

## Efectos del solvente en la respuesta óptica de un sistema de dos niveles

J.L. Paz<sup>a,b,c,\*</sup>, M. Izquierdo<sup>c</sup>, L.G. Rodríguez<sup>a,b</sup> and C. Costa-Vera<sup>b,d</sup>

<sup>a</sup>Secretaría Nacional de Educación Superior, Ciencia, Tecnología e Innovación,  
Prometeo Project, Quito, Ecuador.

\*e-mail: jlpaz@usb.ve

<sup>b</sup>Departamento de Física, Escuela Politécnica Nacional,  
Ladrón de Guevara, E11-253, 170517, Apartado Postal 17-12-866, Quito, Ecuador.

<sup>c</sup>Departamento de Química, Universidad Simón Bolívar, Apartado Postal 89000, Caracas 1086, Venezuela.

<sup>d</sup>Grupo Ecuatoriano para el estudio Experimental y Teórico de Nanosistemas,  
Diego de Robles y Vía Interoceánica, USFQ, N104-E, Quito, Ecuador.

Received 28 July 2015; accepted 13 October 2015

En este trabajo fueron modelados los efectos del reservorio térmico sobre las propiedades ópticas no lineales absorbivas y dispersivas de un sistema molecular de dos niveles en presencia de campos electromagnéticos clásicos. Los efectos colectivos del reservorio térmico son modelados como una frecuencia dependiente del tiempo, manifestada en el ensanchamiento del nivel superior, de acuerdo a una función aleatoria prescrita. Expresiones analíticas fueron obtenidas para las susceptibilidades no lineales inducidas y las propiedades ópticas, usando ecuaciones de Bloch ópticas estocásticas. Cálculos numéricos se llevaron a cabo para construir las superficies correspondientes a estas propiedades ópticas como una función de la desintonización de frecuencias bombeo-prueba, las relaciones entre los tiempos de relajación longitudinal y transversal, y la concentración molecular de soluto. Finalmente, se observa una atenuación de estas respuestas ópticas por los efectos de solvente y la alta intensidad del bombeo.

*Descriptores:* Procesos estocásticos; propiedades ópticas; ecuaciones de Bloch.

In this work, the thermal reservoir effects over the absorptive and dispersive nonlinear optical properties of a two-level molecular system in presence of classical electromagnetic fields, were modeled. The collective effects proper of the thermal reservoir are modeled as a time dependent frequency, whose manifestation is the broadening of the upper level according to a prescribed random function. Using the stochastic optical Bloch equations, analytical expression for the nonlinear induced susceptibilities and absorptive and dispersive optical properties, were obtained. Numerical calculations were carried out to construct surfaces corresponding to these optical properties as a function of the pump-probe frequency detuning, relationships between the longitudinal and transversal relaxation times, and molecular concentration of solute. Finally, we see an attenuation of these optical responses by the solvent effects and the high pump-intensity.

*Keywords:* Stochastic processes; optical properties; Bloch equations.

PACS: 42.65.An; 33.80.Wz; 78.47.jh

### 1. Introducción

Las técnicas para estudiar los procesos ópticos se clasifican en términos de diversos criterios. Así, existen técnicas en el dominio del tiempo o de las frecuencias, técnicas resonantes o antiresonantes, y procesos multi-fotónicos que dependen del orden de la respuesta con respecto a los campos aplicados [1,2]. En general, las técnicas ópticas difieren entre sí por el tiempo de aplicación de los campos eléctricos. En un límite, los campos aplicados y la señal son estacionarios, mientras que en el caso opuesto los campos aplicados son pulsos muy breves. En principio, los observables medidos en el dominio del tiempo y de la frecuencia se pueden relacionar a través de la transformada de Fourier. Por otra parte, las mediciones ópticas frecuentemente se llevan a cabo en medios resonantes, donde un campo o la combinación de las frecuencias de los campos son iguales a la frecuencia característica del sistema. Tales técnicas resonantes son sensibles a procesos de relajación en el material, incluyendo emisión espontánea y además proveen una prueba directa de autoestados específicos [3,4]. Con relación a la variedad de procesos multi-fotónicos, resaltan: la generación de segundos y terceros armóni-

cos, la generación de suma o diferencia de frecuencias, y los procesos de polarización a tercer orden, principalmente la mezcla de cuatro ondas (MCO) [2]. A través de las interacciones ópticas no lineales se pueden estudiar las respuestas ópticas del medio. Propiedades como el índice de refracción y el coeficiente de absorción son determinantes en el diseño y fabricación de nuevos materiales ópticos con características específicas, por lo tanto, las interacciones ópticas no lineales representan una fuente de información útil en la ciencia y la tecnología [5]. Estas propiedades no lineales en sistemas moleculares con distintos enfoques de cálculos, han sido objeto de estudio por distintos autores [6-19]. Teóricamente, los fenómenos no lineales se estudian en un esquema perturbativo bajo el formalismo de la matriz densidad, la cual obedece la ecuación de Liouville. Si, adicionalmente, se consideran los términos de relajación asociados al proceso, entonces se derivan las ecuaciones ópticas de Bloch convencionales (EOBC), que son análogas a las ecuaciones magnéticas de Bloch. A través de las poblaciones y coherencias inherentes a las EOBC se estudia la dinámica del sistema expuesto a la radiación de alta intensidad. Para el caso más simple, un sis-

tema de dos niveles electrónicos, se deducen tres ecuaciones fundamentales las cuales consideran la frecuencia natural de Bohr como la frecuencia de transición entre los dos estados vibracionales. Sin embargo, con estas ecuaciones de carácter determinista no se puede estudiar la interacción de un sistema molecular en un baño térmico, el cual se asume que induce una estocasticidad en el medio. Así, para considerar tales efectos es preciso modificar las EOBC, en el sentido de incluir dentro de las mismas los términos que dan cuenta del solvente, con esto las EOBC se convierten en las ecuaciones de Bloch ópticas estocásticas (EBOE). Aquí el ensanchamiento entre los niveles electrónicos es aleatorio de modo que la frecuencia natural de transición entre los estados se convierte en una función estocástica [20].

## 2. Consideraciones teóricas

Para este estudio hemos considerado un sistema de dos niveles sin detalles de su estructura vibro-rotacional, interactuando simultáneamente con un reservorio térmico y campos electromagnéticos clásicos de acuerdo a la técnica espectroscópica de mezcla de cuatro ondas. Para ello, mostramos la Fig. 1, donde se señala el soluto inmerso en un solvente e interactuando con los campos electromagnéticos. Notamos además que este solvente es transparente a la radiación. No adjudicamos una estructura particular al solvente o reservorio térmico, sino que damos cuenta de su presencia por el efecto que tiene en el corrimiento de la frecuencia molecular a una frecuencia dependiente del tiempo de acuerdo a  $\xi(t) = \omega_0 + \sigma(t)$ , donde la función  $\sigma(t)$  contiene toda la información del proceso estocástico para la interacción no radiativa.

Hacemos uso de la matriz densidad para representar el estado del sistema y la ecuación de Liouville para su dinámica temporal, la cual expresamos de la forma:

$$\dot{\rho}(t) = A_{\xi}(t)\rho(t) + R \quad (1)$$

donde la matriz radiativa  $A_{\xi}(t)$  y el término de relajación  $R$  están gobernados por:

$$\begin{aligned} \rho(t) &= \begin{pmatrix} \rho_{ba} \\ \rho_{ab} \\ \rho_D \end{pmatrix}; \\ A_{\xi}(t) &= \begin{pmatrix} -\xi_t & 0 & i\Omega \\ 0 & -\xi_t^* & -i\Omega^* \\ 2i\Omega^* & -2i\Omega & -1/T_1 \end{pmatrix}; \\ R &= \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \rho_D^{(eq)}/T_1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2)$$

$\xi_t = i\xi(t) + 1/T_2$ ,  $T_1$  y  $T_2$  definen los tiempos de relajación longitudinal y transversal, asociados con los tiempos para alcanzar la distribución de equilibrio canónica y de pérdida de la coherencia inducida en el medio, respectivamente. En este

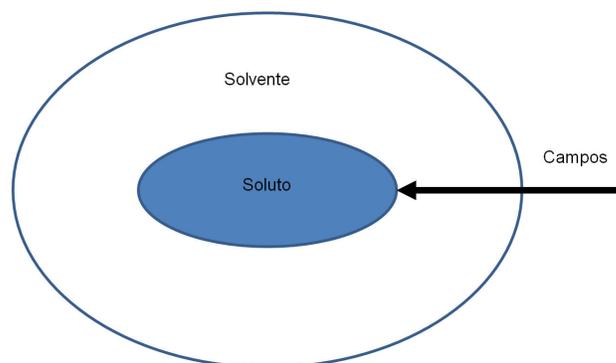


FIGURA 1. Modelo de interacción solvente-soluto-campo electro-magnético.

trabajo consideramos la interacción entre el campo de radiación y el sistema ópticamente activo de acuerdo a la aproximación dipolar eléctrica, y no tomamos en cuenta los momentos dipolares permanentes de los estados  $|a\rangle$  and  $|b\rangle$ , por lo que restringimos nuestro desarrollo dentro de la aproximación de la onda rotante. La solución de las ecuaciones de la matriz densidad a las frecuencias de interés, son resueltas de forma directa en el espacio de frecuencias y no en el dominio del tiempo. Como nos interesa la señal generada de mezcla de cuatro ondas a la frecuencia  $\omega_3 = 2\omega_1 - \omega_2$ , donde  $\omega_1$  es la frecuencia del haz fuerte de bombeo, mientras que  $\omega_2$  es la frecuencia del haz de prueba de intensidad débil, nuestras expresiones de componentes de Fourier se calcularán tanto para las coherencias como para la diferencia de poblaciones entre los dos estados. Por tanto, tenemos el siguiente conjunto de ecuaciones acopladas:

$$D_3\rho_{ba}(\omega_3) = i\Omega_1\rho_D(\Delta) + i\Omega_3\rho_D^{dc} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \Gamma_1(\Delta)\rho_D(\Delta) &= 2i\Omega_1^*\rho_{ba}(\omega_3) + 2i\Omega_2^*\rho_{ba}(\omega_1) \\ &\quad - 2i\Omega_1^*\rho_{ba}(-\omega_2) - 2i\Omega_3^*\rho_{ab}(-\omega_1) \end{aligned} \quad (4)$$

$$D_1\rho_{ba}(\omega_1) = i\Omega_1\rho_D^{dc}; \quad D_1^*\rho_{ab}(-\omega_1) = -i\Omega_1^*\rho_D^{dc} \quad (5)$$

$$D_2^*\rho_{ab}(-\omega_2) = -i\Omega_1^*\rho_D(\Delta) - i\Omega_2^*\rho_D^{dc} \quad (6)$$

$D_n = i[\xi - (\omega_1 + n\Delta)] + 1/T_2$  con  $\Delta = \omega_1 - \omega_2$ , considerando los valores  $n = 0, 1, -1$  para los haces de bombeo, señal de MCO y prueba, respectivamente, definiendo además  $D_{-1} \equiv D_2$ . Consideramos  $\Omega = \vec{\mu}_{ba}\vec{E}(t)/\hbar$  como el parámetro de acoplamiento radiativo, mientras que  $\Gamma(\Delta) = 1/T_1 - i\Delta$ . En las Ecs. (3-6) hemos considerado un desarrollo perturbativo en las amplitudes de los campos, restringiendo los haces débiles de prueba y señal, al primer orden, mientras que el haz de alta intensidad es tratado a todos los órdenes;  $\rho_{ba}(\omega_j)$  y  $\rho_D(\Delta)$  presentan las componentes de Fourier de las coherencias y diferencias de poblaciones oscilantes a las frecuencias  $\omega_j$  y  $\Delta$ , respectivamente. La componente dc de la diferencia de poblaciones está dada por:

$$\rho_D^{dc} = \frac{|D_1|^2 T_2^2}{|D_1|^2 T_2^2 + 4S} \rho_D^{(0)} \quad \text{donde } S = |\Omega_1|^2 T_1 T_2 \quad (7)$$

$S$  es la saturación que provoca el haz fuerte de bombeo en el sistema de dos estados. Desacoplando el conjunto de Ecs. (3-6) nos queda:

$$\rho_{ba}(\omega_1) = [\Phi_1^{(I)}]\Omega_1 \quad (8)$$

$$\rho_{ba}(\omega_2) = [\Phi_2^{(I)} + \Phi_2^{(C)}]\Omega_2 + \Phi_2^{(A)}\Omega_1^2\Omega_3^* \quad (9)$$

$$\rho_{ba}(\omega_3) = [\Phi_3^{(I)} + \Phi_3^{(C)}]\Omega_3 + \Phi_3^{(A)}\Omega_1^2\Omega_2^* \quad (10)$$

donde hemos definido:

$$\Phi_k^{(I)} = \frac{i\rho_D^{dc}}{D_k}, \quad \text{para valores de } k = 1, 2, 3, \quad (11a)$$

$$\Phi_k^C = \left( -\frac{2i|\Omega_1|^2}{D_k(\Psi_1^*\delta_{k,2} + \Psi_1\delta_{k,3})} \gamma_{k,-1} \right) \rho_D^{dc}, \quad (11b)$$

$$k = 2, 3$$

$$\Phi_k^A = \left( -\frac{2i(\gamma_{1,-3}\delta_{k,2} + \gamma_{1,-2}\delta_{k,3})}{D_k(\Psi_1^*\delta_{k,2} + \Psi_1\delta_{k,3})} \right) \rho_D^{dc}, \quad (11c)$$

$$k = 2, 3$$

con

$$\gamma_{n,-m} = \frac{(2/T_2) + i\Delta_{mn}}{D_n D_m^*}.$$

En las expresiones anteriores señalamos las contribuciones incoherentes (I), coherente (C) y de acoplamiento (A) a las componentes de Fourier oscilantes a las frecuencias correspondientes. La primera de ellas está asociada a la reducción de la población relativa en los estados  $|a\rangle$  y  $|b\rangle$  como consecuencia de la saturación del bombeo; la segunda contribución está asociada a la interferencia entre los haces débiles y fuertes, dada la oscilación de población a la frecuencia  $\Delta_{mn}$ , mientras que la última contribución se refiere al proceso de acoplamiento de los haces de bombeo y señal formando una red de difracción que dispersa el haz de bombeo, generando así fotones de frecuencia  $\omega_2$ , Ec. (9), mientras que en el caso de la Ec. (10), el proceso contempla el acoplamiento del haz de bombeo con la red de difracción entre los haces de bombeo y prueba, que genera fotones a la frecuencia  $\omega_3$ .

Conociendo las distintas componentes de Fourier que oscilan a las frecuencias de interés  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  y  $\omega_3$ , evaluamos las distintas componentes de Fourier de la polarización local no lineal inducida en la aproximación tensorial, de acuerdo a la siguiente expresión:

$$P(\omega_1 + n\Delta) = N \left\langle \left\langle \rho_{ba}(\omega_1 + n\Delta) \right\rangle_{v(\omega_0)} \mu_{ab} \right\rangle_{\theta} \quad (12)$$

$N$  es la concentración de moléculas del soluto activo a la radiación; los promedios externos denotan un promedio sobre todas las posibles orientaciones moleculares del sistema de dos niveles, mientras que el promedio interno recae sobre la distribución de frecuencias moleculares  $v(\omega_0) = L(\omega_0), g(\omega_0)$  [21]. Dado el carácter estocástico del proceso provocado por el solvente en la frecuencia de

resonancia del sistema de dos estados, es necesario promediar sobre la realización de la variable aleatoria  $\xi(t)$  en las Ecs. (8-10), lo cual corresponde de forma directa sobre las resonancias  $D_{2n+1}$  y sobre las funciones  $\gamma_{n,-m}$ . Por tanto, se tiene:

$$P(\omega_1) = \chi_1^{SV} E(\omega_1) + \chi_1^I E(\omega_1), \quad (13)$$

$$P(\omega_2) = \chi_2^{SV} E(\omega_2) + \{\chi_2^{(I)} + \chi_2^{(C)}\} E(\omega_2) + \chi_2^A E(\omega_1) E(\omega_1) E^*(-\omega_3) \quad (14)$$

$$P(\omega_3) = \chi_3^{SV} E(\omega_3) + \{\chi_3^{(I)} + \chi_3^{(C)}\} E(\omega_3) + \chi_3^A E(\omega_1) E(\omega_1) E^*(-\omega_2) \quad (15)$$

$\chi_k^{(I)}$  representa la componente incoherente, definida de forma equivalente para los tres haces considerados:

$$\chi_k^{(I)} = \frac{i|\mu_{ba}|^2 N}{\hbar} \left\langle \frac{\rho_D^{dc}}{D_k} \right\rangle_{\xi} \quad k = 1, 2, 3. \quad (16)$$

Las componentes coherentes  $\chi_k^{(C)}$  de las susceptibilidades no lineales para los campos de prueba y de señal, están dada por:

$$\chi_k^{(C)} = -\frac{2i|\mu_{ba}|^4 N}{\hbar^3} \times \left\langle \frac{\rho_D^{dc}}{D_k(\Psi_1^*\delta_{k,2} + \Psi_1\delta_{k,3})} \gamma_{k,-1} \right\rangle_{\xi} |E(\omega_1)|^2, \quad (17)$$

$$k = 2, 3$$

Las componentes de acoplamiento de las susceptibilidades, vienen expresadas de la forma:

$$\chi_k^{(A)} = -\frac{2i|\mu_{ba}|^4 N}{\hbar^3} \times \left\langle \frac{\rho_D^{dc}}{D_k(\Psi_1^*\delta_{k,2} + \Psi_1\delta_{k,3})} \gamma_{k,-1} (\gamma_{1,-3}\delta_{k,2} + \gamma_{1,-2}\delta_{k,3}) \right\rangle_{\xi} \quad (18)$$

$$k = 2, 3,$$

$\Psi_1 \Gamma_1(\Delta) + 2|\Omega_1|^2 \gamma_{3,-2}$ . Hemos incorporado  $\chi^{SV}(\omega_k)$  en cada una de las componentes de polarización para incluir la presencia al solvente. Dada las dificultades que tiene la evaluación de cada uno de los promedios estocásticos en las distintas componentes de las susceptibilidad, consideramos válida la condición donde los haces de bombeo y prueba tienen frecuencias ópticas similares, esto es, haciendo  $\omega_1 \approx \omega_2$ , conocida como la condición relativa asociada al máximo del efecto de las pulsaciones de poblaciones [22], la cual genera equivalencia en todas las resonancias  $D_{2n+1} \equiv D_{\xi}$ . Considerando la condición indicada, y suponiendo validez del teorema del límite central [20], donde  $\langle \xi(t) \rangle = \omega_0$ , es posible demostrar que  $\Psi_1 \approx 1/T_1$ , y por tanto válida la relación  $X = 4S/|D_{\xi}|^2 T_2^2 + 1$  en casos típicos de colorantes orgánicos.

A partir de esto, y considerando un desarrollo en serie de la componente dc de la diferencia de poblaciones, y luego de algunas manipulaciones algebraicas, encontramos que las Susceptibilidades incoherentes (bombeo, prueba y señal de MCO) cumplen con:

$$\begin{aligned}\chi_j^{(I)} &= C_1 \sum_{k=0}^M \lambda_k \langle A^{(k)} \rangle_\xi, \quad j = 1, 2, 3 \\ A^{(k)} &= \frac{1}{D_\xi |D_\xi|^{2k}}; \\ C_1 &= \frac{i|\mu_{ba}|^2 N \rho_D^{(0)}}{\hbar}; \\ \lambda_k &= (-1)^k \left( \frac{4S}{T_2} \right)^k.\end{aligned}\quad (19)$$

Para las *susceptibilidades coherentes*, se tiene:

$$\begin{aligned}\chi_m^{(C)} &= C_2 \sum_{k=0}^M \lambda_k \lambda_k \langle B^{(k)} \rangle_\xi |E(\omega_1)|^2, \quad m = 2, 3 \\ B^k &= \frac{1}{D_\xi |D_\xi|^{2(k+1)}} \quad y \\ C_2 &= -\frac{2i|\mu_{ba}|^4 N}{\hbar^3} \left( \frac{2T_1}{T_2} \right) \rho_D^{(0)},\end{aligned}\quad (20)$$

siendo válida la relación:  $\langle B^{(k)} \rangle_\xi = \langle A^{(k+1)} \rangle_\xi$ . Finalmente, las susceptibilidades de acoplamiento están dadas por:

$$\chi_n^{(A)} = C_2 \sum_{k=0}^M \lambda_k \langle B^{(k)} \rangle_\xi, \quad n = 2, 3. \quad (21)$$

Considerando un perfil lorentziano,

$$L(\xi) = \frac{1}{\pi} \left( \frac{\sigma_L}{\sigma_L^2 + (\xi - \omega_0)^2} \right)$$

para la evaluación de los valores promedios, y considerando que todos los promedios refieren el conocimiento de las componentes incoherentes, tenemos las siguientes relaciones recurrentes:

$$\begin{aligned}\text{Re}\langle A^{(n)} \rangle_\xi &= \frac{T_2}{2n} \\ &\times \left[ T_2 \text{Re}\langle A^{(n-1)} \rangle_\xi - \frac{\partial}{\partial(\Delta(1/T_2))} \text{Re}\langle A^{(n-1)} \rangle_\xi \right],\end{aligned}\quad (22)$$

$$\text{Im}\langle A^{(n)} \rangle_\xi = -\frac{T_2}{2n} \left[ \frac{\partial}{\partial(\Delta 1)} \text{Re}\langle A^{(n-1)} \rangle_\xi \right]. \quad (23)$$

De la relación anterior observamos la relación entre las distintas susceptibilidades, y de la relación recurrente notamos que sólo requerimos del conocimiento de la susceptibilidad incoherente del más bajo orden. Para resolver los promedios anteriores, separamos en partes real e imaginaria el término de orden cero:

$$\langle A^{(0)} \rangle_\xi = \text{Re}\langle A^{(0)} \rangle_\xi + i\text{Im}\langle A^{(0)} \rangle_\xi \quad (24)$$

$$\text{Re}\langle A^{(0)} \rangle_\xi = \frac{\sigma_L}{T_2 \pi} \int_{-\infty}^{\infty} \vartheta_1(x) \vartheta_2(\Delta_1 - x) dx \quad (24a)$$

$$\text{Im}\langle A^{(0)} \rangle_\xi = -\frac{\sigma_L}{T_2 \pi} \int_{-\infty}^{\infty} \vartheta_1(x) \vartheta_3(\Delta_1 - x) dx \quad (24b)$$

definiendo:

$$\begin{aligned}\vartheta_1(x) &= [x^2 + \sigma_L^2]^{-1}, \\ \vartheta_2(\Delta_1 - x) &= [(1/T_2)^2 + (\Delta_1 - x)^2]^{-1}, \\ \vartheta_3(\Delta_1 - x) &= -(\Delta_1 - x) \vartheta_2(\Delta_1 - x),\end{aligned}$$

$x = \xi - \omega_0$  y  $\Delta_1 = \omega_1 - \omega_0$ . Aplicando el teorema de convolución, tenemos finalmente:

$$\text{Re}\langle A^{(0)} \rangle_\xi = \frac{\sigma_L + 1/T_2}{\sqrt{2\pi}(\Delta_1^2 + (\sigma_L + 1/T_2)^2)}, \quad (25)$$

$$\text{Im}\langle A^{(0)} \rangle_\xi = \frac{\Delta_1}{\sqrt{2\pi}(\Delta_1^2 + (\sigma_L + 1/T_2)^2)}. \quad (26)$$

$\sigma_L$  es la varianza de la distribución. Tenemos entonces completamente definidas las distintas componentes de polarización inducida a las frecuencias de interés, restando únicamente el estudio de la convergencia de los M términos a considerar.

### 3. Propiedades ópticas no lineales

Hasta ahora notamos como se induce la polarización no lineal en un punto de la muestra. En lo sucesivo, abordamos el problema de propagación de los campos electromagnéticos a lo largo del camino óptico del material. Usando la ecuación de Maxwell:

$$\nabla^2 \vec{E}(r, t) - \frac{1}{c^2} \left( \frac{\partial^2 \vec{E}(r, t)}{\partial t^2} \right) = \frac{4\pi}{c^2} \left( \frac{\partial^2 \vec{P}(r, t)}{\partial t^2} \right). \quad (27)$$

Considerando la aproximación de la envolvente suave [23], obtenemos el siguiente conjunto de ecuaciones para la propagación de los campos a lo largo del camino óptico  $z$ :

$$\frac{d\tilde{E}(\omega_1, z)}{dz} = -\alpha(\omega_1, z) \tilde{E}(\omega_1, z), \quad (28)$$

$$\begin{aligned}\frac{d\tilde{E}(\omega_2, z)}{dz} &= -\alpha(\omega_2, z) \tilde{E}(\omega_2, z) \\ &+ \Psi(\omega_2, z) \tilde{E}^*(-\omega_3, z) \exp(i\Delta k_z z),\end{aligned}\quad (29)$$

$$\begin{aligned}\frac{d\tilde{E}(\omega_3, z)}{dz} &= -\alpha(\omega_3, z) \tilde{E}(\omega_3, z) \\ &+ \Psi(\omega_3, z) \tilde{E}^*(-\omega_2, z) \exp(i\Delta k_z z).\end{aligned}\quad (30)$$

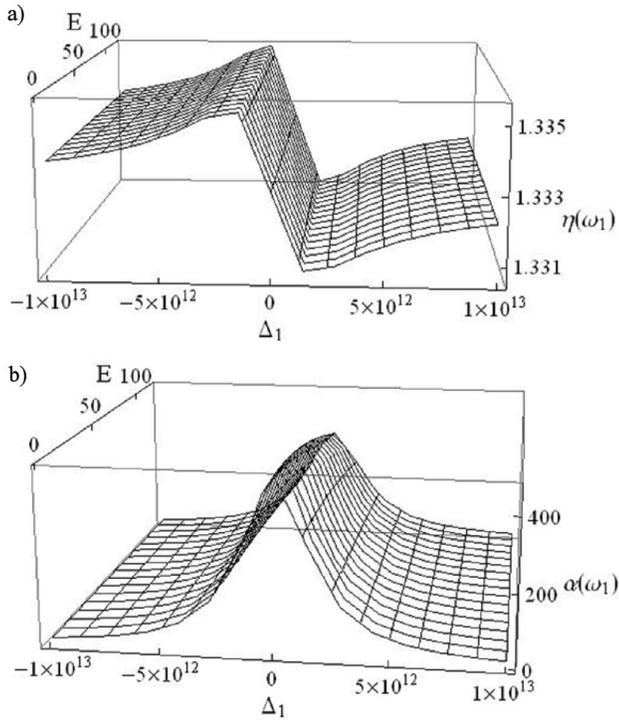


FIGURA 2. Propiedades ópticas como medida de la Susceptibilidad incoherente  $\chi_1^{(I)}$  del sistema interactuando con el reservorio térmico. a) índice de refracción b) Coeficiente de absorción.

En esta formulación hemos definido  $\alpha(\omega_k, z)$  como el coeficiente de absorción no lineal a la frecuencia  $\omega_k$ , dado por:

$$\alpha(\omega_k, z) = \frac{2\pi\omega_k}{\eta(\omega_k, z)c} \text{Im}\chi_{\text{eff}}(\omega_k, z), \quad k = 1, 2, 3 \quad (31)$$

La susceptibilidad  $\chi_{\text{eff}}$  está dada por:

$$\chi_{\text{eff}}(\omega_k, z) = \left[ \chi_k^{(I)} + (\delta_{k,2} + \delta_{k,3})\chi_k^{(C)} \right], \quad k = 1, 2, 3 \quad (32)$$

$\eta(\omega_k, z)$  es el índice de refracción no lineal dado por:

$$\eta(\omega_k, z) = [\eta_0^2 + 4\pi \text{Re}\chi_{\text{eff}}(\omega_k, z)]^{1/2}, \quad \eta_0 = [1 + 4\pi \text{Re}\chi^{\text{SV}}(\omega_k, z)]^{1/2}. \quad (33)$$

Por otra parte, los factores de acoplamiento están dados por:

$$\Psi(\omega_j, z) = \frac{2i\pi\omega_j}{\eta(\omega_j, z)c} \chi_j^{(A)} \tilde{E}(\omega_1)(\tilde{E}\omega_1), \quad j = 2, 3. \quad (34)$$

En las Ecs. (28-30) hemos considerado  $\tilde{E}(\omega_j, z) = (E_{0j}/2) \exp(i\varphi)$  como la envolvente del campo. Finalmente, la componente  $z$  del vector de propagación “mismatch” es definido como:

$$\Delta k_z \approx \omega[2\eta_1 - (\eta_2 + \eta_3) \cos \varphi]/c. \quad (35)$$

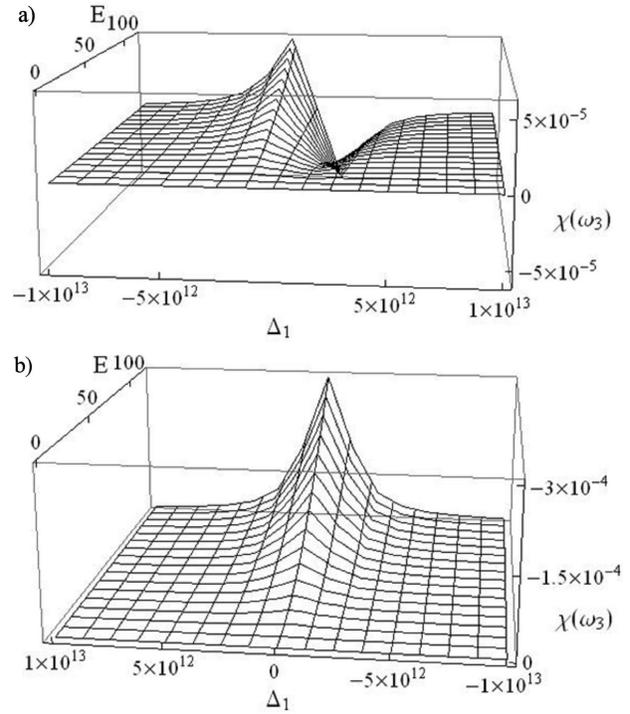


FIGURA 3. Susceptibilidad coherente  $\chi_3^{(C)}$ , del sistema interactuando con el reservorio térmico. a) Parte real b) Parte imaginaria.

Es necesario destacar que la dependencia en  $z$  tanto del coeficiente de absorción como del índice de refracción proviene de la dependencia en  $z$  que tiene el haz fuerte de bombeo de acuerdo a la Ec. (28), la cual está totalmente desacoplada de las Ecs. (29 y 30).

## 4. Resultados

### 4.1. Efectos del reservorio térmico

Se obtuvieron las propiedades ópticas no lineales para los campos de bombeo, prueba y señal de MCO considerando variaciones de: a) magnitud del campo de bombeo  $0 \leq E_1 \leq 120 \text{ erg}^{1/2} \text{ cm}^{3/2}$ , b) factor de desintonización del haz de bombeo  $-1 \times 10^{13} \leq \Delta_1 \leq 1.1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ , c) tiempos de relajación  $T_1 = T_2 = 1.1 \times 10^{-12} \text{ s}$ , con tres valores de la varianza lorentziana  $\sigma_L = T_1^{-1}, 1.5T_1^{-1}, 2(T_1^{-1}) \text{ s}^{-1}$ , y tres concentraciones  $N = (0.8, 0.9, 1.0) \times 10^{-6} M$ . En esta sección, los resultados asociados al sistema interactuando con el reservorio térmico corresponden a:  $\sigma_L = T_1^{-1}$ ,  $N = 10^{-6} M$ . Las Figs. 2a y 2b muestran las curvas de las propiedades ópticas asociados al índice de refracción y coeficiente de absorción, respectivamente, como medida de la susceptibilidad incoherente en función del factor de desintonización y de la intensidad del campo. Análogamente, en las Figs. 3a y 3b se muestran las respuestas no lineales para la parte real e imaginaria de la susceptibilidad coherente de la

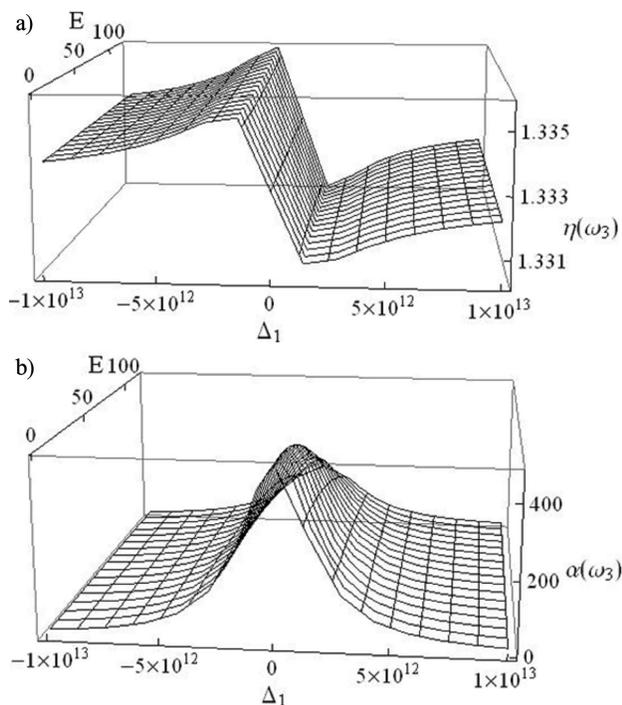


FIGURA 4. Propiedades ópticas del sistema interactuando con el reservorio térmico para  $\omega_3$ . a) Índice de refracción  $\eta(\omega_3)$  b) Coeficiente de absorción  $\alpha(\omega_3)$ .

señal de MCO. En las Figs. 2 y 3 se muestran las respuestas ópticas de la malaquita verde interactuando con un campo eléctrico y con la MCO considerando explícitamente el efecto estocástico del solvente.

Puede apreciarse en las Figs. 2 y 3 que las partes real de la susceptibilidad incoherente y coherente, son antisimétricas con respecto al eje definido por  $\Delta_1 = 0$ , mientras que para las susceptibilidades incoherente y coherente, la parte imaginaria es simétrica con respecto a  $\Delta_1 = 0$ , presentando su máximo de resonancia alrededor de ese punto.

Para la susceptibilidad incoherente, tanto las partes real como imaginaria no presentan mayor dependencia de la intensidad de campo aplicado, existe, sin embargo, para la parte imaginaria un cierto grado de disminución y ensanchamiento del pico para intensidades elevadas de campo eléctrico. Para la susceptibilidad coherente sí existe una fuerte dependencia de ambas partes (real e imaginaria) de la intensidad del campo aplicado en todo el rango estudiado. Las propiedades ópticas no lineales, tales como el índice de refracción y el coeficiente de absorción, oscilando a la frecuencia de la señal de MCO, pueden verse en la Fig. 4, donde se incluyen los efectos del solvente.

En esta figura, puede observarse que se mantienen las tendencias de la Fig. 2; esto ocurre porque la contribución predominante del índice de refracción y coeficiente de absorción

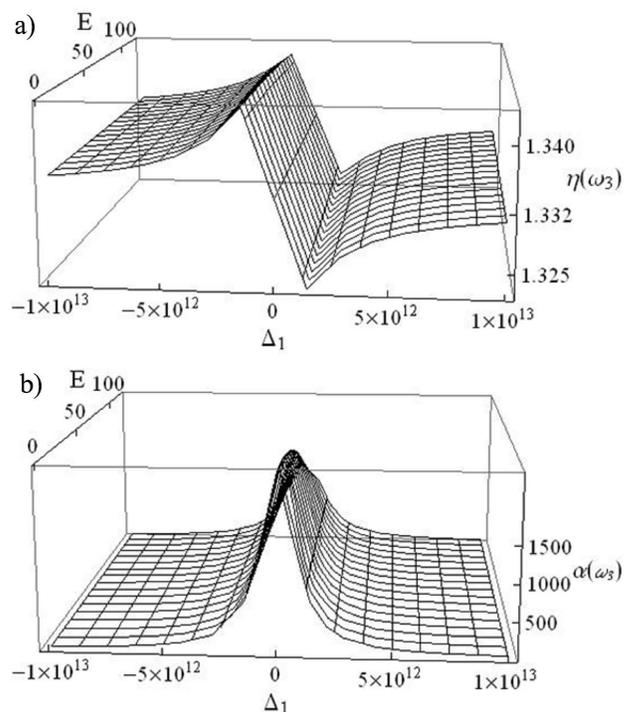


FIGURA 5. Propiedades ópticas del sistema en ausencia del reservorio térmico para  $\omega_3$ . a) Índice de refracción  $\eta(\omega_3)$  b) Coeficiente de absorción  $\alpha(\omega_3)$ .

depende principalmente de la parte real e imaginaria de la susceptibilidad incoherente, y no de las constantes asociadas al índice de refracción, ni al coeficiente de absorción. De hecho, para la señal de MCO la susceptibilidad incoherente tiene un orden de magnitud mayor a la susceptibilidad coherente. A modo de comparación, en la Fig. 5 se presentan las respuestas para las propiedades ópticas no lineales del sistema de estudio, malaquita verde, en ausencia del reservorio térmico. Bajo las mismas condiciones experimentales, se muestran las curvas del índice de refracción y coeficiente de absorción oscilando a la frecuencia de la señal de MCO.

En la Fig. 5 se observa el mismo perfil obtenido para las propiedades ópticas del sistema que interactúa con el baño térmico (Fig. 4). Sin embargo, se aprecia que el máximo de la intensidad del coeficiente de absorción obtenido para el sistema aislado (a ambas frecuencias) es, aproximadamente, un orden de magnitud mayor que para el sistema inmerso en el baño térmico. Así mismo, la intensidad del índice de refracción es mayor aun cuando la diferencia entre los máximos de las curvas en presencia y ausencia del solvente, es del orden de  $1.0 \times 10^{-2}$ . La presencia del solvente desde el esquema perturbativo planteado origina un proceso dinámico, al cual se le asocia un mecanismo de relajación disipativo que determina el retorno del sistema al equilibrio. Generalmente,

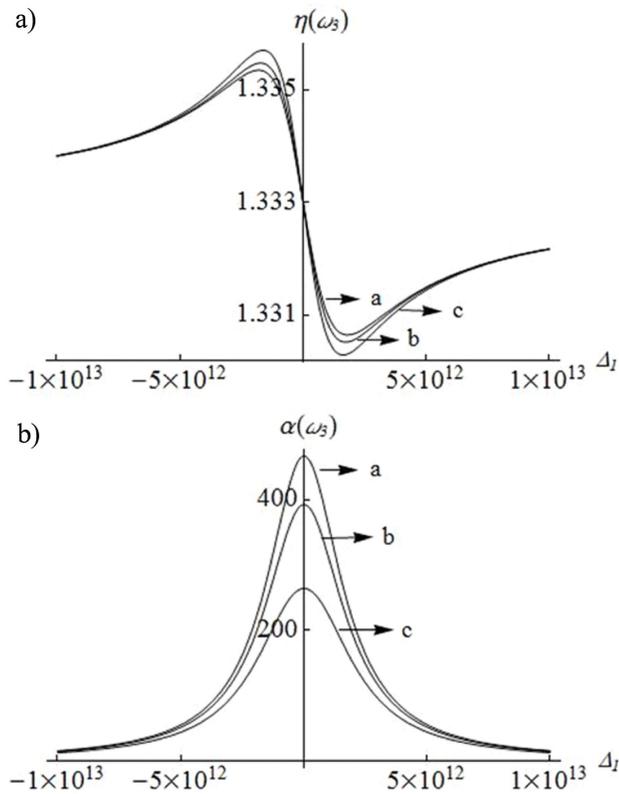


FIGURA 6. a) Índice de refracción  $\eta(\omega_3)$  b) coeficiente de absorción  $\alpha(\omega_3)$ , en presencia del reservorio térmico:  $a = 20$ ;  $b = 60$ ;  $c = 100 \text{ erg}^{(1/2)} \text{ cm}^{(3/2)}$ .

la energía total que emite el sistema al recuperar su posición de equilibrio es menor a la energía que absorbe, y esta última es proporcional a la intensidad de las respuestas ópticas, por tanto, los máximos de intensidad para el coeficiente de absorción e índice de refracción disminuyen en comparación con el sistema aislado. La atenuación del coeficiente de absorción para la señal de MCO (así como para la frecuencia del campo de bombeo) con respecto al incremento de la amplitud del campo eléctrico incidente, es debida a los efectos de saturación determinados por el parámetro  $s$ . Al suministrar más energía al sistema, se promueve la excitación de la población desde el nivel fundamental hacia el nivel superior, sin embargo, cuando el sistema alcanza el equilibrio la absorción disminuye, esto debido al efecto saturativo del sistema. Si bien, las partes real e imaginaria de la susceptibilidad dependen del término incoherente, que oscila a la frecuencia del campo de bombeo, y del término coherente, que oscila a la frecuencia  $\omega_3$ , la contribución del campo de bombeo con respecto a la señal de MCO es mayor, por ello los efectos de saturación se imponen en las tendencias observadas. Para ilustrar mejor estos efectos, en la siguiente sección se muestran las variaciones de las propiedades ópticas no lineales para el campo de bombeo y la señal de MCO, respecto a valores fijos de la magnitud del campo incidente, en presencia y ausencia del solvente.

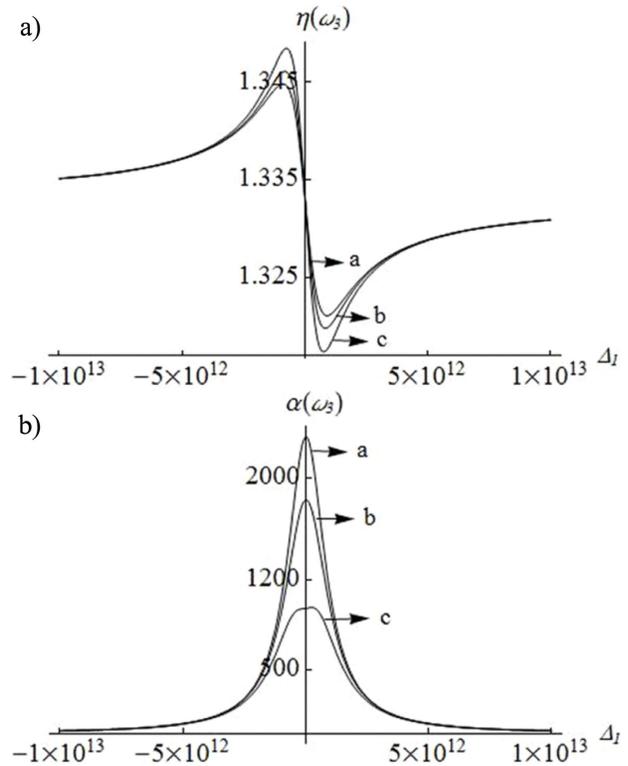


FIGURA 7. a) Índice de refracción  $\eta(\omega_3)$  b) coeficiente de absorción  $\alpha(\omega_3)$ , en ausencia del reservorio térmico:  $a = 20$ ;  $a = 60$ ;  $c = 100 \text{ erg}^{1/2} \text{ cm}^{3/2}$ .

#### 4.2. Dependencia de las propiedades ópticas no lineales con la magnitud del campo eléctrico en presencia y ausencia del baño térmico

Bajo las mismas condiciones consideradas en la sección anterior, en las Figs. 6 y 7 se observa la dependencia de las propiedades ópticas, índice de refracción y coeficiente de absorción, con la magnitud del campo aplicado en presencia y ausencia del efecto del reservorio térmico. Para ello se fijaron tres valores del campo, estos son  $20, 60, 100 \text{ erg}^{1/2} \text{ cm}^{3/2}$ .

En las figuras anteriores se observa que, para el rango  $-1 \times 10^{13} \leq \Delta_1 \leq 0 \text{ s}^{-1}$ , el índice de refracción, a diferencia del coeficiente de absorción, es proporcional a la magnitud del campo aplicado, independientemente de su frecuencia de oscilación o de si el sistema interactúa con el reservorio térmico o no. Así pues, se incrementan las respuestas ópticas conforme aumenta la magnitud del campo, con diferencias entre sí, del orden de  $3 \times 10^{-3}$ . Ésta dependencia se relaciona con el efecto óptico Kerr (existencia de dos índices de refracción diferentes), y se aprecia mejor en la siguiente ecuación, análoga a la Ec. (33), la cual muestra que el índice de refracción es proporcional al cuadrado de la magnitud del campo aplicado:

$$\eta_k = \eta_0 + 2\bar{\eta}_2 |E(\omega_k)|^2, \quad k = 2, 3 \quad (36)$$

donde  $\bar{\eta}_2$  es una constante óptica denominada segundo orden del índice de refracción, relacionada con la susceptibilidad a través de:

$$\bar{\eta}_2 = \frac{3\pi \text{Re}\chi_k^{(C)}}{\eta_0}, \quad k = 2, 3 \quad (37)$$

En general, todos los materiales presentan el efecto óptico Kerr, aun cuando en muchos casos no es medible (para el colorante malaquita verde se ha reportado que la no linealidad del índice de refracción de segundo orden es de  $-2.84 \times 10^{-4}$  [24]). La posibilidad de presentar este efecto óptico depende de la anisotropía del material en la solución química, es decir, de la orientación de las moléculas en el espacio. Por otra parte, el incremento del índice de refracción es afectado por la condición de "perfect phase-matching"  $\Delta k = 0$ . Ésta es difícil de obtener porque, aun para los materiales con poca dispersión en el rango  $\omega_1$  a  $\omega_3$ , (específicamente  $\omega_1 \leq \omega_2 \leq \omega_3$ ), muestran un efecto conocido como dispersión normal en cuyo caso, el índice de refracción aumenta en función de la frecuencia. Generalmente, esta condición no se cumple, por tanto la señal de MCO generada no mantiene una relación de fase fija con respecto a la polarización no lineal y se deriva una dependencia del índice de refracción con respecto al campo. Para el rango de frecuencias de  $0 \leq \Delta_1 \leq 1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ , el efecto de la magnitud del campo aplicado es distinto al observado en la región  $-1 \times 10^{13} \leq \Delta_1 \leq 0 \text{ s}^{-1}$ . Se observa que el índice de refracción disminuye a medida que se incrementan tanto la intensidad del campo como el factor de desintonización. Para estas condiciones se imponen los efectos saturativos, los cuales dependen de la potencia de la señal a una frecuencia determinada y de los tiempos de relajación. Como se ha observado, el efecto del solvente sobre las respuestas ópticas no lineales hace que sus intensidades decrezcan con respecto a las mismas, en relación al sistema aislado, por tanto en lo sucesivo, se mostrarán las dependencias de las propiedades ópticas con respecto a los distintos parámetros experimentales como: concentración química de la solución, relación de tiempos de relajación y varianza de la distribución de probabilidad, sólo para el sistema que interactúa con el reservorio térmico.

#### 4.3. Dependencia de las propiedades ópticas no lineales de la señal de MCO con la concentración de la solución química en presencia del baño térmico

Para evaluar el efecto de la concentración de la solución química en las propiedades ópticas no lineales, a continuación se exhiben las curvas para el índice de refracción y coeficiente de absorción de la señal de MCO del sistema que interactúa con el reservorio térmico. Tales curvas de intensidad se muestran en la Fig. 8. Allí se observan las respuestas ópticas asociadas a tres valores de concentración química de la solución de malaquita verde,  $N = 0.8, 0.9, 1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ ; para un valor constante de la magnitud del campo incidente, de  $20 \text{ erg}^{1/2} \text{ cm}^{3/2}$ , una relación de tiempos de relajación

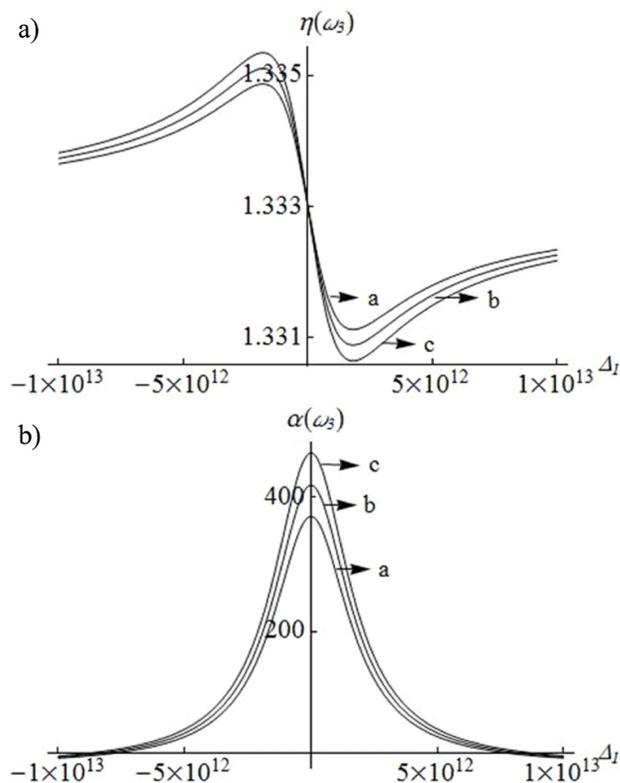


FIGURA 8. a) Índice de refracción  $\eta(\omega_3)$  b) coeficiente de absorción  $\alpha(\omega_3)$ , del sistema interactuando con el reservorio térmico a distintas concentraciones  $N$ :  $a = 0.8$ ;  $b = 0.9$ ;  $c = 1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ .

$T_1 = T_2 = 1.1 \times 10^{-12} \text{ s}$  y para variaciones del factor de desintonización del campo de bombeo,  $-1 \times 10^{13} \leq \Delta_1 \leq 1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ .

En general, puede observarse que las respuestas ópticas no lineales son proporcionales a la concentración de la solución química. Con respecto al índice de refracción, esta dependencia es debida al medio de propagación que depende de la refracción del solvente y del soluto, en este modelo, agua y malaquita verde,

respectivamente. Así, cuanto más concentrada esté la solución de malaquita verde, mayor será el índice de refracción de la misma. Referente al coeficiente de absorción, por definición, está relacionado con la concentración química. En la Ec. (31) se establece que el coeficiente de absorción es proporcional a la susceptibilidad y ésta a su vez es proporcional a la concentración; por tanto el coeficiente de absorción varía linealmente con la concentración de la solución química. Por tanto se observan las tendencias mostradas en la Fig. 8.

#### 4.4. Dependencia de las propiedades ópticas no lineales de la señal de MCO con los tiempos de relajación en presencia y ausencia del baño térmico

Si bien cada sistema molecular tiene sus tiempos de relajación característicos, la mayoría de las moléculas orgánicas tienen tiempos de relajación del orden  $10^{-12} \text{ s}$  [22], de allí la

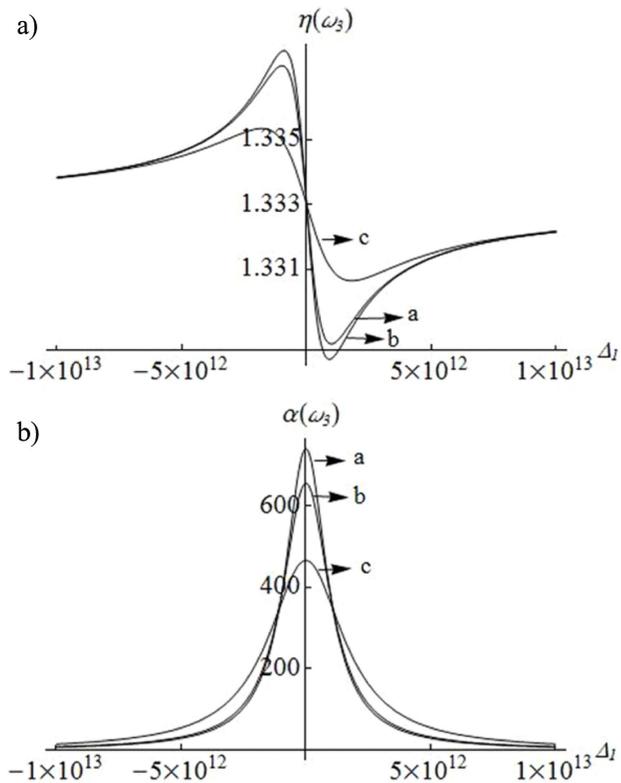


FIGURA 9. a) Índice de refracción  $\eta(\omega_3)$  b) coeficiente de absorción  $\alpha(\omega_3)$ , del sistema interactuando con el reservorio térmico: a)  $T_1 = T_2 = 1.0 \times 10^{-12}$  s; b)  $T_1 = 1.0 \times 10^{-11}$  s,  $T_2 = 1.0 \times 10^{-12}$  s; c)  $T_1 = 1.0 \times 10^{-12}$  s,  $T_2 = 1.0 \times 10^{-11}$  s.

importancia de evaluar la magnitud y relación entre los tiempos de relajación, longitudinal y transversal, en las propiedades ópticas no lineales. En este sentido, en la Fig. 9 se presenta el índice de refracción y el coeficiente de absorción para distintas relaciones de tiempos de relajación: a)  $T_1 = T_2 = 1.0 \times 10^{-12}$  s, b)  $T_1 = 1.0 \times 10^{-11}$  s,  $T_2 = 1.0 \times 10^{-12}$  s y c)  $T_1 = 1.0 \times 10^{-12}$  s,  $T_2 = 1.0 \times 10^{-11}$  s. En este caso, se consideraron los siguientes parámetros: variaciones del factor de desintonización del campo de bombeo,  $-1 \times 10^{13} \leq \Delta_1 \leq 1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ , una concentración química,  $N = 1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ , para un valor constante de la magnitud del campo incidente, de  $20 \text{ erg}^{1/2} \text{ cm}^{3/2}$ , con una varianza lorentziana  $\sigma_L = T_1^{-1}$ .

Con respecto al índice de refracción, la Fig. 9a muestra que la intensidad de la respuesta óptica se incrementa en términos de la relación  $T_1/T_2$  dada por  $T_1 = T_2 < T_1 = 10T_2 < T_1 = 0.1T_2$ . Sin embargo, para el coeficiente de absorción, la intensidad aumenta en distinto orden, esto es  $T_1 = T_2 < T_1 = 0.1T_2 < T_1 = 10T_2$ . Dada la dependencia de la varianza con el tiempo de relajación longitudinal  $\sigma_L = T_1^{-1}$ , para ambas propiedades, la menor intensidad se presenta cuando las magnitudes de los tiempos de relajación son iguales. Para las otras dos relaciones de tiempo, el efecto sobre las propiedades ópticas es distinto, esto porque en el índice de refracción la dependencia de  $T_2$  es mayor que en el coeficiente de absorción.

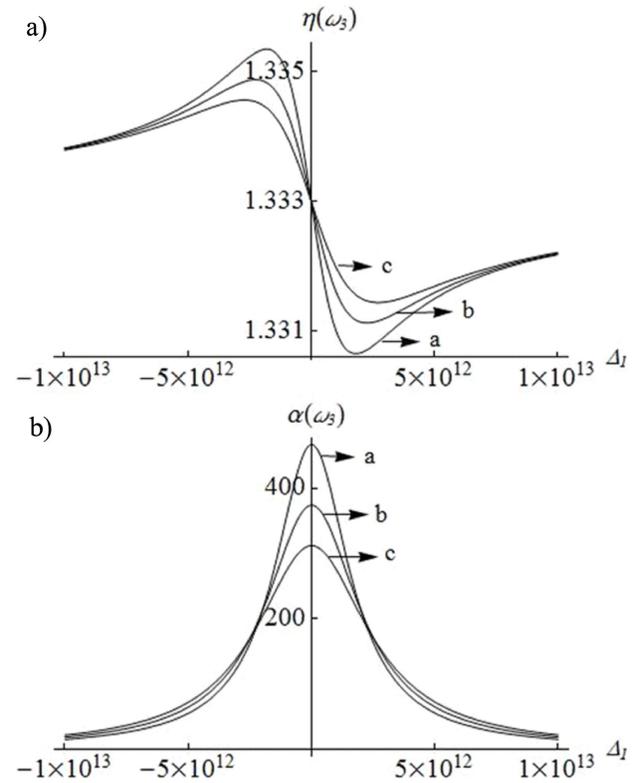


FIGURA 10. a) Índice de refracción  $\eta(\omega_3)$  b) Coeficiente de absorción  $\alpha(\omega_3)$ : a)  $\sigma_L = 1.0T_1^{-1} \text{ s}^{-1}$ ; b)  $\sigma_L = 1.5T_1^{-1} \text{ s}^{-1}$ ; c)  $\sigma_L = 2.0T_1^{-1} \text{ s}^{-1}$  para  $T_1 = 1.1 \times 10^{-12}$  s.

#### 4.5. Dependencia de las propiedades ópticas no lineales de la señal de MCO con la varianza de la distribución lorentziana

Para evaluar el efecto de la varianza de la distribución lorentziana, la cual se usó para resolver los promedios estocásticos del sistema molecular inmerso en el reservorio térmico, se calcularon las propiedades ópticas no lineales -índice de refracción y coeficiente de absorción-, para distintos valores de la varianza,  $\sigma_L = T_1^{-1}, 1.5T_1^{-1}, 2T_1^{-1} \text{ s}^{-1}$ . En la Fig. 10 se muestran tales propiedades, obtenidas bajo las siguientes condiciones: variaciones del factor de desintonización del haz de bombeo,  $-1 \times 10^{13} \leq \Delta_1 \leq 1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ , para una relación de tiempos de relajación  $T_1 = T_2 = 1.1 \times 10^{-12}$  s, una concentración  $N = 1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ , con una magnitud del campo eléctrico incidente de  $20 \text{ erg}^{1/2} \text{ cm}^{3/2}$ .

Puede notarse que, para el índice de refracción y el coeficiente de absorción, a medida que se incrementa la varianza de la distribución se atenúa la intensidad de la respuesta. Esta dependencia es debida a la dispersión de las variables alrededor del valor promedio, es decir, conforme aumenta la desviación estándar de la distribución, se acrecienta el ensanchamiento de la curva, lo que a su vez incide sobre el máximo de intensidad, haciendo que éste decrezca. Particularmente en este trabajo se consideraron tres valores para la desviación estándar, de  $(0.9, 1.16, 1.34) \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ , los cuales son coherentes con datos experimentales de procesos dominados por

colisiones, específicamente para la interacción de moléculas orgánicas, como la malaquita verde, con la señal de los campos aplicados (cuyos sistemas tienen tiempos de relajación conocidos [22]).

## 5. Comentarios finales

El modelo presentado ha permitido el estudio de los efectos del solvente sobre las propiedades ópticas tanto absorbivas como dispersivas de un sistema molecular de dos niveles, haciendo uso de la espectroscopía de mezcla de cuatro ondas degenerada. Observamos en términos generales, la sensibilidad de tales propiedades con relación a parámetros como la concentración química, tiempos de relajación, saturación del bombeo, varianza de la distribución de probabilidades. Es necesario precisar que el formalismo desarrollado es válido para la relación  $4S/T_2^2 |D_\xi|^2 + 1$ . El efecto del reservorio térmico manifestado en términos del corrimiento de la frecuencia de resonancia, disminuye la magnitud de las propiedades ópticas.

El efecto de la intensidad del campo eléctrico incidente sobre el coeficiente de absorción produjo una atenuación del mismo, independientemente de la frecuencia de sintonización del campo. El índice de refracción, a diferencia del coeficiente de absorción, en un intervalo de frecuencias dados, mostró un incremento de la respuesta conforme al incremento de la intensidad del campo eléctrico asociado al efecto óptico Kerr. Considerando los distintos parámetros experimentales, se observó que las propiedades ópticas no lineales, son proporcionales a la concentración de la solución química e inversamente proporcionales a la varianza de la distribución lorentziana.

## Agradecimientos

JLP y LGR agradecen a la Secretaría Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (SENESCYT) por el financiamiento brindado a través del Proyecto Becas Prometeo.

1. S. Mukamel, *Principles of Nonlinear optical spectroscopy*, Oxford University Press, (New York, USA, 1999).
2. S. Mukamel, R. Loring, *J. Opt. Soc. Am. B.* **3** (1986) 595.
3. S. Stenholm, *Foundations of laser spectroscopy*, Dover Publications, (New York, USA, 2005).
4. M. Gorayeb, J.L. Paz, A.J. Hernández, *Opt. Commun.* **251** (2005) 216.
5. Q. Lin, O. Painter, O., G.P. Agrawal, *Opt. Exp.* **15** (2007) 16604.
6. J.L. Paz, A. Mendoza-García, A. Mastrodomenico, *J. Quant. Spect. Radiat. Transfer* **112** (2011) 100.
7. Y. Wang, C.Y. Lin, A. Nikolaenko, V. Raghunathan, E.O. Potma, *Adv. in Opt. and Photonics* **3** (2011) 1.
8. J. Renger, R. Quidant, N. Van Hulst, L. Novotny, *Phys. Rev. Lett.* **104** (2010) 046803.
9. W. Min, S.J. Lu, M. Rueckel, G.R. Holtom, X.S. Xie, *Nano Lett.* **9** (2009) 2423.
10. Y. Jung, H. Chen, L. Tong, J.X. Cheng, *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 2657.
11. S. Palomba, L. Novotny, *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 056802.
12. D.N. Christodoulides, I.C. Khoo, G.J. Salamo, G.I. Stegeman, E.W. Van Stryland, *Adv. in Opt. and Photonics* **2** (2010) 60.
13. A. Mastrodomenico, M. Gorayeb, J.L. Paz, *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.* **17** (2008) 213.
14. A. Mastrodomenico, M. Izquierdo, J.L. Paz, *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.* **21** (2012) 1250016.
15. F. Castet, V. Rodriguez, J.L. Pozzo, L. Ducasse, A. Plaquet, B. Champagne, *Acc. Chem. Res.* **46** (2013) 2656.
16. H. Alyar, *Rev. Adv. Sci.* **34** (2013) 79
17. M. Citroni, S. Fanetti, P. Foggi, R. Bini, *J. of Phys: Conference series* **500** (2014) 022003
18. B. Bhushan, T. Kundu, B.B. Singh, *Opt. and Photon. Journal* **3** (2013) 278.
19. J. Tao, H. Jiang, J. Wang, G. Zou, Q. Zhang, *Chem. Phys. Lett.* **539** (2012) 70
20. C.W. Gardiner, *Handbook of Stochastic Methods for Physics, Chemistry and the Natural Sciences*, Springer, Berlín (1985).
21. P.J. Colmenares, J.L. Paz, R. Almeida, *Phys. Lett. A.* **199** (1995) 163.
22. L. Márquez, I. Reif, H.J. Franco, A. Marcano O., J. L. Paz, *Phys. Rev.* **47** (1993) 4185.
23. I. Reif, F. García-Golding, J.L. Paz, H.J. Franco, *J. Opt. Soc. Am. B.* **8** (1991) 2470.
24. M.M. Méndez Otero, M.L. Arroyo Carrasco, J.D. Barranco Cruz, E. Martí Panameño, Conference Paper Frontiers in Optics, (Arizona, USA, 2005).