

Inibição dos processos de defasamento intramolecular através do travamento óptico

Isaac de Melo Xavier Junior

Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 50739, Recife, PE, Brasil

Recebido em 14 de setembro de 1990, 2ª versão em 6 de março de 1991

Resumo A técnica do travamento óptico pode ser utilizada para inibir os processos de defasamento intramolecular em moléculas poliatômicas através do uso de excitação laser ressonante, intensa e coerente em fase. O objetivo do travamento é o de manter a população no estado de interesse sem oscilar nem escoar para os estados vizinhos mais próximos. A inibição óptica do defasamento pode ser alcançada quando a frequência de Rabi for maior do que a largura da distribuição de um grupo isolado de autoestados moleculares.

1. Introdução

A excitação ressonante pulsada proveniente de uma fonte coerente de **radiação** possibilita a preparação de uma **superposição** coerente de estados **quânticos**¹. Esta preparação coerente é aplicável a duas situações distintas : um **ensemble** de sistemas de dois níveis com alargamento não homogêneo; e um sistema individual de muitos níveis no qual o estado fundamental está acoplado através do momento de dipolo de transição a diversos níveis **quase-degenerados**. Um sistema típico do primeiro caso é um gás com alargamento Doppler. Sistemas exemplares do segundo caso são as moléculas poliatômicas submetidas à redistribuição vibracional intramolecular.

A excitação por **laser** de moléculas poliatômicas é geralmente seletiva para intervalos de tempos curtos. O operador **momento de dipolo elétrico** possui regras de seleção estritas que limitam o número de estados diretamente acessíveis. Entretanto a evolução temporal faz com que os processos de redistribuição de energia **vibracional** intramolecular dominem sobre a seletividade da excitação inicial².

Isaac de Melo Xavier Junior

Assim, o problema fundamental do controle seletivo de reações moleculares em fase gasosa induzidas por laser consiste em encontrar um método para superar os processos de redistribuição vibracional intramolecular e para manter a **seletividade** da excitação óptica por tempos suficientemente longos, de modo a permitir a ocorrência de algum processo químico elementar³. Na ausência de um tal método, os processos químicos induzidos por laser tornam-se estatísticos em sua natureza, perdendo assim a sua seletividade. Para que a excitação seletiva de um laser possa inibir (travar) os processos de defasamento intramolecular é necessário que a frequência de Rabi do campo ressonante do laser seja suficientemente **grande**⁴.

Este trabalho apresenta inicialmente uma descrição da técnica denominada de travamento óptico⁴ que está baseada no transiente óptico coerente conhecido como travamento de fótons, *photon locking*⁵. Em seguida é mostrado o formalismo de “vestimento” para a excitação seletiva de sistemas poliatômicos que é aplicado então ao travamento óptico do defasamento intramolecular.

2. Travamento Óptico

A técnica de travamento óptico possui o potencial de inibir os processos de defasamento intramolecular quando a frequência de Rabi da transição for maior do que a largura da distribuição de energia de um grupo isolado de autoestados **moleculares**⁶. O travamento óptico é obtido a partir de uma sequência de dois pulsos consecutivos de laser. O pulso inicial de área $\frac{\pi}{2}$ excita coerentemente o sistema molecular, gerando uma polarização coerente em quadratura com o campo do laser aplicado. Durante a aplicação do segundo pulso, que é intenso e defasado de 90° com relação ao pulso anterior, a polarização coerente das transições moleculares fica em fase com campo aplicado. Deste modo, a coerência molecular pode ser preservada. O travamento produzido pela mudança de fase do último pulso inibe o defasamento molecular apenas se as **perturbações** intramoleculares ou intermoleculares **não** produzirem **flutuações** que excedam o valor de μE , onde μ é o momento de dipolo da transição e E é a amplitude do campo elétrico do laser. Por isto, um aumento da intensidade do campo torna possível o travamento óptico de sistemas que sofrem alargamento não homogêneo.

Inibição dos processos de defasamento intramolecular...

Para o caso em que o alargamento não homogêneo da transição é muito menor do que a frequência de Rabi, o modelo vetorial de Feynman-Vernon-Hellwarth⁷ facilita a descrição da técnica de travamento. A sequência do travamento consiste então de um pulso $\frac{\pi}{2}$ aplicado ao longo do eixo X do referencial girante, seguido imediatamente da aplicação de um campo travante intenso ao longo do eixo Y do mesmo referencial. O campo travante faz que com o vetor polarização **precessione** em torno do eixo Y, impedindo a sua difusão através do plano transversal XY, e por isto pode suprimir o defasamento não homogêneo. Assim o decaimento temporal da coerência travada propiciará uma largura de linha homogênea⁵. Para o caso em que o campo travante tem uma frequência de Rabi que é substancialmente menor do que a largura de linha não homogênea (vide figura 1), uma certa fração da coerência que é preparada pelo primeiro pulso não será travada⁴. Nestas circunstâncias, ocorrem efeitos produzidos pelos grupos de moléculas que estão fora da ressonância⁵.

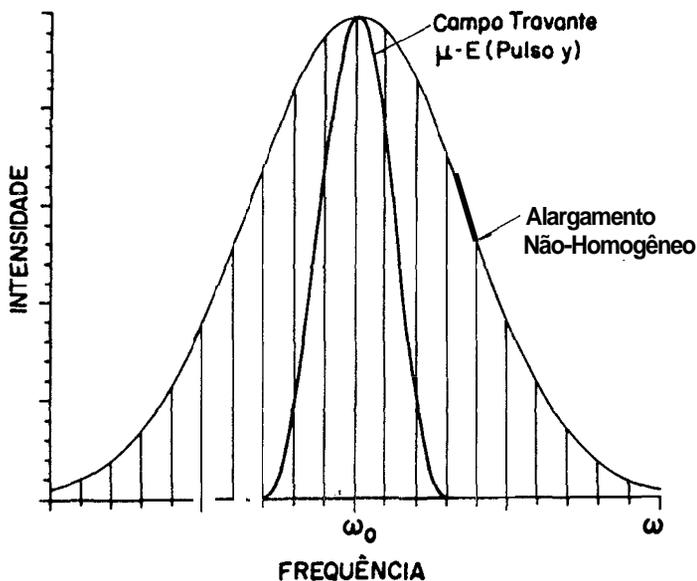


Fig. 1 - Esquema para o travamento óptico de um sistema com alargamento não homogêneo.

3. Excitação seletiva de sistemas poliatômicos

Considere o esquema de níveis moleculares consistindo de um estado fundamental vibrônico $|g\rangle$, o qual está acoplado radiativamente a um único estado *doorway* $|s\rangle$. O estado *doorway* é um estado excitado de uma molécula poliatômica que possui uma emissão simples e com características distintas para intervalos de tempo curtos⁶. Este estado $|s\rangle$ está conectado através de um acoplamento intramolecular V_{sl} a uma distribuição $\{|l\rangle\}$ de N níveis quase-degenerados com $|s\rangle$. O estado $|s\rangle$ e os N estados $\{|l\rangle\}$ são estados harmônicos pertencentes ao mesmo estado eletrônico, e V_{sl} são as suas anarmonicidades.

O Hamiltoniano total para uma molécula interagindo com o campo de radiação laser ω_L na aproximação da onda girante⁸ é $H = H_0 + V$, onde

$$H_0 = |g\rangle (E_g + \omega_L) \langle g| + |s\rangle E_s \langle s| + \mu E (|g\rangle \langle s| + |s\rangle \langle g|) + \sum_l |l\rangle E_l \langle l| \quad (1a)$$

$$V = \sum_l (V_{sl}|s\rangle \langle l| + V_{ls}|l\rangle \langle s|) \quad (1b)$$

E_g , E_s e E_l são as energias destes estados, μE é o dipolo de transição vezes o campo elétrico, e V_{sl} é o acoplamento intramolecular. O Hamiltoniano H_0 pode ser diagonalizado exatamente, resultando em

$$H_0 = |\phi_+\rangle E_+ \langle \phi_+| + |\phi_-\rangle E_- \langle \phi_-| + \sum_l |l\rangle E_l \langle l| \quad (2)$$

onde os autoestados são

$$|\phi_+\rangle = \cos\left(\frac{1}{2}\theta\right)|g\rangle + \sin\left(\frac{1}{2}\theta\right)|s\rangle \quad (3a)$$

$$|\phi_-\rangle = -\sin\left(\frac{1}{2}\theta\right)|g\rangle + \cos\left(\frac{1}{2}\theta\right)|s\rangle \quad (3b)$$

e onde

$$\tan \theta = 2\mu E / (E_g + \omega_L - E_s) \quad (4a)$$

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} [(E_g + E_s + \omega_L) \pm \Omega] \quad (4b)$$

Inibição dos processos de defasamento intramolecular...

$$\Omega = \{(\omega_{sg} - \omega_L)^2 + 4\mu^2 E^2\}^{1/2} \quad (4c)$$

R sendo a frequência de Rabi.

Suponha então que a molécula está inicialmente no estado fundamental $|g\rangle$. No instante $t = 0$, o campo do **laser** é ligado. A função de onda molecular num tempo t será dada por

$$|\Psi(t)\rangle = U(t)|g\rangle \quad (5)$$

onde $U(t)$ é o operador evolução temporal

$$U(t) = \exp(-iHt) \quad (6)$$

Para obter-se a probabilidade dependente do tempo da molécula ser encontrada nos estados $|g\rangle$, $|s\rangle$, e no quase-contínuo $\{|l\rangle\}$, o **operador** $U(t)$ deve ser reescrito na representação de interação⁸ :

$$U(t) = \exp(-iH_0t) \exp_+(-i \int_0^t d\tau V_I(\tau)) \quad (7)$$

onde $V_I(\tau)$ é V na representação de interação,

$$V_I(\tau) = \exp(iH_0\tau) V \exp(-iH_0\tau) \quad (8)$$

e \exp_+ é a exponencial ordenada positivamente com **relação** ao tempo (operador de ordem temporal de Dyson⁷)

$$\begin{aligned} \exp_+(-i \int_0^t d\tau V_I(\tau)) = & 1 - i \int_0^t d\tau V_I(\tau) \\ & + (-i)^2 \int_0^t d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 V_I(\tau_1) V_I(\tau_2) + \dots \end{aligned} \quad (9)$$

Usando a expansão de Magnus, $U(t)$ pode ser rearranjado como

$$U(t) = \exp(-iH_0t) \exp[F(t)] \quad (10)$$

onde

$$F(t) = -i \int_0^t d\tau V_I(\tau) - \int_0^t d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 [V_I(\tau_1), V_I(\tau_2)] + \dots \quad (11)$$

Isaac de Melo Xavier Junior

Usando os autovalores de H , para calcular a expressão de $V_I(\tau)$ na eq. (8), obtemos

$$V_I(\tau) = \sum_l V_{sl} \exp(i\omega_{sl}) [|s\rangle\langle l| \cos(\frac{1}{2}\Omega\tau) + |g\rangle\langle l| \sin(\frac{1}{2}\Omega\tau)] + \dots \quad (12)$$

onde $\omega_{sl} \approx E_s - E_l$.

4. Travamento óptico do defasamento **intramolecular**

No caso de um campo intenso de laser ($\Omega \gg V_{sl}, \omega_{sl}$), a frequência de oscilação de $V_I(\tau)$ é a frequência de Rabi Ω que é muito maior do que a magnitude de V_{sl} . Assim as integrais de tempo (eq. (11)) na escala de tempo $t \sim V_{sl}^{-1}$ anulam-se e $F(t)$ em média tende a zero. O efeito de $V_I(\tau)$ pode ser tão pequeno quanto se queira pelo aumento de R . Neste limite,

$$F(t) \approx 0 \quad (13a)$$

e $U(t)$ reduz-se a

$$U(t) = \exp(-iH_0 t) \quad (13b)$$

Com isto V_{sl} em média também vai a zero e a probabilidade dependente do tempo da molécula está nos estados $|g\rangle$, $|s\rangle$, e no quase-contínuo $\{|l\rangle\}$ fica, respectivamente

$$P_g(t) \approx |\langle g|U(t)|g\rangle|^2 = \sin^2(\frac{1}{2}\Omega t) \quad (14a)$$

$$P_s(t) \equiv |\langle s|U(t)|g\rangle|^2 = \cos^2(\frac{1}{2}\Omega t) \quad (14b)$$

e

$$P_l(t) \equiv \sum_l |\langle l|U(t)|g\rangle|^2 = 0 \quad (14c)$$

Isto mostra que a **população** oscila rapidamente entre os níveis $|s\rangle$ e $|g\rangle$, e os níveis $\{|l\rangle\}$ nunca são populados. Nestas condições, pode ocorrer a inibição dos processos de defasamento intramolecular que normalmente populariam a distribuição de níveis quase-degenerados $\{|l\rangle\}$.

No travamento óptico pretende-se preparar e manter constante uma população grande no nível $|s\rangle$. Um campo intenso de **laser** pode popular o nível $|s\rangle$ ao

Inibição dos processos de defasamento intramolecular...

mesmo tempo que impede o aparecimento de população nos níveis $\{|l \rangle\}$, mas neste caso ocorreria uma oscilação entre as populações de $|g \rangle$ e $|s \rangle$. Por isso é necessário mudar a fase¹⁰ do segundo pulso (travante) de 90° , logo após a aplicação do primeiro pulso (excitação). Desta forma o defasamento intramolecular, ou seja, o acoplamento entre $|s \rangle$ e $\{|l \rangle\}$, pode ser inibido sem a indesejável oscilação de população entre $|s \rangle$ (e de $|g \rangle$).

A sequência do travamento óptico consiste da aplicação inicial de um pulso de excitação com duração $\tau = \frac{\pi}{2\Omega}$, seguido de um pulso travante defasado de 90° com relação ao anterior. O primeiro pulso prepara um autoestado do Hamiltoniano

$$H_0 = i\mu E(|g \rangle \langle s| - |s \rangle \langle g|) + \sum_l |l \rangle \langle l| E_l \quad (15)$$

Para tempos curtos após a aplicação do primeiro pulso, $t < V_{sl}^{-1}$, V_{sl} pode ser ignorado. Assim metade da população é mantida em $|s \rangle$ conforme a eq. (14b) [$P_s(\tau = \frac{\pi}{2\Omega}) = \frac{1}{2}$]. Para tempos longos, $t \geq V_{sl}^{-1}$, a teoria do *coherent averaging*¹¹ pode ser usada para demonstrar que o efeito de V_{sl} é desprezível durante o travamento¹². Usando os autoestados de H , para avaliar a expressão de $V_I(\tau)$ na eq. (8), temos

$$V_I(\tau) = \sum_l V_{sl} \exp(-i\omega_{sl}) [|s \rangle \langle l| \cos(\Omega\tau) - |g \rangle \langle l| \sin(\Omega\tau)] + \dots \quad (16)$$

As integrais correspondentes a $V_I(\tau)$ na expansão de *Magnus* do operador evolução temporal, têm termos oscilantes na frequência Ω que irão anular-se no limite de R muito grande. Resultados similares foram obtidos anteriormente (eq. (13)), mostrando que a evolução temporal é controlada por H , tal que o acoplamento com os níveis $\{|l \rangle\}$ pode ser desprezado durante a aplicação do pulso travante. A probabilidade de encontrar a molécula no nível $|s \rangle$ é continuamente igual à 0,5 e o segundo pulso "trava" a população no nível $|s \rangle$ sem que haja oscilação entre as populações de $|g \rangle$ e de $|s \rangle$.

5. Conclusão

Recentemente foram realizados experimentos em sistemas atômico e molecular, nos quais foram empregados sequências de pulsos ópticos com fase e amplitude

Isaac de Melo Xavier Junior

controlados, similares as **sequências** da ressonância nuclear **magnética**¹³. O travamento óptico foi obtido para um feixe atômico colimado de **iterbio**¹⁰ e para o vapor de iodo numa cela **óptica**^{4,5}. Neste tipo de experimento, o decaimento temporal observado surge da não homogeneidade na intensidade do laser, do tempo de transito, do decaimento natural e do alargamento **Doppler** residual.

Um requisito básico para o travamento óptico é a aplicação de um segundo pulso intenso e defasado de modo que o campo do laser seja colinear com a polarização coerente. No entanto se o pulso for intenso mas com o campo perpendicular a polarização, então ele **também** pode evitar o aparecimento de população nos níveis quase-degenerados $\{|l \rangle\}$ ⁶. Neste caso ocorrerá uma rápida **oscilação** entre as populações do estado fundamental $|g \rangle$ e do estado doorway $|s \rangle$, não havendo assim nenhum travamento. Por outro lado, a aplicação de um pulso fraco permitiria que a população do estado *doorway* $|s \rangle$ relaxasse para o quase-contínuo $\{|l \rangle\}$, produzindo um aumento da população $P_l(t)$ com tempo⁶.

Em princípio, o travamento óptico em moléculas poliatômicas possibilitaria manter fixa a população de um estado doorway $|s \rangle$, de maneira que a aplicação de um outro pulso conduzisse a um processo de **predissociação** seletiva, sem a **participação** do quase-contínuo.

Referências

1. W. S. Warren e A. H. Zewail, J. Chem. Phys. 78, 2279 (1983).
2. P. M. Felker e A. H. Zewail, Phys. Rev. Lett. 53, 501 (1984).
3. A. H. Zewail, Phys. Today 33, Nº 11, 27 (1980).
4. E. T. Sleva, M. Glasbeek e A. H. Zewail, J. Phys. Chem. 90, 1232 (1986).
5. E. T. Sleva, I. M. Xavier Jr. e A. H. Zewail, J. Opt. Soc. Am. **B3**, 483 (1986).
6. S. Mukamel e K. Shan, Chem. Phys. Lett. **117**, 489 (1985).
7. R. P. Feynman, F. L. Vernon e R. W. Hellwarth, J. Appl. Phys. **28**, 49 (1957).
8. W. H. Louisell, Quantum *Statistical* Properties of Radiation, Wiley, New York (1973).
9. W. Magnus, Commun. Pure Appl. Math. 7, 649 (1954).

Inibição dos processos de **defasamento** intramolecular...

10. Y. S. Bai, A. G. Golub e T. W. Mossberg, Phys. Rev. Lett. 65, 1277 (1985).
11. U. Haeberlen, High Resolution NMR in *Solids* - Selectioe **Averaging**, Academic Press, New York (1976).
12. R. Vreeker, M. **Glasbeek** e A. H. Zewail, J. Phys. Chem. 93,658 (1989).
13. T. C. Farrar e E. D. **Becker**, **Pulse** and Fourier **Transform NMR**, Academic Press, New York (1971).

Abstract

Optical locking technique may be used to inhibit intramolecular dephasing processes in polyatomic **molecules** by using an intense resonant **phase-coherent laser** excitation. The purpose of locking is to maintain the population in the **state** of interest without cycling or **flow** to nearby **states**. Optical inhibition of dephasing may be effected when the Rabi frequency is larger than the frequency **spread of an isolated** group of molecular eigenstates.