$$

y a segunda orden:

$$\frac{d\rho(t)_I}{dt} = -\frac{i}{\hbar} Tr_R (V(t)_I, \rho(0)_I) d\tau - \frac{1}{\hbar} \int_0^t dt' Tr_R (V(t)_I, (V(t')_I, \rho(t')_I)), \quad (3.8)$$

donde  $Tr_R$  indica que se ha tomado la traza solo para los elementos del reservorio.

La aproximación Markoviana enuncia que el sistema pierde toda la memoria del pasado [34], es decir para este caso el elemento de matriz de densidad  $\rho(t)_R$  al tiempo  $t = t$  es el mismo que  $\rho(0)_R$  al tiempo  $t = 0$  y por tanto  $\rho(t)_{0-R}$  cumple que:

$$\rho(t)_{0-R} = \rho(t)_0 \otimes \rho(0)_R, \quad (3.9)$$

con  $\rho(t)_0$  la matriz de densidad del sistema sin perturbar y  $\rho(0)_R$  del reservorio.

Siguiendo un extenso cálculo llevado a cabo por Blum [34] y Cohen-Tannoudji [33], con las ecs. (3.8) y (3.9), y la lista de suposiciones expuesta se obtiene la dinámica de

la matriz de densidad en la representación de Schrödinger.

$$\langle m' | \frac{d\rho(t)_0}{dt} | m \rangle = -\frac{i}{\hbar} \langle m' | [H, \rho(t)_0] | m \rangle + \delta_{m'm} \sum_n \langle n | \rho(t)_0 | n \rangle W_{mn} - \gamma_{m'm} \langle m' | \rho(t)_0 | m \rangle, \quad (3.10)$$

donde el primer término de la parte derecha de la ecuación representa la dinámica del sistema no perturbado, el segundo término está asociado a las transiciones inducidas por el reservorio entre los estados  $|n\rangle$  y  $|m\rangle$ , el tercer término está asociado a los procesos de relajación del sistema para alcanzar el equilibrio [34]. La ec. (3.10) es conocida como ecuación maestra generalizada.

Los elementos de la diagonal de la ec. (3.10)

$$\frac{d\rho(t)_{mm}}{dt} = \sum_{n \neq m} \rho(t)_{nn} W_{mn} - \rho(t)_{mm} \sum_{n \neq m} W_{nm} \quad (3.11)$$

muestran la probabilidad de que el estado  $|m\rangle$  esté ocupado al tiempo  $t$  a través de  $\rho(t)_{mm}$ . El primer término del lado derecho de la ecuación indica que la población  $\rho_{mm}$  decrece como consecuencia de las transiciones que ocurren de  $|m\rangle$  a otros niveles  $|n\rangle$ ; el segundo término incrementa como resultado de las transiciones de los otros niveles  $|n\rangle$  al nivel  $|m\rangle$ ;  $W_{mn}$  es la probabilidad de que ocurra una transición debido a la interacción entre el sistema molecular y el reservorio [33, 34].

Los elementos no diagonales son:

$$\frac{d\rho_{m'm}(t)}{dt} = (i\omega_{mm'} + \gamma_{m'm})\rho_{m'm}(t) + \delta_{m'm} \sum_{n \neq m} \rho_{nn}(t) W_{mn}. \quad (3.12)$$

En concordancia con las notaciones utilizadas en la literatura [33, 34], se define lo siguiente:

$$W_{m'm} \equiv \gamma_{m'} = \frac{1}{T_1}. \quad (3.13)$$

$T_1$  es conocido como tiempo de relajación longitudinal.

$$\gamma_{m'm} \equiv \frac{1}{T_2}. \quad (3.14)$$

$T_2$  es el tiempo de relajación transversal.

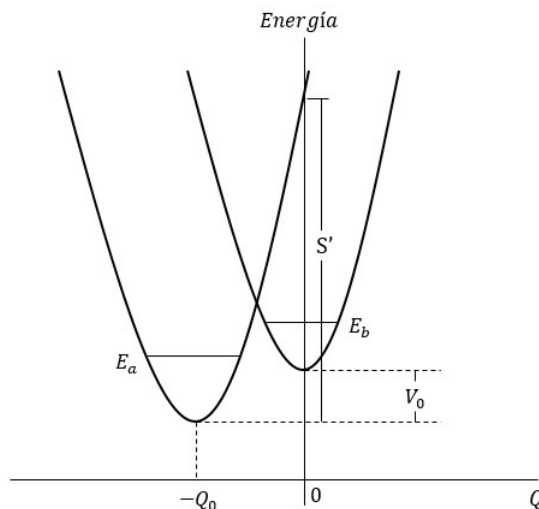
La emisión espontánea de un fotón en el átomo de dos niveles desde el estado de menor energía no cumple con el principio de conservación de energía, por lo tanto  $W_{mm'} = 0$ .

## 3.2. Acoplamiento intramolecular

El análisis del efecto de la inclusión del acoplamiento intramolecular requiere conocer la estructura del sistema molecular a través de sus funciones de onda y valores propios.

Una de las formas más comunes y sencillas en óptica no lineal para estudiar moléculas es modelarlas como un sistema de dos niveles; esto es válido bajo las suposiciones de que las energías de estos dos niveles son cercanas entre sí y a su vez muy diferentes a otras del mismo sistema [15, 33]. En este modelo (sin acoplamiento intramolecular), el estado base que se supone el nivel poblado bajo el régimen de equilibrio será notado como  $a$  y el estado excitado será llamado nivel  $b$ .

Cada uno de los dos niveles del modelo se refiere a un estado electrónico cuyas curvas de energía potencial son representadas por osciladores armónicos unidimensionales acoplados que poseen una estructura interna, los estados vibracionales [9, 15]. Los electrones que componen el material se describen físicamente como osciladores armónicos clásicos [1].



**Figura 3.3:** Potenciales armónicos desplazados en coordenadas nucleares por  $Q_0$  y en energía por  $V_0$ .  $E_a$  y  $E_b$  indican las energías de los niveles vibracionales en cada nivel electrónico.  $S'$  es un parámetro que permite encontrar el valor del acoplamiento intramolecular [6, 9, 11].

En la Fig. 3.3 se presentan las curvas de potencial cruzadas de los dos estados del sistema. Sus mínimos están desplazados por  $V_0$  en energía y una distancia de  $Q_0$ . Estos valores, junto con el parámetro  $S'$  (con unidades de energía), dan cuenta de la

magnitud de las transiciones (y del acoplamiento intramolecular) entre los niveles del sistema como se verá más adelante (sección 3.3.4).

Se supondrá que las transiciones entre niveles vibracionales se dan solo entre el estado base del primer potencial con el estado base o el primer estado excitado del segundo nivel electrónico.

El acoplamiento intramolecular actúa como una corrección a las funciones de onda de Born-Oppenheimer que describen el sistema molecular. Para cuantificar tales modificaciones y visualizar su repercusión en las propiedades ópticas del material se calculará en primer lugar las energías bajo este esquema.

### 3.2.1. Cálculo de las energías y funciones propias del sistema

En esta sección se calcularán las energías y funciones propias de átomos o moléculas cuando el acoplamiento intramolecular es considerado. El Hamiltoniano que lo describe es<sup>3</sup>:

$$H_0 = H_{0-SAI} + H', \quad (3.15)$$

donde  $H'$ , conocido como Hamiltoniano residual [15], es el término que induce el acoplamiento intramolecular y actúa como una perturbación sobre  $H_{0-SAI}$ . El Hamiltoniano  $H_{0-SAI}$  corresponde al modelo de dos niveles con estados vibracionales sin acoplamiento intramolecular, a los dos osciladores armónicos antes descritos.

Los dos estados propios de  $H_{0-SAI}$  se notan como  $|\Psi_a\rangle$  y  $|\Psi_b\rangle$ , que representan el estado base y el estado excitado, respectivamente.

Dados los estados base, los valores propios serán:

$$H_{0-SAI}|\Psi_a\rangle = E_{aj}|\Psi_a\rangle, \quad (3.16)$$

y

$$H_{0-SAI}|\Psi_b\rangle = E_{bk}|\Psi_b\rangle, \quad (3.17)$$

donde el primer subíndice (a, b) de las energías indica el estado electrónico y el segundo subíndice (j, k) su correspondiente estado vibracional.

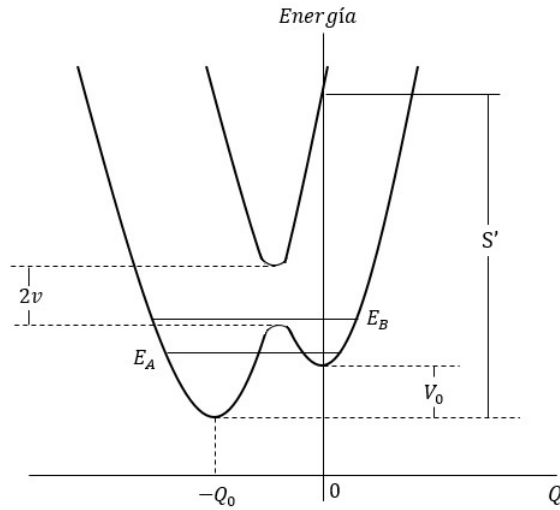
El Hamiltoniano  $H'$  se asume independiente del tiempo, pero dependiente de las coordenadas electrónicas [6,33]. La inclusión de  $H'$  en el Hamiltoniano total del sistema

---

<sup>3</sup>Nótese que este Hamiltoniano solo representa una de las componentes ( $H_0$ ) de la ec. (2.18). La ec. (2.18) es usada para el cálculo de las EOB cuando los campos electromagnéticos inciden sobre el material en un reservorio, mientras que la ec. (3.15) trata al átomo sin factores externos que lo perturben.

(ec. (3.15)) causa, desde el punto de vista geométrico, que las dos curvas de energía potencial en la Fig. 3.3 se separen y que las funciones de onda, así como  $E_a$  y  $E_b$  cambien [9,47], como se observa en la siguiente figura:

Fenómenos tales como la correlación electrónica o la interacción espín órbita, que idealmente deberían formar parte de  $H'$ , no serán considerados en este estudio [9,15,23].



**Figura 3.4:** Potenciales armónicos desplazados en coordenadas nucleares por  $Q_0$  y en energía por  $V_0$  cuando el Hamiltoniano residual  $H_0$  es incluido, con energías para los niveles vibracionales  $E_A$  y  $E_B$ .  $S'$  y  $v$  son parámetros que permiten encontrar el valor del acoplamiento intramolecular [6,9,11].

Los valores y vectores propios del Hamiltoniano total  $H_0$  del sistema serán:

$$H|\Psi_A\rangle = E_A|\Psi_A\rangle \quad (3.18)$$

$$H|\Psi_B\rangle = E_B|\Psi_B\rangle. \quad (3.19)$$

Con  $|\Psi_A\rangle$  la función de onda del estado base y  $|\Psi_B\rangle$  la función de onda del estado excitado y  $E_A$ ,  $E_B$  sus respectivas energías.

Resta encontrar la forma explícita de las funciones que describen el sistema.

### 3.2.1.1. Autovalores del sistema desacoplado

De aquí en adelante se llamará sistema desacoplado aquel cuya base de vectores es  $\{|\Psi_A\rangle, |\Psi_B\rangle\}$ , es decir el sistema que incluye el acoplamiento intramolecular y es

descrito por el Hamiltoniano  $H_0$ .

En primer lugar se escriben las funciones de onda propias del sistema desacoplado haciendo uso de la aproximación de Born-Oppenheimer de acuerdo con la ec. (2.32):

$$|\Psi_A\rangle = |\chi_{aj}\psi_a\rangle \quad (3.20)$$

$$|\Psi_B\rangle = |\chi_{bk}\psi_b\rangle, \quad (3.21)$$

donde  $\chi_{aj}$  es la función vibracional y  $\psi_a$  la respectiva función electrónica.

En base a lo detallado, los elementos diagonales de la matriz del Hamiltoniano  $H_0$  son:

$$\langle \chi_{aj}\psi_a | H_0 | \chi_{aj}\psi_a \rangle = E_{aj} \quad (3.22)$$

$$\langle \chi_{bk}\psi_b | H_0 | \chi_{bk}\psi_b \rangle = E_{bk}. \quad (3.23)$$

Las ecs. (3.22) y (3.23) corresponden a las energías de los osciladores armónicos.

Los elementos no diagonales representan el acoplamiento producido por el operador residual y son:

$$\langle \chi_{aj}\psi_a | H' | \chi_{bk}\psi_b \rangle = W_{ab}, \quad (3.24)$$

que pueden escribirse también como:

$$W_{ab} = v \langle \chi_{aj} | \chi_{bk} \rangle, \quad (3.25)$$

con  $v = \langle \psi_a | H' | \psi_b \rangle$ , conocido como factor de acoplamiento y  $\langle \chi_{aj} | \chi_{bk} \rangle$  la integral de solapamiento de las funciones de onda vibracionales [9, 13, 15, 23].

Las energías del sistema con acoplamiento intramolecular se calculan a través del determinante  $H_0\Psi = E\Psi \rightarrow \det|H_0 - EI| = 0$  (con  $I$  la identidad):

$$\begin{vmatrix} E_{aj} - E & W_{ab} \\ W_{ba} & E_{bk} - E \end{vmatrix} = E^2 - E(E_{aj} + E_{bk}) + (E_{aj}E_{bk} - |W_{ab}|^2) = 0 \quad (3.26)$$

Obteniendo las energías propias del sistema  $H_0$ :

$$E_B = \frac{(E_{aj} + E_{bk}) + \sqrt{(E_{aj} + E_{bk})^2 - 4(E_{aj}E_{bk} - |W_{ab}|^2)}}{2} \quad (3.27)$$



$$E_A = \frac{(E_{aj} + E_{bk}) - \sqrt{(E_{aj} + E_{bk})^2 - 4(E_{aj}E_{bk} - |W_{ab}|^2)}}{2}, \quad (3.28)$$

con

$$|W_{ab}|^2 = v^2 | \langle \chi_{aj} | \chi_{bk} \rangle |^2. \quad (3.29)$$

Como puede notarse en las ecs. (3.27) y (3.28), las energías propias del sistema molecular con acoplamiento intramolecular dependen solo de las energías del sistema en la base acoplada y los parámetros que caracterizan las curvas de potencial.

### 3.2.1.2. Autovectores del sistema desacoplado

Una vez obtenidas las energías del sistema, se procede a calcular los vectores propios correspondientes a los valores propios  $E_A$  y  $E_B$ . Recordando que:

$$H_0|\Psi_A\rangle = E_A|\Psi_A\rangle \quad (3.30)$$

$$H_0|\Psi_B\rangle = E_B|\Psi_B\rangle. \quad (3.31)$$

#### Vector para el valor propio $E_B$

Resolviendo la ecuación:

$$\begin{pmatrix} E_{aj} & W_{ab} \\ W_{ba} & E_{bk} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_a \\ \Psi_b \end{pmatrix} = E_B \begin{pmatrix} \Psi_a \\ \Psi_b \end{pmatrix} \quad (3.32)$$

Se obtiene:

$$|\psi_B\rangle = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{E_{aj} - E_B}{W_{ab}}\right)^2}} \chi_{aj} \psi_a - \frac{\left(\frac{E_{aj} - E_B}{W_{ab}}\right)}{\sqrt{1 + \left(\frac{E_{aj} - E_B}{W_{ab}}\right)^2}} \chi_{bk} \psi_b. \quad (3.33)$$

Sea

$$C_{jk}^B = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{E_{aj} - E_B}{W_{ab}}\right)^2}} \quad (3.34)$$

$$D_{jk}^B = \left(\frac{E_{aj} - E_B}{W_{ab}}\right). \quad (3.35)$$

La 3.33 se reduce a:

$$|\psi_B\rangle = C_{jk}^B [\chi_{aj} \psi_a - D_{jk}^B \chi_{bk} \psi_b]. \quad (3.36)$$

### Vector para el valor propio $E_A$

De la misma forma que en el caso anterior, se desarrolla:

$$\begin{pmatrix} E_{aj} & W_{ab} \\ W_{ba} & E_{bk} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_a \\ \Psi_b \end{pmatrix} = E_A \begin{pmatrix} \Psi_a \\ \Psi_b \end{pmatrix} \quad (3.37)$$

Resultando los vectores propios:

$$|\psi_A\rangle = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{E_{aj}-E_A}{W_{ab}}\right)^2}} \chi_{aj} \psi_a - \frac{\left(\frac{E_{aj}-E_A}{W_{ab}}\right)}{\sqrt{1 + \left(\frac{E_{aj}-E_A}{W_{ab}}\right)^2}} \chi_{bk} \psi_b. \quad (3.38)$$

Sea

$$C_{jk}^A = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{E_{aj}-E_A}{W_{ab}}\right)^2}} \quad (3.39)$$

$$D_{jk}^A = \left(\frac{E_{aj} - E_A}{W_{ab}}\right). \quad (3.40)$$

La ecuación 3.38 adopta la forma:

$$|\psi_A\rangle = C_{jk}^A [\chi_{aj} \psi_a - D_{jk}^A \chi_{bk} \psi_b]. \quad (3.41)$$

Hasta este punto se han encontrado las funciones de onda propias del sistema molecular de dos niveles corregidas por la acción del Hamiltoniano correspondiente a la interacción nuclear y electrónica  $H'$  (ecs. (3.41) y (3.36)). Nótese que estas expresiones son una combinación lineal de  $\chi_{aj} \psi_a$ ,  $\chi_{bk} \psi_b$  (las funciones propias vibracionales y electrónicas del sistema sin acoplamiento intramolecular, llamado sistema acoplado) y dependen de las energías tanto del sistema acoplado como desacoplado.

El conocimiento explícito de las ecs. (3.41) y (3.36) permite la determinación de los momentos dipolares del sistema desacoplado tal como se muestra a continuación.

### 3.3. Momentos dipolares del sistema desacoplado

Los elementos de la matriz de densidad deducidos a partir de la ecuación de Liouville para el sistema molécula-campo electromagnético-reservorio en la sección 3.1 son funciones del operador  $V(t)$ . La interacción entre el campo y el sistema molecular se supone dipolar eléctrica, por lo tanto:

$$\mathbf{V}(t) = -\hat{m}\mathbf{E}(t), \quad (3.42)$$

donde  $\hat{m}$  representa el operador momento dipolar y depende de las funciones de onda que caracterizan el sistema, por lo que se ve directamente afectado por el acoplamiento intramolecular.

En forma resumida, la notación de este trabajo considera:

- Momento dipolar del sistema acoplado:  $m_{ij}$ .
- Momento dipolar del sistema desacoplado:  $\mu_{BA} = \langle \Psi_B | \hat{m} | \Psi_A \rangle$ .

Haciendo uso de las funciones de onda del sistema desacoplado halladas en el apartado anterior, se calculará los momentos dipolares de transición entre los niveles A, B ( $\mu_{AB}, \mu_{BA}$ ) y sus respectivos momentos dipolares permanentes ( $\mu_{AA}, \mu_{BB}$ ) en base a la definición de momento dipolar  $m_{ij} = \int \Psi_i^* \hat{m} \Psi_j d^3r$  [3].

### 3.3.1. Cálculo del momento dipolar de transición del nivel B al nivel A

Partiendo de la definición matemática de momento dipolar y las ecs. (3.41) y (3.36) correspondientes a las funciones de onda del sistema desacoplado, el momento dipolar de transición  $\mu_{BA}$  es:

$$\mu_{BA} = \langle C_{jk}^B (\chi_{aj} \psi_a - D_{jk}^B \chi_{bk} \psi_b) | \hat{m} | C_{jk}^A (\chi_{aj} \psi_a - D_{jk}^A \chi_{bk} \psi_b) \rangle. \quad (3.43)$$

Operando la ec. (3.43) e introduciendo la notación:  $m_{pq} = \langle \psi_p | \hat{m} | \psi_q \rangle$  se tiene:

$$\begin{aligned} \mu_{BA} = & C_{jk}^B C_{jk}^A \langle \chi_{aj} \psi_a | \hat{m} | \chi_{aj} \psi_a \rangle - C_{jk}^B C_{jk}^A D_{jk}^A \langle \chi_{aj} \psi_a | \hat{m} | \chi_{bk} \psi_b \rangle \\ & - C_{jk}^B C_{jk}^A D_{jk}^B \langle \chi_{bk} \psi_b | \hat{m} | \chi_{aj} \psi_a \rangle + C_{jk}^B C_{jk}^A D_{jk}^B D_{jk}^A \langle \chi_{bk} \psi_b | \hat{m} | \chi_{bk} \psi_b \rangle. \end{aligned} \quad (3.44)$$

Es decir:

$$\mu_{BA} = C_{jk}^B C_{jk}^A (m_{aa} + D_{jk}^B D_{jk}^A m_{bb}) - C_{jk}^B C_{jk}^A (D_{jk}^A m_{ab} \langle \chi_{aj} | \chi_{bk} \rangle + D_{jk}^B m_{ba} \langle \chi_{bk} | \chi_{aj} \rangle). \quad (3.45)$$

A continuación, se calculan los productos de coeficientes presentes en la ec. (3.45) con la finalidad de obtener expresiones de los momentos dipolares en función de los parámetros que caracterizan al sistema.

Reemplazando la diferencia entre energías:

$$E_{aj} - E_A = \frac{1}{2}(E_{aj} - E_{bk}) + \frac{1}{2} \left( (E_{aj} - E_{bk})^2 + 4|W_{ab}|^2 \right)^{1/2} \quad (3.46)$$

$$E_{aj} - E_B = \frac{1}{2}(E_{aj} - E_{bk}) - \frac{1}{2} \left( (E_{aj} - E_{bk})^2 + 4|W_{ab}|^2 \right)^{1/2}. \quad (3.47)$$

Haciendo  $E_{aj} - E_{bk} = \Delta$  en los coeficientes  $C_{jk}^B$ ,  $C_{jk}^A$ ,  $D_{jk}^B$  y  $D_{jk}^A$ .

$$C_{jk}^B = \left( \frac{8|W_{ab}|^2 + 2\Delta^2 - 2\Delta \left( \Delta^2 + 4|W_{ab}|^2 \right)^{1/2} + \Delta^2 + 4|W_{ab}|^2}{4|W_{ab}|^2} \right)^{-1/2} \quad (3.48)$$

$$C_{jk}^A = \left( \frac{8|W_{ab}|^2 + 2\Delta^2 + 2\Delta \left( \Delta^2 + 4|W_{ab}|^2 \right)^{1/2}}{4|W_{ab}|^2} \right)^{-1/2} \quad (3.49)$$

$$D_{jk}^B = \frac{1}{W_{ab}} \left( \frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{2} \left( \Delta^2 + 4|W_{ab}|^2 \right)^{1/2} \right) \quad (3.50)$$

$$D_{jk}^A = \frac{1}{W_{ab}} \left( \frac{1}{2}\Delta + \frac{1}{2} \left( \Delta^2 + 4|W_{ab}|^2 \right)^{1/2} \right). \quad (3.51)$$

Se obtiene:

$$C_{jk}^B C_{jk}^A = \frac{1}{\sqrt{1 + \left( \frac{E_{aj} - E_B}{W_{ab}} \right)^2}} \frac{1}{\sqrt{1 + \left( \frac{E_{aj} - E_A}{W_{ab}} \right)^2}} = \left( \frac{|W_{ab}|^4}{4|W_{ab}|^2 + \Delta^2} \right)^{-1/2} \quad (3.52)$$

$$D_{jk}^B D_{jk}^A = -1 \quad (3.53)$$

$$C_{jk}^B C_{jk}^A D_{jk}^A = \left( \frac{|W_{ab}|^2}{4|W_{ab}|^2 + \Delta^2} \right)^{1/2} \left( \frac{1}{2}\Delta + \frac{1}{2} \left( \Delta^2 + 4|W_{ab}|^2 \right)^{1/2} \right) \frac{1}{|W_{ab}|} \quad (3.54)$$

$$C_{jk}^B C_{jk}^A D_{jk}^B = \left( \frac{|W_{ab}|^2}{4|W_{ab}|^2 + \Delta^2} \right)^{1/2} \left( \frac{\Delta - \left( \Delta^2 + 4|W_{ab}|^2 \right)^{1/2}}{2} \right) \frac{1}{|W_{ab}|}. \quad (3.55)$$

Además, con la relación  $m_{ab}^* = m_{ba}$ , se encuentra finalmente el momento dipolar de transición para el sistema desacoplado:

$$\mu_{BA} = \left( \frac{|W_{ab}|^{1/2}}{4|W_{ab}|^{1/2} + \Delta^2} \right)^{1/2} \left( m_{aa} - m_{bb} - \frac{\Delta}{|W_{ab}|} m_{ab} \langle \chi_{aj} | \chi_{bk} \rangle \right). \quad (3.56)$$

La ec. (3.56) es el momento dipolar de transición del estado excitado (B) al estado fundamental (A) para un sistema molecular con acoplamiento intramolecular. Es importante destacar que  $\mu_{BA}$  es función de los momentos dipolares permanentes y de transición del sistema acoplado ( $m_{aa}, m_{bb}, m_{ba}$ ) y sus implicaciones se analizarán en la

discusión de resultados.

Para el caso del momento dipolar de transición  $\mu_{AB}$  el resultado es el exactamente el mismo que para  $\mu_{BA}$ , por tanto su desarrollo algebraico es omitido.

### 3.3.2. Cálculo del momento dipolar permanente del nivel B

Por definición [3]:

$$\mu_{BB} = \langle \Psi_B | \hat{m} | \Psi_B \rangle. \quad (3.57)$$

Reemplazando la ec. (3.36) en la ecuación anterior:

$$\mu_{BB} = \langle C_{jk}^B [\chi_{aj} \psi_a - D_{jk}^B \chi_{bk} \psi_b] | \hat{m} | C_{jk}^B [\chi_{aj} \psi_a - D_{jk}^B \chi_{bk} \psi_b] \rangle. \quad (3.58)$$

Siguiendo el mismo procedimiento seguido para hallar  $\mu_{BA}$ :

$$\begin{aligned} \mu_{BB} &= (C_{jk}^B)^2 \langle \chi_{aj} \psi_a | \hat{m} | \chi_{aj} \psi_a \rangle - (C_{jk}^B)^2 D_{jk}^B \langle \chi_{aj} \psi_a | \hat{m} | \chi_{bk} \psi_b \rangle \\ &\quad - (C_{jk}^B)^2 D_{jk}^B \langle \chi_{bk} \psi_b | \hat{m} | \chi_{aj} \psi_a \rangle + (C_{jk}^B)^2 (D_{jk}^B)^2 \langle \chi_{bk} \psi_b | \hat{m} | \chi_{bk} \psi_b \rangle. \end{aligned} \quad (3.59)$$

Con el cambio de notación:

$$\begin{aligned} \mu_{BB} &= (C_{jk}^B)^2 m_{aa} \langle \chi_{aj} | \chi_{aj} \rangle - (C_{jk}^B)^2 D_{jk}^B m_{ab} \langle \chi_{aj} | \chi_{bk} \rangle - (C_{jk}^B)^2 D_{jk}^B m_{ba} \langle \chi_{bk} | \chi_{bk} \rangle \\ &\quad + (C_{jk}^B)^2 (D_{jk}^B)^2 m_{bb} \langle \chi_{aj} | \chi_{bk} \rangle \end{aligned}$$

$$\mu_{BB} = (C_{jk}^B)^2 [m_{aa} + (D_{jk}^B)^2 m_{bb}] - 2(C_{jk}^B)^2 D_{jk}^B m_{ab} \langle \chi_{aj} | \chi_{bk} \rangle. \quad (3.60)$$

Con los coeficientes  $(C_{jk}^B)^2$ ,  $(D_{jk}^B)^2$  expresados en las funciones y valores propios del sistema desacoplado:

$$(C_{jk}^B)^2 = \left( \frac{8|W_{ab}|^2 + 2\Delta^2 - 2\Delta (\Delta^2 + 4|W_{ab}|^2)^{1/2}}{4|W_{ab}|^2} \right)^{-1} \quad (3.61)$$

$$(D_{jk}^B)^2 = \frac{1}{|W_{ab}|^2} \left( \frac{1}{4}\Delta^2 - \frac{1}{2}\Delta (\Delta^2 + 4|W_{ab}|^2)^{1/2} + \frac{1}{4} (\Delta^2 + 4|W_{ab}|^2) \right). \quad (3.62)$$

Reemplazando en  $\mu_{BB}$ :

$$\mu_{BB} = \left( \frac{2|W_{ab}|^2}{4|W_{ab}|^2 + \Delta^2 - \Delta (\Delta^2 + 4|W_{ab}|^2)^{1/2}} \right) (m_{aa} + (D_{jk}^B)^2 m_{bb} - 2D_{jk}^B m_{ab} \langle \chi_{aj} | \chi_{bk} \rangle) \quad (3.63)$$

La ec. (3.63) representa el momento dipolar permanente<sup>4</sup>  $\mu_{BB}$  del sistema desacoplado.

### 3.3.3. Cálculo del momento dipolar permanente del nivel A

En base al mismo desarrollo seguido en la parte anterior, el momento dipolar permanente para el nivel A en la base acoplada resulta:

$$\mu_{AA} = \left( \frac{2|W_{ab}|^2}{4|W_{ab}|^2 + \Delta^2 + \Delta (\Delta^2 + 4|W_{ab}|^2)^{1/2}} \right) (m_{aa} + (D_{jk}^A)^2 m_{bb} - 2D_{jk}^A m_{ab} \langle \chi_{aj} | \chi_{bk} \rangle), \quad (3.64)$$

con

$$(D_{jk}^A)^2 = \frac{1}{|W_{ab}|^2} \left( \frac{1}{4} \Delta^2 + \frac{1}{2} \Delta (\Delta^2 + 4|W_{ab}|^2)^{1/2} + \frac{1}{4} (\Delta^2 + 4|W_{ab}|^2) \right). \quad (3.65)$$

Las ecs. (3.64) y (3.63) muestran la forma que adoptan los momentos dipolares permanentes de un sistema donde se ha incluido la interacción entre movimientos nuclear y electrónico. Nótese que bajo el régimen de acoplamiento intramolecular, los momentos dipolares permanentes contribuyen a las propiedades ópticas de la molécula aún si  $m_{aa}$  y  $m_{bb}$  son nulos gracias al término  $m_{ab}$ .

Los momentos dipolares dependen, entre varios factores, de las funciones vibraciones  $\chi$ . La evaluación analítica de  $\langle \chi_{aj} | \chi_{bk} \rangle$  ha sido tema de varios trabajos [48–50] debido a su complejidad. En este trabajo se calcularán casos sencillos como se presenta a continuación.

### 3.3.4. Integral de solapamiento entre funciones de onda vibracionales

Las funciones de onda propias de un átomo o molécula con acoplamiento intramolecular, así como sus valores propios y por tanto sus momentos dipolares (hallados en las secciones 3.2 y 3.3, respectivamente) son funciones de la integral de solapamiento de funciones vibracionales  $\langle \chi_{aj} | \chi_{bk} \rangle$ .

Si se supone que las transiciones ocurren siempre entre estados electrónicos diferentes, desde el estado fundamental del primer nivel electrónico al estado fundamental o primer estado excitado del segundo nivel electrónico, puede usarse la fórmula de

---

<sup>4</sup>No se han reemplazado las expresiones de  $(D_{jk}^B)^2$  y  $D_{jk}^B$  porque convertirían la ecuación final de  $\mu_{BB}$  en una expresión demasiado extensa.

Pekarian [11, 13, 23]:

$$\langle \chi_{a0} | \chi_{bk} \rangle = e^{-\frac{S'}{4}} \frac{(-1)^k}{(k!)^{1/2}} \left( \frac{S'}{2} \right)^{k/2}, \quad (3.66)$$

donde los subíndices  $\{a, b\}$  se refieren a los estados electrónicos y  $\{0, k\}$  al estado base y estado excitado vibracional, respectivamente.  $S' = \left( \frac{m\omega_0}{\hbar} \right) Q_0^2$ , con  $m$  la masa reducida asociada con el modo vibracional en la coordenada nuclear  $Q_0$  [11].

Suponiendo que se parte del estado fundamental  $\chi_{a0}$ , se calculará a continuación los valores de la integral de solapamiento cuando la transición se da hacia el primer nivel electrónico y a los niveles vibracionales 0 y 1 (es decir al nivel fundamental y al primer estado vibrónico excitado), respectivamente, con el fin de analizar su repercusión en las propiedades ópticas del sistema.

### 3.3.4.1. Transición hacia el estado fundamental

Se calculará la integral de solapamiento de las funciones vibracionales, de acuerdo con la fórmula de Pekarian, cuando la transición se supone hacia el nivel fundamental del primer estado electrónico excitado del sistema.

Los niveles vibracionales implicados en esta transición son:

- Estado inicial:  $j = 0$
- Estado final:  $k = 0$

La ec. (3.66) queda:

$$\langle \chi_{a0} | \chi_{b0} \rangle = e^{-\frac{S'}{4}}. \quad (3.67)$$

Con las energías en estos niveles son las correspondientes a las de un oscilador armónico:

$$E_{a0} = 2 \left( 0 + \frac{1}{2} \right) = 1 \quad (3.68)$$

$$E_{b0} = 2 \left( 0 + \frac{1}{2} \right) \delta + v_0 = \delta + v_0. \quad (3.69)$$

La frecuencia natural del sistema desacoplado será:

$$\omega_0 = \frac{E_{b0} - E_{a0}}{\hbar} = \frac{\delta + v_0 - 1}{\hbar}. \quad (3.70)$$

Obteniendo, por último, el momento dipolar del sistema acoplado bajo las condiciones

descritas:

$$\mu_{BA} = - \left( \frac{v^2 (e^{-\frac{S'}{4}})^2}{4v^2 (e^{-\frac{S'}{4}})^2 + (1 - \delta - v_0)^2} \right)^{1/2} \left( \frac{1 - \delta - v_0}{v} \right) m_{ab}. \quad (3.71)$$

### 3.3.4.2. Transición hacia el primer estado excitado

Los niveles vibracionales implicados en esta transición son:

- Estado inicial:  $j = 0$
- Estado final:  $k = 1$

La ec. (3.66) queda:

$$\langle \chi_{a0} | \chi_{b1} \rangle = -e^{-\frac{S'}{4}} \left( \frac{S'}{2} \right)^{1/2}. \quad (3.72)$$

Con energías:

$$E_{a0} = 2 \left( 0 + \frac{1}{2} \right) = 1 \quad (3.73)$$

$$E_{b1} = 2 \left( 1 + \frac{1}{2} \right) \delta + v_0 = 3\delta + v_0. \quad (3.74)$$

La frecuencia natural:

$$\omega_0 = \frac{E_{b1} - E_{a0}}{\hbar} = \frac{3\delta + v_0 - 1}{\hbar}. \quad (3.75)$$

Los momentos dipolares del sistema acoplado bajo las condiciones descritas:

$$\mu_{BA} = - \left( \frac{v^2 \left( -e^{-\frac{S'}{4}} \left( \frac{S'}{2} \right)^{1/2} \right)}{4v^2 \left( -e^{-\frac{S'}{4}} \left( \frac{S'}{2} \right)^{1/2} \right) + (1 - 3\delta - v_0)^2} \right)^{1/2} \left( \frac{1 - 3\delta - v_0}{v} \right) m_{ab}. \quad (3.76)$$

Recapitulando, las ecs. (3.56), (3.64) y (3.63), junto con las ecs. (3.71) y (3.76), corresponden a los momentos dipolares que caracterizan al sistema molecular de estudio y son los responsables de transmitir los efectos que origina el acoplamiento intramolecular en la polarización macroscópica inducida en el sistema y, por tanto, en las propiedades ópticas.

La polarización será determinada con ayuda de las EOB en un procedimiento que se expondrá desde la siguiente sección.



## 3.4. Ecuaciones Ópticas de Bloch

Se deducirá las EOB para un sistema molecular de dos niveles inmerso en un reservorio bajo la acción de campos electromagnéticos a partir de la ecuación de Liouville. En las secciones 3.1.1 y 3.1.2 se mostró la forma general que toma la ec. (2.16) para el sistema total mencionado. En este apartado se continuará el desarrollo para el caso específico de un sistema molecular de dos niveles y se presentará las EOB totales, es decir con las contribuciones de la interacción molécula-campo electromagnético y las relajaciones.

### 3.4.1. Elementos de la matriz de densidad para la interacción campo-sistema

Se usa la ec. (3.5) como punto de partida para hallar los componentes de la matriz de densidad de un sistema de dos niveles, donde el subíndice del sumatorio toma los valores  $\{A, B\}$ :

**Término  $\frac{d}{dt}(\rho_{AA})$**

$$\frac{d\rho_{AA}}{dt} = -\frac{i}{\hbar}(V(t)_{AB}\rho_{BA} - \rho_{AB}V(t)_{BA}) \quad (3.77)$$

**Término  $\frac{d}{dt}(\rho_{BB})$**

$$\frac{d\rho_{BB}}{dt} = -\frac{i}{\hbar}(V(t)_{BA}\rho_{AB} - \rho_{BA}V(t)_{AB}) \quad (3.78)$$

**Término  $\frac{d}{dt}(\rho_{AB})$**

$$\frac{d\rho_{AB}}{dt} = i\omega_{BA}\rho_{AB} - \frac{i}{\hbar}(-\rho_{AA} + \rho_{BB})V(t)_{AB} - \frac{i}{\hbar}(V(t)_{AA} - \rho_{BB})\rho_{AB} \quad (3.79)$$

**Término  $\frac{d}{dt}(\rho_{BA})$**

$$\frac{d\rho_{BA}}{dt} = -i\omega_{BA}\rho_{BA} - \frac{i}{\hbar}(\rho_{AA} - \rho_{BB})V(t)_{BA} - \frac{i}{\hbar}(-V(t)_{AA} + \rho_{BB})\rho_{BA} \quad (3.80)$$

### 3.4.2. Tiempos de relajación para un sistema de dos niveles

La sección 3.1.2 presenta los elementos tanto diagonales (ec. (3.11)) como no diagonales (ec. (3.12)) ecuación maestra generalizada que corresponden a los procesos de relajación.

A partir de la ec. (3.11) se tiene:

$$\frac{d\rho_{AA}}{dt} = W_{AB}\rho_{BB} - W_{BA}\rho_{AA} \quad (3.81)$$

$$\frac{d\rho_{BB}}{dt} = W_{BA}\rho_{AA} - W_{AB}\rho_{BB} \quad (3.82)$$

Quedando (dado que  $W_{BA} = 0$ ):

$$\frac{d\rho_{AA}}{dt} = \frac{\rho_{BB}}{T_1} \quad (3.83)$$

$$\frac{d\rho_{BB}}{dt} = -\frac{\rho_{BB}}{T_1}. \quad (3.84)$$

Con  $T_1$  el tiempo de relajación longitudinal.

A partir de la ec. (3.12) se tiene<sup>5</sup>:

$$\frac{d\rho_{AB}}{dt} = \frac{\rho_{AB}}{T_2}. \quad (3.85)$$

Finalmente, añadiendo los términos de relajación a los elementos de la matriz de densidad para la interacción campo-sistema:

$$\frac{d\rho_{AA}}{dt} = \frac{\rho_{BB}}{T_1} - \frac{i}{\hbar}(V(t)_{AB}\rho_{BA} - \rho_{AB}V(t)_{BA}) \quad (3.86)$$

$$\frac{d\rho_{BB}}{dt} = -\frac{\rho_{BB}}{T_1} - \frac{i}{\hbar}(V(t)_{BA}\rho_{AB} - \rho_{BA}V(t)_{AB}) \quad (3.87)$$

$$\frac{d\rho_{AB}}{dt} = \left(i\omega_{BA} - \frac{1}{T_2}\right)\rho_{AB} - \frac{i}{\hbar}\rho_D V(t)_{AB} - \frac{i}{\hbar}(V(t)_{AA} - V(t)_{BB})\rho_{AB} \quad (3.88)$$

$$\frac{d\rho_{BA}}{dt} = \left(-i\omega_{BA} - \frac{1}{T_2}\right)\rho_{BA} + \frac{i}{\hbar}\rho_D V(t)_{BA} - \frac{i}{\hbar}(-V(t)_{AA} + V(t)_{BB})\rho_{BA}. \quad (3.89)$$

Estas últimas ecuaciones son conocidas como las EOB.

Según Blum [34],  $T_1$  es el tiempo que necesita el sistema para alcanzar el equilibrio

---

<sup>5</sup>La ec. (3.12) depende de la frecuencia natural del sistema  $\omega_{BA}$ , sin embargo este término fue ya considerado durante el cálculo las ecuaciones de Liouville para la interacción sistema molecular-campo electromagnético, por lo que no se toma en cuenta aquí.

termodinámico con el reservorio y  $T_2$  es el tiempo que tardan los momentos dipolares en orientarse aleatoriamente.

Resulta conveniente calcular la evolución de la diferencia de poblaciones  $\frac{d\rho_{BB}}{dt} - \frac{d\rho_{AA}}{dt}$ , más que conocer su evolución por separado, entonces se define:

$$\frac{d\rho_D}{dt} = \frac{d\rho_{BB}}{dt} - \frac{d\rho_{AA}}{dt} = -\frac{2\rho_{BB}}{T_1} - \frac{2i}{\hbar} (V(t)_{BA}\rho_{AB} - \rho_{BA}V(t)_{AB}). \quad (3.90)$$

Por la conservación del número de partículas en el sistema:

$$\rho_{AA} + \rho_{BB} = 1. \quad (3.91)$$

Despejando y sumando a ambos lados  $\rho_{BB}$  se llega a  $2\rho_{BB} = -(-1) - \rho_{AA} + \rho_{BB}$ . Haciendo  $-1 = (\rho_{BB} - \rho_{AA})^{eq}$ , la diferencia de población en el equilibrio. Y reemplazando en  $\frac{d\rho_D}{dt}$  se tiene:

$$\frac{d\rho_D}{dt} = -\frac{1}{T_1} (\rho_D - \rho_D^{eq}) - \frac{2i}{\hbar} (V(t)_{BA}\rho_{AB} - \rho_{BA}V(t)_{AB}). \quad (3.92)$$

### 3.5. Componentes de Fourier del sistema

Las EOB pueden resolverse en el dominio del tiempo, como se ha hecho hasta el momento, o en el dominio de frecuencias. En el presente trabajo se lo hará en el dominio de frecuencias para encontrar las componentes de Fourier asociadas a las coherencias y a las poblaciones. La dependencia temporal de las EOB se encuentra en el potencial de interacción sistema molecular-campo electromagnético ( $V(t)$ ) al ser una función del campo eléctrico.

Se desarrolla los elementos de la matriz de densidad mediante las series de Fourier:

$$\rho_{BA}(t) = \sum_n \rho_{BA}(\omega_n) e^{-i\omega t} \xrightarrow{\text{derivando}} \frac{d\rho_{BA}(t)}{dt} = \sum_n (-i\omega_n) \rho_{BA}(\omega_n) e^{-i\omega t} \quad (3.93)$$

$$\rho_{AB}(t) = \sum_n \rho_{AB}(\omega_n) e^{-i\omega t} \xrightarrow{\text{derivando}} \frac{d\rho_{AB}(t)}{dt} = \sum_n (-i\omega_n) \rho_{AB}(\omega_n) e^{-i\omega t} \quad (3.94)$$

$$\rho_D(t) = \sum_n \rho_D(n\Delta) e^{-in\Delta t} \xrightarrow{\text{derivando}} \frac{d\rho_D(t)}{dt} = \sum_n (-in\Delta) \rho_D(n\Delta) e^{-in\Delta t}. \quad (3.95)$$

Se define al campo incidente como:

$$\mathbf{E}(t) = E_1(\omega_1)e^{-i\omega_1 t} + E_2(\omega_2)e^{-i\omega_2 t} + c.c., \quad (3.96)$$

donde  $E_1$  se refiere a la intensidad del haz de bombeo y  $E_2$  al haz de prueba de la MCO para generar una señal de salida a la frecuencia  $\omega_3 = 2\omega_1 - \omega_2$ .

Reemplazando las ecs. (3.93), (3.94), (3.95) y (3.96) en las EOB que son funciones del tiempo se definen las componentes de Fourier asociadas a la coherencia y diferencia de población.

### 3.5.1. Componentes de Fourier asociadas a la coherencia del sistema

Para hallar las componentes de Fourier asociadas a la coherencia del sistema se toma las ecs. (3.88) y (3.89) y se sustituyen las expresiones para el campo eléctrico y las series de Fourier como se mostrará a continuación.

**Término  $\rho_{BA}$**

$$\begin{aligned} \sum_n (-i\omega_n)\rho_{BA}(\omega_n)e^{-i\omega t} &= \left(-i\omega_0 - \frac{1}{T_2}\right) \sum_n \rho_{BA}(\omega_n)e^{-i\omega t} + \frac{i}{\hbar} \sum_n \rho_D(n\Delta) \\ &e^{-in\Delta t} V(t)_{BA} - \frac{i}{\hbar} (-V(t)_{AA} + V(t)_{BB}) \sum_n \rho_{BA}(\omega_n)e^{-i\omega t} \end{aligned} \quad (3.97)$$

Nótese que se usará la notación  $\omega_{BA} = \omega_0$  para indicar la frecuencia natural del sistema y por conveniencia se hace  $d = \mu_{BB} - \mu_{AA}$  para la diferencia de momentos dipolares permanentes:

$$\begin{aligned} \sum_n \left(-i(\omega_n - \omega_0) + \frac{1}{T_2}\right) \rho_{BA}(\omega_n)e^{-i\omega_n t} &= \frac{i}{\hbar} \sum_n \rho_D(n\Delta)e^{-in\Delta t} \mu_{BA} (E_1(\omega_1) \\ &e^{-i\omega_1 t} + E_2(\omega_2)e^{-i\omega_2 t} + E_1^*(\omega_1)e^{i\omega_1 t} + E_2^*(\omega_2)e^{i\omega_2 t}) - \frac{i}{\hbar} \sum_n \rho_{BA}(\omega_n)e^{-i\omega_n t} \\ &d (E_1(\omega_1)e^{-i\omega_1 t} + E_2(\omega_2)e^{-i\omega_2 t} + E_1^*(\omega_1)e^{i\omega_1 t} + E_2^*(\omega_2)e^{i\omega_2 t}) \end{aligned} \quad (3.98)$$

Operando e introduciendo la frecuencia de Rabi como:

$$\Omega_n = \frac{\mu_{BA}E_n(t)}{\hbar}, \quad (3.99)$$

$$\Omega_{dn} = \frac{dE_n(t)}{\hbar}, \quad (3.100)$$

para  $n = 1, 2$ , se obtiene:

$$\begin{aligned} \sum_n \left( -i(\omega_n - \omega_0) + \frac{1}{T_2} \right) \rho_{BA}(\omega_n) e^{-i\omega_n t} &= i \sum_n \rho_D(n\Delta) e^{-in\Delta t} (\Omega_1 e^{-i\omega_1 t} \\ &+ \Omega_2 e^{-i\omega_2 t} + \Omega_1^* e^{i\omega_1 t} + \Omega_2^* e^{i\omega_2 t}) - i \sum_n \rho_{BA}(\omega_n) e^{-i\omega_n t} (\Omega_{d1} e^{-i\omega_1 t} + \Omega_{d2} e^{-i\omega_2 t} \\ &+ \Omega_{d1}^* e^{i\omega_1 t} + \Omega_{d2}^* e^{i\omega_2 t}) \end{aligned} \quad (3.101)$$

Siguiendo el mismo procedimiento usado para la componente  $\rho_{BA}$ , se encuentra las expresiones de  $\rho_{AB}$ .

**Término  $\rho_{AB}$**

$$\begin{aligned} \sum_n \rho_{AB}(\omega_n) (-i\omega_n) e^{-i\omega_n t} &= \left( i\omega_0 - \frac{1}{T_2} \right) \sum_n \rho_{AB}(\omega_n) e^{-i\omega_n t} - \frac{i}{\hbar} \sum_n \rho_D(n\Delta) e^{-in\Delta t} \\ &V(t)_{AB} - \frac{i}{\hbar} \sum_n \rho_{AB}(\omega_n) e^{-i\omega_n t} (V(t)_{AA} - V(t)_{BB}) \end{aligned} \quad (3.102)$$

$$\begin{aligned} \sum_n \left( -i\omega_n - i\omega_0 + \frac{1}{T_2} \right) \rho_{AB}(\omega_n) e^{-i\omega_n t} &= -\frac{i}{\hbar} \sum_n \rho_D(n\Delta) e^{-in\Delta t} \mu_{AB}(E_1(\omega_1) e^{-i\omega_1 t} \\ &+ E_2(\omega_2) e^{-i\omega_2 t} + E_1^*(\omega_1) e^{i\omega_1 t} + E_2^*(\omega_2) e^{i\omega_2 t}) - \frac{i}{\hbar} \sum_n \rho_{AB}(\omega_n) e^{-i\omega_n t} (\mu_{AA}(E_1(\omega_1) \\ &e^{-i\omega_1 t} + E_2(\omega_2) e^{-i\omega_2 t} + E_1^*(\omega_1) e^{i\omega_1 t} + E_2^*(\omega_2) e^{i\omega_2 t}) - \mu_{BB}(E_1(\omega_1) e^{-i\omega_1 t} + E_2(\omega_2) \\ &e^{-i\omega_2 t} + E_1^*(\omega_1) e^{i\omega_1 t} + E_2^*(\omega_2) e^{i\omega_2 t})) \end{aligned} \quad (3.103)$$

$$\begin{aligned} \sum_n \left( -i(\omega_n + \omega_0) + \frac{1}{T_2} \right) \rho_{AB}(\omega_n) e^{-i\omega_n t} &= -i \sum_n \rho_D(n\Delta) e^{-in\Delta t} (\Omega_1 e^{-i\omega_1 t} + \Omega_2 e^{-i\omega_2 t} \\ &+ \Omega_1^* e^{i\omega_1 t} + \Omega_2^* e^{i\omega_2 t}) + i \sum_n \rho_{AB}(\omega_n) e^{-i\omega_n t} (\Omega_{d1} e^{-i\omega_1 t} + \Omega_{d2} e^{-i\omega_2 t} + \Omega_{d1}^* e^{i\omega_1 t} \\ &+ \Omega_{d2}^* e^{i\omega_2 t}) \end{aligned} \quad (3.104)$$

### 3.5.2. Componentes de Fourier asociadas a la diferencia de población

Para hallar la componente de Fourier asociada a la diferencia de población del sistema, se toma la ec. (3.92) y se sustituyen las expresiones para el campo eléctrico y las series de Fourier como se mostrará a continuación.

**Término  $\rho_D$**

$$\begin{aligned} \sum_n \rho_D(n\Delta)(-in\Delta)e^{-in\Delta t} &= \frac{1}{T_1}\rho_D^{dc} - \frac{1}{T_1}\sum_n \rho_D(n\Delta)e^{-in\Delta t} - \\ 2\frac{i}{\hbar}\left(\sum_n \rho_{AB}(\omega_n)e^{-i\omega_n t}V(t)_{BA} - \sum_n \rho_{BA}(\omega_n)e^{-i\omega_n t}V(t)_{AB}\right) \end{aligned} \quad (3.105)$$

$$\begin{aligned} \sum_n \left(-in\Delta + \frac{1}{T_1}\right)\rho_D(n\Delta)e^{-in\Delta t} &= \frac{1}{T_1}\rho_D^{dc} - 2\frac{i}{\hbar}\left(\sum_n \rho_{AB}(\omega_n)e^{-i\omega_n t}\mu_{BA}\right. \\ (E_1(\omega_1)e^{-i\omega_1 t} + E_2(\omega_2)e^{-i\omega_2 t} + E_1^*(\omega_1)e^{i\omega_1 t} + E_2^*(\omega_2)e^{i\omega_2 t}) - \sum_n \rho_{BA}(\omega_n) \\ \left. e^{-i\omega_n t}\mu_{AB}(E_1(\omega_1)e^{-i\omega_1 t} + E_2(\omega_2)e^{-i\omega_2 t} + E_1^*(\omega_1)e^{i\omega_1 t} + E_2^*(\omega_2)e^{i\omega_2 t})\right) \end{aligned} \quad (3.106)$$

$$\begin{aligned} \sum_n \left(-in\Delta + \frac{1}{T_1}\right)\rho_D(n\Delta)e^{-in\Delta t} &= \frac{1}{T_1}\rho_D^{dc} - 2i\left(\sum_n \rho_{AB}(\omega_n)e^{-i\omega_n t}(\Omega_1 e^{-i\omega_1 t}\right. \\ + \Omega_2 e^{-i\omega_2 t} + \Omega_1^* e^{i\omega_1 t} + \Omega_2^* e^{i\omega_2 t}) - \sum_n \rho_{BA}(\omega_n)e^{-i\omega_n t}(\Omega_1 e^{-i\omega_1 t} + \Omega_2 e^{-i\omega_2 t} \\ \left. + \Omega_1^* e^{i\omega_1 t} + \Omega_2^* e^{i\omega_2 t})\right) \end{aligned} \quad (3.107)$$

Se finaliza el presente capítulo con las expresiones de los momentos dipolares que caracterizan el sistema desacoplado (ecs. (3.56), (3.64) y (3.63)) y los elementos de la matriz del operador densidad en el espacio de frecuencias (ecs. (3.101), (3.104) y (3.107)). El siguiente paso consiste en encontrar la polarización macroscópica del sistema y las propiedades ópticas en función de los resultados aquí obtenidos.

## Capítulo 4

# APLICACIÓN DEL MODELO TEÓRICO AL CÁLCULO DE LA SUSCEPTIBILIDAD NO LINEAL

En este capítulo se calcularán las propiedades ópticas y la susceptibilidad no lineal en la señal de salida del proceso de MCO en un régimen local a partir de los elementos de la matriz de densidad que caracterizan al sistema propuesto en el presente trabajo. Los elementos de la matriz de densidad se hallarán mediante un desarrollo perturbativo hasta el tercer orden en el espacio de frecuencias, donde se supone que la intensidad del campo de señal  $E_3(\omega_3)$  generado en la MCO es despreciable. Con ayuda de los elementos del operador densidad se determinará explícitamente la polarización macroscópica inducida en el sistema ( $P^3(\omega)$ ) producto de su interacción con los campos electromagnéticos, las susceptibilidades no lineales a tercer orden y finalmente las correspondientes propiedades ópticas: coeficiente de absorción  $\alpha$  e índice de refracción  $\eta$ .

El algoritmo para seguir en el presente capítulo, para lograr el objetivo propuesto de cálculo se detalla en la Fig. 4.1, donde partiendo de los momentos dipolares y las componentes de Fourier asociadas a las coherencias y poblaciones del sistema desacoplado<sup>1</sup> previamente encontrados, se deduce la correspondiente la susceptibilidad no lineal y finalmente se llega a las expresiones analíticas de las propiedades ópticas no lineales.

---

<sup>1</sup>Sistema cuántico de dos niveles cuyas funciones de onda propias han sido corregidas para contener la interacción nuclear y electrónica  $\{|\Psi_A\rangle, |\Psi_B\rangle\}$  y cuyas curvas de energía potencial se representan ahora por la Fig. 3.4.

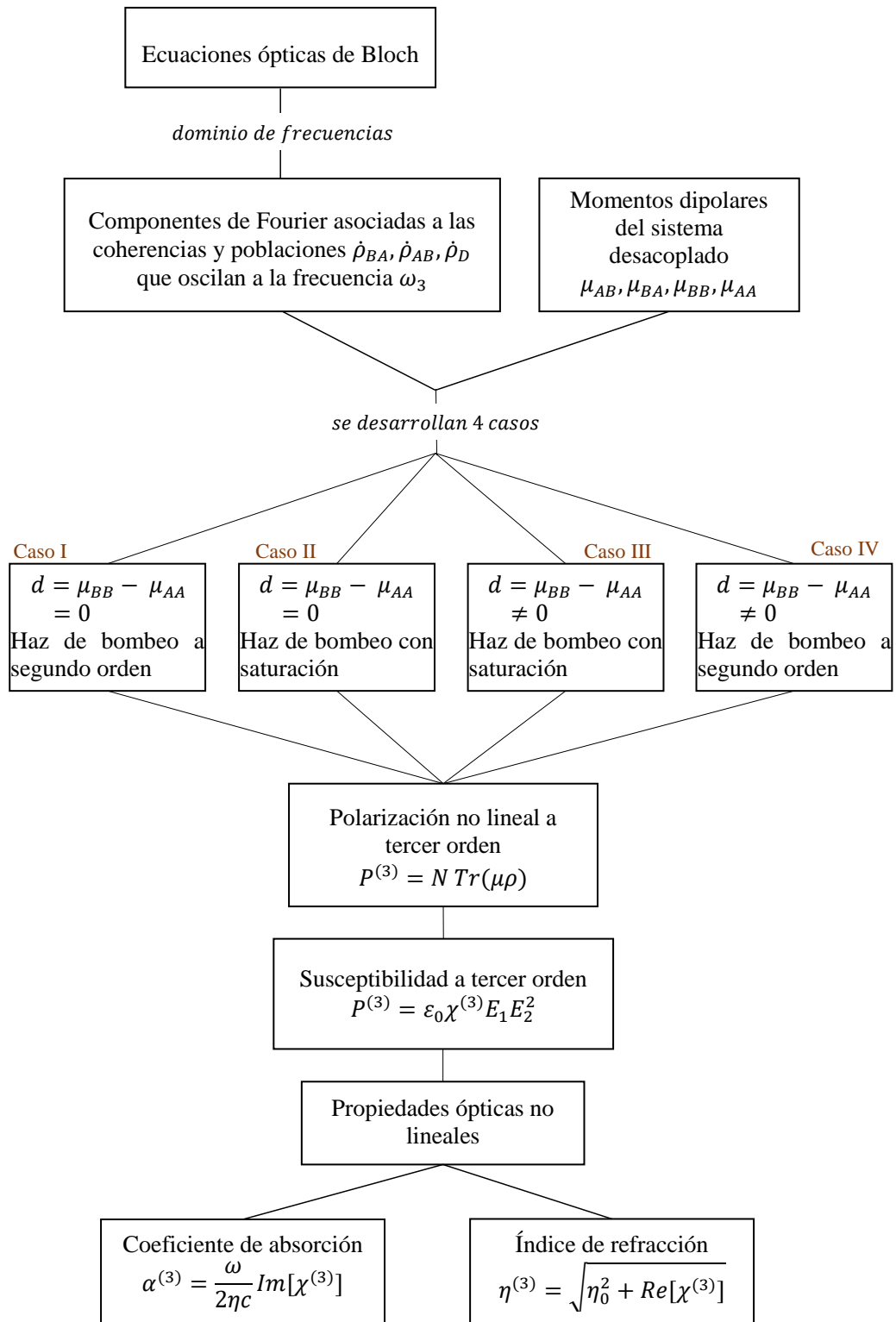


Figura 4.1: Esquema de cálculo de las propiedades ópticas no lineales.



La polarización se calculará para cuatro casos que incluyen el acoplamiento intramolecular:

- Sistema molecular con momentos dipolares permanentes no nulos en condiciones de saturación del haz de bombeo y primer orden en el haz de prueba bajo consideraciones diabáticas.
- Sistema molecular con momentos dipolares permanentes nulos bajo un esquema de saturación en el haz de bombeo y primer orden en el haz de prueba en la aproximación diabática.
- Sistema molecular con momentos dipolares permanentes no nulos en la aproximación diabática a tercer orden total en los campos eléctricos.
- Sistema molecular con momentos dipolares permanentes nulos en la aproximación diabática para segundo orden en el haz de bombeo y primer orden en el haz de prueba.

El objetivo de realizar todos estos análisis es estudiar analíticamente cómo repercute la variación de parámetros como la saturación en el haz de bombeo o la existencia de momentos dipolares permanentes en la intensidad del índice de refracción ( $\eta$ ) y coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) del sistema de interés obtenidas de la señal de la MCO. Este tipo de trabajo es importante para determinar qué condiciones experimentales o qué tipo de materiales presentan un resultado óptimo para las propiedades  $\eta$  y  $\alpha$ .

A continuación, se desarrollará paso a paso los cuatro casos previamente descritos hasta obtener las expresiones analíticas de las propiedades ópticas en función de las susceptibilidades no lineales. Por último, éstas se presentarán gráficamente en el capítulo de resultados para su discusión.

## **4.1. Sistema molecular con momentos dipolares permanentes no nulos en condiciones de saturación del haz de bombeo y primer orden en el haz de prueba**

Al resolver las EOB en el capítulo 3 se encontró las ecuaciones de evolución de las poblaciones y coherencias (en forma de oscilaciones amortiguadas) que permitirán

estudiar la dinámica del sistema al exponerse a los campos de radiación. Para ello, en la presente sección se hallará las componentes de Fourier que oscilan a la frecuencia de interés  $\omega_3 = 2\omega_1 - \omega_2$  a partir de las ecs. (3.101), (3.104) y (3.107).

### 4.1.1. Resolución de las Ecuaciones Ópticas de Bloch

En este caso, para realizar el desarrollo perturbativo a tercer orden de los elementos de la matriz de densidad se considera al campo de prueba  $E_2$  a primer orden y el campo de bombeo  $E_1$  en condiciones de saturación.

#### 4.1.1.1. Desarrollo del término $\rho_{BA}$

Se mostrará el tratamiento seguido para encontrar la componente de Fourier asociada a la coherencia  $\rho_{BA}$  que oscila a  $\omega_3$ .

Se parte de la ec. (3.101), con  $n$  que recorre de 1 a 2:

$$\begin{aligned} \left(-i(\omega_3 - \omega_0) + \frac{1}{T_2}\right) \rho_{BA}(\omega_3) e^{-i\omega_3 t} = & i e^{-i\omega_3 t} (\rho_D(\omega_1 - \omega_2) \Omega_1 + \rho_D(3\omega_1 - \omega_2) \Omega_1^* \\ & + \rho_D(2\omega_1) \Omega_2^* - \rho_{BA}(\omega_1 - \omega_2) \Omega_{d1} - \rho_{BA}(3\omega_1 - \omega_2) \Omega_{d1}^* - \rho_{BA}(2\omega_1) \Omega_{d2}^*). \end{aligned} \quad (4.1)$$

Los términos del lado derecho de la ecuación fueron elegidos de acuerdo con lo expuesto en la tabla 4.1. En la primera columna están las frecuencias de los campos electromagnéticos incidentes, siendo posible solo dos opciones:  $\omega_1$  para el haz de bombeo y  $\omega_2$  para el haz de prueba con sus respectivos complejos conjugados; la segunda columna muestra las posibles frecuencias para el término  $\rho_D$  (presente en el sumatorio de la ecuación) que den como resultado  $\omega_3 = 2\omega_1 - \omega_2$  en los exponenciales; el mismo procedimiento es seguido para  $\rho_{BA}$ . El criterio de validez de las frecuencias es que además de sumar  $\omega_3$ , cumplan con el orden restringido a los campos incidentes, es decir el campo de prueba a primer orden no puede tener  $n\omega_1$  con  $n$  mayor a 1 (razón por la que se invalida  $2\omega_1 - 2\omega_2$ ). Dada la condición de saturación del haz de bombeo, su orden puede ser cualquiera.

$\Omega/\Omega_D$	$\rho_D$	$\rho_{BA}$
$\omega_1$	$\omega_1 - \omega_2 \checkmark$	$\omega_1 - \omega_2 \checkmark$
$-\omega_1$	$3\omega_1 - \omega_2 \checkmark$	$3\omega_1 - \omega_2 \checkmark$
$\omega_2$	$2\omega_1 - 2\omega_2 \times$	$2\omega_1 - \omega_2 \times$
$-\omega_2$	$2\omega_1 \checkmark$	$2\omega_1 \checkmark$

**Tabla 4.1:** Posibles términos en el cálculo de  $\rho_{BA}(\omega_3)$  a tercer orden de perturbación.

Simplificando el factor en común de la ec. (4.1) e introduciendo la notación  $D_{\omega_3} = \left(-i(\omega_3 - \omega_0) + \frac{1}{T_2}\right)$ , la componente de Fourier  $\rho_{BA}(\omega_3)$  queda:

$$D_{\omega_3}\rho_{BA}(\omega_3) = i(\rho_D(\omega_1 - \omega_2)\Omega_1 + \rho_D(3\omega_1 - \omega_2)\Omega_1^* + \rho_D(2\omega_1)\Omega_2^* - \rho_{BA}(\omega_1 - \omega_2)\Omega_{d1} - \rho_{BA}(3\omega_1 - \omega_2)\Omega_{d1}^* - \rho_{BA}(2\omega_1)\Omega_{d2}^*), \quad (4.2)$$

donde  $\rho_{BA}$  y  $\rho_{AB}$ , los elementos no diagonales de la matriz de densidad, son conocidos como las componentes de Fourier asociadas a las coherencias.

La ec. (4.2) constituye, junto con la ecuación para  $\rho_{BB}(\omega_3)$  que se encontrará más adelante, la base para la determinación de la polarización macroscópica no lineal. Nótese que la ec. (4.2) depende de elementos que oscilan a varias frecuencias (como  $3\omega_1 - \omega_2$ ); por lo tanto, también es necesario desarrollar estos términos. Lo que se busca es reducir  $\rho_{BA}(\omega_3)$  a una expresión únicamente en función del elemento de la matriz de densidad donde la frecuencia de oscilación se hace cero,  $\rho_D^{dc}$ . Dado que el procedimiento para el desarrollo de los términos buscados es similar al presentado, es extenso y además éstos no requieren una explicación particular relevante, el conjunto de ecuaciones a las distintas frecuencias para resolver  $\rho_{BA}(\omega_3)$  se enlistan en el Anexo A.

#### 4.1.1.2. Desarrollo del término $\rho_D$

El elemento de matriz de densidad  $\rho_D$ , llamado componente de Fourier asociado a la diferencia de población, se calcula siguiendo el mismo procedimiento que para el término  $\rho_{BA}(\omega_3)$ .

El desarrollo de la ec. (3.107) para la frecuencia de oscilación  $\Delta = \omega_1 - \omega_2$  resulta en:

$$\Gamma_{\Delta}\rho_D(\Delta) = -2i(\rho_{AB}(-\omega_2)\Omega_1 + \rho_{AB}(2\omega_1 - \omega_2)\Omega_1^* + \rho_{AB}(\omega_1)\Omega_2^* - \rho_{BA}(-\omega_2)\Omega_1 - \rho_{BA}(2\omega_1 - \omega_2)\Omega_1^* - \rho_{BA}(\omega_1)\Omega_2^*), \quad (4.3)$$

con  $\Gamma_\Delta = \left(-i\Delta + \frac{1}{T_1}\right)$ .

Donde se aplicaron los criterios de aceptación y rechazo sintetizados en la tabla 4.2.

$\Omega_1/\Omega_2$	$\rho_{AB}$	$\rho_{BA}$
$\omega_1$	$-\omega_2 \checkmark$	$-\omega_2 \checkmark$
$-\omega_1$	$2\omega_1 - \omega_2 \checkmark$	$2\omega_1 - \omega_2 \checkmark$
$\omega_2$	$\omega_1 - 2\omega_2 \times$	$\omega_1 - \omega_2 \times$
$-\omega_2$	$\omega_1 \checkmark$	$\omega_1 \checkmark$

**Tabla 4.2:** Posibles términos en el cálculo de  $\rho_D(\Delta)$  a tercer orden de perturbación.

Se observa que nuevamente es necesario plantear un sistema de ecuaciones, que como en el caso anterior se enlista en el Anexo A.

#### 4.1.1.3. Desarrollo del término $\rho_{AB}$

Al analizar las ecuaciones para  $\rho_{BA}(\omega_3)$  y  $\rho_D(\Delta)$ , se observa que los términos matriciales  $\rho_{AB}$  a ciertas frecuencias también son necesarios para la resolución del sistema. Se presentan las ecuaciones halladas con el procedimiento ya conocido en el Anexo A.

#### 4.1.1.4. Desarrollo del término $\rho_{BB}$

La polarización macroscópica inducida en el sistema depende explícitamente del término  $\rho_{BB}$  a la frecuencia  $\omega_3$  (como se mostrará en la sección 4.1.2).

El elemento de matriz de densidad  $\rho_{BB}$ , ec. (3.78) del capítulo 3, adquiere la siguiente forma en el dominio de frecuencias:

$$\begin{aligned} & \sum_n \left(-i\omega_n + \frac{1}{T_1}\right) \rho_{BB}(\omega_n) e^{-i\omega_n t} = \\ & -i \left( \sum_n \rho_{AB}(\omega_n) e^{-i\omega_n t} (\Omega_1 e^{-i\omega_1 t} + \Omega_2 e^{-i\omega_2 t} + \Omega_1^* e^{i\omega_1 t} + \Omega_2^* e^{i\omega_2 t}) \right. \\ & \left. - \sum_n \rho_{BA}(\omega_n) e^{-i\omega_n t} (\Omega_1 e^{-i\omega_1 t} + \Omega_2 e^{-i\omega_2 t} + \Omega_1^* e^{i\omega_1 t} + \Omega_2^* e^{i\omega_2 t}) \right). \end{aligned} \quad (4.4)$$

Que a la frecuencia  $\omega_3$  queda:

$$\begin{aligned} \left(-i\omega_3 + \frac{1}{T_1}\right) \rho_{BB}(\omega_3) = & -i (\rho_{AB}(\omega_1 - \omega_2) \Omega_1 + \rho_{AB}(3\omega_1 - \omega_2) \Omega_1^* \\ & + \rho_{AB}(2\omega_1) \Omega_2^* - \rho_{BA}(\omega_1 - \omega_2) \Omega_1 - \rho_{BA}(3\omega_1 - \omega_2) \Omega_1^* - \rho_{BA}(2\omega_1) \Omega_2^*) \end{aligned} \quad (4.5)$$

#### 4.1.1.5. Cálculo de $\rho_{BA}(\omega_3)$ en función de $\rho_D^{dc}$

Se resuelve el sistema de ecuaciones (ecs. (4.2) y (4.5) y las ecuaciones presentadas en el Anexo A) para encontrar la forma de  $\rho_{BA}(\omega_3)$  en función únicamente del término  $\rho_D^{dc}$ , la componente de diferencia de poblaciones cuando la frecuencia de oscilación se hace cero. Este cálculo es extenso dado el número de ecuaciones, por lo que se mostrará a continuación solo el resultado.

Después de varias operaciones algebraicas simples, se obtiene:

$$\begin{aligned}
& \rho_{BA}(\omega_3) \left( D_{\omega_3} + \frac{2|\Omega_1|^2}{\Gamma_{\omega_1-\omega_2}} + \frac{2|\Omega_1|^2}{\Gamma_{3\omega_1-\omega_2}} + \frac{|\Omega_{d1}|^2}{D_\Delta} + \frac{|\Omega_{d1}|^2}{D_{3\omega_1-\omega_2}} \right. \\
& + \frac{2i\Omega_1^*}{\Gamma_\Delta} \left( \left( \frac{2|\Omega_1|^2}{\Gamma_\Delta D_{-\omega_2}^*} + \frac{2\Omega_1^2}{\Gamma_\Delta D_{-\omega_2}} + \frac{\Omega_{d1}^2}{D_\Delta D_{-\omega_2}} \right) \Omega_1^* + \left( \frac{2|\Omega_1|^2}{\Gamma_\Delta D_{\omega_3}^*} + \frac{2|\Omega_1|^2}{\Gamma_{3\omega_1-\omega_2} D_{\omega_3}^*} \right) \Omega_1 \right) \\
& + \frac{i\Omega_{d1}^*}{D_\Delta} \left( \frac{2\Omega_1 \Omega_1^* \Omega_{d1}}{D_\Delta \Gamma_{-\omega_2}} + \frac{2\Omega_1 \Omega_1^* \Omega_{d1}}{D_\Delta \Gamma_{\omega_3}} + \frac{2\Omega_1^2 \Omega_{d1}^*}{\Gamma_\Delta D_{-\omega_2}} + \frac{\Omega_{d1}^2 \Omega_{d1}^*}{D_\Delta D_{-\omega_2}} + \frac{2\Omega_1^2 \Omega_{d1}^*}{D_{3\omega_1-\omega_2} D_{\omega_3}} \right) \\
& + \frac{4i\Omega_1^* \Omega_1}{\Gamma_{3\omega_1-\omega_2}} \left( \frac{|\Omega_1|^2}{\Gamma_\Delta D_{\omega_3}^*} + \frac{|\Omega_1|^2}{\Gamma_{3\omega_1-\omega_2} D_{\omega_3}^*} \right) - \frac{i\Omega_1^* \Omega_{d1}}{D_{3\omega_1-\omega_2}} \left( -2 \frac{\Omega_1^* \Omega_{d1}}{\Gamma_{\omega_3} D_\Delta} - 2 \frac{\Omega_1 \Omega_{d1}^*}{D_{3\omega_1-\omega_2} D_{\omega_3}} \right) \\
& = \rho_D^{dc} \Omega_2^* \left( -\frac{2\Omega_1^2}{\Gamma_\Delta D_{\omega_1}^*} - \frac{2\Omega_1^2}{D_{2\omega_1} \Gamma_{\omega_3}} - \frac{2|\Omega_1|^2}{\Gamma_\Delta D_{-\omega_2}^*} - \frac{2\Omega_1^2}{\Gamma_\Delta D_{-\omega_2}} - \frac{\Omega_{d1}^2}{D_\Delta D_{-\omega_2}} \right).
\end{aligned} \tag{4.6}$$

Este resultado es consecuencia de la saturación en el haz de bombeo y una diferencia de momentos dipolares permanentes no nula, el caso con mayor generalidad en el estudio. Los efectos del acoplamiento intramolecular no son explícitamente visibles aquí dado que éstos actúan a través de los momentos dipolares y en esta ecuación están contenidos en la frecuencia de Rabi. Por tanto, la ecuación, es válida tal y como está planteada tanto para el caso de un sistema molecular acoplado como desacoplado, es decir con o sin la presencia del acoplamiento intramolecular.

#### 4.1.1.6. Cálculo de $\rho_{BB}(\omega_3)$ en función de $\rho_D^{dc}$

Similar a lo desarrollado en la parte anterior, para  $\rho_{BA}(\rho_D^{dc})$ , la resolución del sistema de ecuaciones para hallar  $\rho_{BB}(\rho_D^{dc})$  no resulta un reto, pero sí consiste en un gran número de operaciones algebraicas que se omitirán.

Como resultado se tiene:

$$\begin{aligned} \left(-i\omega_3 + \frac{1}{T_1}\right) \rho_{BB}(\omega_3) = i\rho_D^{dc} & \left( -\frac{\Omega_1\Omega_{d1}\Omega_2^*}{D_\Delta^*D_{-\omega_2}^*} - \frac{\Omega_1\Omega_{d2}^*\Omega_1}{D_\Delta^*D_{\omega_1}^*} - \frac{\Omega_1\Omega_{d1}\Omega_2^*}{D_{2\omega_1}^*D_{\omega_1}^*} \right. \\ & \left. + \frac{\Omega_1\Omega_{d1}\Omega_2^*}{D_\Delta D_{-\omega_2}} + \frac{\Omega_1\Omega_{d2}^*\Omega_1}{D_\Delta D_{\omega_1}} + \frac{\Omega_1\Omega_{d1}\Omega_2^*}{D_{2\omega_1}D_{\omega_1}} \right). \end{aligned} \quad (4.7)$$

Los elementos de matriz de densidad  $\rho_{BA}(\omega_3)$  y  $\rho_{BB}(\omega_3)$  son funciones de  $\rho_D^{dc}$ . Este término es la componente de la diferencia de población cuando la frecuencia de oscilación es cero ( $\rho_D^{dc} = \rho_D(\omega = 0)$ ) y puede expresarse como se muestra a continuación.

#### 4.1.1.7. Cálculo de $\rho_D^{dc}$

La diferencia de poblaciones  $\rho_D^{dc}$  entre los niveles  $|A\rangle$  y  $|B\rangle$  bajo la condición de saturación se halla tomando la ec. (3.107):

$$\begin{aligned} \sum_n \left(-in\Delta + \frac{1}{T_1}\right) \rho_D(n\Delta) e^{-in\Delta t} = \frac{1}{T_1} \rho_D^{eq} - 2i \sum_n & \left( \Omega_1 \rho_{AB}(\omega_n) e^{-i(\omega_n + \omega_1)t} + \right. \\ & \Omega_2 \rho_{AB}(\omega_n) e^{-i(\omega_n + \omega_2)t} + \Omega_1^* \rho_{AB}(\omega_n) e^{-i(\omega_n - \omega_1)t} + \Omega_2^* \rho_{AB}(\omega_n) e^{-i(\omega_n - \omega_2)t} \left. + \right. \\ 2i \sum_n & \left( \Omega_1 \rho_{BA}(\omega_n) e^{-i(\omega_n + \omega_1)t} + \Omega_2 \rho_{BA}(\omega_n) e^{-i(\omega_n + \omega_2)t} + \Omega_1^* \rho_{BA}(\omega_n) e^{-i(\omega_n - \omega_1)t} \right. \\ & \left. \left. + \Omega_2^* \rho_{BA}(\omega_n) e^{-i(\omega_n - \omega_2)t} \right) \right). \end{aligned} \quad (4.8)$$

Haciendo la diferencia de frecuencias  $n\Delta$  igual a cero, reemplazando los elementos de matriz correspondientes a  $\rho_{AB}(-\omega_1)$ ,  $\rho_{AB}(-\omega_2)$ ,  $\rho_{AB}(\omega_1)$ ,  $\rho_{AB}(\omega_2)$ ,  $\rho_{BA}(-\omega_1)$ ,  $\rho_{BA}(-\omega_2)$ ,  $\rho_{BA}(\omega_1)$ ,  $\rho_{BA}(\omega_2)$  y eliminando términos que no cumplen con el orden de los campos, se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} \rho_D^{dc} - \frac{1}{T_1} \rho_D^{eq} = -2i & \left( \Omega_1 \left( -\frac{i}{D_{-\omega_1}^*} \right) \Omega_1^* \rho_D^{dc} + \Omega_1^* \left( -\frac{i}{D_{\omega_1}^*} \right) \Omega_1 \rho_D^{dc} \right. \\ & \left. - \Omega_1 \left( \frac{i}{D_{-\omega_1}} \right) \Omega_1^* \rho_D^{dc} - \Omega_1^* \left( \frac{i}{D_{\omega_1}} \right) \Omega_1 \rho_D^{dc} \right) \end{aligned} \quad (4.9)$$

$$\frac{1}{T_1} \rho_D^{eq} = \frac{1}{T_1} \rho_D^{dc} + 2|\Omega_1|^2 \left( \frac{1}{D_{-\omega_1}^*} + \frac{1}{D_{-\omega_1}} + \frac{1}{D_{\omega_1}} + \frac{1}{D_{\omega_1}^*} \right) \rho_D^{dc}. \quad (4.10)$$

Resolviendo únicamente el paréntesis:

$$\frac{1}{D_{-\omega_1}^*} + \frac{1}{D_{-\omega_1}} + \frac{1}{D_{\omega_1}} + \frac{1}{D_{\omega_1}^*} = \frac{D_{-\omega_1} + D_{\omega_1}^*}{|D_{-\omega_1}|^2} + \frac{D_{\omega_1} + D_{-\omega_1}^*}{|D_{\omega_1}|^2}.$$

Reemplazando las funciones explícitas de los  $D_{\omega_n}$  y operando:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{D_{-\omega_1}^*} + \frac{1}{D_{-\omega_1}} + \frac{1}{D_{\omega_1}} + \frac{1}{D_{\omega_1}^*} = \\ & \frac{1}{|D_{-\omega_1}|^2} \left( \frac{1}{T_2} - i(-\omega_1 - \omega_0) + \frac{1}{T_2} + i(-\omega_1 - \omega_0) \right) \\ & + \frac{1}{|D_{\omega_1}|^2} \left( \frac{1}{T_2} - i(\omega_1 - \omega_0) + \frac{1}{T_2} + i(\omega_1 - \omega_0) \right) \end{aligned} \quad (4.11)$$

$$\frac{1}{D_{-\omega_1}^*} + \frac{1}{D_{-\omega_1}} + \frac{1}{D_{\omega_1}} + \frac{1}{D_{\omega_1}^*} = \frac{2}{T_2} \left( \frac{1}{D_{-\omega_1} D_{\omega_1}^*} + \frac{1}{D_{\omega_1} D_{-\omega_1}^*} \right). \quad (4.12)$$

Reemplazando lo obtenido en la ecuación principal:

$$\frac{1}{T_1} \rho_D^{eq} = \left( \frac{1}{T_1} + 4|\Omega_1|^2 \frac{1}{T_2} \left( \frac{1}{D_{-\omega_1} D_{\omega_1}^*} + \frac{1}{D_{\omega_1} D_{-\omega_1}^*} \right) \right) \rho_D^{dc}. \quad (4.13)$$

Se llega a:

$$\rho_D^{dc} = \frac{\rho_D^{eq}}{1 + \frac{4S}{T_2^2} \left( \frac{1}{D_{-\omega_1} D_{\omega_1}^*} + \frac{1}{D_{\omega_1} D_{-\omega_1}^*} \right)}, \quad (4.14)$$

con  $S = |\Omega_1|^2 T_1 T_2$ .

La ec. (4.14), donde S se refiere a la saturación en el sistema debido a su interacción con los haces de luz, refleja que un mayor valor en la intensidad del campo (que actúa a través de la frecuencia de Rabi) disminuye la diferencia de poblaciones, lo que se explica con un aumento en el número de partículas excitadas (crecimiento de población en el estado  $|B\rangle$ ), y viceversa. La variación de la población en el sistema resulta en la desviación del equilibrio ( $\rho_D^{dc} = 1$ ), consecuencia de las excitaciones causadas por la incidencia de los campos eléctricos y los procesos de relajación. Un valor igual a la unidad de la diferencia de poblaciones indica un sistema en equilibrio termodinámico al que se llega cuando la acción de los campos cesa.

#### 4.1.2. Cálculo de la polarización y susceptibilidad no lineal a tercer orden

La polarización macroscópica no lineal se calcula como la traza del producto entre los elementos de matriz de densidad y los momentos dipolares del sistema a estudiarse [3]:

$$P = NTr(\rho\mu)$$

$$P = NTr \left( \begin{bmatrix} \rho_{AA} & \rho_{AB} \\ \rho_{BA} & \rho_{BB} \end{bmatrix} * \begin{bmatrix} \mu_{AA} & \mu_{AB} \\ \mu_{BA} & \mu_{BB} \end{bmatrix} \right)$$

$$P = N(\rho_{AA}\mu_{AA} + \rho_{AB}\mu_{BA} + \rho_{BA}\mu_{AB} + \rho_{BB}\mu_{BB}).$$

De acuerdo con esto, la polarización macroscópica  $P$  asociada a la señal de la MCO a tercer orden y a la frecuencia  $\omega_3$  será:

$$P^{(3)}(\omega_3) = N(\rho_{AA}^{(3)}(\omega_3)\mu_{AA} + \rho_{AB}^{(3)}(\omega_3)\mu_{BA} + \rho_{BA}^{(3)}(\omega_3)\mu_{AB} + \rho_{BB}^{(3)}(\omega_3)\mu_{BB}). \quad (4.15)$$

Entonces, conociendo  $\rho_{BA}^{(3)}(\omega_3)$ ,  $\rho_{BB}^{(3)}(\omega_3)$  y los momentos dipolares permanentes o de transición en la base desacoplada hallados en el capítulo 3, la polarización lineal inducida del sistema puede determinarse.

Por la conservación del número de partículas  $\rho_{AA} + \rho_{BB} = 1$ , la polarización se puede escribir como:

$$P^{(3)}(\omega_3) = N(\rho_{AB}^{(3)}(\omega_3)\mu_{BA} + \rho_{BA}^{(3)}(\omega_3)\mu_{AB} + d\rho_{BB}^{(3)}(\omega_3) + \mu_{AA}).$$

Reemplazando las ecs. (3.56), (3.63), (3.64), (4.6), (4.7) y (4.14) en la expresión para la polarización (ec. (4.1.2)) se obtiene la forma de  $P$  que no se detallará aquí debido a que su gran extensión.

La importancia de conocer la polarización es que de ésta se puede expresar en función de la susceptibilidad no lineal (crucial para conocer las propiedades ópticas) de acuerdo con Boyd [3]:

$$P = \varepsilon_0[\chi^{(1)}E^1 + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots],$$

donde el primer término del lado derecho representa la contribución lineal y los siguientes son las contribuciones no lineales a  $P$ . Dado que en el presente trabajo se busca únicamente la polarización a tercer orden a la frecuencia  $\omega_3$  y con los campos correspondientes a la MCO:

$$P^{(3)} = \varepsilon_0[\chi^{(3)}E^3]$$

$$P^{(3)}(\omega_3) = \varepsilon_0\chi^{(3)}(\omega_3)E_1^2E_2^*. \quad (4.16)$$

Es decir, conociendo la polarización se puede fácilmente extraer la susceptibilidad, que



se presentará en sus formas real e imaginaria.

$$\chi^{(3)}(\omega_3) = \text{Re}[\chi^{(3)}(\omega_3)] + i\text{Im}[\chi^{(3)}(\omega_3)].$$

Dada la complejidad del sistema (presencia de momentos dipolares permanentes y saturación en el haz de bombeo de la MCO) es de esperarse que las expresiones para la susceptibilidad real e imaginaria sean muy extensas, y ya que el objetivo del trabajo es el análisis de los perfiles de intensidad de las propiedades ópticas y no la examinación a profundidad de su expresión matemática, las ecuaciones para  $\text{Im}[\chi^{(3)}]$  y  $\text{Re}[\chi^{(3)}]$  se exponen en el Anexo A.

Las susceptibilidades dependen de las frecuencias de los campos incidentes escritas en la forma  $\Delta_n = \omega_n - \omega_0$  con  $n = (1, 2, 3)$ , de los tiempos de relajación  $T_1, T_2$  y por supuesto de los momentos dipolares permanentes y de transición del sistema desacoplado.

La parte real de la susceptibilidad modifica el índice de refracción y la parte imaginaria modifica el coeficiente de absorción del sistema como se estudia detenidamente a continuación.

### 4.1.3. Cálculo de las propiedades ópticas no lineales: coeficiente de absorción e índice de refracción

Con la susceptibilidad a tercer orden presentada en el Anexo A, las propiedades ópticas se pueden despejar a partir de las definiciones que se muestran a continuación.

#### 4.1.3.1. Índice de refracción $\eta$ [3, 51]

La parte real de la susceptibilidad no lineal a tercer orden produce modificaciones en el índice de refracción del sistema. Esta medida se realiza a través de la señal de salida de la MCO.

Por electrodinámica clásica, la permitividad en el medio ( $\varepsilon$ ) que se supone isotrópico y no magnético está definida como:

$$D = \varepsilon_0 E + P$$

$$D = \varepsilon E$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0(1 + \chi^{(1)} + \chi^{(3)}|E|^2), \quad (4.17)$$

con  $D$  el vector desplazamiento,  $E$  la intensidad del campo y la polarización  $P = \varepsilon_0(\chi^{(1)}E + \chi^{(3)}E^3)$ .

El índice de refracción se define como:

$$\eta = \sqrt{\text{Re}\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right)}, \quad (4.18)$$

donde  $\varepsilon_0$  es la permitividad en el vacío.

De las ecs. (4.17) y (4.18) se obtiene el índice de refracción en función de la susceptibilidad no lineal:

$$\eta = \sqrt{\eta_0^2 + \text{Re}[\chi^{(3)}]}, \quad (4.19)$$

con  $\eta_0$  el índice de refracción del solvente.

#### 4.1.3.2. Coeficiente de absorción $\alpha$ [3, 51]

El coeficiente de absorción se calcula con la atenuación de la señal de la MCO a medida que se propaga por el medio. Para realizar este cálculo se utiliza la aproximación de la envolvente suave y la suposición de que la interacción entre la señal y el sistema es despreciable (aproximación local).

La aproximación de la envolvente suave dice que "la variación del campo electromagnético y polarización es tan pequeña que sus primeras derivadas son despreciables en comparación con las magnitudes originales y que sus segundas derivadas son despreciables en comparación con las primeras derivadas" [51].

Bajo las aproximaciones mencionadas, la ecuación de la onda electromagnética se escribe:

$$2ik \frac{\partial E}{\partial z} - k^2 E + \frac{\omega^2}{c^2} E = -\mu_0 \omega^2 P.$$

Cuya parte imaginaria es:

$$\frac{\partial E}{\partial z} = -\frac{\mu_0 \omega^2}{2k} \text{Im}[P],$$

con  $k$  el vector de onda.

Reemplazando la forma de la polarización en función de las susceptibilidades ( $P = \varepsilon_0(\chi^{(1)}E + \chi^{(3)}E^3)$ ) en la ecuación anterior se tiene:

$$\frac{\partial E}{\partial z} = -\frac{\omega}{2\eta c} (\text{Im}[\chi^{(1)}] + \text{Im}[\chi^{(3)}]E^2)E,$$

donde se usó la relación de dispersión  $k = \frac{\eta\omega}{c}$  de la electrodinámica clásica.

De la ecuación anterior se concluye que la atenuación del campo durante su propagación en el espacio es proporcional a  $E$ , y esa constante de proporcionalidad es el coeficiente de absorción  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{\omega}{2\eta c} \text{Im}[\chi^{(3)}], \quad (4.20)$$

con  $\omega$  la frecuencia de Bohr y  $c$  la velocidad de la luz.

Las propiedades ópticas del sistema descrito en el presente trabajo se hallan reemplazando las susceptibilidades no lineales del Anexo A en las ecuaciones para  $\alpha$  y  $\eta$ . Es importante nuevamente mencionar que no se escribe explícitamente las expresiones resultantes por su extensión, pero no es difícil ver la forma que adoptarían.

## 4.2. Sistema molecular con momentos dipolares permanentes nulos bajo un esquema de saturación en el haz de bombeo y primer orden en el haz de prueba.

En este caso las EOB pierden los términos dependientes de la diferencia de momentos dipolares permanentes (d):

$$\sum_n \left[ -i(\omega_n - \omega_0) + \frac{1}{T_2} \right] \rho_{BA}(\omega_n) e^{-i\omega_n t} = i \sum_n \rho_D(n\Delta) e^{-in\Delta t} [\Omega_1 e^{-i\omega_1 t} + \Omega_2 e^{-i\omega_2 t} + \Omega_1^* e^{i\omega_1 t} + \Omega_2^* e^{i\omega_2 t}]$$

$$\sum_n \left[ -i(\omega_n + \omega_0) + \frac{1}{T_2} \right] \rho_{AB}(\omega_n) e^{-i\omega_n t} = -i \sum_n \rho_D(n\Delta) e^{-in\Delta t} [\Omega_1 e^{-i\omega_1 t} + \Omega_2 e^{-i\omega_2 t} + \Omega_1^* e^{i\omega_1 t} + \Omega_2^* e^{i\omega_2 t}]$$

$$\sum_n \left( -in\Delta + \frac{1}{T_1} \right) \rho_D(n\Delta) e^{-in\Delta t} = \frac{1}{T_1} \rho_D^{dc} - 2i \left[ \sum_n \rho_{AB}(\omega_n) e^{-i\omega_n t} [\Omega_1 e^{-i\omega_1 t} + \Omega_2 e^{-i\omega_2 t} + \Omega_1^* e^{i\omega_1 t} + \Omega_2^* e^{i\omega_2 t}] - \sum_n \rho_{BA}(\omega_n) e^{-i\omega_n t} [\Omega_1 e^{-i\omega_1 t} + \Omega_2 e^{-i\omega_2 t} + \Omega_1^* e^{i\omega_1 t} + \Omega_2^* e^{i\omega_2 t}] \right]$$

Se realizará el análisis cuando el haz de prueba está a primer orden y el haz de bombeo es saturado.

De la misma forma a como se procedió en la sección 4.1, se hallan las componentes de Fourier a tercer orden en la intensidad de los campos eléctricos incidentes a partir de las EOB indicadas hace poco.

### 4.2.1. Resolución de las Ecuaciones Ópticas de Bloch

La componente de coherencia  $\rho_{BA}$  a diferentes frecuencias es:

#### 4.2.1.1. Desarrollo del término $\rho_{BA}$

En función explícita de los campos  $E_1$  y  $E_2$ :

$$\sum_n \left[ -i(\omega_n - \omega_0) + \frac{1}{T_2} \right] \rho_{BA}(\omega_n) e^{-i\omega_n t} = \frac{i}{\hbar} \sum_n \rho_D(n\Delta) e^{-in\Delta t} \mu_{BA} [E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + E_1^* e^{i\omega_1 t} + E_2^* e^{i\omega_2 t}]$$

Aplicando la aproximación de la Onda Rotante (AOR), donde se desprecian los términos anti-resonantes:

$$\sum_n \left[ -i(\omega_n - \omega_0) + \frac{1}{T_2} \right] \rho_{BA}(\omega_n) e^{-i\omega_n t} = \frac{i}{\hbar} \sum_n \rho_D(n\Delta) e^{-in\Delta t} \mu_{BA} [E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t}].$$

Con notación presentada en las ecs. (3.99) y (3.100):

$$\sum_n \left[ -i(\omega_n - \omega_0) + \frac{1}{T_2} \right] \rho_{BA}(\omega_n) e^{-i\omega_n t} = i \sum_n \rho_D(n\Delta) e^{-in\Delta t} [\Omega_1 e^{-i\omega_1 t} + \Omega_2 e^{-i\omega_2 t}].$$

A las frecuencias de oscilación  $\omega_3 = 2\omega_1 - \omega_2$ ,  $\omega_2$  y  $\omega_1$ , las ecuaciones quedan:

$$D_{\omega_3} \rho_{BA}(\omega_3) = i\Omega_1 \rho_D(\Delta),$$

$$\text{con } D_{\omega_3} = \left[ -i(\omega_3 - \omega_0) + \frac{1}{T_2} \right].$$

$$D_{\omega_2} \rho_{BA}(\omega_2) = i[\Omega_1 \rho_D(-\omega_1 + \omega_2) + \rho_D^{dc} \Omega_2],$$

con  $D_{\omega_2} = \left[-i(\omega_2 - \omega_0) + \frac{1}{T_2}\right]$ .

$$D_{\omega_1}\rho_{BA}(\omega_1) = i\Omega_1\rho_D^{dc},$$

con  $D_{\omega_1} = \left[-i(\omega_1 - \omega_0) + \frac{1}{T_2}\right]$ .

#### 4.2.1.2. Desarrollo del término $\rho_{AB}$

Componente de Fourier  $\rho_{AB}$  en el espacio de frecuencias:

$$\begin{aligned} \sum_n \left[-i(\omega_n + \omega_0) + \frac{1}{T_2}\right] \rho_{AB}(\omega_n) e^{-i\omega_n t} &= -\frac{i}{\hbar} \sum_n \rho_D(n\Delta) e^{-in\Delta t} \mu_{AB} [E_1 e^{-i\omega_1 t} \\ &+ E_2 e^{-i\omega_2 t} + E_1^* e^{i\omega_1 t} + E_2^* e^{i\omega_2 t}] \quad (4.21) \end{aligned}$$

Por la aproximación de onda rotante (AOR):

$$\sum_n \left[-i(\omega_n + \omega_0) + \frac{1}{T_2}\right] \rho_{AB}(\omega_n) e^{-i\omega_n t} = -\frac{i}{\hbar} \sum_n \rho_D(n\Delta) e^{-in\Delta t} \mu_{AB} [E_1^* e^{i\omega_1 t} + E_2^* e^{i\omega_2 t}] \quad (4.22)$$

De aquí se obtendrá la componente asociada a la coherencia  $\rho_{AB}(-\omega_n)$  que oscila a  $-\omega_1, -\omega_2, -\omega_3$ .

$$D_{-\omega_1}\rho_{AB}(-\omega_1) = -i\rho_D^{dc}\Omega_1^*,$$

con  $D_{-\omega_1} = \left[-i(-\omega_1 + \omega_0) + \frac{1}{T_2}\right]$ .

$$D_{-\omega_2}\rho_{AB}(-\omega_2) = -i[\Omega_1^*\rho_D(\omega_1 - \omega_2) + \rho_D^{dc}\Omega_2^*],$$

con  $D_{-\omega_2} = \left[-i(-\omega_2 + \omega_0) + \frac{1}{T_2}\right]$ .

$$D_{-\omega_3}\rho_{AB}(-\omega_3) = -i\Omega_1^*\rho_D(-\omega_1 + \omega_2)$$

con  $D_{-\omega_3} = \left[-i(-\omega_3 + \omega_0) + \frac{1}{T_2}\right]$ .

#### 4.2.1.3. Desarrollo del término $\rho_D$

La diferencia de poblaciones se encuentra a través de la ecuación:

$$\sum_n \left[-in\Delta + \frac{1}{T_1}\right] \rho_D(n\Delta) e^{-in\Delta t} = \frac{\rho_D^{eq}}{T_1} - 2i \sum_n \rho_{AB}(\omega_n) e^{-i\omega_n t} [\Omega_1 e^{-i\omega_1 t} + \Omega_2 e^{-i\omega_2 t}]$$

$$+ \Omega_1^* e^{i\omega_1 t} + \Omega_2^* e^{i\omega_2 t}] + 2i \sum_n \rho_{BA}(\omega_n) e^{-i\omega_n t} \mu_{AB} [\Omega_1 e^{-i\omega_1 t} + \Omega_2 e^{-i\omega_2 t} + \Omega_1^* e^{i\omega_1 t} + \Omega_2^* e^{i\omega_2 t}] \quad (4.23)$$

Que a la frecuencia  $\Delta = \omega_1 - \omega_2$  resulta:

$$\Gamma_{\Delta} \rho_D(\Delta) = -2i [\rho_{AB}(-\omega_2) \Omega_1 - \rho_{BA}(\omega_1) \Omega_2^* - \rho_{BA}(2\omega_1 - \omega_2) \Omega_1^*],$$

$$\text{con } \Gamma_{\Delta} = \left[ -i\Delta + \frac{1}{T_1} \right].$$

A las frecuencia  $-\omega_1 + \omega_2$ :

$$\Gamma_{-\Delta} \rho_D(-\Delta) = -2i [\rho_{AB}(-\omega_3) \Omega_1 - \rho_{BA}(\omega_2) \Omega_1^* + \rho_{AB}(-\omega_1) \Omega_2],$$

$$\text{con } \Gamma_{-\Delta} = \left[ i\Delta + \frac{1}{T_1} \right]$$

#### 4.2.1.4. Cálculo de $\rho_D(\Delta)$ en función de $\rho_D^{dc}$

Se parte de la ecuación para  $\rho_D(\Delta)$  y reemplazan los términos necesarios con la intención de llegar a una forma dependiente de  $\rho_D^{dc}$ .

$$\begin{aligned} \Gamma_D \rho_D(\Delta) &= -2i [\Omega_1 \rho_{AB}(-\omega_2) - \Omega_2^* \rho_{BA}(\omega_1) - \Omega_1^* \rho_{BA}(\omega_3)] \\ \Gamma_D \rho_D(\Delta) &= -2i \left[ \frac{\Omega_1}{D_{-\omega_2}} (\rho_D(\Delta) \Omega_1^* + \rho_D^{dc} \Omega_2^*) - i \frac{\Omega_1 \Omega_2^*}{D_{\omega_1}} \rho_D^{dc} - i \frac{\Omega_1 \Omega_1^*}{D_{\omega_3}} \rho_D(\Delta) \right] \\ \left[ \Gamma_{\Delta} - 2i^2 \frac{\Omega_1 \Omega_1^*}{D_{-\omega_2}} - 2i^2 \frac{\Omega_1 \Omega_1^*}{D_{\omega_3}} \right] &= 2i^2 \left( \frac{\Omega_1 \Omega_2^*}{D_{-\omega_2}} + \frac{\Omega_1 \Omega_2^*}{D_{\omega_1}} \right) \rho_D^{dc} \end{aligned}$$

#### 4.2.1.5. Cálculo de $\rho_{BA}(\omega_3)$ en función de $\rho_D^{dc}$

De la misma forma que para el cálculo de  $\rho_D(\Delta)$ , se desarrolla el término  $\rho_{BA}(\omega_3)$ :

$$D_{\omega_3} \rho_{BA}(\omega_3) = i \Omega_1 \rho_D(\Delta) \quad (4.24)$$

$$\rho_{BA}(\omega_3) = i \frac{\Omega_1}{D_{\omega_3}} \left( \frac{-2 \left( \frac{\Omega_1 \Omega_2^*}{D_{-\omega_2}} + \frac{\Omega_1 \Omega_2^*}{D_{\omega_1}} \right)}{\Gamma_{\Delta} + 2 \frac{\Omega_1 \Omega_1^*}{D_{-\omega_2}} + 2 \frac{\Omega_1 \Omega_1^*}{D_{\omega_3}}} \right) \rho_D^{dc}. \quad (4.25)$$

#### 4.2.1.6. Cálculo de $\rho_D^{dc}$

La diferencia de poblaciones a frecuencia cero es el último paso antes de calcular la polarización. Para ello, en la ecuación:

$$\begin{aligned} \sum_n \left[ -in\Delta + \frac{1}{T_1} \right] \rho_D(n\Delta) e^{-in\Delta t} = & \frac{\rho_D^{eq}}{T_1} - 2i \left[ \sum_n (\Omega_1 \rho_{AB}(\omega_n) e^{-i(\omega_1 - \omega_n)t} \right. \\ & + \Omega_2 \rho_{AB}(\omega_n) e^{-i(\omega_2 - \omega_n)t} + \Omega_1^* \rho_{AB}(\omega_n) e^{-i(\omega_n - \omega_1)t} + \Omega_2^* \rho_{AB}(\omega_n) e^{-i(\omega_n - \omega_2)t} \\ & - \Omega_1 \rho_{BA}(\omega_n) e^{-i(\omega_1 + \omega_n)t} - \Omega_2 \rho_{BA}(\omega_n) e^{-i(\omega_n + \omega_2)t} - \Omega_1^* \rho_{BA}(\omega_n) e^{-i(\omega_n - \omega_1)t} \\ & \left. - \Omega_2^* \rho_{BA}(\omega_n) e^{-i(\omega_n - \omega_2)t} \right] \end{aligned}$$

Se usa la AOR:

$$\sum_n \left[ -in\Delta + \frac{1}{T_1} \right] \rho_D(n\Delta) e^{-in\Delta t} = \frac{\rho_D^{eq}}{T_1} - 2i \left[ \sum_n (\Omega_1 \rho_{AB}(\omega_n) e^{-i(\omega_1 - \omega_n)t} \right. \\ \left. - \Omega_1^* \rho_{BA}(\omega_n) e^{-i(\omega_n - \omega_1)t} \right],$$

y se hace  $n = 0$ :

$$\frac{1}{T_1} (\rho_D^{dc} - \rho_D^{eq}) = -2i [\Omega_1 \rho_{AB}(-\omega_1) - \Omega_1^* \rho_{BA}(\omega_1)].$$

Reemplazando y despejando:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} (\rho_D^{dc} - \rho_D^{eq}) = -2i \left[ -\Omega_1 \frac{i\rho_D^{dc}\Omega_1^*}{D_{-\omega_1}} - \Omega_1^* \frac{i\Omega_1\rho_D^{dc}}{D_{\omega_1}} \right] \\ \rho_D^{dc} = \frac{\frac{\rho_D^{eq}}{T_1}}{\frac{1}{T_1} + 2\Omega_1\Omega_1^* \left( \frac{1}{D_{-\omega_1}} + \frac{1}{D_{\omega_1}} \right)}. \end{aligned}$$

A su vez

$$\begin{aligned} \frac{1}{D_{-\omega_1}} + \frac{1}{D_{\omega_1}} = \frac{D_{\omega_1} + D_{\omega_1}^*}{|D_{\omega_1}|^2} \\ \frac{1}{D_{-\omega_1}} + \frac{1}{D_{\omega_1}} = \frac{1}{|D_{\omega_1}|^2} \left[ \frac{1}{T_2} - i(\omega_1 - \omega_0) + \frac{1}{T_2} + i(\omega_1 - \omega_0) \right] \\ \frac{1}{D_{-\omega_1}} + \frac{1}{D_{\omega_1}} = \frac{2}{T_2 |D_{\omega_1}|^2} \end{aligned}$$

Finalmente:

$$\rho_D^{dc} = \frac{\rho_D^{eq}}{1 + \frac{4|\Omega_1|^2 T_1 T_2}{T_2^2 |D_{\omega_1}|^2}} = \frac{\rho_D^{eq}}{1 + \frac{4S}{T_2^2 |D_{\omega_1}|^2}}. \quad (4.26)$$

## 4.2.2. Cálculo de la polarización y susceptibilidad no lineal a tercer orden

La polarización macroscópica, como función de la traza de  $\rho$  y  $\mu$  es:

$$P = NTr(\rho\mu),$$

de donde resulta:

$$P = NTr(\rho_{BA}\mu_{AB} + \rho_{AB}\mu_{BA}),$$

$$P^{(3)} = NTr(\rho_{BA}^{(3)}(\omega_3)\mu_{AB} + \rho_{AB}^{(3)}(\omega_3)\mu_{BA}).$$

Donde una vez reemplazadas las expresiones de las componentes de Fourier se compara con la ec. (4.16) para determinar la susceptibilidad.

### 4.2.2.1. Parte real de la susceptibilidad

La susceptibilidad real para un sistema de dos niveles donde los momentos dipolares permanentes son nulos y el haz de bombeo es saturado:

$$Re[\chi_{C3}^{(3)}] = \frac{1}{\left(1 + \frac{4S}{T_2^4 \left(\frac{1}{T_2^2} + \Delta_1^2\right)^2} + \frac{4S\Delta_1^2}{T_2^2 \left(\frac{1}{T_2^2} + \Delta_1^2\right)^2}\right) \left(\frac{1}{T_2^2} + (-2\Delta_1 + \Delta_2)^2\right) \left(\frac{1}{T_1^2} + (-\Delta_1 + \Delta_2)^2\right)}$$

$$\frac{1}{\hbar^3} \left( \frac{2\mu_{ef}^4 \Delta_1 - 2\mu_{ef}^4 \Delta_2}{T_2^2 \left(\frac{1}{T_2^2} + \Delta_1^2\right)} + \frac{6\mu_{ef}^4 \Delta_1 - 2\mu_{ef}^4 \Delta_2}{T_1 T_2 \left(\frac{1}{T_2^2} + \Delta_1^2\right)} + \frac{-4\mu_{ef}^4 \Delta_1^3 + 6\mu_{ef}^4 \Delta_1^2 \Delta_2 - 2\mu_{ef}^4 \Delta_1 \Delta_2^2}{\left(\frac{1}{T_2^2} + \Delta_1^2\right)} + \right.$$

$$\left. \frac{2\mu_{ef}^4 \Delta_1 - 2\mu_{ef}^4 \Delta_2}{T_2^2 \left(\frac{1}{T_2^2} + \Delta_2^2\right)} + \frac{4\mu_{ef}^4 \Delta_1 - 4\mu_{ef}^4 \Delta_2}{T_1 T_2 \left(\frac{1}{T_2^2} + \Delta_2^2\right)} + \frac{4\mu_{ef}^4 \Delta_1^2 \Delta_2 - 6\mu_{ef}^4 \Delta_1 \Delta_2^2 + 2\mu_{ef}^4 \Delta_2^3}{\left(\frac{1}{T_2^2} + \Delta_2^2\right)} \right) \quad (4.27)$$

### 4.2.2.2. Parte imaginaria de la susceptibilidad

La parte imaginaria de la susceptibilidad a tercer orden ( $\chi^{(3)}$ ) a tercer orden está expresado por:

$$Im[\chi_{C3}^{(3)}] =$$



$$\begin{aligned}
& \left( 1 + \frac{4S}{T_2^4 \left( \frac{1}{T_2^2} + \Delta_1^2 \right)^2} + \frac{4S\Delta_1^2}{T_2^4 \left( \frac{1}{T_2^2} + \Delta_1^2 \right)^2} \right) \left( \frac{1}{T_2^2} + (-2\Delta_1 + \Delta_2)^2 \right) \left( \frac{1}{T_1^2} + (-\Delta_1 + \Delta_2)^2 \right) \\
& \frac{1}{\hbar^3} \left( \frac{-2\mu^4 \rho N_{ef}}{T_1 T_2^2 \left( \frac{1}{T_2^2} + \Delta_1^2 \right)} + \frac{4\mu_{ef}^4 \Delta_1^2 - 2\mu_{ef}^4 \Delta_1 \Delta_2}{T_1 \left( \frac{1}{T_2^2} + \Delta_1^2 \right)} + \frac{6\mu_{ef}^4 \Delta_1^2 - 8\mu_{ef}^4 \Delta_1 \Delta_2 + 2\mu_{ef}^4 \Delta_2^2}{T_2 \left( \frac{1}{T_2^2} + \Delta_1^2 \right)} + \right. \\
& \left. \frac{4\mu_{ef}^4 \Delta_1^2}{T_2 \left( \frac{1}{T_2^2} + \Delta_1^2 \right)} - \frac{2\mu_{ef}^4}{T_1 T_2^2 \left( \frac{1}{T_2^2} + \Delta_2^2 \right)} - \frac{4\mu_{ef}^4 \Delta_1 \Delta_2 + 2\mu_{ef}^4 \Delta_2^2}{T_1 \left( \frac{1}{T_2^2} + \Delta_2^2 \right)} - \frac{8\mu_{ef}^4 \Delta_1 \Delta_2 - 4\mu_{ef}^4 \Delta_2^2}{T_2 \left( \frac{1}{T_2^2} + \Delta_2^2 \right)} \right)
\end{aligned} \tag{4.28}$$

El índice de absorción e índice de refracción buscados son calculados de acuerdo con lo descrito en la sección 4.1.3.

### 4.3. Sistema molecular con momentos dipolares permanentes no nulos en la aproximación diabática a tercer orden total en los campos eléctricos.

A diferencia de la sección 4.1, el campo de bombeo ahora está a segundo orden. El haz de prueba permanece a primer orden y las EOB útiles para el desarrollo son las ecs. (3.101), (3.104) y (3.107).

La intensidad de un haz restringido por el orden hace que los términos válidos para los elementos de la matriz de densidad se reduzcan como se verá a continuación.

#### 4.3.1. Resolución de las Ecuaciones Ópticas de Bloch

Los términos de coherencia  $\rho_{BA}$  surgen de resolver la ec. (3.101). Se muestra el procedimiento seguido para encontrar  $\rho_{BA}(\omega_3)$  y que marcará la pauta para cualquier otro término que oscile a diferente frecuencia.

##### 4.3.1.1. Desarrollo del término $\rho_{BA}$

La componente de Fourier  $\rho_{BA}$  a la frecuencia  $(\omega_3)$  se halla como se muestra a continuación:

$$\left[ -i(\omega_3 - \omega_0) + \frac{1}{T_2} \right] \rho_{BA}(\omega_3) e^{-i\omega_3 t} = i[\rho_D(\omega_1 - \omega_2) \Omega_1 e^{-i\omega_3 t} + \rho_D(2\omega_1) \Omega_2^* e^{-i\omega_3 t} - \rho_{BA}(\omega_1 - \omega_2) \Omega_{d1} e^{-i\omega_3 t} - \rho_{BA}(2\omega_1) \Omega_{d2}^* e^{-i\omega_3 t}] \quad (4.29)$$

La tabla 4.3 permite discriminar qué términos cumplen con el orden impuesto en los campos. Por ejemplo, una frecuencia de oscilación de  $3\omega_1 - \omega_2$  convierte al haz de bombeo a orden 4 y por tanto se anula la opción  $\rho_{BA}(3\omega_1 - \omega_2)$ .

$\Omega/\Omega_D$	$\rho_D$	$\rho_{BA}$
$\omega_1$	$\omega_1 - \omega_2$ ✓	$\omega_1 - \omega_2$ ✓
$-\omega_1$	$3\omega_1 - \omega_2$ ✗	$3\omega_1 - \omega_2$ ✗
$\omega_2$	$2\omega_1 - 2\omega_2$ ✗	$2\omega_1 - \omega_2$ ✗
$-\omega_2$	$2\omega_1$ ✓	$2\omega_1$ ✓

**Tabla 4.3:** Posibles términos en el cálculo de  $\rho_{BA}(\omega_3)$  ante un campo de bombeo a segundo orden.

Los elementos de matriz de densidad para otras frecuencias se enlistan en el Anexo A.

#### 4.3.1.2. Cálculo de $\rho_D(\Delta)$ en función de $\rho_D^{dc}$

En la ecuación para  $\rho_D(\Delta)$ :

$$\Gamma_\Delta \rho_D(\Delta) = -2i [\rho_{AB}(-\omega_2) \Omega_1 + \rho_{AB}(\omega_1) \Omega_2^*] + 2i [\rho_{BA}(-\omega_2) \Omega_1 + \rho_{BA}(\omega_1) \Omega_2^*]. \quad (4.30)$$

Si se reemplazan todos los elementos de  $\rho_{AB}$  previamente calculados y se agrupan:

$$\begin{aligned} \left( \Gamma_\Delta + 2 \frac{\Omega_1 \Omega_1^*}{D_{-\omega_2}^*} + 2 \frac{\Omega_1 \Omega_1^*}{D_{-\omega_2}} \right) \rho_D(\Delta) = & \left( -\frac{2\Omega_1^2}{D_{-\omega_2}^*} - \frac{2\Omega_1^2}{D_{-\omega_2}} \right) \rho_D(-\omega_1 - \omega_2) + \\ & \left( \frac{2\Omega_1 \Omega_{d1}}{D_{-\omega_2}^*} \right) \rho_{AB}(-\omega_1 - \omega_2) + \left( \frac{2\Omega_1 \Omega_{d1}^*}{D_{-\omega_2}^*} \right) \rho_{AB}(\omega_1 - \omega_2) + \left( \frac{2\Omega_1 \Omega_{d1}}{D_{-\omega_2}} \right) \\ & \rho_{BA}(-\omega_1 - \omega_2) + \left( 2 \frac{\Omega_1 \Omega_{d1}^*}{D_{-\omega_2}} \right) \rho_{BA}(\omega_1 - \omega_2) + \left( -2 \frac{\Omega_1 \Omega_2^*}{D_{-\omega_2}^*} - 2 \frac{\Omega_1 \Omega_2^*}{D_{\omega_1}^*} - \right. \\ & \left. 2 \frac{\Omega_1 \Omega_2^*}{D_{-\omega_2}} - 2 \frac{\Omega_1 \Omega_2^*}{D_{\omega_1}} \right) \rho_D^{dc}. \end{aligned} \quad (4.31)$$

Eliminando términos por orden de los campos:

$$\left( \Gamma_\Delta + 2 \frac{\Omega_1 \Omega_1^*}{D_{-\omega_2}^*} + 2 \frac{\Omega_1 \Omega_1^*}{D_{-\omega_2}} \right) \rho_D(\Delta) = -2 \left( \frac{\Omega_1 \Omega_2^*}{D_{-\omega_2}^*} + \frac{\Omega_1 \Omega_2^*}{D_{\omega_1}^*} + \frac{\Omega_1 \Omega_2^*}{D_{-\omega_2}} + \frac{\Omega_1 \Omega_2^*}{D_{\omega_1}} \right) \rho_D^{dc}$$

#### 4.3.1.3. Cálculo de $\rho_D(2\omega_1)$ en función de $\rho_D^{dc}$

$$\begin{aligned}\Gamma_{2\omega_1}\rho_D(2\omega_1) &= -2i\Omega_1\rho_{AB}(\omega_1) + 2i\Omega_1\rho_{BA}(\omega_1) \\ \Gamma_{2\omega_1}\rho_D(2\omega_1) &= -2i\frac{\Omega_1}{D_{\omega_1}^*}[-i\rho_D^{dc}\Omega_1] + 2i\frac{\Omega_1}{D_{\omega_1}}[i\rho_D^{dc}\Omega_1] \\ \rho_D(2\omega_1) &= -2\frac{\Omega_1^2}{D_{\omega_1}^*\Gamma_{2\omega_1}}\rho_D^{dc} - 2\frac{\Omega_1^2}{D_{\omega_1}\Gamma_{2\omega_1}}\rho_D^{dc}\end{aligned}$$

#### 4.3.1.4. Cálculo de $\rho_{BA}(\omega_1 - \omega_2)$ en función de $\rho_D^{dc}$

Desde la ec. (A.44) para  $\rho_{BA}(\omega_1 - \omega_2)$ , se reemplazan los términos de los que depende hasta obtener  $\rho_D^{dc}$ .

$$\begin{aligned}D_{\omega_1 - \omega_2}\rho_{BA}(\omega_1 - \omega_2) &= i\frac{\Omega_1}{\Gamma_{-\omega_2}}[-2i(\rho_{AB}(-\omega_1 - \omega_2)\Omega_1 + \rho_{AB}(\omega_1 - \omega_2)\Omega_1^*) \\ &+ 2i(\rho_{BA}(-\omega_1 - \omega_2)\Omega_1 + \rho_{BA}(\omega_1 - \omega_2)\Omega_1^*)] + \frac{\Omega_{d1}}{D_{-\omega_2}}[(\rho_D(-\omega_1 - \omega_2)\Omega_1 \\ &+ \rho_D(\omega_1 - \omega_2)\Omega_1^*) + \rho_D^{dc}\Omega_2^* - (\rho_{BA}(-\omega_1 - \omega_2)\Omega_{d1} - \rho_{BA}(\omega_1 - \omega_2)\Omega_{d1}^*)] \\ &+ \frac{\Omega_{d2}^*}{D_{\omega_1}}[\rho_D^{dc}\Omega_1]\end{aligned}$$

Siempre que se respete el orden de los campos eléctricos, el reemplazo es iterativo:

$$\begin{aligned}\left[D_{\omega_1 - \omega_2} + 2\frac{|\Omega_1|^2}{\Gamma_{-\omega_2}} + \frac{|\Omega_{d1}|^2}{D_{-\omega_2}}\right]\rho_{BA}(\omega_1 - \omega_2) &= 2\frac{(\Omega_1)^2}{\Gamma_{-\omega_2}}\left[-\frac{i}{D_{-\omega_1 - \omega_2}^*}(\rho_D(-\omega_2)\Omega_1^* \right. \\ &+ \rho_D(-\omega_1)\Omega_2^* - \rho_{AB}(-\omega_2)\Omega_{d1}^* - \rho_{AB}(-\omega_1)\Omega_{d2}^*) + 2\frac{|\Omega_1|^2}{\Gamma_{-\omega_2}}\left[-\frac{i}{D_{\omega_1 - \omega_2}^*}(\rho_D(-\omega_2) \right. \\ &\Omega_1 + \rho_D(\omega_1)\Omega_2^* - \rho_{AB}(-\omega_2)\Omega_{d1} - \rho_{AB}(\omega_1)\Omega_{d2}^*)] + \left[-2\frac{(\Omega_1)^2}{\Gamma_{-\omega_2}} - \frac{(\Omega_{d1})^2}{D_{-\omega_2}}\right] \\ &\left[\frac{i}{D_{-\omega_1 - \omega_2}}(\rho_D(-\omega_2)\Omega_1^* + \rho_D(-\omega_1)\Omega_2^* - \rho_{BA}(-\omega_2)\Omega_{d1}^* - \rho_{BA}(-\omega_1)\Omega_{d2}^*)\right] \\ &+ \frac{\Omega_{d1}\Omega_1}{D_{-\omega_2}}\left[-2\frac{i}{\Gamma_{-\omega_1 - \omega_2}}(\rho_{AB}(-\omega_2)\Omega_1^* + \rho_{AB}(-\omega_1)\Omega_2^* - \rho_{BA}(-\omega_2)\Omega_1^* \right. \\ &- \rho_{BA}(-\omega_1)\Omega_2^*)] + \frac{\Omega_1^*\Omega_{d1}}{D_{-\omega_2}}\left[-2\frac{i}{\Gamma_{\omega_1 - \omega_2}}(\rho_{AB}(-\omega_2)\Omega_1 + \rho_{AB}(\omega_1)\Omega_2^* \right. \\ &- \rho_{BA}(-\omega_2)\Omega_1 - \rho_{BA}(\omega_1)\Omega_2^*)] + \left(\frac{\Omega_{d1}\Omega_2^*}{D_{-\omega_2}} + \frac{\Omega_1\Omega_{d2}^*}{D_{\omega_1}}\right)\rho_D^{dc}\end{aligned}$$

Eliminando términos por orden

$$\left[ D_{\omega_1 - \omega_2} + 2 \frac{|\Omega_1|^2}{\Gamma_{-\omega_2}} + \frac{|\Omega_{d1}|^2}{D_{-\omega_2}} \right] \rho_{BA}(\omega_1 - \omega_2) = \left( \frac{\Omega_{d1}\Omega_2^*}{D_{-\omega_2}} + \frac{\Omega_1\Omega_{d2}^*}{D_{\omega_1}} \right) \rho_D^{dc}.$$

#### 4.3.1.5. Cálculo de $\rho_{BA}(2\omega_1)$ en función de $\rho_D^{dc}$

$$D_{2\omega_1}\rho_{BA}(2\omega_1) = i\rho_D(\omega_1)\Omega_1 - i\rho_{BA}(\omega_1)\Omega_{d1}.$$

Con el mismo procedimiento usado ya varias veces:

$$\rho_{BA}(2\omega_1) = \frac{\Omega_{d1}\Omega_1}{D_{2\omega_1}D_{\omega_1}}\rho_D^{dc}$$

$\rho_{BA}(\omega_3)$  adquiere la forma:

$$\begin{aligned} D_{\omega_3}\rho_{BA}(\omega_3) = & -2i\frac{\Omega_1}{J} \left( \frac{\Omega_1\Omega_2^*}{D_{-\omega_2}^*} + \frac{\Omega_1\Omega_2^*}{D_{\omega_1}^*} + \frac{\Omega_1\Omega_2^*}{D_{-\omega_2}} + \frac{\Omega_1\Omega_2^*}{D_{\omega_1}} \right) \rho_D^{dc} + i\frac{\Omega_2^*}{\Gamma_{2\omega_1}} \\ & \left( -2\frac{\Omega_1^2}{D_{\omega_1}^*} - 2\frac{\Omega_1^2}{D_{\omega_1}} \right) \rho_D^{dc} - i\frac{\Omega_{d1}}{K} \left( \frac{\Omega_{d1}\Omega_2^*}{D_{-\omega_2}} + \frac{\Omega_1\Omega_{d2}^*}{D_{\omega_1}} \right) \rho_D^{dc} - i\frac{\Omega_{d2}^*}{D_{2\omega_1}} \left( \frac{\Omega_1\Omega_{d1}}{D_{\omega_1}} \right) \rho_D^{dc}, \end{aligned} \quad (4.32)$$

donde

$$\begin{aligned} J &= \left( \Gamma_{\Delta} + 2\frac{\Omega_1\Omega_1^*}{D_{-\omega_2}^*} + 2\frac{\Omega_1\Omega_1^*}{D_{-\omega_2}} \right), \\ K &= \left( D_{\omega_1 - \omega_2} + 2\frac{\Omega_1\Omega_1^*}{\Gamma_{-\omega_2}} + \frac{\Omega_{d1}\Omega_{d1}^*}{D_{-\omega_2}} \right). \end{aligned}$$

#### 4.3.1.6. Desarrollo del término $\rho_{BB}(\omega_n)$

La ecuación:

$$\frac{d\rho_{BB}}{dt} = -\frac{\rho_{BB}}{T_1} - \frac{i}{\hbar} (V(t)_{BA}\rho_{AB} - \rho_{BA}V(t)_{AB}), \quad (4.33)$$

en el espacio de frecuencias:

$$\begin{aligned} \sum_n \left( -i\omega_n + \frac{1}{T_1} \right) \rho_{BB}(\omega_n) e^{-i\omega_n t} = & -i \left( \sum_n \rho_{AB}(\omega_n) e^{-i\omega_n t} (\Omega_1 e^{-i\omega_1 t} + \Omega_2 e^{-i\omega_2 t} \right. \\ & \left. + \Omega_1^* e^{i\omega_1 t} + \Omega_2^* e^{i\omega_2 t}) - \sum_n \rho_{BA}(\omega_n) e^{-i\omega_n t} (\Omega_1 e^{-i\omega_1 t} + \Omega_2 e^{-i\omega_2 t} + \Omega_1^* e^{i\omega_1 t} + \Omega_2^* e^{i\omega_2 t}) \right), \end{aligned} \quad (4.34)$$

permite calcular  $\rho_{BB}(\omega_3)$

$$\Gamma_{\omega_3}^* \rho_{BB}(\omega_3) = -i[\rho_{AB}(\omega_1 - \omega_2)\Omega_1 + \rho_{AB}(2\omega_1)\Omega_2^* - \rho_{BA}(\omega_1 - \omega_2)\Omega_1 - \rho_{BA}(2\omega_1)\Omega_2^*], \quad (4.35)$$

con  $\Gamma_{\omega_3}^* = [-i\omega_3 + \frac{1}{T_1}]$ .

Reemplazando y operando a conveniencia:

$$\Gamma_{\omega_3}^* \rho_{BB}(\omega_3) = -i \left[ \frac{\Omega_1}{D_{\omega_1 - \omega_2}^* + 2\frac{\Omega_1 \Omega_1^*}{\Gamma - \omega_2} + \frac{\Omega_{d1} \Omega_{d1}^*}{D_{-\omega_2}^*}} \left( \frac{\Omega_{d1} \Omega_2^*}{D_{-\omega_2}^*} + \frac{\Omega_1 \Omega_{d2}^*}{D_{\omega_1}^*} \right) + \frac{\Omega_1 \Omega_{d1} \Omega_2^*}{D_{2\omega_1}^* D_{\omega_1}^*} - \frac{\Omega_1}{D_{\omega_1 - \omega_2} + 2\frac{|\Omega_1|^2}{\Gamma - \omega_2} + \frac{|\Omega_{d1}|^2}{D_{-\omega_2}}} \left( \frac{\Omega_{d1} \Omega_2^*}{D_{-\omega_2}} + \frac{\Omega_1 \Omega_{d2}^*}{D_{\omega_1}} \right) - \frac{\Omega_1 \Omega_{d1} \Omega_2^*}{D_{2\omega_1} D_{\omega_1}} \right] \rho_D^{dc} \quad (4.36)$$

### 4.3.2. Cálculo de la polarización y susceptibilidad no lineal a tercer orden

La polarización, calculada como la traza del producto entre el operador densidad y el operador momento dipolar es:

$$P^{(3)}(\omega_3) = N(\rho_{AB}^{(3)}(\omega_3)\mu_{BA} + \rho_{BA}^{(3)}(\omega_3)\mu_{AB} + d\rho_{BB}^{(3)}(\omega_3) + \mu_{AA}),$$

y también:

$$P^{(3)}(\omega_3) = \varepsilon_0 \chi^{(3)}(\omega_3) E_1^2 E_2^*.$$

Las dos definiciones para la polarización no lineal a tercer orden mencionadas, permiten encontrar la susceptibilidad  $\chi^{(3)}(\omega_3)$  en sus formas real e imaginaria en el Anexo A. Las propiedades ópticas son definidas de acuerdo con lo establecido en la sección 4.1.3.

## 4.4. Sistema molecular con momentos dipolares permanentes nulos a segundo orden en el haz de bombeo y primer orden en el haz de prueba.

En comparación con los tres casos presentados anteriormente, este apartado es más simple dadas las condiciones establecidas inicialmente. La anulación de los momentos

dipolares permanentes y la consideración de saturación en el haz de bombeo, desde el punto de vista analítico, reduce el número de ecuaciones del sistema de manera significativa. Además, este análisis permite el uso de la AOR (técnica que disminuye aún más la extensión del problema sin un error apreciable al despreciar términos anti-resonantes).

Las ecuaciones de partida para el cálculo son las mismas a las presentadas en la sección 4.2.

#### 4.4.1. Resolución de las Ecuaciones Ópticas de Bloch

La componente de Fourier  $\rho_{BA}$  a la frecuencia  $\omega_3$  una vez aplicada la AOR es:

$$\rho_{BA}(\omega_3) D_{\omega_3} = i\Omega_1 \rho_D(\Delta), \quad (4.37)$$

$$\text{con } D_{\omega_3} = \left(i\omega_0 + \frac{1}{T_2} - i\omega_3\right).$$

A las frecuencias  $\omega_1$  y  $\omega_2$ :

$$\rho_{BA}(\omega_1) D_{\omega_1} = i\Omega_1 \rho_D^{dc}, \quad (4.38)$$

$$\text{con } D_{\omega_1} = \left(i\omega_0 + \frac{1}{T_2} - i\omega_1\right).$$

$$\rho_{BA}(\omega_2) D_{\omega_2} = i\Omega_2 \rho_D^{dc}, \quad (4.39)$$

$$\text{con } D_{\omega_2} = \left(i\omega_0 + \frac{1}{T_2} - i\omega_2\right).$$

De igual forma, para la componente de diferencia de poblaciones  $\rho_D(\Delta)$ :

$$\rho_D(\Delta) \Gamma_\Delta = 2i\Omega_2^* \rho_{BA}(\omega_1) - 2i\Omega_1 \rho_{AB}(-\omega_2), \quad (4.40)$$

$$\text{con } \Gamma_\Delta = \left(\frac{1}{T_1} - i\Delta\right).$$

La última componente a desarrollar es  $\rho_{AB}$  a  $-\omega_2$ :

$$\rho_{AB}(-\omega_2) D_{\omega_2}^* = -i\Omega_2^* \rho_D^{dc}, \quad (4.41)$$

$$\text{con } D_{\omega_2}^* = \left(i\omega_0 + \frac{1}{T_2} + i\omega_2\right).$$

#### 4.4.1.1. Cálculo de $\rho_D^{dc}$

Se desarrolla la componente de Fourier para  $\rho_D$ , ec. (3.107), de forma que la frecuencia total se anule.

$$0 = 2i\Omega_1^* \rho_{BA}(\omega_1) - 2i\Omega_1 \rho_{AB}(-\omega_1) - \frac{1}{T_1} (\rho_D^{dc} - \rho_D^{eq})$$

$$\frac{1}{T_1} (\rho_D^{dc} - \rho_D^{eq}) = 2i\Omega_1^* \rho_{BA}(\omega_1) - 2i\Omega_1 \rho_{AB}(-\omega_1)$$

Reemplazando las ecuaciones para  $\rho_{BA}(\omega_1)$  y  $\rho_{AB}(-\omega_1)$ . Operando:

$$\frac{1}{T_1} (\rho_D^{dc} - \rho_D^{eq}) = 2i\Omega_1^* \left( \frac{i\Omega_1 \rho_D^{dc}}{D_{\omega_1}} \right) - 2i\Omega_1 \left( \frac{-i\Omega_1^* \rho_D^{dc}}{D_{\omega_1}^*} \right)$$

$$\frac{1}{T_1} \rho_D^{dc} - \frac{1}{T_1} \rho_D^{eq} = -\frac{2|\Omega_1|^2}{D_{\omega_1}} \rho_D^{dc} - \frac{2|\Omega_1|^2}{D_{\omega_1}^*} \rho_D^{dc}$$

$$\left( \frac{1}{T_1} + 2|\Omega_1|^2 \left( \frac{1}{D_{\omega_1}} + \frac{1}{D_{\omega_1}^*} \right) \right) \rho_D^{dc} = \frac{1}{T_1} \rho_D^{eq}$$

Resolviendo el paréntesis:

$$\frac{1}{D_{\omega_1}} + \frac{1}{D_{\omega_1}^*} = \frac{D_{\omega_1} + D_{\omega_1}^*}{|D_{\omega_1}|^2} = \frac{1}{|D_{\omega_1}|^2} \left( \frac{1}{T_2} + i(\omega_0 - \omega_1) + \frac{1}{T_2} - i(\omega_0 - \omega_1) \right) = \frac{2}{T_2 |D_{\omega_1}|^2}$$

$$\left( \frac{1}{T_1} + \frac{2|\Omega_1|^2}{T_2 |D_{\omega_1}|^2} \right) \rho_D^{dc} = \frac{1}{T_1} \rho_D^{eq}$$

$$\rho_D^{dc} = \frac{\frac{1}{T_1} \rho_D^{eq} T_1}{\left( \frac{1}{T_1} + \frac{4|\Omega_1|^2}{T_2 |D_{\omega_1}|^2} \right) T_1} = \frac{\rho_D^{eq}}{\left( 1 + \frac{4|\Omega_1|^2 T_1 T_2}{T_2 T_2 |D_{\omega_1}|^2} \right)}$$

$$\rho_D^{dc} = \frac{\rho_D^{eq}}{1 + \frac{4S}{T_2^2 |D_{\omega_1}|^2}}. \quad (4.42)$$

Se ha mostrado que para colorantes orgánicos  $\Delta^2 T_i^2 \gg 1$  [7], por lo que es correcto usar la aproximación:

$$\frac{4S}{T_2^2 |D_{\omega_1}|^2} \ll 1.$$

Es decir, en este caso:

$$\rho_D^{dc} = \rho_D^{eq}. \quad (4.43)$$

#### 4.4.1.2. Cálculo de $\rho_{BA}(\omega_3)$ en función de $\rho_D^{dc}$

La ec. (4.37), para  $\rho_{BA}(\omega_3)$ , depende de  $\rho_D(\Delta)$  y ésta a su vez de  $\rho_{BA}(\omega_1)$  y  $\rho_{AB}(-\omega_2)$ . Al realizar todas las sustituciones, queda la expresión:

$$\rho_{BA}(\omega_3) = \frac{i\Omega_1}{D\omega_3\Gamma_\Delta} \left( -\frac{2}{D\omega_1} - \frac{2}{D\omega_2^*} \right) \Omega_1\Omega_2^*\rho_D^{dc} \quad (4.44)$$

#### 4.4.2. Cálculo de la polarización y susceptibilidad no lineal a tercer orden

La polarización en un sistema cuya diferencia de momentos dipolares permanentes es cero, y sobre el que inciden campos a segundo y tercer orden se escribe como:

$$P = N(\rho_{BA}\mu_{AB} + \rho_{AB}\mu_{BA})$$

Se cumple que  $\mu_{AB} = \mu_{BA}^*$  y que  $\rho_{AB} = \rho_{BA}^*$ , entonces:

$$P = 2N(\rho_{BA}\mu_{AB})$$

$$P^{(3)}(\omega_3) = 2N(\rho_{BA}(\omega_3)\mu_{AB})$$

Además, con la ec. (4.16) se llega a que la susceptibilidad no lineal a tercer orden:

$$\chi^{(3)} = \frac{2N\mu_{AB}}{\varepsilon_0 E_1^2 E_2^*} \rho_{BA}(\omega_3)$$

$$Re[\chi_{C1}^{(3)}] = \frac{2N\mu_{AB}}{\varepsilon_0 E_1^2 E_2^*} \rho_{BA}(\omega_3) \quad (4.45)$$

$$Im[\chi_{C1}^{(3)}] = \frac{2N\mu_{AB}}{\varepsilon_0 E_1^2 E_2^*} \rho_{BA}(\omega_3), \quad (4.46)$$

con  $\rho_{BA}(\omega_3)$  la componente de Fourier previamente calculada mediante la ec. (4.44).

Una vez determinada la susceptibilidad, el cálculo de las propiedades ópticas resulta trivial de acuerdo con lo mostrado en la sección 4.1.3.

Con la culminación de este capítulo se han obtenido las expresiones explícitas de las susceptibilidades real e imaginaria a tercer orden, y por tanto las propiedades ópticas no lineales: coeficiente de absorción e índice de refracción, de sistemas donde se varía la saturación y en donde se considera que la diferencia de momentos dipolares se anula o no. Aquellos sistemas que presentan momentos dipolares permanentes ( $d \neq 0$ ) en



el sistema desacoplado presentan una gran cantidad de términos asociados a  $d$ , cuya repercusión en la intensidad de las propiedades ópticas se analizará en contraste con el modelo donde no está presente en el análisis de resultados.

En el presente capítulo, un desarrollo de la teoría óptica, no se han realizado cálculos en relación al acoplamiento intramolecular. Como se explicó en el capítulo 2, el efecto del acoplamiento se presenta en los momentos dipolares y aquí solo se han escrito en forma general, sin profundizar en su forma.

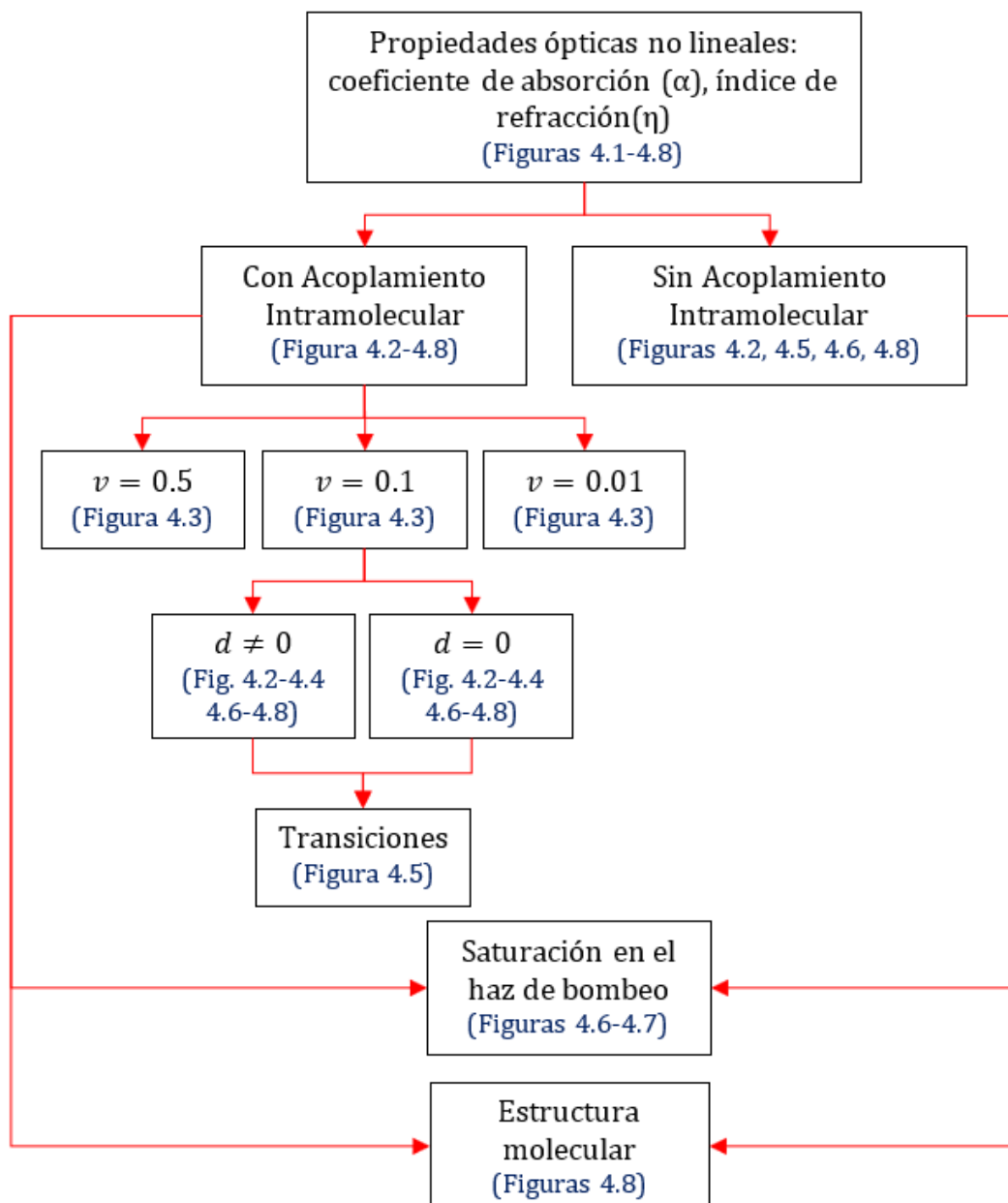
## Capítulo 5

# ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el presente capítulo se expondrán y discutirán los perfiles de intensidad de las propiedades ópticas no lineales (coeficiente de absorción e índice de refracción) a tercer orden de perturbación de sistemas moleculares, respecto de la frecuencia de desintonización  $\Delta_2 = \omega_2 - \omega_0$ . Estos fueron obtenidos a través del software Wolfram Mathematica con las expresiones analíticas resultantes de la aplicación del modelo teórico desarrollado en capítulos anteriores.

Se estudiarán los cambios en el coeficiente de absorción ( $\alpha^{(3)}$ ) e índice de refracción ( $\eta^{(3)}$ ) que surgen como consecuencia de la adición del acoplamiento intramolecular en el modelo cuántico del sistema molecular. La discusión del efecto causado por la interacción entre los movimiento nuclear y electrónico abarcará el empleo de transiciones entre niveles vibracionales distintos y una intensidad para el factor de acoplamiento alterable. El impacto de los momentos dipolares permanentes del sistema desacoplado y la variación de los parámetros del haz de bombeo también serán presentados. Todos estos casos se resumen gráficamente en la Fig. 5.1.

Para evaluar las propiedades ópticas se emplean generalmente colorantes orgánicos [52, 53]. Los colorantes orgánicos son conocidos por presentar respuestas no lineales fácilmente medibles al interactuar con campos electromagnéticos fuertes, lo que los convierte en sistemas de gran utilidad en el campo de la óptica no lineal y varias áreas de investigación como la comunicación óptica y el diseño de dispositivos [52, 53].



**Figura 5.1:** Mapa que resume las gráficas de las propiedades ópticas presentadas, con las principales características del sistema.

Las moléculas orgánicas cuyas propiedades ópticas serán evaluadas en el capítulo son el colorante Cloruro Verde de Malaquita y el colorante de Cianina, cuyos parámetros moleculares característicos se enlistan en la tabla 5.1:

Magnitud física	Notación	Cloruro Verde de Malaquita	Colorante de Cianina	Fuente
Tiempo de relajación longitudinal [s]	$T_1$	$1,1 \times 10^{-12}$	$1 \times 10^{-12}$	[54]
Tiempo de relajación transversal [s]	$T_2$	$1,1 \times 10^{-12}$	$3,00 \times 10^{-13}$	[54]
Frecuencia de Bohr [ $s^{-1}$ ]	$\omega_0$	$3,06 \times 10^{15}$	$3,1854 \times 10^{14}$	[54, 55]

**Tabla 5.1:** Parámetros moleculares de los colorantes orgánicos.

Antes de proceder con la presentación de los resultados, se muestra a continuación un cuadro resumen de las características y ecuaciones de la susceptibilidad de los casos desarrollados en el Capítulo 3 y que serán analizados gráficamente:

	Acoplamiento intramolecular	Saturación haz de bombeo	$d$	$\chi^{(3)}$ real	$\chi^{(3)}$ imaginaria
<b>Caso I</b>	Si	No	$d=0$	ec. (4.45)	ec. (4.46)
<b>Caso II</b>	Si	No	$d \neq 0$	ec. (A.87)	ec. (A.86)
<b>Caso III</b>	Si	Si	$d=0$	ec. (4.27)	ec. (4.28)
<b>Caso IV</b>	Si	Si	$d \neq 0$	ec. (A.43)	ec. (A.36)

**Tabla 5.2:** Cuadro resumen de las características principales de los casos analizados.

## 5.1. Efectos del acoplamiento intramolecular en las propiedades ópticas no lineales

El efecto del modelo usado en el presente trabajo, donde se considera el acoplamiento intramolecular para el estudio de las propiedades ópticas no lineales en un sistema molecular de dos niveles sumergido en un reservorio mediante la técnica espectroscópica de MCO, se presenta gráficamente en esta sección.

Para explicar la repercusión del acoplamiento entre los movimientos electrónico y nuclear en el coeficiente de absorción e índice de refracción de las moléculas orgánicas, esta sección se dividirá en dos partes: (i) la primera consiste en una comparación directa entre los perfiles de las propiedades ópticas cuando se considera el acoplamiento intramolecular y cuando no se lo hace, (ii) en la segunda se analizará la influencia de los parámetros: factor de acoplamiento ( $v$ ) y presencia( $d \neq 0$ )/ausencia( $d = 0$ ) de mo-

mentos dipolares permanentes en las propiedades ópticas no lineales. Adicionalmente, se analizará el efecto de las transiciones entre distintos niveles vibracionales.

### 5.1.1. Propiedades ópticas no lineales en presencia y ausencia de acoplamiento intramolecular

En la Fig. 5.2 se presentan los perfiles de intensidad de las propiedades ópticas no lineales (coeficiente de absorción e índice de refracción) del colorante Cloruro Verde de Malaquita cuando el haz de bombeo de la MCO está a segundo orden, el haz de prueba a primer orden y se supone que la transición se da entre los niveles vibracionales fundamentales de cada uno de los dos estados electrónicos.

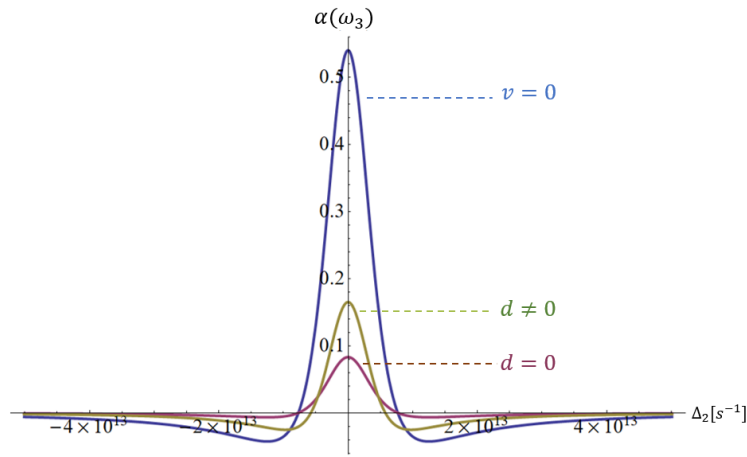
Las gráficas (a) y (b) de la Fig. 5.2 muestran 3 perfiles superpuestos con la intención de comparar entre:

- Sistema molecular que tiene un factor de acoplamiento ( $v$ ) igual a cero, el acoplamiento intramolecular no es considerado en el modelo.
- Modelo con acoplamiento intramolecular presente ( $v \neq 0$ ) e igual a 0,5 y cuya diferencia de momentos dipolares permanentes no es cero ( $d = \mu_{BB} - \mu_{AA} \neq 0$ ).
- Sistema con la diferencia de momentos dipolares permanentes igual a cero ( $d = 0$ ) y con acoplamiento intramolecular presente ( $v = 0,5$ ).

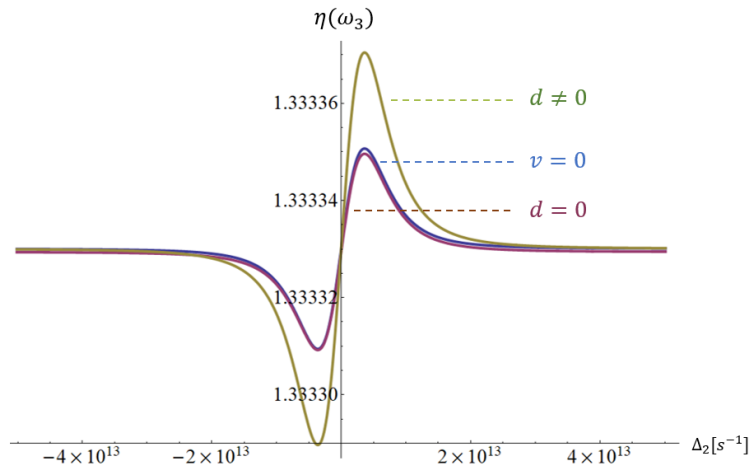
En la Fig. 5.2 (a) se evidencia que la posición donde la frecuencia de desintonización ( $\Delta_2$ ) es cero, la absorción alcanza su máximo. De acuerdo a lo señalado por Bersuker [12], esto significa que en este punto y sus alrededores la energía de los haces de luz que inciden sobre el material es absorbida con poca dispersión.

El coeficiente de absorción de la Fig. 5.2 presenta una clara disminución de la respuesta óptica cuando el modelo incluye acoplamiento intramolecular. El acoplamiento actúa a través de los momentos dipolares del sistema y es el factor determinante en la diferencia de intensidad entre los casos comparados debido a que  $\mu_{BA} < m_{ba}$ , con  $\mu_{ba}$  el momento dipolar en la base acoplada. Esto se verifica en la ecuación determinada en el capítulo 3 para los momentos dipolares de transición:

$$\mu_{BA} = \left( \frac{|W_{ab}|^{1/2}}{4|W_{ab}|^{1/2} + \Delta^2} \right)^{1/2} \left( m_{aa} - m_{bb} - \frac{\Delta}{|W_{ab}|} m_{ab} \langle \chi_{aj} | \chi_{bk} \rangle \right).$$



(a) Coeficiente de absorción.



(b) Índice de refracción.

**Figura 5.2:** Perfiles de intensidad de las propiedades ópticas no lineales del Cloruro Verde de Malaquita cuando el haz de bombeo de la MCO está a segundo orden y se supone la transición entre niveles vibracionales fundamentales. El perfil azul corresponde al sistema sin acoplamiento intramolecular, el perfil verde al sistema con acoplamiento intramolecular con momentos dipolares permanentes (caso II) y el rojo al sistema con acoplamiento intramolecular sin momentos dipolares permanentes (caso I).

Los momentos dipolares de transición reflejan su importancia no sólo en propiedades como el punto de fusión, ebullición o la reactividad de las moléculas, también lo hacen en la magnitud de la interacción entre el campo eléctrico y el sistema (interacción dipolar eléctrica). Su cuadrado ( $|\mu_{BA}|^2$ ) permite calcular la probabilidad de transición entre los niveles A y B, si el módulo del momento dipolar  $\mu_{BA}$  (que en general es inducido por los campos incidentes) es grande, el coeficiente de absorción y la probabilidad de que ocurra la transición también lo son. Si  $\mu_{BA} = 0$ , la energía de interacción es cero y la transición está prohibida.

En cuanto al índice de refracción, cuando el valor de desintonización es cero, éste coincide con el correspondiente al solvente (en este caso, el agua con  $\eta = 1,333$ ). Aquí, la diferencia entre perfiles (sin/con acoplamiento intramolecular y  $d = 0$ ) es casi imperceptible, aunque la intensidad decrece cuando el acoplamiento intramolecular está presente, en concordancia con lo ocurrido en el coeficiente de absorción.

Cuando el sistema posee acoplamiento intramolecular, pero varía en sí la diferencia de los momentos dipolares permanentes es cero o no, también hay un efecto en la intensidad de la propiedad óptica. El análisis al respecto se presentará más adelante.

El acoplamiento intramolecular, a través de los momentos dipolares, basa la magnitud de su influencia en el factor de acoplamiento  $v$  y en los momentos dipolares permanentes y de transición del sistema acoplado. A continuación, se trata estas variables con más detenimiento.

### 5.1.2. Efecto del factor de acoplamiento

Una vez revisado el contraste del perfil de la intensidad de las propiedades ópticas no lineales cuando se insertan los efectos del acoplamiento intramolecular en comparación con el caso en el que se desprecia, se analizará cómo el factor de acoplamiento  $v$ , que lo caracteriza, afecta a la intensidad del coeficiente de absorción e índice de refracción.

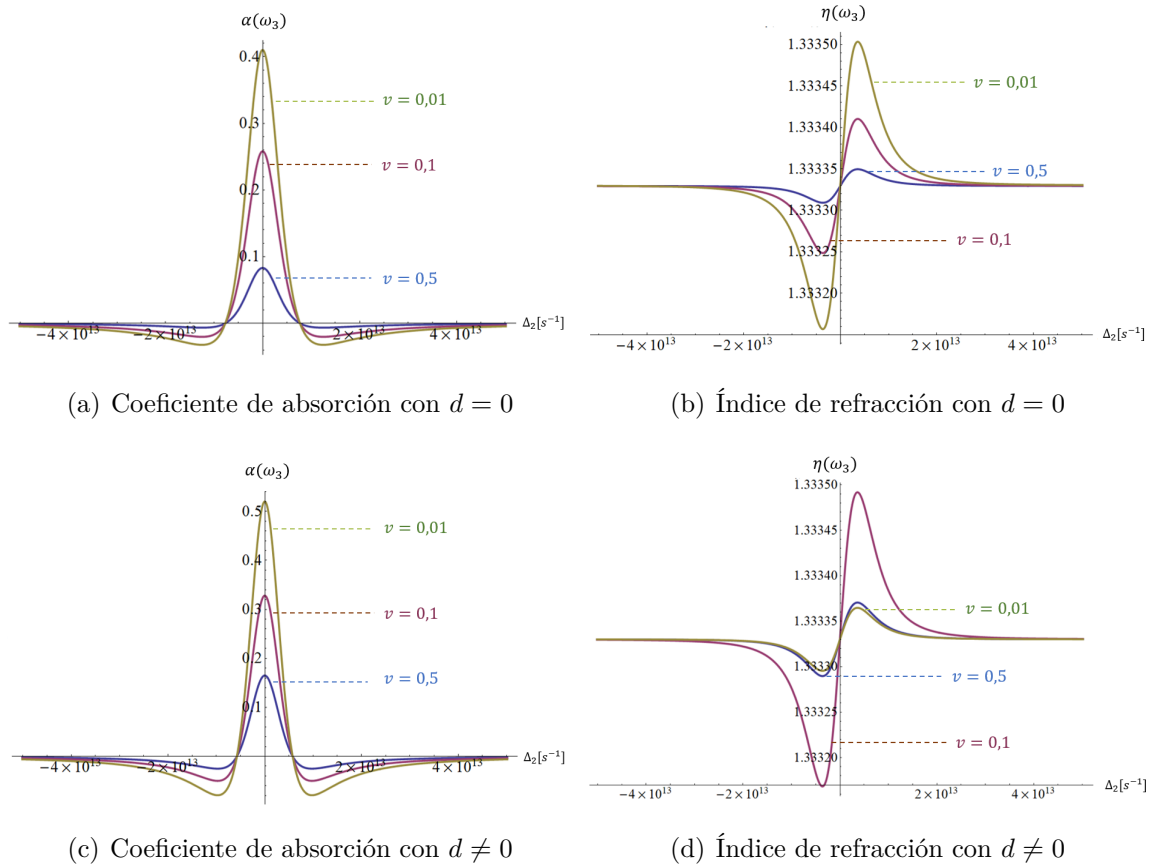
Las Figs. 5.3 (a) y 5.3 (b) presentan los perfiles de intensidad de las propiedades ópticas del Cloruro Verde de Malaquita cuando al factor de acoplamiento  $v$  se le asignan los valores  $\{0,01 - 0,1 - 0,5\}^1$  y  $d = 0$  (Caso I). Las Figs. 5.3 (c) y 5.3 (d) muestran a las propiedades bajo los mismos parámetros que en las gráficas (a) y (b) pero con una diferencia de momentos dipolares permanentes ( $d$ ) diferente de cero (Caso II).

Como se puede advertir en la figura presentada, un mayor valor en el factor de acoplamiento se traduce en una menor intensidad para la propiedad óptica, siempre que  $d$  sea asumido como nulo. A medida que el factor  $v$  se aproxima a cero, menor es el efecto del acoplamiento entre movimiento nuclear y electrónico de las moléculas en sus propiedades macroscópicas.

Se conoce que  $v$  juega un papel fundamental en la emisión de luz de una molécula al estimular transiciones no radiativas [56], por tanto, un factor de acoplamiento pequeño está relacionado con la anulación de éstas. Un  $v$  grande también está asociado a las desviaciones geométricas en una molécula, lo que se conoce como el efecto pseudo-Jahn-Teller [49].

---

<sup>1</sup>Los valores asignados al factor de acoplamiento en el presente trabajo han sido establecidos de acuerdo a lo contemplado en [23].

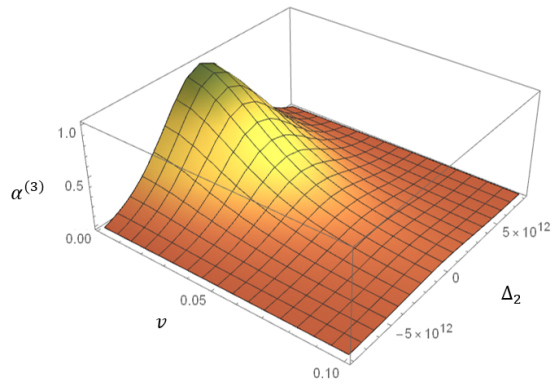


**Figura 5.3:** Perfiles de intensidad del coeficiente de absorción e índice de refracción del Cloruro Verde de Malaquita con factores de acoplamiento  $v = \{0,1 - 0,01 - 0,5\}$  cuando el haz de bombeo de la MCO está a segundo orden y se supone la transición entre niveles vibracionales fundamentales. El perfil azul corresponde al sistema a un  $v = 0,5$ , el perfil rojo a  $v = 0,1$  y el perfil verde a  $v = 0,01$ .

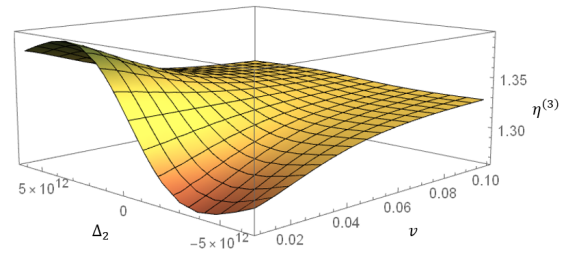
La Fig. 5.4 muestra cómo dependen el coeficiente de absorción e índice de refracción del parámetro de acoplamiento y de  $\Delta_2$  para el sistema molecular Cloruro Verde de Malaquita con acoplamiento intramolecular, haz de bombeo a segundo orden y haz de prueba a primero.

La magnitud del coeficiente de absorción tiende a decaer a medida que el factor de acoplamiento aumenta, al punto de provocar que el perfil prácticamente desaparezca si  $v$  supera el valor de 0.1. Una tendencia similar se observa en el caso del índice de refracción, en concordancia con lo previsto de acuerdo a las intensidades en 2D ya mostradas.

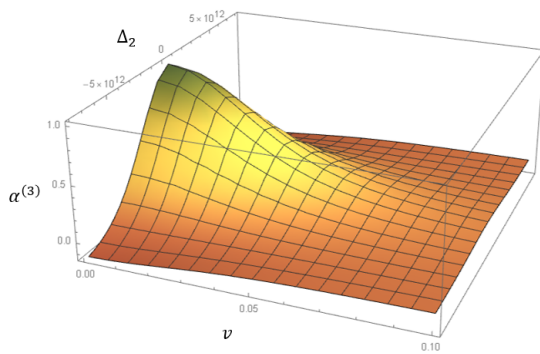




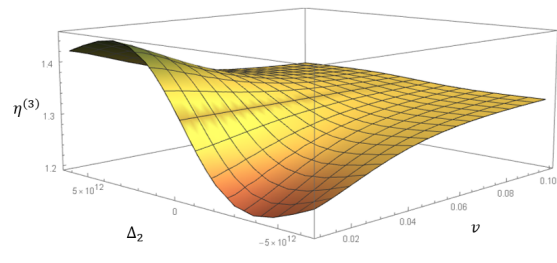
(a) Coeficiente de absorción caso I.



(b) Índice de refracción caso I.



(c) Coeficiente de absorción caso II.



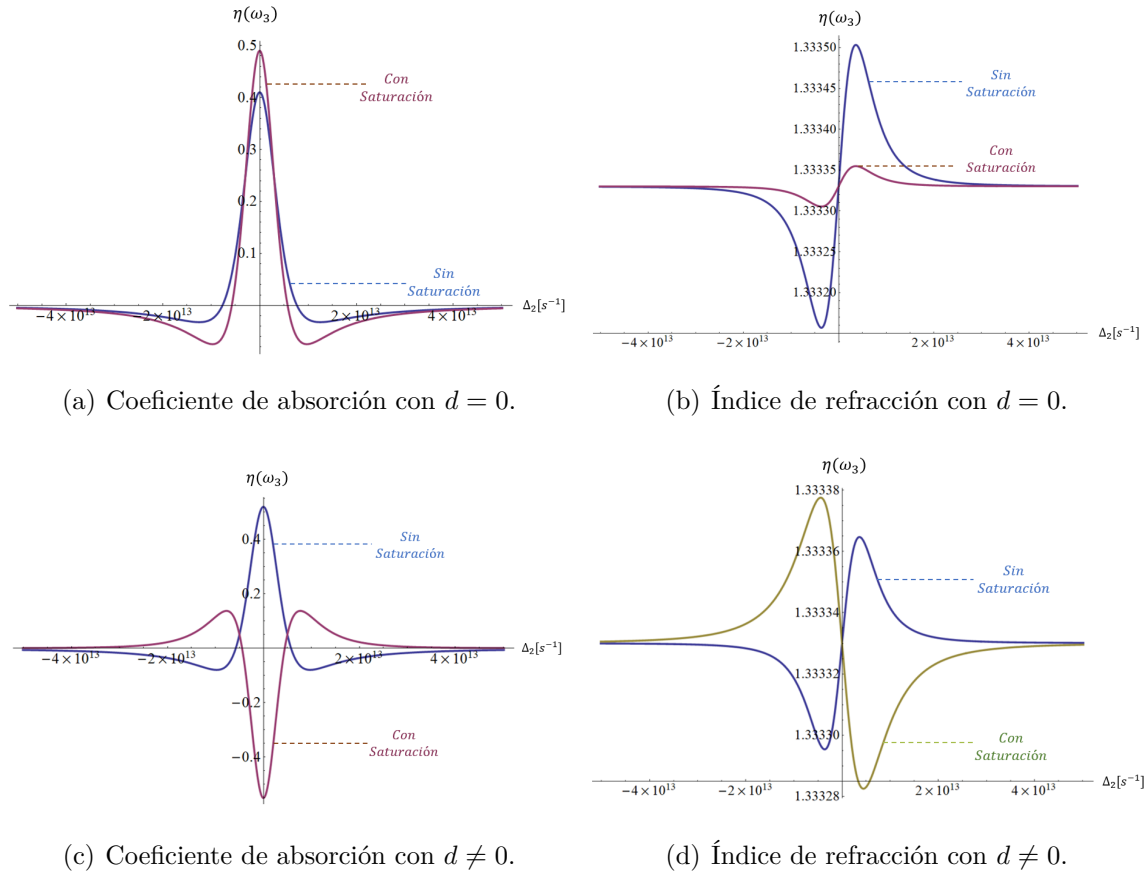
(d) Índice de refracción caso II.

**Figura 5.4:** Propiedad óptica no lineal a tercer orden vs factor de acoplamiento vs frecuencia de desintonización.

La forma que adoptan los perfiles de intensidad en la Fig. 5.4 ilustra la repercusión del valor de  $\nu$ : cuanto mayor sea el factor de acoplamiento intramolecular, menor es la capacidad que presenta un material de absorber fotones.

### 5.1.3. Efecto de los momentos dipolares permanentes

La Fig. 5.5, presentada a continuación, muestra los perfiles de intensidad de las propiedades ópticas no lineales del Cloruro Verde de Malaquita suponiendo la saturación del haz de bombeo de la MCO cuando el modelo incluye acoplamiento intramolecular y la diferencia de momentos dipolares permanentes es igual o diferente de cero (casos III y IV).



**Figura 5.5:** Perfiles de intensidad de las propiedades ópticas no lineales del Cloruro Verde de Malaquita con factor de acoplamiento  $v = 0,01$  cuando se supone la transición más probable (entre niveles vibracionales fundamentales). El perfil azul en las gráficas (a) y (b) corresponde a la propiedad óptica de un sistema con una diferencia de momentos dipolares permanentes nula con el haz de bombeo del proceso de MCO es considerado a segundo orden; el perfil rojo indica que se ha considerado ahora el haz de bombeo a todos los órdenes. En las gráficas (c) y (d) se presenta la forma de  $\alpha$  y  $\eta$  cuando  $d \neq 0$  en un contraste entre un haz de bombeo con y sin saturación.

Las Figs. 5.2, 5.3 y 5.5 presentan los perfiles de las propiedades ópticas no lineales bajo el régimen de acoplamiento intramolecular cuando  $d = 0$  y  $d \neq 0$  en base a las expresiones resultantes para los 4 casos desarrollados en el capítulo anterior. El primer juicio al que se llega al observar las gráficas es que cuando se prescinde de la diferencia  $d$  (Figs. 5.2, 5.3 (a), 5.3 (b), 5.5 (a) y 5.5 (b)), el pico de intensidad del coeficiente de absorción disminuye sin importar la magnitud del factor de acoplamiento con respecto a los casos para los cuales  $d \neq 0$ . El comportamiento observado está íntimamente relacionado con los cambios que sufren los momentos dipolares del sistema. Un  $d \neq 0$  significa que por lo menos uno de los estados del sistema molecular no tiene paridad definida, lo que se traduce en la presencia de elementos diagonales en el operador del momento dipolar [3,57]. La existencia de estos elementos diagonales en el Hamiltoniano

de interacción altera las propiedades ópticas no lineales de un sistema molecular en la intensidad de sus respuestas, y ocasiona la aparición transiciones de multifotones antes no permitidas, dispersión Raman o absorción de dos fotones [8, 57, 58]. Por ejemplo, el rol de los momentos dipolares permanentes es importante en moléculas polares pues están involucrados en los mecanismos de excitación de dos fotones y cuantifican la transferencia de carga intramolecular durante la excitación electrónica [59, 60].

Las Figs. 5.5 (c) y 5.5 (d) son el resultado de un desarrollo donde la AOR no fue empleada (al contrario del resto de casos), es decir no hay pérdida de información y por tanto hay más términos en las ecuaciones (ecs. (A.43) y (A.36)) que contribuyen a la intensidad de las propiedades ópticas. Se ha demostrado que la introducción de la aproximación, bajo el esquema de saturación, no permite observar el efecto de los momentos dipolares permanentes en el coeficiente de absorción e índice de refracción del sistema [8]. La disminución en la intensidad del coeficiente de absorción cuando la diferencia de momentos dipolares permanentes es cero se sustenta en una pérdida de información atribuida al elemento oscilante de matriz de densidad  $\rho_{BB}(\omega_3)$  presente en la ec. (A.86) y que es proporcional a  $d$ .

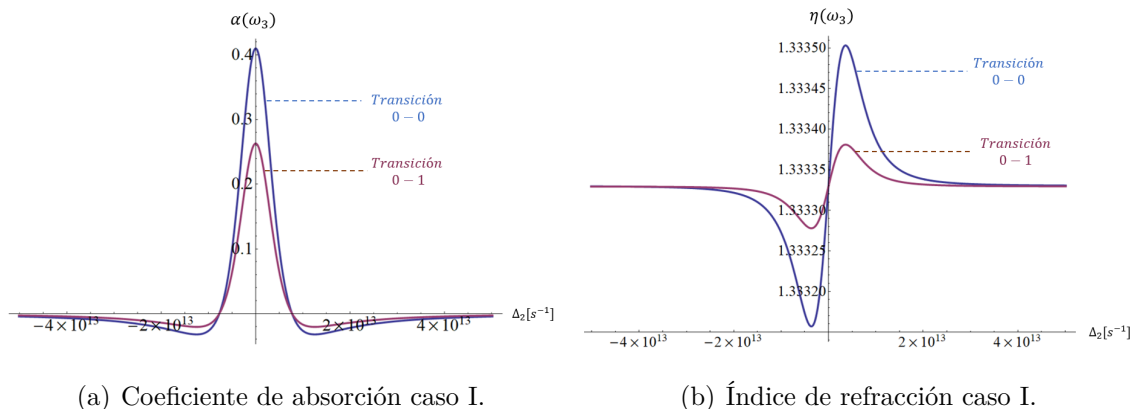
En general, en investigaciones donde se estudia la respuesta óptica no lineal de sistemas sin acoplamiento intramolecular, los momentos dipolares son parámetros invariables de la base acoplada del sistema  $\{m_{ab}, m_{ba}, m_{aa}, m_{bb}\}$  [7, 24, 58, 61]. Sin embargo, bajo las condiciones del presente trabajo, los momentos dipolares son funciones que dependen de la información estructural de la molécula. Entre éstos, los momentos dipolares permanentes y de transición  $m_{ab}$ ,  $m_{ba}$ ,  $m_{aa}$  y  $m_{bb}$  (ecs. (3.63) y (3.64)). Por tanto, aún si las moléculas de estudio son simétricas y los momentos dipolares  $m_{aa}$  y  $m_{bb}$  son cero, los momentos dipolares permanentes en la base desacoplada existen ( $d \neq 0$ ) y generan un efecto significativo en la respuesta óptica del sistema.

#### 5.1.4. Efecto de las transiciones entre niveles vibracionales

Cuando campos eléctricos interactúan con un sistema, ocasionan transiciones entre los niveles electrónicos. En base al modelo usado en el presente trabajo, estas transiciones pueden darse entre el estado fundamental del primer estado electrónico y el estado fundamental o primer estado excitado del segundo estado electrónico. La influencia de la transición en los momentos dipolares del sistema está cuantificada a través de la integral de solapamiento de las funciones vibracionales definida en la sección 3.3.4.

Se presentan a continuación, en la Fig. 5.6, los perfiles del coeficiente de absorción e índice de refracción del Cloruro Verde de Malaquita con un factor de acoplamiento

de 0.01 y a tercer orden en los campos incidentes para las transiciones referidas.



**Figura 5.6:** Propiedad óptica no lineal a tercer orden para dos transiciones vibracionales diferentes. La curva azul hace referencia a la transición del estado fundamental (llamado 0) del estado electrónico  $|A\rangle$  al estado fundamental del estado electrónico  $|B\rangle$  y la curva roja del estado fundamental al primer estado excitado (llamado 1).

La figura indica que, para un sistema de condiciones dadas, una transición a un estado superior provoca que la intensidad de las propiedades ópticas no lineales sea menor.

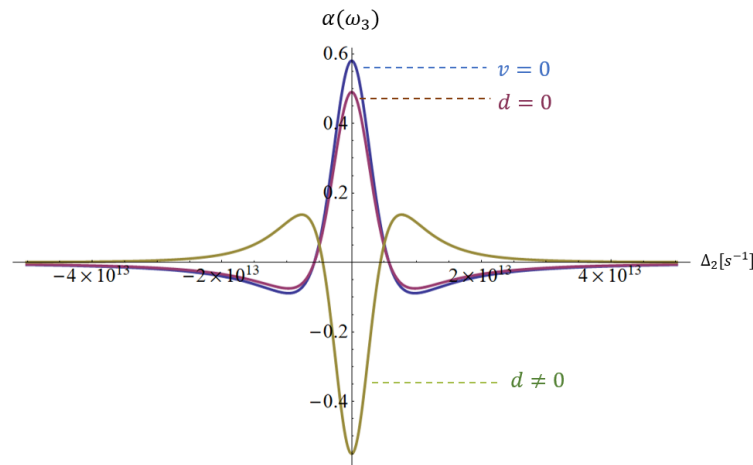
El cuadrado de la integral de solapamiento  $\langle \chi_{Aj} | \chi_{Bk} \rangle$  entre funciones vibracionales de diferentes estados electrónicos determina la probabilidad de ocurrencia de la transición entre dichos niveles y las intensidades de las líneas en el espectro de la molécula [50,62]. Por tanto, la transición  $\langle \chi_{A0} | \chi_{B1} \rangle$  es menos probable que  $\langle \chi_{A0} | \chi_{B0} \rangle$ , hecho reflejado en una intensidad menor en el perfil del coeficiente de absorción e índice de refracción.

Hasta este punto se ha llevado a cabo un análisis del impacto del acoplamiento intramolecular en las propiedades ópticas no lineales a través de la variación de parámetros como el factor de acoplamiento. En adelante, se mostrará qué pasa con los perfiles cuando la variable caracteriza los campos incidentes o la estructura del sistema molecular.

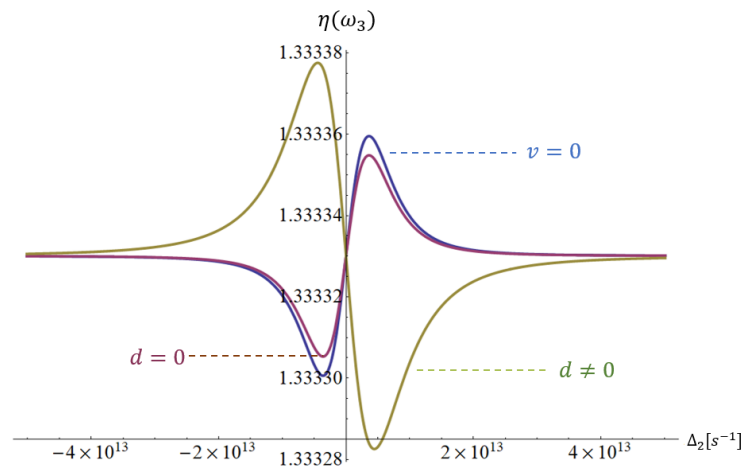
## 5.2. Efecto de la saturación del haz de bombeo

El desarrollo en el haz de bombeo a todos los órdenes en las EOB tiende a generar una mayor intensidad en el coeficiente de absorción e índice de refracción de las moléculas con acoplamiento intramolecular, como se observa en la Fig. 5.5.

El efecto de la saturación en el modelo (Fig. 5.5) se puede comparar con el caso donde el sistema no posee acoplamiento intramolecular, como se muestra en la Fig. 5.7.



(a) Coeficiente de absorción.



(b) Índice de refracción.

**Figura 5.7:** Perfiles de intensidad de las propiedades ópticas no lineales del Cloruro Verde de Malaquita cuando el haz de bombeo de la MCO es saturado y se supone la transición entre niveles vibracionales fundamentales de dos niveles electrónicos diferentes. El perfil azul corresponde al sistema sin acoplamiento intramolecular, el perfil verde al sistema con acoplamiento intramolecular de  $v = 0,01$  con momentos dipolares permanentes (caso IV) y el rojo al sistema con acoplamiento intramolecular de  $v = 0,01$  sin momentos dipolares permanentes (caso III).

De acuerdo a la Fig. 5.7, para el coeficiente de absorción, el caso donde el sistema se caracteriza por un  $v = 0$  mantiene una intensidad mayor que donde se trabaja con un haz de luz en el régimen de saturación. Esto se debe a que la saturación hace que el nivel fundamental del sistema esté despoblado, haciendo que la absorción del sistema sea menor. Las propiedades ópticas aumentarán su valor si el tiempo que

necesita el sistema para perder la coherencia de los dipolos eléctricos inducidos crece. Sin saturación, el nivel fundamental del modelo está altamente poblado produciendo una absorción alta. La saturación está asociada a una mayor transmisión de los campos a través del material, indicando una baja dispersión. Mientras mayor sea la dispersión y la absorción que sufre el haz de señal menor será su intensidad.

Cuando el modelo presenta una diferencia de momentos dipolares permanentes diferentes de cero y saturación, los momentos dipolares de transición que caracterizan el sistema en la base desacoplada cambian de signo. Para el caso del coeficiente de absorción, esto implica que pasó por el cero anulando la señal de MCO.

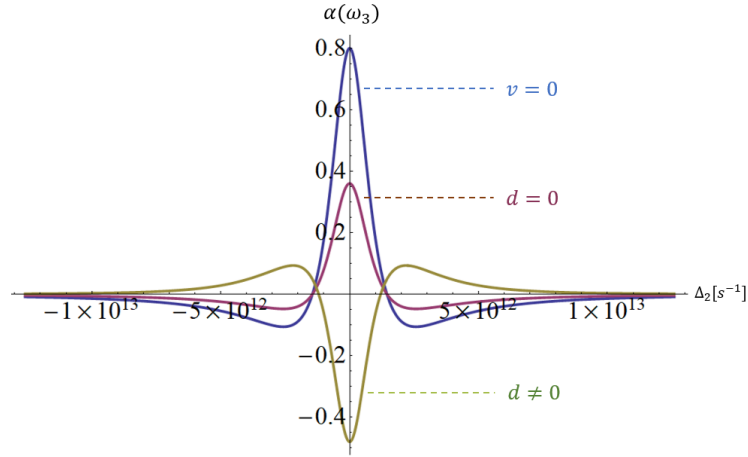
### 5.3. Efectos de la estructura molecular

Con el objetivo de estudiar el efecto que tiene la estructura del sistema molecular en las propiedades ópticas no lineales, se simulan los perfiles de intensidad del coeficiente de absorción e índice de refracción de dos colorantes orgánicos (Cloruro Verde de Malaquita y colorante de Cianina) cuyos parámetros característicos han sido previamente detallados en la tabla 5.1.

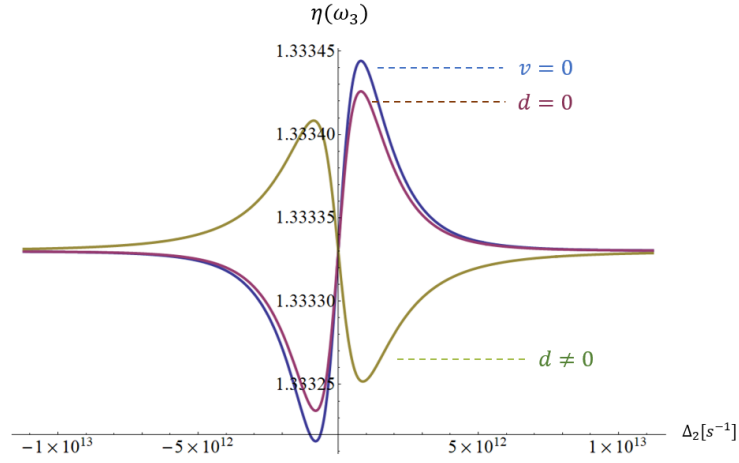
El efecto de la estructura molecular en la respuesta óptica se muestra en la Fig. 5.7 para el Cloruro Verde de Malaquita y en la Fig. 5.8 para el colorante de Cianina.

Una molécula diferente a la hasta aquí estudiada implica una distribución de carga distinta, es decir los momentos dipolares permanentes y de transición que caracterizan al sistema cambian. Los parámetros como la frecuencia de Borh y los tiempos de relajación son tomados como constantes para cada colorante en el presente trabajo, de acuerdo a lo establecido en la tabla 5.1.

En el caso del Cloruro Verde de Malaquita, los tiempos de relajación ( $T_1$ ,  $T_2$ ) y la frecuencia  $\omega_0$  son mayores en magnitud que los del colorante de Cianina, esto se ve reflejado a través de los momentos dipolares en el índice de refracción y el coeficiente de absorción. Las intensidades de las propiedades ópticas no lineales a tercer orden del Cloruro Verde de Malaquita son mayores a las correspondientes al colorante de Cianina.



(a) Coeficiente de absorción del colorante de Cianina.



(b) Índice de refracción del colorante de Cianina.

**Figura 5.8:** Perfiles de intensidad del coeficiente de absorción e índice de refracción del colorante de Cianina con factor de acoplamiento  $v = 0,01$  cuando el haz de bombeo de la MCO está a todos los órdenes y la transición se da entre niveles vibracionales fundamentales. Los perfiles azul, rojo y verde hacen referencia a un modelo sin acoplamiento intramolecular, con  $d = 0$  y  $d \neq 0$ , respectivamente.

En general, se observa que la acción de los momentos dipolares permanentes y de transición es fundamental en la determinación de las propiedades ópticas de un sistema molecular debido que éstos dependen del acoplamiento intramolecular y la estructura del material. Además, la inclusión del acoplamiento intramolecular en el modelo cuántico modifica las funciones de onda que describen al sistema y admite la existencia de momentos dipolares permanentes en moléculas que, en principio, tienen simetría de paridad.

# Capítulo 6

## CONCLUSIONES

En el presente trabajo se analizaron los perfiles de intensidad de las propiedades ópticas no lineales (coeficiente de absorción e índice de refracción) de colorantes orgánicos inmersos en un reservorio térmico a través de la señal del proceso de MCO. El análisis se enfocó principalmente en los efectos de la inserción del acoplamiento intramolecular en el modelo cuántico de sistemas moleculares sobre su respuesta óptica a campos electromagnéticos intensos. Para este fin, las moléculas se modelaron como sistemas de dos niveles electrónicos (cada uno con una estructura vibracional) que interactúan con dos campos electromagnéticos incidentes a través de la aproximación dipolar eléctrica. La evolución del sistema molecular se describió con la ecuación de Liouville, a partir de la cual se derivó las EOB que detallan la dinámica poblacional y la coherencia entre el estado fundamental y el estado excitado del sistema. Para la resolución de las EOB se utilizó un esquema perturbativo hasta tercer orden en la amplitud de los campos.

El acoplamiento intramolecular se estudió como una perturbación incluida en el Hamiltoniano total del sistema molecular y se usó métodos variacionales para resolver las ecuaciones seculares que generan las funciones de onda del sistema, a partir de las cuales se determinó los momentos dipolares de transición y permanentes. Con la resolución de las EOB en el espacio de frecuencias, se derivó la polarización macroscópica inducida en el sistema a tercer orden en un régimen local. A partir de la polarización, se encontró la susceptibilidad óptica no lineal a tercer orden y con ello, se derivó el índice de refracción y el coeficiente de absorción de los sistemas moleculares.

La intensidad de las propiedades ópticas de sistemas moleculares con acoplamiento intramolecular disminuye en magnitud en comparación con aquellas donde no está presente. Su efecto en la intensidad está cuantificado por parámetros como el factor de acoplamiento y los momentos dipolares de transición y permanentes del sistema. La



magnitud del factor de acoplamiento es inversamente proporcional al valor del coeficiente de absorción e índice de refracción, si el factor  $v$  se aproxima a cero, menor es la secuela del acoplamiento entre movimiento nuclear y electrónico de las moléculas en sus propiedades macroscópicas.

El acoplamiento intramolecular permite que moléculas con simetría de paridad exhiban propiedades ópticas no lineales donde los momentos dipolares permanentes no se anulan, lo que genera una disminución en el pico de intensidad del coeficiente de absorción e índice de refracción.

La saturación del haz de bombeo de la MCO genera una mayor intensidad en el coeficiente de absorción e índice de refracción de las moléculas con acoplamiento intramolecular, independientemente de factores como los momentos dipolares permanentes y entre qué niveles se de la transición vibracional.

A lo largo de este trabajo se pudo estudiar las propiedades ópticas no lineales, coeficiente de absorción e índice de refracción, de sistemas moleculares cuyo modelo presenta acoplamiento intramolecular.

La magnitud de las propiedades ópticas está fuertemente ligada a la estructura de las moléculas a través de los momentos dipolares permanentes, de transición y frecuencia de Bohr. Se encontró que el acoplamiento intramolecular disminuye los valores de  $\alpha$  y  $\eta$  independientemente del tipo de material. Esto está en perfecta concordancia con investigaciones previas, logrando reproducir resultados previos reportados.

# Referencias

- [1] Y. R. Shen. *Principles of Nonlinear Optics*. Wiley Classics Library, 1984.
- [2] D. Christodoulides, I. Khoo, G. Salamo, G. Stegeman, and E. Van Stryland. Non-linear refraction and absorption: mechanisms and magnitudes. *Advances in Optics and Photonics*, 2(1):60–200, 2010.
- [3] R. W. Boyd. *Nonlinear Optics*. Academic Press, 2008.
- [4] T. Guangjun. *Electron-vibration coupling and its effects on optical and electronic properties of single molecules*. PhD thesis, Department of Theoretical Chemistry and Biology. Royal Institute of Technology, 2013.
- [5] F. Kajzar, F. Charra, J. Nunzi, P. Raimond, E. Idiart, and M. Zagorska. Third order nonlinear optical properties of functionalized polymers. In Paras N. Prasad, editor, *Frontiers of Polymers and Advanced Materials*, chapter 11, pages 141–153. Springer, Berlin, 1994.
- [6] E. Squitieri, M. Garcia-Sucre, J. L. Paz, and V. Mujica. Refractive index in a dilute solution of molecules with intramolecular coupling up to third order in the external field. *Molecular Physics*, 82(1):227–234, 1994.
- [7] J. L. Paz, L. Rodríguez, J. León, J. Cárdenas, L. Lascano, and C. Costa. Estudios de simetrías en las propiedades ópticas no lineales de sistemas moleculares. *Óptica Pura y Aplicada*, 49(4):205–218, 2016.
- [8] J. L. Paz, A. Mastrodomenico, J. Cárdenas, L. Rodriguez, and C. Costa. Nonlinear optical properties in molecular systems with non-zero permanent dipole moments in Four-Wave Mixing under stochastic considerations. In S. H. Lin, A. A. Villaeys, and Yuichi Fujimura, editors, *Advances in MultiPhoton Processes and Spectroscopy*, volume 23, chapter 5, pages 211–248. World Scientific Publishing, 2016.
- [9] M. Garcia-Sucre, E. Squitieri, J. L. Paz, and V. Mujica. Absorptive and dispersive processes in a two-level molecule with intramolecular coupling and non-zero

- permanent dipole moment. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 27(20):4945–4972, 1994.
- [10] J. Castro, E. Yépez, and J. Soto. No adiabaticidad en moléculas y el efecto Jahn-Teller. *Revista Mexicana de Física*, 50(2):123–131, 2004.
- [11] T. Cusati, J. L. Paz, and A. Hernández. Effects of the dipole moments behavior on a vibronic coupling model for the Four-Wave Mixing signal. *International Journal of Quantum Chemistry*, 98(5):425–433, 2004.
- [12] I. Bersuker. *The Jahn-Teller Effect*. Cambridge University Press, 2006.
- [13] B. Di Bartolo and V. Goldberg. *Radiationless Processes*. Springer, 1980.
- [14] T. Azumi and K. Matsuzaki. What does the term “vibronic coupling” mean? *Photochemistry and Photobiology*, 25(3):315–326, 1977.
- [15] J. L. Paz, M. García-Sucre, E. Squitieri, and V. Mujica. The effect of intramolecular coupling on the optical susceptibilities of a two-level molecule. *Chemical Physics Letters*, 217(3):333–341, 1994.
- [16] J. Dunn, H. Alqannas, and A. Lakin. Jahn–Teller effects and surface interactions in multiply-charged fullerene anions and the effect on scanning tunneling microscopy images. *Chemical Physics*, 460:14–25, 2015.
- [17] K. Walczak. The influence of vibronic coupling on the shape of transport characteristics in inelastic tunneling through molecules. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 33(1):110–115, 2006.
- [18] G. Gryliuk, M. Ratsep, S. Hildebrandt, K. Irrgang, H. Eckert, and J. Pieper. Excitation energy transfer and electron-vibrational coupling in phycobiliproteins of the cyanobacterium *Acaryochloris marina* investigated by site-selective spectroscopy. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics*, 1837(9):1490–1499, 2014.
- [19] N. Iwahara, T. Sato, and K. Tanaka. Molecular design for high-spin molecules in view of vibronic couplings. *Polyhedron*, 30(18):3048–3053, 2011.
- [20] R. Stones and A. Olaya-Castro. Vibronic coupling as a design principle to optimize photosynthetic energy transfer. *Chem*, 1(6):822–824, 2016.
- [21] J. Kushmerick, J. Lazorcik, C. Patterson, and R. Shashidhar. Vibronic contributions to charge transport across molecular junctions. *Nano Letters*, 4(4):639–642, 2004.

- [22] S. Kera, H. Yamane, and N. Ueno. First-principles measurements of charge mobility in organic semiconductors: Valence hole–vibration coupling in organic ultrathin films. *Progress in Surface Science*, 84(5):135–154, 2009.
- [23] J. L. Paz, T. Cusati, M. Salazar, and A. Hernández. Study and characterization of resonances in the Four-Wave Mixing signal of a two-level system with intramolecular coupling. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 211(2):198–210, 2002.
- [24] J. L. Paz, T. Cusati, A. Hernández, and M. Salzar. Influencia de parámetros moleculares sobre la respuesta de señal de Mezcla de Cuatro Ondas. *Scientific Journal from the Experimental Faculty of Sciences, at La Universidad del Zulia*, 11(2):151–161, 2003.
- [25] D. Williams. Organic polymeric and non-polymeric materials with large optical nonlinearities. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 23(9):690–703, 1984.
- [26] M. Papadopoulos, A. Sadlej, and J. Leszczynski. *Nonlinear Optical Properties of Matter*. Springer, 2006.
- [27] W. Hill and C. Lee. *Light-Matter Interaction: Atoms and Molecules in External Fields and Nonlinear Optics*. Wiley-VCH, 2006.
- [28] N. Bloembergen. *Nonlinear Optics*. World Scientific, 1996.
- [29] T. Verbiest, K. Clays, and V. Rodriguez. *Second-order Nonlinear Optical Characterization Techniques: An Introduction*. CRC Press, 2009.
- [30] A. Morita. *Theory of Sum Frequency Generation Spectroscopy*. Springer, 2018.
- [31] G. New. *Introduction to Nonlinear Optics*. Cambridge University Press, 2011.
- [32] C. Li. *Nonlinear Optics: Principles and Applications*. Springer, 2017.
- [33] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloe. *Quantum Mechanics*. John Wiley Sons Ltd, 2006.
- [34] K. Blum. *Density Matrix Theory and Applications*. Plenum Press, 1981.
- [35] P. Meystre and M. Sargent. *Elements of Quantum Optics*. Springer, 2007.
- [36] P. Geldof, R. Rettschnick, and G. Hoytink. Vibronic coupling and radiative transitions. *Chemical Physics Letters*, 10(5):549–558, 1971.

- [37] S. Saddique and G. Worth. Applying the vibronic coupling model Hamiltonian to the photoelectron spectrum of cyclobutadiene. *Chemical Physics*, 329(1):99–108, 2006.
- [38] F. Fisher and E. Lim. Non-Born-Oppenheimer vibronic coupling and deuterium isotope effect on T1→S0 radiative transitions of aromatic hydrocarbons. *Chemical Physics Letters*, 14(1):40–45, 1972.
- [39] M. García-Sucre, F. Goychman, and R. Lefebvre. Adiabatic corrections in a simple model of two interacting electronic-potential curves. *Physical Review A*, 2(5):1738–1745, 1970.
- [40] J. Zhang. *Theory and Application of Quantum Molecular Dynamics*. World Scientific Publishing Co, 1999.
- [41] F. Hagelberg. *Electron Dynamics In Molecular Interactions: Principles And Applications*. Imperial College Press, 2014.
- [42] R. Fulton and M. Gouterman. Vibronic coupling. II. Spectra of dimers. *The Journal of Chemical Physics*, 41(8):2280–2286, 1964.
- [43] A. Bohm, A. Mostafazadeh, H. Koizumi, Q. Niu, and J. Zwanziger. Crossing of potential energy surfaces and the molecular Aharonov-Bohm Effect. In *The Geometric Phase in Quantum Systems*, chapter 9, pages 195–224. Springer, 2003.
- [44] E. Teller. The crossing of potential surfaces. *The Journal of Physical Chemistry*, 41(1):109–116, 1937.
- [45] F. Bernardi, M. Olivucci, and M. Robb. Potential energy surface crossings in organic photochemistry. *Chemical Society Reviews*, 25(5):321–328, 1996.
- [46] J-L. Oudar and Y. R. Shen. Nonlinear spectroscopy by multiresonant Four-Wave Mixing. *Physical Review A*, 22(3):1141–1158, 1980.
- [47] R. Fulton and M. Gouterman. Vibronic coupling. I. Mathematical treatment for two electronic states. *The Journal of Chemical Physics*, 35(3):1059–1070, 1961.
- [48] Y. Chiang, S. Klaiman, F. Otto, and L. Cederbaum. The exact wavefunction factorization of a vibronic coupling system. *The Journal of Chemical Physics*, 140(5):054104–1–9, 2014.

- [49] W. Grochala and R. Hoffmann. Chemistry of vibronic coupling. 3. How one might maximize off-diagonal dynamic vibronic coupling constants for intervalence charge-transfer (ivct) states in an aba system (a, b) alkali metal, h, halogen)? *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(43):9740–9749, 2000.
- [50] I. Guseinov, B. Mamedov, and A. Ekenoglu. Analytical evaluation of two-center Franck-Condon overlap integrals over harmonic oscillator wave function. *Journal of Physical Sciences*, 61(3-4):141–145, 2006.
- [51] J. Wei. Third-order nonlinear effects. In *Nonlinear Super-Resolution Nano-Optics and Applications*, chapter 2, pages 13–18. Springer, Berlin, 2015.
- [52] M. Hutchings, S. Allen, J. Bone, A. Burgess, N. Carter, D. Devonald, A. Eaglesham, S. Froggat, T. Ryan, R. Sampson, and R. Swart. Application of dyes in nonlinear optical materials. *Chimia International Journal for Chemistry*, 45(10):285–287, 1991.
- [53] S. Zongo, M. Dhlamini, A. Kerasidou, P. Beukes, B. Sahraoui, and M. Maaza. Linear and nonlinear optical absorption characterization of natural laccaic acid dye. *Applied Physics B*, 120(3):389–396, 2015.
- [54] F. García-Golding. Spectral-diffusion effects in polarization spectroscopy. *Journal of the Optical Society of America*, 73(1):59–62, 1983.
- [55] Y. Tatsuo and S. Hirotohi. Study of ultra-fast relaxation processes by resonant Rayleigh-type optical mixing. I. Theory. *Physical Review A*, 17(1):309–323, 1978.
- [56] T. Sato. Efficient emitting molecules in organic light-emitting diodes on the basis of the control of vibronic couplings. *Journal of Physics: Conference Series*, 833(1):012020–1–12, 2017.
- [57] M. Kmetić and W. Meath. Permanent dipole moments and multiphoton resonances. *Physics Letters A*, 108(7):340–343, 1985.
- [58] R. Bavli, D. Heller, and Y. Band. Nonlinear optical properties of two-level systems with permanent dipole moments. *Physical Review A*, 41(7):3960–3968, 1990.
- [59] B. Jagatap and W. Meath. Contributions of permanent dipole moments to molecular multiphoton excitation cross sections. *Journal of the Optical Society of America B*, 19(11):2673–2681, 2002.

- [60] L. Dávila and D. Andrews. Effects of permanent dipole moments in high-order optical nonlinearity. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 32(9):2277–2293, 1999.
- [61] J. L. Paz, A. Mastrodomenico, and M. Izquierdo. Symmetry properties in the study of the Rayleigh-type optical mixing signal in presence of a thermal bath. *Journal of Nonlinear Optical Physics and Materials*, 22(1):1–13, 2013.
- [62] A. Hughes. Zero-phonon transitions and vibrational structure. *Journal de Physique Colloques*, 28(8-9):C4–55–65, 1967.
- [63] A. Witkowski and W. Moffitt. Electronic spectra of dimers: Derivation of the fundamental vibronic equation. *The Journal of Chemical Physics*, 33(3):872–875, 1960.
- [64] A. Painelli, L. Del Freato, and F. Terenziani. Vibronic contributions to resonant NLO responses: two-photon absorption in push-pull chromophores. *Chemical Physics Letters*, 346(5-6):470–478, 2001.
- [65] F. Chen, X. Zhaoc, and W. Liang. One- and two-photon absorption spectra of the yellow fluorescent protein citrine: effects of intramolecular electron-vibrational coupling and intermolecular interactions. *Molecular Physics*, 116(7-8):885–897, 2018.
- [66] E. Condon. Coupling of electronic and nuclear motions in diatomic molecules. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 13(6):462–466, 1927.
- [67] M. Fewell. Adiabatic elimination, the Rotating Wave Approximation and two-photon transitions. *Optics Communications*, 253(1):125–137, 2005.
- [68] G. Ford and R. O’Connell. The Rotating Wave Approximation (RWA) of quantum optics: serious defect. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 243(3):377–381, 1997.
- [69] J. Liu and Z. Li. Interaction of a two-level atom with single-mode optical field beyond the Rotating Wave Approximation. *Optics Express*, 22(23):28671–82, 2014.
- [70] W. Bron and M. Wagner. Vibrational coupling of nearly degenerate electronic states. *Physical Review*, 145(2):689–698, 1966.

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



# Anexos A

## Anexos

**Caso IV: Ecuaciones para el sistema molecular con momentos dipolares permanentes no nulos en condiciones de saturación del haz de bombeo y primer orden en el haz de prueba bajo consideraciones diabáticas.**

Sistema de ecuaciones a diferentes frecuencias para resolver la componente de Fourier asociada a la coherencia,  $\rho_{BA}(\omega_3)$ :

$$D_{\omega_1-\omega_2}\rho_{BA}(\omega_1-\omega_2) = i[\rho_D(-\omega_2)\Omega_1 + \rho_D(2\omega_1-\omega_2)\Omega_1^* + \rho_D(\omega_1)\Omega_2^* - \rho_{BA}(-\omega_2)\Omega_{d1} - \rho_{BA}(2\omega_1-\omega_2)\Omega_{d1}^* - \rho_{BA}(\omega_1)\Omega_{d2}^*] \quad (\text{A.1})$$

$$D_{3\omega_1-\omega_2}\rho_{BA}(3\omega_1-\omega_2) = i[\rho_D(2\omega_1-\omega_2)\Omega_1 - \rho_{BA}(2\omega_1-\omega_2)\Omega_{d1}] \quad (\text{A.2})$$

$$D_{2\omega_1}\rho_{BA}(2\omega_1) = i[\rho_D(\omega_1)\Omega_1 - \rho_{BA}(\omega_1)\Omega_{d1}] \quad (\text{A.3})$$

$$D_{-\omega_2}\rho_{BA}(-\omega_2) = i[\rho_D(-\omega_1-\omega_2)\Omega_1 + \rho_D(\omega_1-\omega_2)\Omega_1^* + \rho_D^{dc}\Omega_2^* - \rho_{BA}(-\omega_1-\omega_2)\Omega_{d1} - \rho_{BA}(\omega_1-\omega_2)\Omega_{d1}^*] \quad (\text{A.4})$$

$$D_{\omega_1}\rho_{BA}(\omega_1) = i[\rho_D^{dc}\Omega_1 + \rho_D(2\omega_1)\Omega_1^* - \rho_{BA}(2\omega_1)\Omega_{d1}^*] \quad (\text{A.5})$$

$$\begin{aligned} D_{-\omega_1-\omega_2}\rho_{BA}(-\omega_1-\omega_2) &= i[\rho_D(-2\omega_1-\omega_2)\Omega_1 + \rho_D(-\omega_2)\Omega_1^* \\ &+ \rho_D(-\omega_1)\Omega_2^* - \rho_{BA}(-2\omega_1-\omega_2)\Omega_{d1} - \rho_{BA}(-\omega_2)\Omega_{d1}^* - \rho_{BA}(-\omega_1)\Omega_{d2}^*] \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

$$D_{-\omega_1}\rho_{BA}(-\omega_1) = i[\rho_D^{dc}\Omega_1^* + \rho_D(-2\omega_1)\Omega_1 - \rho_{BA}(-2\omega_1)\Omega_{d1}] \quad (\text{A.7})$$

$$D_{-2\omega_1}\rho_{BA}(-2\omega_1) = i[\rho_D(-\omega_1)\Omega_1^* - \rho_{BA}(-\omega_1)\Omega_{d1}^*] \quad (\text{A.8})$$

$$\begin{aligned} D_{-2\omega_1-\omega_2}\rho_{BA}(-2\omega_1-\omega_2) &= i[\rho_D(-\omega_1-\omega_2)\Omega_1^* + \rho_D(-2\omega_1)\Omega_2^* \\ &- \rho_{BA}(-\omega_1-\omega_2)\Omega_{d1}^* - \rho_{BA}(-2\omega_1)\Omega_{d2}^*] \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Donde se usó la notación  $D_{\omega_n} = [-i(\omega_n - \omega_0) + \frac{1}{T_2}]$ .

El sistema de ecuaciones para la componente de Fourier asociada a la diferencia de población, el término  $\rho_D$ :

$$\Gamma_{2\omega_1}\rho_D(2\omega_1) = -2i[\rho_{AB}(\omega_1)\Omega_1 - \rho_{BA}(\omega_1)\Omega_1] \quad (\text{A.10})$$

$$\begin{aligned} \Gamma_{-\omega_2}\rho_D(-\omega_2) &= -2i[\rho_{AB}(-\omega_1-\omega_2)\Omega_1 + \rho_{AB}(\omega_1-\omega_2)\Omega_1^* \\ &- \rho_{BA}(-\omega_1-\omega_2)\Omega_1 - \rho_{BA}(\omega_1-\omega_2)\Omega_1^*] \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

$$\Gamma_{\omega_1}\rho_D(\omega_1) = -2i[\rho_{AB}(2\omega_1)\Omega_1^* - \rho_{BA}(2\omega_1)\Omega_1^*] \quad (\text{A.12})$$

$$\Gamma_{-\omega_1}\rho_D(-\omega_1) = -2i[\rho_{AB}(-2\omega_1)\Omega_1 - \rho_{BA}(-2\omega_1)\Omega_1] \quad (\text{A.13})$$

$$\Gamma_{-2\omega_1}\rho_D(-2\omega_1) = -2i[\rho_{AB}(-\omega_1)\Omega_1^* - \rho_{BA}(-\omega_1)\Omega_1^*] \quad (\text{A.14})$$

$$\begin{aligned} \Gamma_{2\omega_1-\omega_2}\rho_D(2\omega_1-\omega_2) &= -2i[\rho_{AB}(\omega_1-\omega_2)\Omega_1 + \rho_{AB}(2\omega_1)\Omega_2^* \\ &- \rho_{BA}(\omega_1-\omega_2)\Omega_1 - \rho_{BA}(2\omega_1)\Omega_2^*] \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

$$\begin{aligned} \Gamma_{-\omega_1-\omega_2}\rho_D(-\omega_1-\omega_2) &= -2i[\rho_{AB}(-2\omega_1-\omega_2)\Omega_1 + \rho_{AB}(-\omega_2)\Omega_1^* \\ &+ \rho_{AB}(-\omega_1)\Omega_2^* - \rho_{BA}(-2\omega_1-\omega_2)\Omega_1 - \rho_{BA}(-\omega_2)\Omega_1^* - \rho_{BA}(-\omega_1)\Omega_2^*] \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

$$\begin{aligned} \Gamma_{-2\omega_1-\omega_2}\rho_D(-2\omega_1-\omega_2) &= -2i[\rho_{AB}(-2\omega_1-\omega_2)\Omega_1 + \rho_{AB}(-\omega_2)\Omega_1^* \\ &+ \rho_{AB}(-2\omega_1)\Omega_2^* - \rho_{BA}(-\omega_1-\omega_2)\Omega_1^* - \rho_{BA}(-2\omega_1)\Omega_2^*] \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

Donde se usó la notación  $\Gamma_{\omega_n} = \left[-i(\omega_n) + \frac{1}{T_1}\right]$ .

Sistema de ecuaciones a diferentes frecuencias para resolver la componente de Fourier asociada a la coherencia,  $\rho_{AB}(\omega_3)$ :

$$\begin{aligned} D_{2\omega_1-\omega_2}^*\rho_{AB}(2\omega_1-\omega_2) &= -i[\rho_D(\omega_1-\omega_2)\Omega_1 + \rho_D(2\omega_1)\Omega_2^* \\ &- \rho_{AB}(\omega_1-\omega_2)\Omega_{d1} - \rho_{AB}(3\omega_1-\omega_2)\Omega_{d1}^* - \rho_{AB}(2\omega_1)\Omega_{d2}^*] \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

$$\begin{aligned} D_{-\omega_2}^*\rho_{AB}(-\omega_2) &= -i[\rho_D(-\omega_1-\omega_2)\Omega_1 + \rho_D(\omega_1-\omega_2)\Omega_1^* \\ &+ \rho_D^{dc}\Omega_2^* - \rho_{AB}(-\omega_1-\omega_2)\Omega_{d1} - \rho_{AB}(\omega_1-\omega_2)\Omega_{d1}^*] \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

$$D_{-\omega_1}^*\rho_{AB}(-\omega_1) = -i[\rho_D(-2\omega_1)\Omega_1 + \rho_D^{dc}\Omega_1^* - \rho_{AB}(-2\omega_1)\Omega_{d1}] \quad (\text{A.20})$$

$$D_{-2\omega_1}^*\rho_{AB}(-2\omega_1) = -i[\rho_D(-\omega_1)\Omega_1^* - \rho_{AB}(-\omega_1)\Omega_{d1}^*] \quad (\text{A.21})$$

$$D_{\omega_1}^*\rho_{AB}(\omega_1) = -i[\rho_D(2\omega_1)\Omega_1^* + \rho_D^{dc}\Omega_1 - \rho_{AB}(2\omega_1)\Omega_{d1}^*] \quad (\text{A.22})$$

$$D_{\omega_1}^*\rho_{AB}(\omega_1) = -i[\rho_D(2\omega_1)\Omega_1^* + \rho_D^{dc}\Omega_1 - \rho_{AB}(2\omega_1)\Omega_{d1}^*] \quad (\text{A.23})$$

$$D_{2\omega_1}^*\rho_{AB}(2\omega_1) = -i[\rho_D(\omega_1)\Omega_1 - \rho_{AB}(\omega_1)\Omega_{d1}] \quad (\text{A.24})$$

$$\begin{aligned} D_{\omega_1-\omega_2}^*\rho_{AB}(\omega_1-\omega_2) &= -i[\rho_D(-\omega_2)\Omega_1 + \rho_D(2\omega_1-\omega_2)\Omega_1^* + \rho_D(\omega_1)\Omega_2^* \\ &- \rho_{AB}(-\omega_2)\Omega_{d1} - \rho_{AB}(2\omega_1-\omega_2)\Omega_{d1}^* - \rho_{AB}(\omega_1)\Omega_{d2}^*] \end{aligned} \quad (\text{A.25})$$

$$D_{3\omega_1-\omega_2}^*\rho_{AB}(3\omega_1-\omega_2) = -i[\rho_D(2\omega_1-\omega_2)\Omega_1 - \rho_{AB}(2\omega_1-\omega_2)\Omega_{d1}] \quad (\text{A.26})$$

$$D_{-\omega_1-\omega_2}^* \rho_{AB}(-\omega_1-\omega_2) = -i[\rho_D(-2\omega_1-\omega_2)\Omega_1 + \rho_D(-\omega_2)\Omega_1^* + \rho_D(-\omega_1)\Omega_2^* - \rho_{AB}(-2\omega_1-\omega_2)\Omega_{d1} - \rho_{AB}(-\omega_2)\Omega_{d1}^* - \rho_{AB}(-\omega_2)\Omega_{d2}^*] \quad (\text{A.27})$$

$$D_{-2\omega_1-\omega_2}^* \rho_{AB}(-2\omega_1-\omega_2) = -i[\rho_D(-\omega_1-\omega_2)\Omega_1^* + \rho_D(-2\omega_1)\Omega_2^* - \rho_{AB}(-\omega_1-\omega_2)\Omega_{d1}^* - \rho_{AB}(-2\omega_1)\Omega_{d2}^*] \quad (\text{A.28})$$

## Susceptibilidad imaginaria

La expresión para la susceptibilidad imaginaria a tercer orden ( $Im[\chi^{(3)}]$ ) se muestra a continuación.

Con la finalidad de presentar una forma más compacta de la ecuación de la susceptibilidad, se definen algunos términos que ayudarán a que su expresión final reduzca su extensión.

Sea:

$$a_{C4} = 1 + \frac{4S}{T_2^2} \left( \frac{1}{T_2^2 \left(\frac{1}{T_2^2} + \Delta_1^2\right)^2} + \frac{\Delta_1^2}{\left(\frac{1}{T_2^2} + \Delta_1^2\right)^2} + \frac{1}{T_2^2 \left(\frac{1}{T_2^2} + (-\Delta_1 - 2\omega_0)^2\right)} \right. \\ \left. \frac{1}{\left(\frac{1}{T_2^2} + (\Delta_1 + 2\omega_0)^2\right)} - \frac{(-\Delta_1 - 2\omega_0)(\Delta_1 + 2\omega_0)}{\left(\frac{1}{T_2^2} + (-\Delta_1 - 2\omega_0)^2\right)\left(\frac{1}{T_2^2} + (\Delta_1 + 2\omega_0)^2\right)} \right) \quad (\text{A.29})$$

$$A_{c4} = \hbar^3 T_2^2 T_1 \left( \frac{1}{T_1^2} + (-2\Delta_1 + \Delta_2)^2 \right) \left( \frac{1}{T_2^2} + (-2\Delta_1 - 3\omega_0)^2 \right) \\ \left( \frac{1}{T_2^2} + (-\Delta_1 - 2\omega_0)^2 \right) \quad (\text{A.30})$$

$$D_{C4} = \left( \hbar^3 T_2^2 T_1 \left( \frac{1}{T_2^2} + \Delta_1^2 \right) \left( \frac{1}{T_1^2} + (-2\Delta_1 + \Delta_2)^2 \right) \left( \frac{1}{T_2^2} + (-\Delta_1 - \omega_0)^2 \right) \right) \quad (\text{A.31})$$

$$G_{C4} = \hbar^3 T_2^2 T_1 \left( \frac{1}{T_2^2} + \Delta_2^2 \right) \left( \frac{1}{T_1^2} + (-2\Delta_1 + \Delta_2)^2 \right) \\ \left( \frac{1}{T_2^2} + (-\Delta_1 + \Delta_2 - \omega_0)^2 \right) \quad (\text{A.32})$$

$$J_{C4} = \hbar^3 T_2^2 T_1 \left( \frac{1}{T_1^2} + (-2\Delta_1 + \Delta_2)^2 \right) \left( \frac{1}{T_2^2} + (-\Delta_1 - 2\omega_0)^2 \right) \left( \frac{1}{T_2^2} + (-\Delta_1 + \Delta_2 - \omega_0)^2 \right) \quad (\text{A.33})$$

$$M_{C4} = \hbar^3 T_2^2 T_1 \left( \frac{1}{T_2^2} + \Delta_1^2 \right) \left( \frac{1}{T_1^2} + (-2\Delta_1 + \Delta_2)^2 \right) \left( \frac{1}{T_2^2} + (-\Delta_1 + \Delta_2 + \omega_0)^2 \right) \quad (\text{A.34})$$

$$p_{C4} = \hbar^3 T_2^2 T_1 \left( \frac{1}{T_1^2} + (-2\Delta_1 + \Delta_2)^2 \right) \left( \frac{1}{T_2^2} + (-\Delta_1 + \Delta_2 + \omega_0)^2 \right) \left( \frac{1}{T_2^2} + (\Delta_2 + 2\omega_0)^2 \right) \quad (\text{A.35})$$

Con esto,  $Im[\chi_{C4}^3]$  es escrita como:

$$\begin{aligned} Im[\chi_{C4}^3] = & -N_{eff} \frac{\rho d^2 \mu^2}{a_{C4}} \left( -\frac{1}{A_{C4}} + \frac{(2\Delta_1 - \Delta_2)(3\Delta_1 + 5\omega_0)}{\frac{A_{C4}}{T_2 T_1}} \right) + \frac{(\Delta_1 + 2\omega_0)}{\frac{A_{C4}}{T_2^2}} \\ & \frac{(2\Delta_1 + 3\omega_0)}{\frac{A_{C4}}{T_2^2}} + \frac{1}{D_{C4}} + \frac{-(2\Delta_1 - \Delta_2)(2\Delta_1 + \omega_0)}{\frac{D_{C4}}{T_2 T_1}} + \frac{-\Delta_1(\Delta_1 + \omega_0)}{\frac{D_{C4}}{T_2^2}} - \frac{1}{G_{C4}} + \\ & \frac{(2\Delta_1 - \Delta_2)(\Delta_1 - 2\Delta_2 + \omega_0)}{\frac{G_{C4}}{T_2 T_1}} + \frac{-\Delta_2(\Delta_1 - \Delta_2 + \omega_0)}{\frac{G_{C4}}{T_2^2}} + \frac{-\Delta_2(\Delta_1 - \Delta_2 + \omega_0)}{\frac{J_{C4}}{T_2 T_1}} - \frac{1}{J_{C4}} + \\ & \frac{(\Delta_1 - \Delta_2 + \omega_0)(\Delta_1 + 2\omega_0)}{\frac{J_{C4}}{T_2^2}} + \frac{-(2\Delta_1 - \Delta_2)(2\Delta_1 - \Delta_2 - \omega_0)}{\frac{M_{C4}}{T_2 T_1}} + \frac{1}{M_{C4}} + \frac{1}{p_{C4}} + \\ & \frac{-\Delta_1(\Delta_1 - \Delta_2 - \omega_0)}{\frac{M_{C4}}{T_2^2}} + \frac{-(2\Delta_1 - \Delta_2)(\Delta_1 - 2\Delta_2 - 3\omega_0)}{\frac{p_{C4}}{T_2 T_1}} + \frac{(\Delta_1 - \Delta_2 - \omega_0)(\Delta_2 + 2\omega_0)}{\frac{p_{C4}}{T_2^2}} \end{aligned} \quad (\text{A.36})$$

## Susceptibilidad real

La parte real de la susceptibilidad del sistema a tercer orden se presenta a continuación.

De la misma forma que para la susceptibilidad imaginaria, se definen los siguientes términos:

$$V_{RC4} = \hbar^3 T_2^2 \left( \frac{1}{T_1^2} + (-2\Delta_1 + \Delta_2)^2 \right) \left( \frac{1}{T_2^2} + (-2\Delta_1 - 3\omega_0)^2 \right) \left( \frac{1}{T_2^2} + (-\Delta_1 - 2\omega_0)^2 \right) \quad (\text{A.37})$$

$$Y_{RC4} = \hbar^3 T_2^2 \left( \frac{1}{T_2^2} + \Delta_1^2 \right) \left( \frac{1}{T_1^2} + (-2\Delta_1 + \Delta_2)^2 \right) \left( \frac{1}{T_2^2} + (-\Delta_1 - \omega_0)^2 \right) \quad (\text{A.38})$$

$$b_{RC4} = \hbar^3 T_2^2 \left( \frac{1}{T_2^2} + \Delta_2^2 \right) \left( \frac{1}{T_1^2} + (-2\Delta_1 + \Delta_2)^2 \right) \left( \frac{1}{T_2^2} + (-\Delta_1 + \Delta_2 - \omega_0)^2 \right) \quad (\text{A.39})$$

$$f_{RC4} = \hbar^3 T_2^2 \left( \frac{1}{T_1^2} + (-2\Delta_1 + \Delta_2)^2 \right) \left( \frac{1}{T_2^2} + (-\Delta_1 - 2\omega_0)^2 \right) \left( \frac{1}{T_2^2} + (-\Delta_1 + \Delta_2 - \omega_0)^2 \right) \quad (\text{A.40})$$

$$i_{RC4} = \hbar^3 T_2 T_1 \left( \frac{1}{T_2^2} + \Delta_1^2 \right) \left( \frac{1}{T_1^2} + (-2\Delta_1 + \Delta_2)^2 \right) \left( \frac{1}{T_2^2} + (-\Delta_1 + \Delta_2 + \omega_0)^2 \right) \quad (\text{A.41})$$

$$l_{RC4} = \hbar^3 T_2^2 \left( \frac{1}{T_1^2} + (-2\Delta_1 + \Delta_2)^2 \right) \left( \frac{1}{T_2^2} + (-\Delta_1 + \Delta_2 + \omega_0)^2 \right) \left( \frac{1}{T_2^2} + (\Delta_2 + 2\omega_0)^2 \right) \quad (\text{A.42})$$

A partir de lo definido, la susceptibilidad real a tercer orden a la frecuencia  $\omega_3$  de un sistema de dos niveles es:

$$\begin{aligned} Re[\chi_{C4}^{(3)}] = & 2\mu_{BA} N_{eff} \rho \left( \frac{2T_1 T_2 \mu_{BA}^3 (\Delta_1 - \Delta_2) \Delta_2 + 2\mu_{BA}^3}{A_{RC4}} + \frac{2\mu_{BA}^3}{C_{RC4}} - 2T_1 T_2 (\Delta_1 - \Delta_2) \right. \\ & \frac{\mu_{BA}^3 (\Delta_1 + 2\omega_0)}{C_{RC4}} - \frac{4T_1 T_2 \mu_{BA}^3 (\Delta_1 + \omega_0) (\Delta_1 + 2\omega_0) + 2\mu^3}{E_{RC4}} + \frac{2\mu_{BA}^3}{G_{RC4}} + 2T_1 T_2 (\Delta_1 - \Delta_2) \\ & \left. \frac{\mu_{BA}^3 (\Delta_2 + 2\omega_0)}{G_{RC4}} + \frac{d^2 T_2^2 (\Delta_1 - \Delta_2 - \omega_0) (\Delta_2 + 2\omega_0)}{I_{RC4}} + \frac{d^2 \mu_{BA}}{I_{RC4}} \right) \left( \frac{1}{T_2 \left( 1 + \frac{K_{RC4}}{T_2^2} \right)} \right) + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& 2\mu_{BA}^2 N_{eff} \left( \frac{2T_1\mu_{BA}^2(\Delta_1 - \Delta_2) - 2T_2\mu_{BA}^2\Delta_2}{A_{RC4}} + \frac{2T_1\mu_{BA}^2(\Delta_1 - \Delta_2)}{C_{RC4}} + 2T_1\mu_{BA}^2 \frac{(\Delta_2 + 2\omega_0)}{C_{RC4}} \right. \\
& + \frac{4T_1\mu_{BA}^2(\Delta_1 - \omega_0)}{E_{RC4}} + \frac{2T_1\mu_{BA}^2(\Delta_1 - \Delta_2) - 2T_2\mu_{BA}^2(\Delta_2 + 2\omega_0)}{G_{RC4}} + \frac{2T_2\mu_{BA}^2(\Delta_1 + 2\omega_0)}{E_{RC4}} \\
& \left. + \frac{d^2 T_2(\Delta_1 - 2\Delta_2 - 3\omega_0)}{C_{RC4}} \right) \left( -\frac{2\rho\Delta_1}{1 + \left(1 + \frac{K_{RC4}}{T_2^2}\right)} + \frac{\rho\Delta_2}{1 + \frac{K_{CR4}}{T_2^2}} \right) \\
& \left( \frac{\rho^2}{T_2^2 \left(1 + \frac{K_{CR4}}{T_2^2}\right)^2} + \left( \frac{-2\rho\Delta_1 + \rho\Delta_2}{1 + \frac{K_{CR4}}{T_2^2}} \right)^2 \right)^{-1} + N_{eff} d\mu_{BA}^2 \rho \left( \sigma - d \left( \frac{1}{1 + \frac{K_{RC4}}{T_2^2}} \right) \right) \\
& \left( \frac{2\Delta_1 - \Delta_2}{V_{RC4}} + \frac{3\Delta_1}{\frac{V_{RC4}T_1}{T_2}} \right) + \frac{1}{\left(1 + \frac{K_{CR4}}{T_2^2}\right)} \left( \frac{-T_1 T_2^2 (2\Delta_1 - \Delta_2)(\Delta_1 + 2\omega_0)(2\Delta_1 + 3\omega_0)}{V_{RC4}T_1} \right. \\
& + \frac{5T_2\omega_0}{V_{RC4}T_1} + \frac{-T_1(4\Delta_1 - \Delta_2) - T_2(2\Delta_1 + \omega_0) + \Delta_1 T_2^2 T_1(2\Delta_1 - \Delta_2)(\Delta_1 + \omega_0)}{Y_{RC4}T_1} \\
& + \frac{T_2(\Delta_1 - 2\Delta_2 + \omega_0) + (2\Delta_1 - \Delta_2)T_1 + T_2^2 T_1(2\Delta_1 - \Delta_2)\Delta_2(\Delta_1 - \Delta_2 + \omega_0)}{b_{RC4}T_1} \\
& + \frac{\Delta_1 T_1 T_2^2 (-2\Delta_1^2 + 3\Delta_1\Delta_2 - \Delta_2^2) - T_1 T_2^2 (2\Delta_1 - \Delta_2)\omega_0(3\Delta_1 - 2\Delta_2 + 2\omega_0)}{f_{RC4}T_1} + \\
& \frac{T_2(2\Delta_1 - \Delta_2 + 3\omega_0) + T_1(2\Delta_1 - \Delta_2)}{f_{RC4}T_1} + \frac{\Delta_1 T_2^2 T_1(2\Delta_1 - \Delta_2)(\Delta_1 - \Delta_2 - \omega_0) + T_1\Delta_2}{i_{RC4}T_2} \\
& + \frac{-T_2(2\Delta_1 - \Delta_2 - \omega_0)}{i_{RC4}T_2} + \frac{-T_1 T_2^2 (2\Delta_1 - \Delta_2)(\Delta_1 - \Delta_2 - \omega_0)(\Delta_2 + 2\omega_0)}{l_{RC4}T_1} \\
& \left. + \frac{-T_1(2\Delta_1 - \Delta_2) - T_2(\Delta_1 - 2\Delta_2 - 3\omega_0)}{l_{RC4}T_1} \right) \quad (A.43)
\end{aligned}$$

**Caso II: Ecuaciones para el sistema molecular con momentos dipolares permanentes no nulos en la aproximación diabática a tercer orden total en los campos eléctricos.**

Sistema de ecuaciones a diferentes frecuencias para resolver la componente de Fourier asociada a la coherencia,  $\rho_{BA}(\omega_3)$ :

$$\begin{aligned}
D_{\omega_1 - \omega_2} \rho_{BA}(\omega_1 - \omega_2) = & i[\rho_D(-\omega_2)\Omega_1 + \rho_D(\omega_1)\Omega_2^* - \rho_{BA}(-\omega_2)\Omega_{d1} \\
& - \rho_{BA}(\omega_1)\Omega_{d2}^*] \quad (A.44)
\end{aligned}$$

$$D_{2\omega_1}\rho_{BA}(2\omega_1) = i[\rho_D(\omega_1)\Omega_1 - \rho_{BA}(\omega_1)\Omega_{d1}] \quad (\text{A.45})$$

$$D_{-\omega_2}\rho_{BA}(-\omega_2) = i[\rho_D(-\omega_1 - \omega_2)\Omega_1 + \rho_D(\omega_1 - \omega_2)\Omega_1^* + \rho_D^{dc}\Omega_2^* - \rho_{BA}(-\omega_1 - \omega_2)\Omega_{d1} - \rho_{BA}(\omega_1 - \omega_2)\Omega_{d1}^*] \quad (\text{A.46})$$

$$D_{\omega_1}\rho_{BA}(\omega_1) = i\rho_D^{dc}\Omega_1 \quad (\text{A.47})$$

$$D_{-\omega_1-\omega_2}\rho_{BA}(-\omega_1 - \omega_2) = i[\rho_D(-\omega_2)\Omega_1^* + \rho_D(-\omega_1)\Omega_2^* - \rho_{BA}(-\omega_2)\Omega_{d1}^* - \rho_{BA}(-\omega_1)\Omega_{d2}^*] \quad (\text{A.48})$$

$$D_{-\omega_1}\rho_{BA}(-\omega_1) = i\rho_D^{dc}\Omega_1^* \quad (\text{A.49})$$

Sistema de ecuaciones derivadas a partir de la ec. (3.107) a diferentes frecuencias para resolver la componente de Fourier asociada a la diferencia de poblaciones,  $\rho_D$ :

$$\Gamma_{\omega_1-\omega_2}\rho_D(\Delta) = -2i[\rho_{AB}(-\omega_2)\Omega_1 + \rho_{AB}(\omega_1)\Omega_2^*] + 2i[\rho_{BA}(-\omega_2)\Omega_1 + \rho_{BA}(\omega_1)\Omega_2^*] \quad (\text{A.50})$$

$$\Gamma_{2\omega_1}\rho_D(2\omega_1) = -2i\rho_{AB}(\omega_1)\Omega_1 + 2i\rho_{BA}(\omega_1)\Omega_1 \quad (\text{A.51})$$

$$\Gamma_{-\omega_2}\rho_D(-\omega_2) = -2i[\rho_{AB}(-\omega_1 - \omega_2)\Omega_1 + \rho_{AB}(\omega_1 - \omega_2)\Omega_1^*] + 2i[(-\omega_1 - \omega_2)\rho_{BA}\Omega_1 + \rho_{BA}(\omega_1 - \omega_2)\Omega_1^*] \quad (\text{A.52})$$

$$\rho_D(\omega_1) = 0 \quad (\text{A.53})$$

$$\Gamma_{-\omega_1-\omega_2}\rho_D(-\omega_1 - \omega_2) = -2i[\rho_{AB}(-\omega_2)\Omega_1^* + \rho_{AB}(-\omega_1)\Omega_2^*] + 2i[(-\omega_2)\rho_{BA}\Omega_1^* + \rho_{BA}(-\omega_1)\Omega_2^*] \quad (\text{A.54})$$

$$\rho_D(-\omega_1) = 0 \quad (\text{A.55})$$



donde se utiliza la notación  $\Gamma_{\omega_n} = \left[-i(\omega_n) + \frac{1}{T_1}\right]$ .

Sistema de ecuaciones a diferentes frecuencias para resolver la componente de Fourier asociada a la coherencia (derivadas a partir de la ec. 3.104),  $\rho_{AB}(\omega_3)$ :

$$D_{-\omega_2}^* \rho_{AB}(-\omega_2) = -i[\rho_D(-\omega_1 - \omega_2)\Omega_1 + \rho_D(\omega_1 - \omega_2)\Omega_1^* + \rho_D^{dc}\Omega_2^*] \\ + i[\rho_{AB}(-\omega_1 - \omega_2)\Omega_{d1} + \rho_{AB}(\omega_1 - \omega_2)\Omega_{d1}^*] \quad (\text{A.56})$$

$$D_{\omega_1}^* \rho_{AB}(\omega_1) = -i\rho_D^{dc}\Omega_1 \quad (\text{A.57})$$

$$D_{-\omega_1}^* \rho_{AB}(-\omega_1) = -i\rho_D^{dc}\Omega_1^* \quad (\text{A.58})$$

$$D_{-\omega_1 - \omega_2}^* \rho_{AB}(-\omega_1 - \omega_2) = -i[\rho_D(-\omega_2)\Omega_1^* + \rho_D(-\omega_1)\Omega_2^*] \\ + i[\rho_{AB}(-\omega_2)\Omega_{d1}^* + \rho_{AB}(-\omega_1)\Omega_{d2}^*] \quad (\text{A.59})$$

$$D_{\omega_1 - \omega_2}^* \rho_{AB}(\omega_1 - \omega_2) = -i[\rho_D(-\omega_2)\Omega_1 + \rho_D(\omega_1)\Omega_2^*] + i[\rho_{AB}(-\omega_2)\Omega_{d1} \\ + \rho_{AB}(\omega_1)\Omega_{d2}^*] \quad (\text{A.60})$$

donde se usó la notación  $D_{\omega_n}^* = \left[-i(\omega_n\omega_0) + \frac{1}{T_2}\right]$ .

## Susceptibilidad imaginaria

La expresión para la susceptibilidad imaginaria a tercer orden ( $Im[\chi^{(3)}]$ ) se muestra a continuación.

Con la finalidad de presentar una forma más compacta de la ecuación de la susceptibilidad, se definen algunos términos que ayudarán a que su expresión final reduzca su extensión:

$$A = \hbar^3 T_2^2 T_1 \left( \frac{1}{T_2^2} + (-2\Delta_1 - 3\omega_0)^2 \right) \left( \frac{1}{T_1^2} + (-2\Delta_1 + \Delta_2 - \omega_0)^2 \right) \\ \left( \frac{1}{T_2^2} + (-\Delta_1 - 2\omega_0)^2 \right) \quad (\text{A.61})$$

$$B = \hbar^3 T_2^2 T_1 \left( \frac{1}{T_2^2} + \Delta_1^2 \right) \left( \frac{1}{T_2^2} + (-2\Delta_1 - \omega_0)^2 \right) \left( \frac{1}{T_1^2} + (-2\Delta_1 + \Delta_2 - \omega_0)^2 \right) \quad (\text{A.62})$$

$$n = \hbar^3 T_2^2 T_1 \left( \frac{1}{T_1^2} + (-2\Delta_1 + \Delta_2 - \omega_0)^2 \right) \left( \left( \frac{1}{T_2} \right)^2 + (-\Delta_1 + \Delta_2 - \omega_0)^2 \right) \left( \frac{1}{T_2^2} + \Delta_2^2 \right) \quad (\text{A.63})$$

$$G = \hbar^3 T_2^2 T_1 \left( \frac{1}{T_1^2} + (-\Delta_1 + \Delta_2 - \omega_0)^2 \right) \left( \left( \frac{1}{T_2} \right)^2 + (-\Delta_1 + \Delta_2 - \omega_0)^2 \right) \left( \frac{1}{T_2^2} + (-\Delta_1 - 2\omega_0)^2 \right) \quad (\text{A.64})$$

$$H = \hbar^3 T_2^2 T_1 \left( \frac{1}{T_1^2} + (-2\Delta_1 + \Delta_2 - \omega_0)^2 \right) \left( \left( \frac{1}{T_2} \right)^2 + (-\Delta_1 + \Delta_2 + \omega_0)^2 \right) \left( \frac{1}{T_2^2} + \Delta_1^2 \right) \quad (\text{A.65})$$

$$J = \hbar^3 T_2^2 T_1 \left( \frac{1}{T_1^2} + (-2\Delta_1 + \Delta_2 - \omega_0)^2 \right) \left( \left( \frac{1}{T_2} \right)^2 + (-\Delta_1 + \Delta_2 + \omega_0)^2 \right) \left( \frac{1}{T_2^2} + (\Delta_2 + 2\omega_0)^2 \right) \quad (\text{A.66})$$

$$r = \hbar^3 T_2^2 T_1 \left( \frac{1}{T_2^2} + \Delta_1^2 \right) \left( \frac{1}{T_2^2} + (-2\Delta_1 + \Delta_2)^2 \right) \left( \frac{1}{T_1^2} + (-2\Delta_1 - 2\omega_0)^2 \right) \quad (\text{A.67})$$

$$L = \hbar^3 T_2^2 T_1 \left( \frac{1}{T_1^2} + (-2\Delta_1 - 2\omega_0)^2 \right) \left( \frac{1}{T_2^2} + (-\Delta_1 - 2\omega_0)^2 \right) \left( \frac{1}{T_2^2} + (-2\Delta_1 + \Delta_2)^2 \right) \quad (\text{A.68})$$

$$M = \hbar^3 T_2^3 \left( \frac{1}{T_2^2} + \Delta_1^2 \right) \left( \frac{1}{T_2^2} + (-2\Delta_1 + \Delta_2)^2 \right) \left( \frac{1}{T_2^2} + (-2\Delta_1 - \omega_0)^2 \right) \quad (\text{A.69})$$

$$P = \hbar^3 T_2^3 \left( \frac{1}{T_2^2} + (-2\Delta_1 + \Delta_2)^2 \right) \left( \left( \frac{1}{T_2} \right)^2 + (-\Delta_1 + \Delta_2 + \omega_0)^2 \right) \left( \frac{1}{T_2^2} + \Delta_1^2 \right) \quad (\text{A.70})$$

$$R = \hbar^3 T_2^3 \left( \frac{1}{T_2^2} + (\Delta_2 + 2\omega_0)^2 \right) \left( \left( \frac{1}{T_2} \right)^2 + (-\Delta_1 + \Delta_2 + \omega_0)^2 \right) \left( \frac{1}{T_2^2} + (-2\Delta_1 + \Delta_2)^2 \right) \quad (\text{A.71})$$

$$S = \hbar^3 T_2^2 T_1 \left( \frac{1}{T_2^2} + \Delta_1^2 \right) \left( \frac{1}{T_2^2} + (-2\Delta_1 + \Delta_2)^2 \right) \left( \left( \frac{1}{T_1} \right)^2 + (-\Delta_1 + \Delta_2)^2 \right) \quad (\text{A.72})$$

$$U = \hbar^3 T_2^2 T_1 \left( \frac{1}{T_2^2} + \Delta_2^2 \right) \left( \frac{1}{T_2^2} + (-2\Delta_1 + \Delta_2)^2 \right) \left( \left( \frac{1}{T_1} \right)^2 + (-\Delta_1 + \Delta_2)^2 \right) \quad (\text{A.73})$$

$$V = \hbar^3 T_2^2 T_1 \left( \frac{1}{T_2^2} + (-\Delta_1 - 2\omega_0)^2 \right) \left( \left( \frac{1}{T_1} \right)^2 + (-\Delta_1 + \Delta_2)^2 \right) \left( \frac{1}{T_2^2} + (-2\Delta_1 + \Delta_2)^2 \right) \quad (\text{A.74})$$

$$W = \hbar^3 T_2^2 T_1 \left( \frac{1}{T_2^2} + (\Delta_2 + 2\omega_0)^2 \right) \left( \left( \frac{1}{T_1} \right)^2 + (-\Delta_1 + \Delta_2)^2 \right) \left( \frac{1}{T_2^2} + (-2\Delta_1 + \Delta_2)^2 \right) \quad (\text{A.75})$$

$$X = \hbar^3 T_2^2 T_1 \left( \frac{1}{T_1^2} + (-2\Delta_1 - 2\omega_0)^2 \right) \left( \frac{1}{T_2^2} + (-2\Delta_1 + \Delta_2 - 2\omega_0)^2 \right) \left( \frac{1}{T_2^2} + \Delta_1^2 \right) \quad (\text{A.76})$$

$$Y = \hbar^3 T_2^3 \left( \frac{1}{T_2^2} + (-\Delta_1 - 2\omega_0)^2 \right) \left( \frac{1}{T_2^2} + (-2\Delta_1 + \Delta_2 - 2\omega_0)^2 \right) \left( \frac{1}{T_2^2} + (-2\Delta_1 - 3\omega_0)^2 \right) \quad (\text{A.77})$$

$$Z = \hbar^3 T_2^2 T_1 \left( \frac{1}{T_2^2} + (-\Delta_1 - 2\omega_0)^2 \right) \left( \frac{1}{T_2^2} + (-2\Delta_1 + \Delta_2 - 2\omega_0)^2 \right) \left( \frac{1}{T_1^2} + (-2\Delta_1 - 2\omega_0)^2 \right) \quad (\text{A.78})$$

$$a = \hbar^3 T_2^3 \left( \frac{1}{T_2^2} + (-2\Delta_1 + \Delta_2 - 2\omega_0)^2 \right) \left( \left( \frac{1}{T_2} \right)^2 + (-\Delta_1 + \Delta_2 - \omega_0)^2 \right) \left( \frac{1}{T_2^2} + \Delta_2^2 \right) \quad (\text{A.79})$$

$$b = \hbar^3 T_2^3 \left( \frac{1}{T_2^2} + (-2\Delta_1 + \Delta_2 - 2\omega_0)^2 \right) \left( \left( \frac{1}{T_2} \right)^2 + (-\Delta_1 + \Delta_2 - \omega_0)^2 \right) \left( \frac{1}{T_2^2} + (-\Delta_1 - 2\omega_0)^2 \right) \quad (\text{A.80})$$

$$c = \hbar^3 T_2 \left( \frac{1}{T_2^2} + (-2\Delta_1 + \Delta_2 - 2\omega_0)^2 \right) \left( \left( \frac{1}{T_2} \right)^2 + (-\Delta_1 + \Delta_2 - \omega_0)^2 \right) \left( \frac{1}{T_2^2} + \Delta_2^2 \right) \quad (\text{A.81})$$

$$e = \hbar^3 T_2^2 T_1 \left( \frac{1}{T_2^2} + (-2\Delta_1 + \Delta_2 - 2\omega_0)^2 \right) \left( \left( \frac{1}{T_1} \right)^2 + (-\Delta_1 + \Delta_2)^2 \right) \left( \frac{1}{T_2^2} + \Delta_1^2 \right) \quad (\text{A.82})$$

$$g = \hbar^3 T_2^2 T_1 \left( \frac{1}{T_2^2} + (-2\Delta_1 + \Delta_2 - 2\omega_0)^2 \right) \left( \left( \frac{1}{T_1} \right)^2 + (-\Delta_1 + \Delta_2)^2 \right) \left( \frac{1}{T_2^2} + \Delta_2^2 \right) \quad (\text{A.83})$$

$$j = \hbar^3 T_2^2 T_1 \left( \frac{1}{T_2^2} + (-2\Delta_1 + \Delta_2 - 2\omega_0)^2 \right) \left( \left( \frac{1}{T_1} \right)^2 + (-\Delta_1 + \Delta_2)^2 \right) \left( \frac{1}{T_2^2} + (-\Delta_1 - 2\omega_0)^2 \right) \quad (\text{A.84})$$

$$l = \hbar^3 T_2^2 T_1 \left( \frac{1}{T_2^2} + (-2\Delta_1 + \Delta_2 - 2\omega_0)^2 \right) \left( \left( \frac{1}{T_1} \right)^2 + (-\Delta_1 + \Delta_2)^2 \right) \left( \frac{1}{T_2^2} + (\Delta_2 + 2\omega_0)^2 \right) \quad (\text{A.85})$$

Así, la susceptibilidad imaginaria a tercer orden para el presente caso caso adquiere la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \text{Im}[\chi_{C2}^{(3)}] = & N_{eff} d^2 \mu_{BA\rho}^2 \left( \frac{1 - T_1 T_2 (2\Delta_1 - \Delta_2 + \omega_0)(3\Delta_1 + 5\omega_0)}{A} - \frac{T_2^2 (2\Delta_1 + 3\omega_0)}{A} \right. \\ & (\Delta_1 + 2\omega_0) + \frac{T_2 T_1 (3\Delta_1 + \omega_0)(2\Delta_1 - \Delta_2 + \omega_0) + T_2^2 \Delta_1 (2\Delta_1 + \omega_0)}{B} + (\Delta_1 - \Delta_2 + \omega_0) \\ & \frac{T_2^2 \Delta_2 - T_1 T_2 (2\Delta_1 - \Delta_2 + \omega_0)}{n} + \frac{T_2^2 (8\Delta_1^2 - 3\Delta_1 \Delta_2 + 23\Delta_1 \omega_0 - 5\Delta_2 \omega_0 + 16\omega_0^2)}{Y} + \frac{1}{F} \\ & - \frac{1}{B} + \frac{-T_1 T_2 (2\Delta_1 - \Delta_2 + \omega_0)(2\Delta_1 - \Delta_2 + 3\omega_0) - T_2^2 (\Delta_1 - \Delta_2 + \omega_0)(\Delta_1 + 2\omega_0)}{G} \\ & + \frac{1}{G} + \frac{T_1 T_2 (2\Delta_1 - \Delta_2 + \omega_0)(2\Delta_1 - \Delta_2 + \omega_0) - 1 + T_2^2 \Delta_1 (\Delta_1 - \Delta_2 - \omega_0)}{H} - \frac{2\omega_0}{c} \\ & (2\Delta_1 - 3\Delta_2 + \omega_0) + \frac{T_1 T_2 (2\Delta_1^2 - 5\Delta_1 \Delta_2 + 2\Delta_2^2 - 5\Delta_1 \omega_0 + 3d\mu_{BA\rho}^2 \Delta_2 \omega_0^3) - 1}{J} - T_2^2 \\ & \frac{(\Delta_1 - \Delta_2 - \omega_0)(\Delta_2 + 2\omega_0)}{J} + \frac{T_2^2 (5\Delta_1^2 - 5\Delta_1 \Delta_2 + \Delta_2^2 - 3\Delta_1 \omega_0 + \Delta_2 \omega_0) - 1}{p} - \frac{1}{R} \\ & + \frac{-T_2^2 (8d^2 \Delta_1^2 - 3d^2 \Delta_1 \Delta_2 + 3d^2 \Delta_1 \omega_0 + 12\mu_{BA}^2 \Delta_1 \omega_0 - d^2 \Delta_2 \omega_0)}{M} + \frac{T_2^2}{R} (2\Delta_1^2 - 6\Delta_1 \Delta_2 \\ & + 3\Delta_2^2) + \frac{-T_2^2 (5\Delta_1^2 - 5\Delta_1 \Delta_2 + \Delta_2^2 + 13\Delta_1 \omega_0 - 7\Delta_2 \omega_0 + 8\omega_0^2) + 1}{b} + \frac{T_2^2}{R} (-8\Delta_1 \omega_0 \\ & + 6\Delta_2 \omega_0 + 2\omega_0^2) - \frac{1}{Y} + \frac{1}{a} + \frac{-T_2^2 (2\Delta_1^2 - 6\Delta_1 \Delta_2 + 3\Delta_2^2)}{a} \left. \right) + N_{eff} \mu_{BA\rho}^4 \left( \frac{-2}{r} + 2T_2 \right. \\ & \frac{2T_1 (3\Delta_1^2 - \Delta_1 \Delta_2 - \Delta_2 \omega_0) + T_2 \Delta_1 (2\Delta_1 - \Delta_2)}{r} - \frac{2 - 4T_1 T_2 (\Delta_1 - \Delta_2)^2}{U} - (2\Delta_1 - \Delta_2) \\ & \frac{2T_2^2 \Delta_2}{U} + \frac{-2 + 4T_1 T_2 (\Delta_1 + \omega_0)(3\Delta_1 - \Delta_2 + 2\omega_0) + 2T_2^2 (2\Delta_1 - \Delta_2)(\Delta_1 + 2\omega_0)}{L} - \frac{2}{S} \\ & + \frac{2T_1 T_2 (\Delta_1 - \Delta_2)^2 - 2T_2^2 (2\Delta_1 - \Delta_2) \Delta_2}{S} + \frac{-2 + 2T_1 T_2 (\Delta_1 - \Delta_2)(3\Delta_1 - \Delta_2 + 2\omega_0)}{V} \\ & + \frac{2T_2^2 (2\Delta_1 - \Delta_2)(\Delta_1 + 2\omega_0)}{V} + \frac{-2 + 4T_1 T_2 (\Delta_1 - \Delta_2)(\Delta_1 - \Delta_2 - \omega_0)}{W} - (\Delta_2 + 2\omega_0) \\ & \frac{2T_2^2 (2\Delta_1 - \Delta_2)}{W} - \frac{4T_1 T_2 (\Delta_1 + \omega_0)(3\Delta_1 - \Delta_2 + 2\omega_0) + 2T_2^2 \Delta_1 (2\Delta_1 - \Delta_2)(\Delta_2 + 2\omega_0)}{X} \\ & + \frac{2}{X} + \frac{2 - 4T_1 T_2 (\Delta_1 + \omega_0)(3\Delta_1 - \Delta_2 + 4\omega_0) - 2T_2^2 (\Delta_1 + 2\omega_0)(2\Delta_1 - \Delta_2 + 2\omega_0)}{Z} \\ & + \frac{2 - 2T_1 T_2 (\Delta_1 - \Delta_2)(3\Delta_1 - \Delta_2 + 2\omega_0) - 2T_2^2 \Delta_1 (2\Delta_1 - \Delta_2 + 2\omega_0)}{e} - 4T_1 (\Delta_1 - \Delta_2) \\ & \frac{T_2 (\Delta_1 - \Delta_2 + \omega_0)}{g} + \frac{2 - 4T_1 T_2 (\Delta_1 - \Delta_2)^2 + 2T_2^2 (2\Delta_1 - \Delta_2 + 2\omega_0)(\Delta_2 + 2\omega_0)}{l} + \frac{2}{g} \end{aligned}$$

$$+ \frac{2 - 2T_1T_2(\Delta_1 - \Delta_2)(3\Delta_1 - \Delta_2 + 4\omega_0) - 2T_2^2(\Delta_1 + 2\omega_0)(2\Delta_1 - \Delta_2 + 2\omega_0)}{j} + 2T_2^2 \left( \frac{\Delta_2(2\Delta_1 - \Delta_2 + 2\omega_0)}{g} \right) \quad (\text{A.86})$$

## Susceptibilidad real

La parte real de la susceptibilidad del sistema a tercer orden se presenta a continuación, usando los mismos términos definidos para la parte imaginaria.

$$\begin{aligned} \text{Re}[\chi_{C2}^3] = N_{eff} \left( \mu_{BB} - d^2 \mu_{BB}^2 \rho T_2^2 T_1 \left( -\frac{(2\Delta_1 - \Delta_2 + \omega_0)(\Delta_1 + 2\omega_0)(2\Delta_1 + 3\omega_0)}{A} + \right. \right. \\ \frac{2\Delta_1 - \Delta_2 + \omega_0}{T_2^2 A} + \frac{3\Delta_1 + 5\omega_0}{T_2 T_1 A} + \frac{\Delta_1(2\Delta_1 + \omega_0)(2\Delta_1 - \Delta_2 + \omega_0)}{B} - \frac{2\Delta_1 - \Delta_2 + \omega_0}{T_2^2 B} - \\ \frac{3\Delta_1 + \omega_0}{T_2 T_1 B} + \frac{2\Delta_1 - \Delta_2 + \omega_0}{T_2^2 n} + \frac{\Delta_1 - 2\Delta_2 + \omega_0}{T_2 T_1 n} + \frac{2\Delta_1 - \Delta_2 + \omega_0}{T_2^2 G} + \frac{2\Delta_1 - \Delta_2 + 3\omega_0}{T_2 T_1 G} + \\ \frac{\Delta_2(\Delta_1 - \Delta_2 + \omega_0)(2\Delta_1 - \Delta_2 + \omega_0)}{n} - \frac{(\Delta_1 - \Delta_2 + \omega_0)(2\Delta_1 - \Delta_2 + \omega_0)(\Delta_1 + 2\omega_0)}{G} \\ \left. - \frac{2\Delta_1 - \Delta_2 + \omega_0}{T_2^2 H} - \frac{2\Delta_1 - \Delta_2 - \omega_0}{T_2 T_1 H} + \frac{\Delta_1(\Delta_1 - \Delta_2 - \omega_0)(2\Delta_1 - \Delta_2 + \omega_0)}{H} - \right. \\ \frac{2\Delta_1 - \Delta_2 + \omega_0}{T_2^2 J} - \frac{\Delta_1 - 2\Delta_2 - 3\omega_0}{T_2 T_1 J} - \frac{(\Delta_1 - \Delta_2 - \omega_0)(2\Delta_1 - \Delta_2 + \omega_0)(\Delta_2 + 2\omega_0)}{J} + \\ \left. \mu_{BA}^2 \rho T_2^2 T_1 \left( \frac{4\mu_{BA}^2(\Delta_1 + \omega_0)}{T_2^2 r} + \frac{2\mu_{BA}^2(3\Delta_1 - \Delta_2)}{T_2 T_1 r} - \frac{4\mu_{BA}^2 \Delta_1(2\Delta_1 - \Delta_2)(\Delta_1 + \omega_0)}{r} + \right. \right. \\ \frac{4\mu_{BA}^2(\Delta_1 + \omega_0)}{T_2^2 L} + \frac{2\mu_{BA}^2(3\Delta_1 - \Delta_2 + 2\omega_0)}{T_2 T_1 L} - \frac{4\mu_{BA}^2(2\Delta_1 - \Delta_2)(\Delta_1 + \omega_0)(\Delta_1 + 2\omega_0)}{L} \\ \left. - \frac{d^2 \Delta_1(2\Delta_1 - \Delta_2)(2\Delta_1 + \omega_0)}{\frac{T_1}{T_2} M} + \frac{d^2(5\Delta_1 - \Delta_2 + \omega_0)}{T_2 T_1 M} + \frac{d^2(4\Delta_1 - 2\Delta_2 - \omega_0)}{T_2 T_1 P} - d^2 \right. \\ \frac{\Delta_1(2\Delta_1 - \Delta_2)(\Delta_1 - \Delta_2 - \omega_0)}{\frac{T_1}{T_2} P} + \frac{d^2(2\Delta_1 - \Delta_2)(\Delta_1 - \Delta_2 - \omega_0)(\Delta_2 + 2\omega_0)}{\frac{T_1}{T_2} R} + 3d^2 \\ \left. \frac{(\Delta_1 - \Delta_2 - \omega_0)}{T_2 T_1 R} - \frac{2\mu_{BA}^2 \Delta_1(\Delta_1 - \Delta_2)(2\Delta_1 - \Delta_2)}{S} + \frac{2\mu_{BA}^2(3\Delta_1 - \Delta_2)}{T_2 T_1 S} + \frac{(\Delta_1 - \Delta_2)}{T_2^2 S} \right. \\ 2\mu_{BA}^2 + \frac{2\mu_{BA}^2(\Delta_1 - \Delta_2)(2\Delta_1 - \Delta_2)\Delta_2}{U} + \frac{4\mu_{BA}^2(\Delta_1 - \Delta_2)}{T_2 T_1 U} + \frac{2\mu_{BA}^2(\Delta_1 - \Delta_2)}{T_2^2 U} - 2\mu_{BA}^2 \\ \left. \frac{(\Delta_1 - \Delta_2)(2\Delta_1 - \Delta_2)(\Delta_1 + 2\omega_0)}{V} + \frac{2\mu_{BA}^2(\Delta_1 - \Delta_2)}{T_2^2 V} + \frac{2\mu_{BA}^2(3\Delta_1 - \Delta_2 + 2\omega_0)}{T_2 T_1 V} + \right. \\ \frac{2\mu_{BA}^2(\Delta_1 - \Delta_2)(2\Delta_1 - \Delta_2)(\Delta_2 + 2\omega_0)}{W} + \frac{2\mu_{BA}^2(\Delta_1 - \Delta_2)}{T_2^2 W} + \frac{4\mu_{BA}^2(\Delta_1 - \Delta_2 - \omega_0)}{T_2 T_1 W} + \\ \left. \frac{4\mu_{BA}^2 \Delta_1(\Delta_1 + \omega_0)(2\Delta_1 - \Delta_2 + 2\omega_0)}{X} - \frac{4\mu_{BA}^2(\Delta_1 + \omega_0)}{T_2^2 X} - \frac{2\mu_{BA}^2(3\Delta_1 - \Delta_2 + 2\omega_0)}{T_2 T_1 X} + \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{d^2 (\Delta_1 + 2\omega_0) (2\Delta_1 - \Delta_2 + 2\omega_0) (2\Delta_1 + 3\omega_0)}{\frac{T_1}{T_2} Y} - \frac{d^2 (5\Delta_1 - \Delta_2 + 7\omega_0)}{T_2 T_1 Y} - \frac{(\Delta_1 + \omega_0)}{T_2^2 Z} \\
& 4\mu_{\text{BA}}^2 + \frac{4\mu_{\text{BA}}^2 (2\Delta_1^3 - 2\Delta_2 - \Delta_1^2 \Delta_2 + 8\Delta_1^2 \omega_0 - 3\Delta_1 \Delta_2 \omega_0 + 10\Delta_1 \omega_0^2 + 4\omega_0^3)}{Z} - 2\mu_{\text{BA}}^2 \\
& \frac{(3\Delta_1 - \Delta_2 + 4\omega_0)}{T_2 T_1 Z} - \frac{3d^2 (\Delta_1 - \Delta_2 + \omega_0)}{T_2 T_1 a} - \frac{d^2 \Delta_2 (\Delta_1 - \Delta_2 + \omega_0) (2\Delta_1 - \Delta_2 + 2\omega_0)}{\frac{T_1}{T_2} a} \\
& - \frac{d^2 (4\Delta_1 - 2\Delta_2 + 5\omega_0)}{T_2 T_1 b} + \frac{d^2 (\Delta_1 - \Delta_2 + \omega_0) (\Delta_1 + 2\omega_0) (2\Delta_1 - \Delta_2 + 2\omega_0)}{\frac{T_1}{T_2} b} - 2\mu_{\text{BA}}^2 \\
& \frac{(\Delta_1 - \Delta_2) (2\Delta_1 - \Delta_2 + 2\omega_0) (\Delta_2 + 2\omega_0)}{l} - \frac{2\mu_{\text{BA}}^2 (\Delta_1 - \Delta_2)}{T_2^2 l} - \frac{4\mu_{\text{BA}}^2 (\Delta_1 - \Delta_2)}{T_2 T_1 l} - \\
& \frac{2\mu_{\text{BA}}^2 (\Delta_1 - \Delta_2)}{T_2^2 e} - \frac{2\mu_{\text{BA}}^2 (3\Delta_1 - \Delta_2 + 2\omega_0)}{T_2 T_1 e} + \frac{2\mu_{\text{BA}}^2 \Delta_1 (\Delta_1 - \Delta_2) (2\Delta_1 - \Delta_2 + 2\omega_0)}{e} - \\
& \frac{2\mu_{\text{BA}}^2 (\Delta_1 - \Delta_2)}{T_2^2 g} - \frac{4\mu_{\text{BA}}^2 (\Delta_1 - \Delta_2 + \omega_0)}{T_2 T_1 g} - \frac{2\mu_{\text{BA}}^2 (\Delta_1 - \Delta_2) \Delta_2 (2\Delta_1 - \Delta_2 + 2\omega_0)}{g} - \\
& \frac{(\Delta_1 - \Delta_2)}{T_2^2 j} - \frac{2\mu_{\text{BA}}^2 (3\Delta_1 - \Delta_2 + 4\omega_0)}{T_2 T_1 j} + \frac{2\mu_{\text{BA}}^2 (\Delta_1 - \Delta_2) (\Delta_1 + 2\omega_0) (2\Delta_1 - \Delta_2 + 2\omega_0)}{j}
\end{aligned} \tag{A.87}$$