

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

Proyecto Interno Proyecto Semilla Proyecto Junior Proyecto Multi e Inter Disciplinario

Investigación Básica Investigación Aplicada Investigación Pedagógica Innovación

DEPARTAMENTO(S):

1. Física

LINEA(S) DE INVESTIGACIÓN:

Métodos espectroscópicos

1 Proyecto de Investigación

Título:

Efectos del reservorio térmico y consideraciones diabáticas en el estudio de las susceptibilidades ópticas en colorantes orgánicos: Comparaciones derivadas con el uso del Teorema de Novikov.

Resumen del proyecto (máximo 200 palabras)

Estudiaremos los efectos del solvente en las susceptibilidades ópticas de sistemas moleculares (colorantes orgánicos). Trataremos la interacción radiación-materia de forma semi-clásica y teoría de perturbaciones para las amplitudes de los campos electromagnéticos a primer y tercer orden, y en presencia de la señal de mezcla de ondas tipo Rayleigh. El modelo molecular consiste de dos estados electrónicos cuyas curvas de energía potencial son descritas como dos potenciales armónicos desplazados. Asumimos que la perturbación puede surgir de una correlación electrón-electrón residual y/o términos de acoplamiento spin-orbita con estos estados. Consideraremos dos estados de vibración en cada uno de estos potenciales electrónicos. Resolveremos el problema variacional para las energías de los estados acoplados y con ella, la nueva frecuencia de Bohr del sistema. Usando ecuaciones de Bloch ópticas en la base acoplada, inducimos un corrimiento de esta frecuencia a una función temporal al interactuar con el solvente. Resolveremos el problema temporal de la matriz densidad empleando desarrollos de cumulantes en procesos gaussianos al promediar sobre la realización de la variable aleatoria en ruido blanco y de ser posible, en ruido coloreado. El cálculo que se derive de esta metodología, se comparará (de ser posible) con el obtenido a través del teorema de Novikov cuando el promedio en la variable aleatoria se hace antes de resolver el problema de los elementos de matriz densidad en el dominio del tiempo.

Palabras clave (4-6):

Estocásticos, matriz densidad, Teorema de Novikov, ecuaciones de Bloch ópticas

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



2.1 Objetivos

2.1.1 Objetivo General

Evaluar los efectos del solvente en susceptibilidades ópticas en un modelo simple de acoplamiento de dos estados electrónicos cuyas curvas de energía potencial son descritas como potenciales armónicos desplazados, sujeto a la interacción con campos electromagnéticos. La resolución de los elementos de matriz densidad en el dominio del tiempo bajo estas consideraciones, serán comparados con los deducidos a través del teorema de Novikov en las mismas condiciones de cruce de curvas.

2.1.2 Objetivos Específicos

- Resolver el problema variacional $(H - E)\Psi(r, R) = 0$ y calcular las energías de los estados acoplados y la frecuencia de Bohr correspondiente, para un modelo de interacción molecular descrito por el Hamiltoniano $H = T_R + T_r + V(r, R) + \tilde{H}(r)$ (R y r son coordenadas nucleares y electrónicas, respectivamente) con $\tilde{H}(r)$ como el término residual dependiente sólo de las coordenadas electrónicas, y una función $\Psi(r, R)$ correspondiente a una combinación lineal de dos funciones Born-Oppenheimer.
- Inducir un corrimiento en la frecuencia de Bohr a una función estocástica dependiente del tiempo por efectos del baño térmico y resolver en el dominio del tiempo los elementos diagonales y no diagonales de matriz densidad en la base acoplada bajo perturbaciones con campos externos a primer y tercer orden y en mezcla de ondas tipo Rayleigh, para el estudio de las susceptibilidades y respuestas ópticas.
- Comparar los resultados obtenidos de susceptibilidades a primer y tercer orden del campo electromagnético con los deducidos a partir del teorema de Novikov en ruido blanco (funciones delta correlacionadas) y de ser posible, en ruidos coloreados.

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

- Generar los nuevos estados en la base acoplada que permitan estimar la magnitud de los momentos dipolares permanentes y de transición, así como la frecuencia de Bohr de los estados después del acoplamiento.
- Perfil más preciso de las respuestas ópticas absorptivas y dispersivas de sistema moleculares sujetos a este tipo de perturbaciones, y estudiar la sensibilidad de las mismas a estos detalles de la estructura molecular. Precisar el efecto del solvente (proceso estocástico) en la aproximación diabática.
- Definir si metodológicamente los resultados en el espacio de tiempo para los elementos de matriz densidad obtenidos anteriormente, son equivalentes cuando se promedia sobre la realización de la variable aleatoria antes de resolver la dinámica temporal de estos elementos.
- Este trabajo es un desarrollo importante dentro del programa de investigación en espectroscopia molecular no lineal que el grupo de espectrometría de masa y espectroscopia óptica ha estado desarrollando en los últimos años. Hasta donde conocemos no ha habido un cálculo similar que relacione los resultados derivados del cruce de curvas con los efectos del baño térmico para el cálculo de respuestas ópticas a distintos órdenes de perturbación y en mezcla de ondas tipo Rayleigh.
- De este trabajo se espera tener al menos dos artículos en revistas indexadas académicas de alto nivel. Adicionalmente, se espera generar al menos un trabajo de titulación.



El estudio de propiedades ópticas no lineales en sistemas moleculares complejos, ha sido objeto de análisis por diversos autores tanto en los aspectos experimentales [1,2] como en aquellos de conceptualización teórica [3-6]. Estudiar respuestas ópticas no sólo genera información útil para la comprensión de los procesos multifotónicos que tienen lugar, sino que las mismas son herramientas de precisión para caracterizar sistemas moleculares. En óptica no lineal cuando se desea estudiar la interacción de la radiación electromagnética con la materia, buena parte del esfuerzo se dirige a como representar los objetos de estudio: soluto, solvente, campos de radiación y la interacción entre ellos. Los trabajos que dan cuenta de estos estudios, se hacen cada vez más complejos a medida que se desee modelizar rigurosamente cada uno de ellos. Muchos esfuerzos han sido realizados en la literatura en esta dirección, pero la gran mayoría de ellos se enfocan a los procesos que tienen lugar con modelos de segunda cuantización para los campos electromagnéticos. Algebrización bosónica de los campos han sido planteamientos relativos a los procesos coherentes o incoherentes que tienen lugar pero a cuenta de un tratamiento extensivo matemáticamente y de gran complejidad [7]. Parte de la física se abandona en estos tratamientos para la comprensión de lo que ocurre cuando fotones de luz llegan al material. Nuestro enfoque establece una comprensión más detallada de los aspectos que tienen lugar al dar representación química al sistema molecular y una modelización clásica de los campos electromagnéticos. Caracterización de sistemas moleculares de interés opto-electrónico y de control cuántico con variadas aplicaciones tecnológicas, han sido objeto de estudio y análisis por parte de distintos autores. Al Saidi y col. [1], señalan modificaciones de las respuestas ópticas con la concentración química del colorante orgánico estudiado, dada la elevada absorción saturable en el desarrollo de limitadores ópticos. Cheng y col. [2], Yao y col. [8], analizan las propiedades ópticas del grafeno que dan cuenta de procesos multi-fotónicos que ocurren en su estructura de bandas, reflejada en los cambios de conductividad eléctrica, permitiendo explotar el potencial de esta molécula orgánica, en el desarrollo de dispositivos fotónicos y opto-electrónicos tales como: moduladores ópticos, limitadores ópticos, fotodetectores y absorbentes saturables. Dar alcance a todos estos desarrollos desde el punto de vista teórico, compromete una modelización más detallada desde la estructura molecular con menos pretensiones en la formalidad del campo electromagnético. Modelar los estados como potenciales armónicos con estructura interna definida vibracional-rotacional, incluir Hamiltonianos residuales y permitir cruce de estados en la aproximación diabática, define un conjunto de variables de estructura molecular que pudieran incidir en el comportamiento de las respuestas ópticas. Como indicamos, nuestro modelo constará de dos curvas electrónicas, cercanamente degeneradas o bien para una pequeña región de valores de las coordenadas nucleares, coincidente con lo aplicado al tratamiento del efecto Jahn-Teller y pseudo Jahn-Teller en moléculas [9] y al acoplamiento vibrónico que se produce para estados de excitación degenerados en dímeros [10-12]. Nuestro interés y posible relevancia del estudio, consiste en juntar dos desarrollos hasta ahora dissociados. Por un lado, la descripción cuántica del sistema molecular y por otro, la presencia del solvente como modificador de los perfiles ópticos absorbentes y dispersivos ya demostrados en trabajos previos [13,14]. Por otra parte, los desarrollos en el dominio de la frecuencia para la resolución de matrices densidad, requieren de estados estacionarios, por lo que probablemente dejamos fuera del alcance a muchos procesos multifotónicos que tienen lugar. Permitiendo la generación de energías y nuevas bases de cálculo para los estados electrónicos considerados, podemos estudiar entre otros, procesos de dos fotones sin la necesidad de prescindir de la aproximación de la onda rotante. Con la frecuencia de Bohr en estos nuevos estados, podemos referir el proceso estocástico por efecto del solvente y estudiar las respuestas ópticas con presencia de la estructura molecular en forma más detallada. El promedio que se ejecuta sobre la realización de las variables aleatorias en estos nuevos sistemas, puede ser un elemento de considerable complejidad al momento de obtener las susceptibilidades ópticas. Por ello, pensamos que buscar alternativas de cálculo basada en el teorema de Novikov podría generar soluciones en el dominio del tiempo con interpretaciones más precisas en los procesos multifotónicos que tengan lugar [15-18].



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



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

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

- **Fase 1**

Modelo Molecular (Solutivo)

Consideramos un modelo de interacción interna (molecular) definida por el Hamiltoniano de la forma $H = T_R + T_r + V(r, R) + \tilde{H}(r)$, donde T_R, T_r son los operadores de energía cinética nuclear y electrónica, respectivamente; definimos $\tilde{H}(r)$ como el término residual dependiendo sólo de las coordenadas electrónicas. Resolvemos la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para una función de onda $\Psi(r, R)$ correspondiente a una combinación lineal de dos funciones del tipo Born-Oppenheimer, dada por $\Psi(r, R) = C_{1j} \psi_1(r, R) \phi_{1j}(R) + C_{2k} \psi_2(r, R) \phi_{2k}(R)$. El modelo consiste de dos estados electrónicos cuyas curvas de energía potencial son descritas como dos potenciales armónicos desplazados. Asumimos que la perturbación puede surgir de una correlación electrón-electrón residual y/o términos de acoplamiento spin-orbita con estos estados. Como es bien conocido, tales perturbaciones son particularmente importantes cuando dos curvas electrónicas se cruzan entre sí. Adicionalmente consideraremos dos estados de vibración en cada uno de estos potenciales electrónicos. Consideramos que los elementos diagonales de H corresponderán a osciladores armónicos y los no diagonales al acoplamiento entre los dos productos Born-Oppenheimer producidos por el operador residual $\tilde{H}(r)$. Consideraremos que los elementos diagonales de H en nuestro modelo corresponderán a dos osciladores armónicos desplazados y la contribución electrónica a los elementos no-diagonales es dado por $\langle \psi_a(r, R) | \tilde{H}(r) | \psi_b(r, R) \rangle = V$ con a y b distintos, y $a = b = 1, 2$, y con una dependencia débil en las coordenadas nucleares. Calcularemos las energías de los nuevos estados E^\pm y las nuevas funciones Ψ^\pm en la base acoplada. Para el solapamiento de los estados vibracionales $\langle \phi_{1j} | \phi_{2k} \rangle$ consideraremos los desarrollos de Pekarian [19] establecidos en términos de los desplazamientos de coordenadas nucleares para los mínimos de los potenciales electrónicos. Sobre esta nueva base reformulamos los elementos de matriz densidad y proponemos las ecuaciones de Bloch ópticas convencionales en esta base acoplada (EBOC)^{BA}.

Modelo del campo:

Consideraremos el (los) campo (s) en forma clásica bajo tratamientos perturbativos a primero y tercer orden, y de ser posible en mezcla de ondas tipo Rayleigh, es decir en regímenes de frecuencia muy cercanas entre los haces de bombeo y de prueba. Esta cuasi-degenerancia es útil para efectos de simplificación de muchos cálculos sin afectar la interpretación física de los procesos que ocurran, particularmente en los máximos de oscilación de población.

Modelo de solvente:

Consideraremos las moléculas del solvente en términos de un reservorio térmico, el cual no identificaremos explícitamente en términos de estructuras moleculares, pero si cuantificaremos su efecto sobre el sistema activo. Los mecanismos de relajación que pueden inducirse, lo caracterizaremos en términos de los tiempos de relajación longitudinal y transversal.

Modelo de interacción radiativa y no radiativa:

La interacción del soluto activo con el campo electromagnético será de tipo dipolar eléctrico, mientras que los efectos no radiativos serán: a) los establecidos por las matrices de relajación



de Bloembergen y b) los corrimientos de la frecuencia de Bohr a una función dependiente del tiempo.

Con toda esta descripción, tendríamos el conjunto de ecuaciones diferenciales para los elementos de matriz densidad diagonales y no diagonales (tanto con los efectos de acoplamiento como sujetas a los efectos estocásticos del solvente).

• **Fase 2**

Resolveremos tales ecuaciones en el dominio del tiempo para los casos de interacción con un solo campo electromagnético a primer y tercer orden. Los promedios en el conjunto estadístico (realización de la variable aleatoria) serán realizados con expansiones de cumulantes considerando procesos gaussianos. De la forma como se presente este cálculo, estaremos en conocimiento si es posible introducir una mezcla de ondas tipo Rayleigh a tercer orden total. En la aproximación tensorial, calcularemos expresiones para ciertos elementos de las susceptibilidades y con ellas las respuestas ópticas absortivas y dispersivas. Estos perfiles podrán ahora estudiarse no sólo con los parámetros convencionales de intensidad y frecuencia de los campos, concentración química de la solución, etc., sino que además podrán relacionarse con la estructura molecular a través de: parámetros de acoplamiento de potenciales υ , magnitud del solapamiento entre los estados de vibración, desplazamiento de coordenadas nucleares S, etc.

• **Fase 3**

En *forma comparativa* haremos uso del teorema de Novikov (*) para la resolución de los promedios en el conjunto estadístico en situaciones de primer orden y tercer orden de amplitud del campo electromagnético y bajo consideraciones de ruido blanco, mismo que ensayaremos en el desarrollo de cumulantes. Luego resolveremos las ecuaciones diferenciales de los elementos de matriz densidad en el dominio del tiempo. Este último cálculo puede resultar muy complejo, dado que el mismo se ha ensayado en casos donde el sistema molecular es de dos niveles sin detalles en la estructura vibracional, a diferencia del que pretendemos desarrollar.

(*) El corrimiento en frecuencia al cual hacemos referencia es del tipo $\xi(t) = \omega_{AB} + \eta(t)$, donde $\eta(t)$ es una función aleatoria gaussiana para el cual $\langle \eta(t) \rangle = 0$. Para ecuaciones diferenciales estocásticas multiplicativas es posible aplicar el teorema de Novikov dado de la forma:

$$\langle \eta(t) \chi[\eta(t)] \rangle = \int_0^t dt' \langle \eta(t) \eta(t') \rangle \left\langle \frac{\delta \chi[\eta(t)]}{\delta \eta(t')} \right\rangle_{\eta}$$

donde $\chi[\eta(t)]$ es un funcional de $\eta(t)$ y donde la δ está referida a derivadas funcionales.

Referencias

- [1] I.A.-D.H.A. Al-Saidi, S.A.-D. Abdulkareem (2016), Nonlinear optical properties and optical power limiting effect of Giemsa dye, Optics & Laser Technology 82, 150-156.
- [2] J. L. Cheng, N. Vermeulen and J. E. Sipe (2014), Third order optical nonlinearity of graphene. New Journal of Physics, 16, 053014.
- [3] J. L. Paz, A. Mendoza-García (2012), Solvent influence on the nonlinear optical properties of molecular Systems in the presence of degenerate and non-degenerate Four-Wave Mixing, Journal of Modern Optics 59, 71-82
- [4] A. Mastrodomenico, M. A. Izquierdo, J. L. Paz (2012), Solvent collisional effects in Four-Wave mixing, J. of Nonlinear Opt. Phys. & Matt. 21, 1250016



6.1 Tiempo máximo de dedicación semestral del Director del proyecto, de los docentes participantes y otros colaboradores.

El tiempo de dedicación máximo será de acuerdo al tipo de proyecto:

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

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

6.2 Infraestructura y equipos

- N/A

6.3 Breve justificación del equipo requerido

- N/A

6.4 Fondos Adicionales

- N/A

7 Declaración del Director del Proyecto

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

Quito, 10 de enero 2019

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

DECLARACIÓN DEL JEFE DE DEPARTAMENTO

Esta propuesta ha sido aprobada por el Consejo del Departamento de Física, en sesión del día 31-01-2019 mediante resolución No. 2. Las instalaciones, incluyendo personal, edificios, equipo y recursos financieros están a disposición del proponente y sus colaboradores de acuerdo con las especificaciones que se encuentran en esta propuesta.



Quito, 10 de enero de 2019

JEFE DEL DEPARTAMENTO
Nombre: César Costa-Vera
CC: 1102550801



- [5] J. L. Paz, L.G. Rodriguez, C. Costa-Vera (2015), Four-Wave mixing signal intensity: Relaxation time effects on the absorptive and dispersive optical properties in a two-level system, *J. of Nonlinear opt. Phys. & Mat* 24, 1550023.
- [6] J. L. Paz, J. R. León-Torres, Luis Lascano, C. Costa-Vera (2017), Relaxation times and Symmetries in the nonlinear optical properties of a two-level system, *Opt. Commun.* 405, 238.
- [7] J. Récamier, M. Gorayeb, W.L. Mochán, J. L. Paz (2006), Lie Algebraic method applied to a pulsed anharmonic oscillator, *Int. J. Quant. Chem.* 106 3160.
- [8] C.-B. Yao, Y.D. Zhang, J. Li, D.T. Chen, H.T. Yin, C.Q. Yu, P. Yuan (2014), Study of the nonlinear optical properties and behavior in phenoxy-phthalocyanines liquid at nanosecond laser pulses, *Optical Materials*, 37, 80-86
- [9]. R. Engelman, *The Jahn-Teller effect in molecules and crystals* (Wiley-Interscience, N.Y. 1972)
- [10] A. Witkowski and W. Moffitt (1960), Electronic spectra of Dimers: Derivation of the fundamental vibronic equation, *J. Chem. Phys.* 33, 872
- [11] R.L. Fulton and M. Gouterman (1961), Vibronic coupling. I. Mathematical treatment for two electronic states, *J. Chem. Phys.* 35, 1059
- [12] M. García-Sucre (1969), Dimeres composés de molécules dont l'excitation électronique entraîne un déplacement de la configuration nucléaire d'équilibre accompagnée d'un changement de constante de force, *Int. J. Quant. Chem.* 3, 377
- [13] M. Gorayeb, J. L. Paz, A. J. Hernández (2005) Effect of inhomogeneous line broadening due to molecular collisions on a two-level system interacting with a high-intensity electromagnetic field, *Opt. Commun.* 251, 216.
- [14] A. Romero-depablos, J. L. Paz, A. Mendoza-García, P. Martín, E. Castro (2009), Optical properties of molecular system coupled to the solvent, *Int. J. Mod. Phys. B* 23, 5801.
- [15] J.M. Sancho, M. San Miguel, S.L. Katz, J.D. Gunton (1982), Analytical and numerical studies of multiplicative noise, *Phys. Rev. A* 26, 1589
- [16] P.J. Colmenares (1993), Role of a stochastic friction coefficient in Open channel noise, *J. Theor. Biol.* 161, 175
- [17] E. A. Novikov (1965), Functional and the Random-force method in turbulence theory, *Sov. Phys. JETP* 20, 1290
- [18] R.F. Fox (1978), Gaussian stochastic processes in Physics, *Phys. Rep.* 48, 179
- [19] B. Di Bartolo, *Radiationless Processes*, ed. B. di Bartolo (New York: Plenum 1980) p.39