

# EFEITOS DE POLARIZAÇÃO NO PROCESSO DE ABSORÇÃO SIMULTÂNEA DE DOIS FÓTONS POR MOLÉCULAS CAOTICAMENTE ORIENTADAS

Marco Antonio Chaer Nascimento

Departamento de Físico-Química  
Instituto de Química  
Universidade Federal do Rio de Janeiro  
21910 - Rio de Janeiro (RJ)

## 1. INTRODUÇÃO

Uma das características interessantes da espectroscopia a dois fótons<sup>1-21</sup> é a possibilidade de identificação da natureza do estado excitado, variando-se a polarização da radiação incidente. Há algum tempo atrás, Monson e Mc Clain<sup>22-23</sup> demonstraram a possibilidade de se determinar a simetria do estado excitado de moléculas caoticamente orientadas, usando uma combinação apropriada de dois feixes de radiação com diferentes polarizações, supondo *totalmente simétrico* pelo menos um dos estados envolvidos. Neste trabalho examinamos o efeito da polarização no processo de absorção simultânea de dois fótons, de um único feixe, por moléculas caoticamente orientadas, sem fazer *nenhuma* restrição quanto à *simetria* de qualquer um dos estados envolvidos. Supõe-se a validade da teoria de perturbação, uma vez que, como discutido por Lambropoulos<sup>8</sup>, ela deve fornecer valores corretos para fluxos de até  $10^{35}$  fótons/cm<sup>2</sup>.s (para lasers de corantes focalizados, os fluxos são da ordem de  $10^{28}$  fótons/cm<sup>2</sup>.s).

## 2. A EXPRESSÃO DA PROBABILIDADE MÉDIA DE TRANSIÇÃO

Para uma molécula inicialmente no estado  $|i\rangle$ , a probabilidade de transição, para um estado final  $|f\rangle$ , por absorção simultânea de dois fótons, é dada, na aproximação do dipolo, por:

$$\tau_{fi} = (2\pi)^3 \hbar \alpha^2 (h\nu)^2 F^2 g(2h\nu) \sum_f \sum_i |M_{fi}^{\alpha\beta}|^2, \quad (1)$$

onde  $h\nu$  é a energia de fóton incidente,  $F$  é o fluxo de fótons (em fótons/cm<sup>2</sup>.s),  $M_{fi}$  é o elemento de matriz,

$$M_{fi} = \sum_k \langle f | \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} | k \rangle \langle k | \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} | i \rangle / (E_{ki} - h\nu), \quad (2)$$

e os índices superiores,  $\alpha, \beta$ , os graus de degenerescência dos estados  $|f\rangle$  e  $|i\rangle$ , respectivamente. Na equação (1),  $g(2h\nu)$  representa a forma da banda de absorção normalizada em relação à região de absorção,

$$\int g(h\nu) d(h\nu) = 1 \quad (3)$$

Para obtermos a expressão da probabilidade média aplicável ao caso de moléculas caoticamente orientadas, vamos introduzir em (2) os vetores  $\hat{\epsilon}$  e  $\hat{r}$ , definidos em relação ao sistema de coordenadas da molécula,

$$\vec{r} = x \hat{i} + y \hat{j} + z \hat{k}, \quad (4)$$

$$\hat{\epsilon} = \ell \hat{i} + m \hat{j} + n \hat{k}, \quad (5)$$

onde  $\ell, m$  e  $n$  são os cossenos diretores do vetor polarização. Introduzindo (4) e (5) em (2), e definindo

$$\sigma_{xy} = \sum_k \langle f | x | k \rangle \langle k | y | i \rangle / (E_{ki} - h\nu), \quad (6)$$

a expressão para a probabilidade média de transição é dada por:

$$\tau_{fi} = C A v_{\Omega} [\ell^2 \sigma_{xx} + m^2 \sigma_{yy} + n^2 \sigma_{zz} + 2(\ell m \sigma_{xy} + \ell n \sigma_{xy} + m n \sigma_{yz})]^2, \quad (7)$$

onde  $A v_{\Omega}$  representa a média por todas as orientações possíveis da molécula em relação ao sistema de coordenadas do laboratório. No caso de haver degenerescência, cada termo de (1) é tratado separadamente.

Para calcular (7), resta-nos expressar o vetor polarização em relação ao sistema de coordenadas do laboratório. Partindo da expressão mais geral para este vetor,

$$\hat{\epsilon} = (\hat{x} \pm ia\hat{y}) / (1 + a^2)^{1/2},$$

onde  $a$  é a eliticidade, os valores de  $\ell, m$  e  $n$  no sistema de coordenadas do laboratório podem ser obtidos da expressão:

$$\begin{bmatrix} \ell \\ m \\ n \end{bmatrix} = \tilde{T} (1 + a^2)^{-1/2} \begin{bmatrix} 1 \\ \pm ia \\ 0 \end{bmatrix} \quad (8)$$

onde  $T$  representa a matriz de rotação que transforma as coordenadas do sistema fixo no laboratório para o sistema fixo na molécula<sup>24</sup>. Introduzindo em (7) os valores de  $\ell, m$  e  $n$  obtidos de (8), a probabilidade média de transição fica:

$$\langle \tau_{fi} \rangle = C \frac{\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^{\pi} \sin \theta M_{fi}(\theta, \psi, \phi) d\theta}{\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta} \quad (9)$$

onde  $(\theta, \phi, \psi)$  são os ângulos de Euler, integrando (9) e levando em conta possíveis degenerescências, obtém-se:

$$\begin{aligned} \langle \tau_{fi} \rangle = & \frac{1}{15} C (1 + a^2)^{-1/2} \sum_f \sum_i \alpha \beta [(\sigma_{xx}^2 + \sigma_{yy}^2 + \sigma_{zz}^2) \\ & (3a^4 + 2a^3 + 3) + 4(\sigma_{xy}^2 + \sigma_{xz}^2 + \sigma_{yz}^2)(a^4 + 4a^2 + 1) + \\ & + 2(\sigma_{xx} \sigma_{yy} + \sigma_{xx} \sigma_{zz} + \sigma_{yy} \sigma_{zz}) \cdot (a^4 - 6a^2 + 1)] \end{aligned} \quad (10)$$

A equação (10) é válida para qualquer tipo de polarização. Para os casos particulares de luz circularmente e linearmente polarizadas ( $a = 1$  e  $a = 0$ , respectivamente), obtém-se:

$$\begin{aligned} \langle \tau_{fi} \rangle_l = & \frac{C}{15} \sum_f \sum_i \alpha \beta [3(\sigma_{xx}^2 + \sigma_{yy}^2 + \sigma_{zz}^2) + \\ & + 4(\sigma_{xy}^2 + \sigma_{xz}^2 + \sigma_{yz}^2) + 2(\sigma_{xx} \sigma_{yy} + \sigma_{xx} \sigma_{zz} + \sigma_{yy} \sigma_{zz})] \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \langle \tau_{fi} \rangle_c = & \frac{C}{30} \sum_f \sum_i \alpha \beta [4(\sigma_{xx}^2 + \sigma_{yy}^2 + \sigma_{zz}^2) + 12(\sigma_{xy}^2 + \\ & + \sigma_{xz}^2 + \sigma_{yz}^2) - 4(\sigma_{xx} \sigma_{yy} + \sigma_{xx} \sigma_{zz} + \sigma_{yy} \sigma_{zz})] \end{aligned} \quad (12)$$

Neste ponto é conveniente introduzir a razão de polarização,  $\Omega$ ,

$$\Omega = \frac{\langle \tau_{fi} \rangle_c}{\langle \tau_{fi} \rangle_l} \quad (13)$$

que será utilizada para tentar caracterizar a natureza do estado excitado. Usando (11) e (12), obtém-se:

$$\Omega = \frac{(2r + 6s + 2t)}{(3r + 4s + 2t)} \quad (14)$$

onde

$$\begin{aligned} r = & \sum_f \sum_i \alpha \beta [(\sigma_{xx})_{\alpha\beta}^2 + (\sigma_{yy})_{\alpha\beta}^2], \quad s = \sum_f \sum_i \alpha \beta [(\sigma_{xy})_{\alpha,\beta}^2 + \\ & + (\sigma_{xz})_{\alpha\beta}^2 + (\sigma_{yz})_{\alpha\beta}^2], \quad t = \sum_f \sum_i \alpha \beta [(\sigma_{xx} \sigma_{yy})_{\alpha\beta} + \\ & + (\sigma_{xx} \sigma_{zz})_{\alpha\beta} + (\sigma_{yy} \sigma_{zz})_{\alpha\beta}] \end{aligned}$$

### 3. A ESTRUTURA DOS TENSORES E A RAZÃO DE POLARIZAÇÃO ( $\Omega$ )

As quantidades  $\sigma_{ij}$  são componentes de um tensor cartesiano de segunda ordem e determinam uma propriedade do sistema,  $\tau_{fi}$ . Por causa disto, a forma do tensor deve refletir a existência de dois tipos de simetria. O primeiro, uma simetria intrínseca à propriedade que ele define, ou seja, a pro-

babilidade de absorção simultânea de dois fótons de um mesmo feixe. Como dois fótons de mesma energia e polarização são indistinguíveis, o tensor  $\sigma$  tem que ser simétrico. O segundo tem a haver com a simetria geométrica do sistema, e esta determina que componentes do tensor devem ser nulas. Podemos explorar este segundo tipo de simetria baseado nas seguintes observações: a) como as quantidades  $\sigma_{ij}$  são componentes de um tensor cartesiano de segunda ordem, elas se transformam exatamente como o produto de quaisquer duas coordenadas (ou combinação de produtos). Consequentemente, para uma análise da simetria do tensor, podemos usar indistintamente  $\sigma_{xx}$  ou  $x^2$ , por exemplo; b) a forma do tensor é característica da transição, e portanto, somente os estados  $|f\rangle$  e  $|i\rangle$  importam na análise; c) a probabilidade de transição,  $\tau_{fi}$ , é uma propriedade da molécula e portanto deve ser invariante a qualquer operação de simetria do grupo a que ela pertence. Isto implica que o tensor só conterá produtos de duas quaisquer coordenadas ( $x, y, z$ ), ou combinações de produtos, que formam uma base para a representação totalmente simétrica do grupo.

A partir destas observações, a construção dos tensores pode ser feita, facilmente, em três etapas:

a) forma-se o produto direto (ou o produto simétrico direto<sup>25</sup> se  $|i\rangle$  e  $|f\rangle$  pertencerem à *mesma* representação degenerada) das representações a que os estados  $|i\rangle$  e  $|f\rangle$  pertencem,  $\Gamma_i \times \Gamma_f = \Gamma_g$ ; b) da tabela de caracteres obtém-se os produtos de quaisquer duas coordenadas ( $x, y, z$ ), ou combinações destes produtos, que formam uma base para  $\Gamma_g$ ; c) verifica-se como esses produtos podem ser recombinados com os operadores  $x^2, xy$ , etc., de maneira a gerar combinações que formam uma base para a representação totalmente simétrica do grupo.

Seguindo esta sistemática, construímos os tensores correspondentes às transições ligando estados que pertencem a duas quaisquer das representações irredutíveis de todos os trinta e dois grupos de simetria<sup>26</sup>. Uma vez obtidas as formas dos tensores, podemos obter o valor de  $\Omega$ . Aplicando a definição, em (13), obtemos as seguintes regras para determinar  $\Omega$ :

a) para qualquer transição envolvendo dois estados de mesma simetria,  $\Omega < 1$ ; b) exceções à regra a são encontradas nos grupos,  $T, T_d, T_h, O$  e  $O_h$ , para os quais  $(A \leftrightarrow A) = 0$  e  $(E \leftrightarrow E) = 24/31$ ; c) para transições envolvendo dois estados de diferentes simetrias,  $\Omega = 3/2$ .

### 4. DISCUSSÃO E APLICAÇÕES

O valor de  $\Omega$  pode ser utilizado na caracterização da simetria do estado final, caso a simetria do estado inicial seja conhecida. Repare que o estado inicial *não* precisa ser necessariamente o estado eletrônico fundamental. Em alguns casos, o valor de  $\Omega$  determina univocamente o estado final e, em outros casos, ele ajuda a eliminar possíveis candidatos. Se uma molécula tem pouca simetria (por exemplo, se ela pertencer a um dos grupos  $C_s, C_2, C_{2h}, C_3, S_6, C_{3v}, D_3, D_{3d}$ ), o valor de  $\Omega$  define univocamente a simetria do estado final. À medida que a simetria aumenta  $\Omega$  continua a fornecer importantes informações sobre o estado final. Porém, dependendo do valor de  $\Omega$ , o estado final não é uni-

TABELA 1

| Transição                                                    | (observado) | (previsto)        | Ref.  |
|--------------------------------------------------------------|-------------|-------------------|-------|
| $A_g \rightarrow E_{1g}$ (3s) em benzeno                     | 1.3-1.7     | 1.5               | 18,21 |
| $A_1 \rightarrow A_1$ em 1-aza-biciclo [2,2,2] octano        | 0.030-0.038 | < 1               | 21    |
| $A_g \rightarrow B_g$ (3s) em trans-butadieno                | 1.4-1.6     | 1.5 <sup>a)</sup> | 21    |
| $A_g \rightarrow A_g$ (3p <sub>x</sub> ) em trans-hexatrieno | 0.25-0.4    | < 1 <sup>b)</sup> | 20,27 |
| $A_1$ (n <sub>1</sub> ) $\rightarrow$ $A_1$ (3s) em piridina | 0.7-0.9     | < 1               | 21,28 |
| $A_g \rightarrow A_g$ (3s) em pirazina                       | 0.6-0.7     | < 1               | 21    |
| $A_1 \rightarrow E$ em metiodeto de metila                   | 1.5         | 1.5               | 29    |
| $A' \rightarrow A'$ (n)-3s em acetaldeido                    | 0.02-0.77   | < 1               | 30    |
|                                                              | 0.08-0.8    | < 1               | 31    |

a) Valor calculado usando as funções de onda da ref. 32.

b) Valor calculado,  $\Omega = 0,47$  (ref. 33)

vocamente determinado. Um exemplo é o caso da transição  $A_g \rightarrow |f\rangle$  para u'a molécula que pertence ao grupo  $D_{2h}$ . Se  $\Omega < 1$ , o estado final será  $A_g$ , mas se  $\Omega = 3/2$ , a simetria do estado final poderá ser  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  ou  $B_{3g}$ . Neste último caso, o valor de  $\Omega$  elimina os estados de simetria  $A_g$ . Para decidirmos por um dos estados B, necessitaremos de mais informações. Para os grupos de alta simetria como  $T$ ,  $T_h$ ,  $T_d$ ,  $O$  e  $O_h$ , o processo de absorção simultânea de dois fótons torna-se mais seletivo. Para qualquer molécula que pertença a um destes grupos, uma transição entre dois estados totalmente simétricos só ocorrerá com luz linearmente polarizada ( $\Omega = 0$ ).

Na tabela 1 apresentamos uma comparação entre os valores experimentais de  $\Omega$  e os valores previstos pela teoria. Todos os resultados estão de acordo com as regras acima. Por ser ainda uma técnica nova, não são muitos os resultados experimentais. Um número bem maior de experiências — principalmente para casos em que  $|i\rangle$  não é totalmente simétrico — será necessário para testar as regras acima a estabelecer seus limites de validade.

O autor agradece o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

#### Referências Bibliográficas

- J.M. Worlock, em "Laser handbook", vol. 2 (Editado por E.T. Arecchi e E.O. Schulz-Dubois), North-Holland, Amsterdam, 1972, p. 1323.
- H. Mahr, em "Quantum electronics", vol. 2 (Editado por H. Rabin e C.L. Tang), Academic Press, New York, 1975, p. 285.
- H. Walther, "Laser spectroscopy of atoms and molecules", Springer, Berlin, 1976.
- W.L. Peticolas, Ann. Rev. Phys. Chem., 18, 233 (1967).
- R.S. Berry, em "Electron and photon integration with atoms" (Editado por H. Kleinpoppen and M.R.C. McDowell), Plenum Press, New York, 1974, p. 559.
- W.M. McClain, Accounts Chem. Res., 7, 129 (1974).
- W.M. McClain e R.A. Harris, em "Excited states", vol. 3 (ed. E.C. Lim) Academic Press, New York, 1977, p. 1.
- P. Lambropoulos, Advan. At. Mol. Phys., 12, 87 (1976).
- J.S. Dakes, Advan. Electron. Electron Phys. 36, 57 (1974).
- M. Ito e N. Mikami, Appl. Spectr. Rev., 16, 299 (1980); M.J. van der Wiele e E.H.A. Granneman, Comments At. Mol. Phys., 7, 59 (1977).
- G.R. Holtom e W.M. McClain, Chem. Phys. Letters, 44, 436 (1976). D.M. Friedrich e W.M. McClain, Chem. Phys. Letters, 32, 541 (1975).
- H.L.B. Frang, R.J. Thrash e G.E. Leroi, J. Chem. Phys., 67, 3389 (1977).
- P.D. Maker, K.W. Terhune e C.M. Savage, "Quantum electronics", Columbia Univ. Press, New York, 1964, p. 1559.
- F.V. Bunkin e A.M. Prokhorov, Soviet Phys. JETP, 19, 739 (1964).
- L.V. Keldish, Zh. Eksp. Teor. Fiz., 47, 45 (1964).
- P.M. Johnson, M.R. Berman e D. Zakheim, J. Chem. Phys., 62, 2500 (1975).
- P.M. Johnson, J. Chem. Phys., 62, 4562 (1975).
- P.M. Johnson, J. Chem. Phys., 64, 4143 (1976).
- P.M. Johnson, J. Chem. Phys., 64, 4638 (1976).
- D.H. Parker, S.J. Sheng e M.A. El-Sayed, J. Chem. Phys., 65, 5534 (1976); J.O. Berg, D.H. Parker e M.A. El-Sayed, J. Chem. Phys., 68, 5661 (1978).
- D.H. Parker, J.O. Berg and M.A. El-Sayed, em "Advances in laser chemistry" (ed. A. Zewail) Springer, Berlin, 1978, p. 319.
- P.R. Monson e W.M. McClain, J. Chem. Phys., 53, 29 (1970).
- W.M. McClain, J. Chem. Phys., 55, 2789 (1971).
- H. Goldstein, "Classical mechanics", Addison-Wesley, Reading, 1950, p. 109.
- M. Hamermesh, "Group theory", Addison-Wesley, Reading, 1962.
- Marco A.C. Nascimento, Chem. Phys., 74, 51 (1983).
- D.H. Parker, J.O. Berg e M.A. El-Sayed, Chem. Phys. Letters, 56, 197 (1978).
- R.E. Turner, V. Vaida, C.A. Molini, J.O. Berg e D.H. Parker, Chem. Phys., 28, 47 (1978).
- D.H. Parker, R. Pandolfi, P.R. Stannard e M.A. El-Sayed, Chem. Phys., 45, 27 (1980).
- B.A. Heath, M.B. Robin, N.A. Kuebler, G.J. Fisanick e T.S. Eichelberger IV, J. Chem. Phys., 72, 5991 (1980).
- B.A. Heath, M.B. Robin, N.A. Kuebler, G.J. Fisanick e T.S. Eichelberger IV, J. Chem. Phys., 72, 5565 (1980).
- M.A.C. Nascimento and W.A. Goddard III, Chem. Phys., 53, 251 (1980).
- M.A.C. Nascimento e W.A. Goddard III, Chem. Phys., 53, 265 (1980).