

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DINÂMICA MOLECULAR INVESTIGADA COM PULSOS DE FEMTO-SEGUNDOS

Tiago Backup

Trabalho realizado no Laboratório de Óptica do Grupo Laser do Instituto de Física da UFRGS, Brasil, e no Departamento de Química do Laser do Instituto Max-Planck para Óptica Quântica, Alemanha, dentro do Programa de Pós-Graduação em Física, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Física.

Orientadores Brasileiros:

Prof.Dr.Silvio L.S. Cunha
Prof.Dr.Ricardo R.B. Correia
Prof.Dr.Karl-Ludwig Kompa
Prof.Dr.Marcus Motzkus

Co-orientadores Alemães:

Porto Alegre
2004

Esta tese não poderia ser dedicada a não ser a três pessoas muito importantes para mim: a minha esposa, Patricia, e aos meus pais, que sempre me deram apoio de todos os tipos na minha vida científica.

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores Prof. Ricardo Correia e Prof. Silvio Cunha, pelas ótimas idéias incentivadoras de novos experimentos. O trabalho de “desorientação”, como o Ricardo costuma dizer, foi de excelente qualidade, desde os tempos de iniciação científica.

Aos meus co-orientadores alemães Prof. Marcus Motzkus e Prof. Karl-Ludwig Kompa do Instituto Max-Planck para Óptica Quântica em Garching, Alemanha, por terem me recebido em seu grupo durante um período de um ano e meio de doutorado sanduíche. Sem a infra-estrutura disponibilizada no MPQ os experimentos descritos nesta tese não seriam possíveis.

Aos meus colegas do MPQ, Wendel Wohlleben, Hrvoje Skenderovic, Thomas Witte e Björn Heinz, Prof. Proch, Prof. Fuß e Herr Bauer, pelo ambiente propício que criaram e ajuda em alguns momentos difíceis. Um agradecimento especial a Wendel Wohlleben por ter ajudado no início da minha estadia em Munique. O trabalho sobre carotenóides foi realizado em conjunto por nós dois.

Aos meus dois colegas de laboratório no Brasil, Júlio e Ismael, pelo ótimo clima de laboratório e companherismo nas viagens. Me desculpem pelo mau humor de alguns dias, mas nunca foi proposital ou pessoal.

Aos meus pais, por terem me dado todo o tipo de suporte, me permitindo me dedicar todo o tempo possível ao doutorado. Poderia listar páginas e páginas, do tamanho desta tese, mas eles sabem o que eles fizeram por mim. Muito obrigado por terem me recebido na sua casa depois de tanto tempo fora.

A minha esposa, Patricia, que parou com seu curso de fisioterapia durante um ano e meio para que pudéssemos ficar juntos durante o doutorado sanduíche. O carinho e o amor dela foram sempre essenciais.

SUMÁRIO GERAL

	Pág.
Dedicatória	ii
Agradecimentos	iii
Resumo	vi
Abstract.....	viii
Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas.....	xii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. ÓPTICA NÃO-LINEAR	6
2.1. Formulação Clássica: Susceptibilidades Ópticas	7
2.2. Polarizabilidades Ópticas Microscópicas	8
2.3. Sistema de Dois Níveis no Formalismo da Matriz Densidade.....	11
2.4. Função Resposta no Domínio Temporal.....	18
3. TECNOLOGIA DE ESPECTROSCOPIA RESOLVIDA NO TEMPO.....	20
3.1. Sistema Laser de Femto-segundos	21
3.2. Amplificador Óptico Paramétrico	22
3.3. Caracterização de Pulsos Ultra-Curtos.....	27
3.4. Células de Medidas	31
3.5. Algoritmo Evolutivo: Análise de Alvos Espectrais	33
4. DINÂMICA DE UM SISTEMA MODELO: A MOLÉCULA DE H ₂	37
4.1. Introdução.....	38
4.2. A Técnica de Espalhamento Raman Anti-Stokes Coerente	42
4.3. Descrição Experimental	44
4.4. Modelando a Molécula de H ₂ no Experimento de CARS impulsivo	46
4.5. Resultados e Discussão	48
5. DINÂMICA ORIENTACIONAL DE MOLÉCULAS EM SOLUÇÃO INVESTIGADA POR ESPALHAMENTO HIPER-RAYLEIGH.....	56
5.1. Introdução.....	57
5.2. A Técnica de Espalhamento Hyper-Rayleigh	60

5.3. Descrição Experimental	61
5.4. Modelando o Sinal de TRHRS em Líquidos.....	65
5.5. Resultados e Discussão	69
6. RELAXAÇÃO DE ESTADOS EXCITADOS DE CAROTENÓIDES.....	77
6.1. CAROTENÓIDES LIVRES EM SOLUÇÃO	79
6.1.1. Introdução.....	79
6.1.2. A Técnica de Absorção Transiente.....	82
6.1.3. Descrição Experimental.....	83
6.1.4. Resultados e Discussão.....	86
6.2. CAROTENÓIDES NO COMPLEXO DE COLETA DE LUZ	100
6.2.1. Introdução	100
6.2.2. Descrição Experimental.....	103
6.2.3. Resultados e Discussão.....	104
7. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	114
8. APÊNDICES	121
8.1. Apêndice A – Cálculo de uma expressão geral para a polarização.....	121
8.2. Apêndice B - Expansão da equação 3.7 em uma série de Taylor em torno de λ_0	123
8.3. Apêndice C – Equação de Difusão Rotacional	124
8.4. Apêndice D - Cálculo do sinal de TRHRS.....	126
8.5. Apêndice E – Espectro de absorção linear de carotenóides.....	132
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	133

RESUMO

Técnicas experimentais de óptica não-linear resolvidas no tempo são capazes, em diversas situações, de fornecer mais informações sobre a dinâmica e estrutura molecular do que técnicas sem nenhuma resolução temporal. Nesta tese investigou-se três sistemas com técnicas espectroscópicas resolvidas no tempo, utilizando pulsos ultra-curtos de um sistema LASER amplificado, baseado em cristal de Ti:Safira, e de amplificadores ópticos paramétricos. Para este estudo foram implementadas e analisadas quatro diferentes técnicas espectroscópicas resolvidas no tempo: Espalhamento Raman anti-Stokes Coerente (CARS), Espalhamento hiper-Rayleigh Resolvido no Tempo (TRHRS), Bombeio-Prova e Bombeio-Depleção-Prova. Os três sistemas investigados apresentam um grau crescente de complexidade nas suas dinâmicas e interações com o meio. O primeiro dos sistemas estudados foi a dinâmica da molécula de H_2 no regime de impacto, na presença de moléculas e átomos perturbadores (N_2 e He). Foi possível determinar, pela primeira vez, coeficientes de alargamento para o ramo Q devido às colisões entre H_2+H_2 utilizando a técnica de CARS resolvido temporalmente, bem como novos coeficientes para o deslocamento das linhas. O emprego da mesma técnica em sistemas binários lançou mais luz sobre a possibilidade de existir alguma não-homogeneidade em tais tipos de colisões. O segundo experimento investigou a dinâmica de relaxação orientacional da acetonitrila em solução utilizando a nova técnica de TRHRS; esta foi desenvolvida e testada com sucesso pela primeira vez neste trabalho. Um modelamento teórico mostra que dentro do modelo de Debye para a difusão rotacional, tempos associados ao terceiro momento do tempo de difusão (τ_3) e ao primeiro momento (τ_1) devem ser observados. Os resultados experimentais para a acetonitrila apresentam um decaimento consistente com este modelo ($\tau_3 \sim 850$ fs), concordando também com valores derivados de resultados experimentais e teóricos obtidos por outros métodos. Além disso, também foi observado experimentalmente uma segunda componente mais rápida (~ 50 fs), que não pôde ser explicada dentro do modelo de difusão rotacional livre. Esta componente foi atribuída a efeitos reorientacionais coletivos em conjunto com efeitos de superposição temporal de pulsos. A interpretação do sinal desta nova técnica foi testada com sucesso realizando o experimento em tetracloreto de carbono. O terceiro sistema investigado foi a dinâmica de relaxação de energia intramolecular de carotenóides. A principal questão, da

existência ou não de estados eletrônicos adicionais, foi abordada utilizando uma modificação da técnica de Bombeio e Prova, denominada de Bombeio-Depleção-Prova. A técnica de Bombeio-Depleção-Prova foi pela primeira vez utilizada em carotenóides, possibilitando observar dinâmicas nunca vistas por qualquer outra técnica experimental. Dentro da resolução temporal dos experimentos realizados, a presença de novos estados eletrônicos em carotenóides livres em solução é descartada. Além disso, uma nova ferramenta de análise de dados foi desenvolvida. A análise de alvos espectrais baseada em um algoritmo evolutivo trouxe mais argumentos para o modelo clássico de três níveis. A dinâmica de carotenóides livres em solução foi comparada com sua dinâmica quando inseridos no complexo fotossintético de coleta de luz (LH2) da bactéria púrpura, utilizando para isso a técnica de Bombeio e Prova. Os resultados obtidos mostram um sistema de níveis de energia mais complexo do que quando o carotenóide está livre em solução. Esta modificação devido ao ambiente é possivelmente gerada pela quebra de simetria do carotenóide quando inserido no complexo LH2, possibilitando o cruzamento entre sistemas (singlete-triplete).

ABSTRACT

Time-resolved nonlinear optics techniques can provide, in several situations, more information about molecular dynamics and structure than techniques without any time resolution. In this thesis three systems were investigated with time-resolved spectroscopic techniques, using an amplified Ti-Sapphire laser system and optical parametric amplifiers. For this study, four different time-resolved spectroscopic techniques were implemented and analyzed: Coherent Anti-Stokes Raman Scattering (CARS), Time-Resolved Hyper-Rayleigh Scattering (TRHRS), Pump-Probe and Pump-Deplete-Probe. The three investigated systems show an increasing complexity degree in their dynamics and interactions. The first system studied was the dynamics of the H₂ molecule in the impact regime, in the presence of different perturbers (N₂ e He). It was possible for the first time to establish broadening coefficients for the Q-branch due to H₂+H₂ collisions using time-resolved CARS, as new line shift coefficients. The use of the same technique in binary systems gave more arguments to the possibility of some inhomogeneous contribution in such type of collisions. The second experiment studied the orientational relaxation dynamics of acetonitrile in solution using a new technique (TRHRS). It was developed and tested with success for the first time in this work. A theoretical treatment shows, within the Debye orientational diffusion model, that time decays associated with the third moment of the diffusion time (τ_3) and the first moment (τ_1) should be observed. The experimental results for acetonitrile show a decay consistent with that model ($\tau_3 \sim 850$ fs), and also agreeing with calculated values from experimental and theoretical results obtained by other methods. Besides, a second faster decay was also observed in TRHRS for acetonitrile (~ 50 fs), which could not be explained in terms of the free rotational diffusion model. This component was assigned to collective reorientational effects associated with the effect of pulses superposition in time. The interpretation of this new technique was successfully tested in the experiment with carbon tetrachloride. The third investigated system was the intramolecular energy flow in carotenoids. The main question, on the existence or not of additional electronic states, was answered using a modification of the Pump and Probe technique, called Pump-Deplete-Probe. This new technique was for the first time used in carotenoids, revealing dynamics never observed by other experimental techniques. With our experimental time-resolution, new electronic states can be rejected.

Furthermore, a new data analysis tool was implemented. Spectral Target Analysis based on an Evolutionary Algorithm gave more arguments to the classical 3 energy level model of carotenoids. The dynamics of carotenoids in solution was compared with the dynamics when they are introduced in the light-harvesting complex (LH2) of the purple bacteria, using the Pump and Probe technique. The obtained results show a more complex energy level system. This modification due to local interactions is possibly originated by a symmetry-break when the carotenoid is in the LH2 structure, enabling a intersystem crossing (singlet-tripplet).

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
• Fig 2.1 - Geometria de espalhamento de luz.....	9
• Fig 2.2 - Sistema de dois níveis.....	12
• Fig 3.1 - Sistema laser da Clark modelo CPA-1000	22
• Fig 3.2 - Comprimentos de onda gerados em um OPA bombeado com 800 nm.....	25
• Fig 3.3 – Casamento de fase em um NOPA.....	25
• Fig 3.4 - Esquema típico de um NOPA.....	26
• Fig 3.5 - Traço de correlação cruzada de um NOPA	29
• Fig 3.6 - Traço de autocorrelação interferométrica de um NOPA	29
• Fig 3.7 - Traço de FROG e a fase recuperada no domínio espectral e temporal.....	30
• Fig 3.8 - Montagem experimental das técnicas de caracterização de pulsos ultra-curtos.....	31
• Fig 3.9 - Célula de medida utilizada no TRHRS.....	32
• Fig 3.10 - Métodos de análise de dados experimentais	33
• Fig 3.11 - Princípio da Análise Evolutiva de Alvos.....	34
• Fig 4.1 - Efeito Dicke medidos por CARS impulsivo em H ₂	40
• Fig 4.2 - Princípio do experimento de CARS na molécula de H ₂	43
• Fig 4.3 - Montagem experimental e geometria BOXCARS	44
• Fig 4.4 - Típico transiente do sinal de CARS impulsivo.....	48
• Fig 4.5 - Influência do tamanho do transiente ajustado na precisão dos coeficientes.....	49
• Fig 4.6 - Alargamento colisional experimental para H ₂ -H ₂	50
• Fig 4.7 - Deslocamento colisional experimental para H ₂ -He	52
• Fig 4.8 - Alargamento experimental para H ₂ -He	53
• Fig 4.9 - Deslocamento colisional experimental para H ₂ -N ₂	54
• Fig 4.10 - Alargamento experimental para H ₂ -N ₂	55
• Fig 5.1 - Tipos de espalhamento não-linear de luz (segunda-ordem)	58
• Fig 5.2 - Montagem experimental do experimento de TRHRS	62
• Fig 5.3 - Polarização circular do laser de prova.....	63
• Fig 5.4 - Dependência de dois fótons no HRS	64
• Fig 5.5 - Sinal experimental típico de TRHRS	70
• Fig 5.6 - Sinal de TRHRS para acetoneitrila (HC).....	71
• Fig 5.7 - Sinal de TRHRS para acetoneitrila (VC).....	72

• Fig 5.8 - Sinal de TRHRS para o tetracloreto de carbono (HC)	73
• Fig 5.9 - Sinal de TRHRS para a acetonitrila (VV)	74
• Fig 5.10 - Configurações de agregados para a acetonitrila	76
• Fig 6.1 - Organismos que realizam a fotossíntese.....	78
• Fig 6.2 – Energia de estados singlete versus o comprimento de conjugação.....	80
• Fig 6.3 – Seqüência temporal dos pulsos no experimento de depleção	81
• Fig 6.4 – Carotenóides e suas estruturas	84
• Fig 6.5 - Montagem experimental para experimentos com carotenóides.....	85
• Fig 6.6 – Transientes de bombeio e prova de carotenóides.....	87
• Fig 6.7 - Gráfico 2D da absorção transiente do licopeno, m9 e M15	90
• Fig 6.8 - Tempos de vida dos estados S_1 e S^* em função do comprimento do carotenóide ...	91
• Fig 6.9 - Cinética e Espectros de depleção para o M11	93
• Fig 6.10 – Cinética e Espectros de depleção para o M13.....	94
• Fig 6.11 - Espectros de depleção para o M15	95
• Fig 6.12 - Curva de depleção e sua dependência com a energia para o zeaxantina	96
• Fig 6.13 - Modelos para o fluxo de energia para carotenóides	98
• Fig 6.14 – Análise evolutiva de alvos para carotenóides	99
• Fig 6.15 – Efeitos da variação do bombeio no M15	100
• Fig 6.16 - O complexo fotossintético LH2 com suas principais estruturas.....	101
• Fig 6.17 - Modelo padrão para o fluxo de energia no LH2.....	102
• Fig 6.18 - Montagem experimental para experimentos com LH2	103
• Fig 6.19 - Transientes medidos para comprimentos de onda específicos do LH2	104
• Fig 6.20 - Gráfico 2D da absorção transiente do LH2	107
• Fig 6.21 - Modelos para o fluxo de energia no LH2	108
• Fig 6.22 - Melhor modelo ajustado para o LH2.....	110
• Fig 6.23 - Modelo unificado de carotenóides.....	113
• Fig A.1 - Definição das variáveis temporais	122
• Fig C.1 - Dependência temporal para $l = 1, 2$ e 3	125
• Fig E.1 – Espectro de absorção linear de carotenóides	132

LISTA DE TABELAS

	Pág.
• Tabela 3.1 - Diferentes tipos de casamento de fase	24
• Tabela 4.1 - Coeficientes de alargamento e deslocamento colisional para H ₂ puro.....	51
• Tabela 4.2 - Coeficientes de alargamento e deslocamento colisional para H ₂ +He	53
• Tabela 4.3 - Coeficientes de deslocamento colisional para H ₂ +N ₂	54
• Tabela 5.1 - Propriedades físicas da CH ₃ CN e CCl ₄	65
• Tabela 5.2 - Constantes de relaxação de tempo t _n	75
• Tabela 6.1 - Tempos de vida ajustados para o S ₁ , S* e do <i>bleach</i> de vários carotenóides	89
• Tabela 6.2 - Taxas e fluxo de energia para o melhor modelo ajustado no LH2.....	111

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Uma das maiores fontes de informações sobre a estrutura e dinâmica molecular é a espectroscopia realizada com laser. Diversos processos fundamentais em física, química e biologia só vieram a ser elucidados após o desenvolvimento de técnicas espectroscópicas utilizando o laser.¹ Existem diversas formas de se obter informações sobre a estrutura e a dinâmica em matéria condensada. A observação com técnicas resolvidas em frequência de linhas espectrais estáticas e suas características permitiu, por exemplo, a determinação de diversos parâmetros ligados a diferentes fenômenos: tempo de vida de estados excitados, a interação entre núcleo e elétrons através da estrutura hiperfina, parâmetros que descrevem diversos tipos de colisões e energia de estados da matéria. No domínio espectral toda a dinâmica envolvida é deduzida da assinatura espectral. Para que a dinâmica possa ser vista em tempo real, é necessário um outro evento tão curto quanto este: em analogia a uma máquina fotográfica, para “fotografar” um evento rápido, só outro evento mais rápido ainda. No caso da máquina fotográfica, este é a abertura do obturador. O mundo microscópico da dinâmica molecular ocupa a escala de alguns ângstrons. Para partículas a temperatura ambiente significa que esta distância é percorrida em uma escala de tempo muito curta, da ordem de dezenas a algumas centenas de femto-segundos. Foi somente com a introdução de pulsos com a duração de femto-segundos, através de lasers tipo CPM (*colliding pulse mode-locked*) e mais tarde de Ti-Safira,² que a dinâmica molecular pôde ser realmente acompanhada no tempo. A espectroscopia resolvida no tempo fornece ao espectroscopista meios de observar processos ultra-rápidos, muitas vezes eliminando diversas complicações presentes em técnicas resolvidas somente em frequência. A. Zewail foi um dos pioneiros na observação da dinâmica molecular em reações químicas com pulsos ultra-curtos.³

Embora pareça natural esta separação entre tempo e frequência, poucas técnicas espectroscópicas podem ser classificadas claramente em um dos dois domínios. Técnicas baseadas no efeito Raman, por exemplo, dependem da existência de uma ressonância de dois fótons com algum estado vibracional ou rotacional ativo, evidenciando a necessidade de sintonização de comprimento de onda dos lasers envolvidos. Outras técnicas que se ocupam da obtenção dos tempos de vida de estados eletrônicos, como a absorção transiente, requerem também tanto uma sintonização espectral do laser de bombeio como o de prova. No outro extremo, a técnica coerente de eco de fótons praticada com pulsos ultra-curtos é um exemplo de técnica ideal resolvida no tempo. Nenhuma resolução em frequência é necessária. Embora exista geralmente uma relação bem definida entre os dois domínios, a definição de uma técnica resolvida no tempo passa na verdade por uma comparação com os tempos

característicos do meio. Isto se deve ao fato que o domínio temporal e o espectral não têm limites simétricos: em princípio não é possível gerar um pulso com duração menor que o ciclo óptico da portadora. Na matéria condensada, aonde a grande maioria dos processos (vibrações, rotações, relaxação de população, librações, tautomerizações, etc) ocorre em uma escala de tempo de dezenas de femto-segundos a alguns picossegundos, costuma-se denominar de regime impulsivo quando pulsos de lasers têm uma duração inferior à dinâmica investigada.⁴

Mesmo sendo mais natural que a tentativa de separação anterior, a classificação de técnicas em relação ao seu caráter coerente ou incoerente também encontra seguidamente dificuldades quanto a sua definição. A excitação coerente de átomos ou moléculas é capaz de criar uma relação de fase específica e única entre cada um deles. Mesmo realizando uma excitação coerente, obtém-se em algumas situações tanto um sinal macroscópico coerente como incoerente. Isto se deve ao fato que a superposição da luz gerada pelas partículas do meio pode ser coerente ou incoerente (aleatória), dependendo da organização microscópica do meio. Um exemplo disto é a geração de segundo harmônico. Ela é discutida no **capítulo 2**, aonde se mostra que os dois tipos de segundo-harmônio, o incoerente e o coerente, podem estar presentes. Ainda nesse capítulo, o formalismo teórico necessário para compreensão das técnicas utilizadas e resultados desta tese é apresentado.

A implementação de técnicas coerentes ou incoerentes, resolvidas no tempo e em frequência, em especial as que envolvem a interação de mais de um fóton incidente, requer o uso de lasers sintonizáveis e de curta duração. No **capítulo 3** é discutido como gerar pulsos com duração de algumas dezenas de femto-segundos com amplificadores ópticos paramétricos, bem como uma descrição experimental de elementos e técnicas comuns a todos os experimentos. Detalhes experimentais específicos foram deixados para os respectivos capítulos.

Atualmente diversas técnicas experimentais, que foram originalmente desenvolvidas com lasers contínuos ou pulsos longos, apresentam suas contrapartes no regime impulsivo. A espectroscopia baseada no efeito Raman é uma delas. Inicialmente desenvolvida com lasers contínuos ou com duração de nanossegundos e utilizada na investigação de inúmeros fenômenos da natureza, a técnica de espalhamento Raman anti-Stokes coerente (CARS) apresenta vantagens do espalhamento Raman estimulado em conjunto com a universalidade de uso do Raman espontâneo. No **capítulo 4**, a técnica de CARS é utilizada no estudo da dinâmica rotacional do ramo Q da molécula de hidrogênio em misturas binárias com diferentes moléculas perturbadoras (N_2 e He). A molécula de hidrogênio, devido as suas

características, é um composto modelo na astrofísica e freqüentemente utilizado em diversas áreas tecnológicas, tais como no estudo de ambientes de combustão. O ajuste de expressões analíticas para os transientes medidos permitiu a obtenção de novos coeficientes para alargamento e deslocamento das linhas rotacionais, concordando em grande parte com os obtidos por outras técnicas resolvidas em freqüência para perturbadores leves. A mudança de molécula perturbadora, He para N₂, evidencia também no domínio temporal o aumento da complexidade do problema, fazendo com que a dinâmica não possa ser mais tratada com o mesmo modelo e técnica. Esse capítulo apresenta o estudo de um sistema modelo, onde a dinâmica é razoavelmente conhecida, e onde os resultados obtidos servem de complemento à interpretação de experimentos resolvidos em freqüência.

Seguindo o exemplo de técnicas inicialmente desenvolvidas no domínio espectral e depois implementadas com pulsos ultra-curtos, no **capítulo 5** uma nova técnica resolvida no tempo é aplicada no estudo da dinâmica em líquidos. A nova técnica, denominada de Espalhamento Hiper-Rayleigh Resolvido no Tempo (*Time-Resolved Hyper-Rayleigh Scattering* ou TRHRS) é a versão no domínio temporal do espalhamento de segundo-harmônico incoerente, também conhecido por Espalhamento Hiper-Rayleigh. Os resultados clássicos do Hiper-Rayleigh são normalmente discutidos frente ao modelo de difusão rotacional de Debye. No TRHRS, a dependência temporal do sinal também depende em parte de uma dinâmica difusiva, mas fortes correlações locais também surgem no sinal. A potencialidade da nova técnica é demonstrada para um solvente já investigado por outras técnicas resolvidas em freqüência e no tempo, a acetonitrila. Em analogia ao espalhamento Hiper-Rayleigh clássico, o sinal de TRHRS apresenta uma forte dependência da simetria molecular. Isto é demonstrado também para o tetracloreto de carbono.

A investigação de fenômenos biológicos ultra-rápidos recebeu um impulso com técnicas resolvidas no tempo. No terceiro capítulo experimental, **capítulo 6**, a dinâmica de relaxação de carotenóides em solução é estudada com uma nova abordagem baseada na técnica de bombeio-prova, denominada de bombeio-depleção-prova. Carotenóides são moléculas amplamente empregadas pela natureza em diversas tarefas, desde proteção fotoquímica até na absorção de energia na fase clara da fotossíntese. A grande eficiência observada nestes processos está intimamente ligada aos estados eletrônicos de mais baixa energia de carotenóides. Utilizando esta nova técnica é discutida a presença de estados eletrônicos adicionais previstos por trabalhos teóricos. Além disso, medidas de bombeio-prova mostram que a dinâmica de carotenóides quando em solução é diferente da sua dinâmica no complexo fotossintético da bactéria púrpura (*Rhodospseudomonas acidophila*). A

interação do carotenóide com o complexo de coleta de luz LH2 faz surgir novos estados que não são observados em solução.

CAPÍTULO 2

ÓPTICA NÃO-LINEAR

Este capítulo serve de estrutura geral para compreender as técnicas utilizadas nesta tese. Ele inicia de forma clássica, abordando o surgimento das polarizações não-lineares e avançando numa separação entre fenômenos coerentes e incoerentes do ponto de vista microscópico. A fim de calcular expressões analíticas que podem ser utilizadas no modelamento dos experimentos dos capítulos experimentais, teoria de perturbação da matriz densidade para um sistema de dois níveis é apresentada. Ao final, a polarização macroscópica é discutida em termos de funções resposta no domínio temporal utilizando os resultados da teoria de perturbação.

2.1 Formulação Clássica: Susceptibilidades Ópticas

O ponto inicial de uma descrição clássica de fenômenos ópticos não-lineares é invariavelmente a introdução da polarização elétrica $\vec{P}_i(\omega)$. Quando um campo eletromagnético incide sobre um material, ocorre uma variação na distribuição eletrônica dos átomos constituintes, e, se o campo for fraco, de forma a não perturbar acentuadamente o potencial harmônico dos elétrons, é possível escrever que a polarização macroscópica induzida pelo campo é:⁵⁻⁷

$$\vec{P}_i(\omega) = \sum_j \tilde{\chi}_{ij}(\omega) \cdot \vec{E}_j(\omega) \quad , \quad (\text{Eq. 2.1})$$

onde o tensor susceptibilidade $\tilde{\chi}_{ij}$ contém as características macroscópicas anisotrópicas do material ($i, j = x, y \text{ e } z$ indica o estado de polarização dos campos elétricos). A Eq. 2.1 é a resposta clássica linear de um meio quando um campo elétrico é aplicado. Esta polarização induzida no meio oscila com a mesma frequência ω do campo elétrico incidente. Utilizando as equações de Maxwell e as relações constitutivas, obtém-se, para um material sem cargas livres, que esta polarização induzida no meio comporta-se como uma fonte de campo eletromagnético:

$$\mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}_i(\omega)}{\partial t^2} = \nabla^2 \vec{E}_i(\omega) - c^2 \frac{\partial^2 \vec{E}_i(\omega)}{\partial t^2} \quad (\text{Eq. 2.2})$$

Contudo, quando se está no regime de altas intensidades, esta aproximação linear não é mais correta. Devido à forte interação do campo com os elétrons ligados do material, estes não se comportam mais como se estivessem sob um potencial harmônico. O modelo mecânico que

descreve a dinâmica de um elétron ligado a um íon não é mais linear no que diz respeito a resposta do elétron frente ao campo eletromagnético. Isto é, a polarizabilidade não é mais independente da amplitude do campo. Quando o campo elétrico incidente (não ressonante com o meio) ainda não alcança uma amplitude da ordem do campo interno que liga um elétron ao núcleo ($\sim 10^{10}$ V/m), a expansão da polarização total em uma série de potências do campo é justificada:⁵⁻⁷

$$\vec{P}_i = \vec{P}_i^{(0)} + \tilde{\chi}_{ij}^{(1)} \cdot \vec{E}_j + \tilde{\chi}_{ijk}^{(2)} : \vec{E}_j \vec{E}_k + \tilde{\chi}_{ijkl}^{(3)} : \vec{E}_j \vec{E}_k \vec{E}_l + \dots, \quad (\text{Eq. 2.3})$$

aonde a dependência com a frequência foi omitida por simplicidade de notação. O primeiro termo da expansão, $\vec{P}_i^{(0)}$, é independente do campo e representa uma polarização estática. $\vec{P}_i^{(1)}(\omega) = \tilde{\chi}_{ij}^{(1)}(\omega; \omega) \cdot \vec{E}_j(\omega)$ significa que este termo é linear com o campo, $\vec{P}_i^{(2)}(\pm\omega_1 \pm \omega_2) = \tilde{\chi}_{ijk}^{(2)}(\pm\omega_1 \pm \omega_2; \omega_1, \omega_2) : \vec{E}_j(\omega_1) \vec{E}_k(\omega_2)$ é quadrático com o campo e depende de duas frequências de entrada e suas polarizações. Termos de ordem mais alta depreendem processos envolvendo um número maior de frequências, ou seja, interações com múltiplos fótons. Dependendo das características do meio e da onda eletromagnética incidente envolvida, surge emissão de ondas com novas frequências e direções de propagação diferentes da onda original. Um novo espectro de fenômenos desponta devido a estas interações não-lineares.

Devido a este papel em descrever como o meio responde à incidência de um campo elétrico, os tensores susceptibilidades são também chamados de função resposta no domínio de frequência.

2.2 Polarizabilidades Ópticas Microscópicas

A fim de completar a descrição da óptica não-linear é necessário lembrar que a descrição macroscópica tem uma contraparte microscópica. Pelas mesmas razões que a polarização macroscópica pode ser expandida em função do campo elétrico, Coulson et al⁸ introduziram de forma análoga a sua contraparte microscópica:

$$\vec{p}_i = \vec{\mu}_i^{(0)} + \alpha_{ij} \cdot \vec{E}_j + \beta_{ijk} : \vec{E}_j \vec{E}_k + \gamma_{ijkl} : \vec{E}_j \vec{E}_k \vec{E}_l + \dots \quad (\text{Eq. 2.4})$$

O primeiro termo $\vec{\mu}_i^{(0)}$ é o análogo microscópico do $\vec{P}_i^{(0)}$. O campo elétrico introduzido nestas equações não é mesmo campo elétrico que se encontra no vácuo. Ele é um campo modificado por se encontrar dentro do material. Em geral ele pode ser corrigido com um

simples fator que resume as propriedades elétricas do meio, denominado fator de campo local.⁵ Os termos seguintes, α_{ij} , β_{ijk} e γ_{ijkl} , também são tensores e representam a nível molecular processos similares que os $\tilde{\chi}^{(n)}$. O primeiro deles, α_{ij} , é denominado de polarizabilidade, enquanto os restantes são chamados de primeira hiperpolarizabilidade, segunda hiperpolarizabilidade e assim por diante.

A forma como as diversas ordens das polarizabilidades se relacionam com as susceptibilidades do meio depende de como as moléculas estão distribuídas e orientadas e a geometria entre o campo incidente e a coleção do sinal gerado. Para um campo elétrico associado a um feixe de laser incidente, a polarização induzida em uma molécula em segunda ordem pode ser escrita como:

$$\vec{\mu}_{ind} = \vec{\beta} : \vec{e}_{inc} \cdot \vec{e}_{inc} \cdot E_0^2 \cos 2\omega t \quad (\text{Eq. 2.5})$$

, aonde \vec{e}_{inc} é a direção de polarização do campo incidente e E_0 é a amplitude do mesmo. O campo gerado pode ser descrito pelo seu vetor de onda \vec{k}_{ger} , pela sua polarização \vec{e}_{ger} e frequência 2ω . De acordo com a Fig. 2.1, o vetor de espalhamento Δk pode ser representado em função do ângulo entre o vetor de onda \vec{k}_{inc} da onda incidente e o da onda gerada \vec{k}_{ger} :

$$\Delta k = 2\vec{k}_{inc} - \vec{k}_{ger} \quad (\text{Eq. 2.6})$$

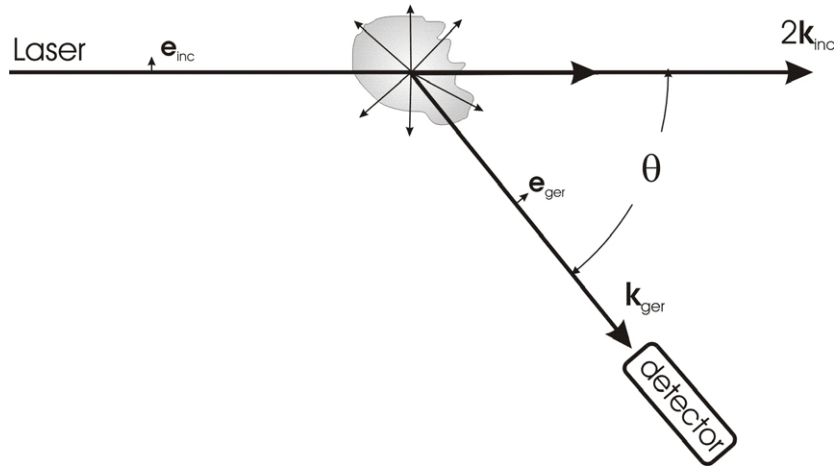


Figura 2.1 – Geometria entre os vetores de onda de um laser incidente em um meio e da luz gerada.

Para um meio gasoso ou líquido composto por N partículas, o campo gerado é a soma da contribuição de cada molécula na posição $\vec{r}_i(t)$ sob ação do campo:

$$\vec{E}_{ger}(\Delta k, t) = \frac{4\omega^2 E^2}{c^2} e^{-2i\omega t} \sum_{i=1}^N \vec{e}_{ger} \cdot \vec{\beta}(t) : \vec{e}_{inc} \cdot \vec{e}_{inc} \times e^{i\Delta k \cdot \vec{r}_i} \quad (\text{Eq. 2.7})$$

A dependência temporal decorre do fato que as moléculas não estão fixas no espaço devido ao seus movimentos de rotação, vibração e translação. Ou seja, a intensidade do campo espalhado também flutua no tempo. O valor detectado é o valor médio da intensidade $I_s(t)$:

$$\langle I_s(t) \rangle = \langle \vec{E}_{ger}(\Delta k, t) \cdot \vec{E}_{ger}(\Delta k, t)^* \rangle = \left\langle \sum_{j,k}^N C_j C_k^* e^{i\Delta k \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_k)} I^2 \right\rangle \quad (\text{Eq. 2.8})$$

Os coeficientes C_j e C_k são proporcionais à segunda hiperpolarizabilidade β . Supondo que não exista nenhuma interação entre as partículas do meio, a soma pode ser reescrita como:

$$\langle I_s(t) \rangle = \sum_i^N \langle C_i^2 \rangle I^2 + \sum_{j,k \neq j}^N \langle C_j e^{i\Delta k \cdot \vec{r}_j} \rangle \langle C_k^* e^{-i\Delta k \cdot \vec{r}_k} \rangle I^2 \quad (\text{Eq. 2.9})$$

No caso em que $\Delta k \neq 0$ e em meios aonde não é possível distinguir as partículas que estão aleatoriamente distribuídas, ao fazer a média, somente o primeiro termo é diferente de zero. O segundo termo da Eq. 2.9 é nulo:

$$\langle I_s(t) \rangle = \sum_i^N \langle C_i^2 \rangle I^2 = N \langle \beta^2 \rangle I^2 \quad (\text{Eq. 2.10})$$

Cada partícula do meio espalha luz na frequência 2ω e interfere aleatoriamente com as amplitudes das outras. Para a situação inversa, aonde as partículas podem ser distingüidas uma das outras, como por exemplo, em um sólido, onde cada partícula ocupa uma posição diferente na rede, o segundo termo contribui efetivamente:

$$\langle I_s(t) \rangle = \sum_i^N \langle C_i^2 \rangle I^2 + \sum_{j,k \neq j}^N \langle C_j e^{i\Delta k \cdot \vec{r}_j} \rangle \langle C_k^* e^{-i\Delta k \cdot \vec{r}_k} \rangle I^2 = N \langle \beta^2 \rangle I^2 + N(N-1) \langle \beta \rangle^2 I^2 \quad (\text{Eq. 2.11})$$

Esta situação reproduz um termo encontrado também em meios com distribuição aleatória mais um segundo que depende da posição das partículas e de Δk . É fácil ver que esta segunda contribuição será máxima quando $\Delta k = 0$, i.e. quando as amplitudes espalhadas por cada partícula interferem contrutivamente com as das outras. Por causa disto, Δk também é conhecido como o fator que descreve o casamento entre os vetores de onda ou casamento de fase. Devido a esta sensível diferença, o segundo termo da equação 2.11 é chamado de geração de segundo harmônico coerente e o primeiro termo de incoerente, ou Espalhamento Hyper-Rayleigh. Realizar a operação de média do quadrado do valor da polarizabilidade ou sobre o próprio valor da polarizabilidade e calcular seu quadrado faz uma diferença vital na origem física do sinal. Embora o espalhamento dito incoerente possa estar presente em todos os meios, sólidos, líquidos ou gasosos, o espalhamento coerente é observado geralmente em meios ordenados, como sólidos. Das expressões 2.10 e 2.11 ainda pode-se obter uma outra característica fundamental dos dois tipos de espalhamento. Enquanto o espalhamento incoerente apresenta uma dependência linear com o número de partículas, o coerente produz

uma dependência quadrática para um N grande. Como resultado disto, quando se consegue alcançar a condição de casamento de vetor de onda $\Delta k = 0$, o processo coerente produz invariavelmente um sinal mais forte.

Feita a distinção entre processos coerentes e incoerentes a nível molecular, retorna-se a questão de como relacionar as polarizabilidades e as susceptibilidades.^{4, 5} Lembrando que só faz sentido falar de susceptibilidades na presença de processos coerentes, estabelecer esta ligação é uma questão de escrever corretamente as correções de campo local. Para um meio onde as partículas estão alinhadas, a polarização macroscópica induzida pode ser escrita como sendo a soma (coerente) da contribuição de todas as partículas, modificada por um fator $f^{(n)}(\omega)$ tal que:

$$\vec{P}^{(n)}(\omega) = f^{(n)}(\omega) \cdot N \cdot \vec{p}^{(n)}(\omega) \quad (\text{Eq. 2.12})$$

Este fator, denominado de fator de Lorentz é uma pequena correção que depende da constante dielétrica do meio.

2.3 Sistema de Dois Níveis no Formalismo da Matriz Densidade

Uma forma mais poderosa e autoconsistente de abordar o cálculo da polarização não-linear induzida em um meio por um ou mais campos elétricos é através do formalismo do operador densidade.^{5, 9} Antes de calcular expressões gerais para a $\vec{P}_i^{(n)}$ no regime transiente, que será feito na sessão 2.4, as equações de movimento de um sistema quântico relativamente simples com dois níveis de energia eletrônicos são analisadas.

O modelo de dois níveis consiste de um átomo ou molécula com um nível superior de energia E_E e outro nível inferior com energia E_G , sendo a diferença de energia entre os dois, $E_E - E_G = \hbar\Omega_{EG}$, bem diferente daquelas de todos os outros estados do sistema (Fig. 2.2).

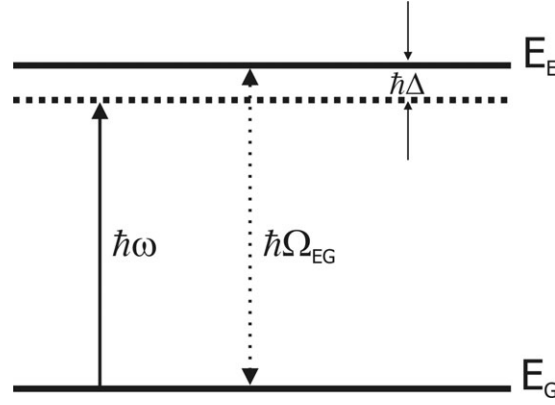


Figura 2.2 – Sistema de dois níveis com uma diferença de energia $\hbar\Omega_{EG}$. A desintonização do laser de energia $\hbar\omega$ é expressa por $\hbar\Delta$.

A evolução temporal de um átomo isolado é descrita pela equação de Schrödinger. Contudo, quando queremos acompanhar a evolução temporal de um *ensemble* de átomos ou moléculas não interagentes, não se possui informação suficiente para determinar o estado quântico do sistema. Para incluir a estatística pertinente, torna-se necessário utilizar a matriz densidade $\rho(t) = |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|$, expressando a média ponderada dos operadores de densidade de cada possível estado do sistema, e sua evolução temporal, de forma a se obter o comportamento de todo o ensemble. A partir desta afirmação a equação de movimento para ρ é dada por:

$$i\hbar \frac{d\rho(t)}{dt} = [H(t), \rho(t)], \quad (\text{Eq. 2.13})$$

O Hamiltoniano H para o sistema de dois níveis pode ser decomposto em três partes. A primeira, H_0 , expressa como evolui o sistema quando não há forças externas, como, por exemplo, na ausência de colisões e de interação com radiação. O segundo termo do Hamiltoniano, $H_I(t)$, é o operador que introduz a interação do sistema com a radiação aplicada e representa a perturbação causada no sistema devido a esta interação. Em geral, este termo é escrito na aproximação de dipolo elétrico como o produto do campo aplicado pelo momento elétrico da transição, $-\vec{\mu} \cdot \vec{E}(t)$:

$$H(t) = H_0 + H_I(t) + H_R(t) \Rightarrow H_I(t) = \begin{bmatrix} 0 & -\vec{\mu}_{GE} \cdot \vec{E}(t) \\ -\vec{\mu}_{EG} \cdot \vec{E}(t) & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{Eq. 2.14})$$

onde o campo é $E(t) = \frac{E_0}{2}(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})$. O último termo do Hamiltoniano, $H_R(t)$, é necessário para expressar as relaxações do sistema, que será abordado a seguir.

Inserindo 2.14 em 2.13, obtém-se as equações de movimento para a matriz densidade:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho_D(t)}{\partial t} &= -2 \frac{i}{\hbar} (\mu_{GE} \cdot \vec{E}(t) \rho_{EG}(t) - \rho_{GE}(t) \mu_{EG} \cdot \vec{E}(t)) - \frac{i}{\hbar} ([H_R(t), \rho(t)]_{GG} - [H_R(t), \rho(t)]_{EE}) \\ \frac{\partial \rho_{GE}(t)}{\partial t} &= \frac{\partial \rho_{EG}^*(t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \mu_{GE} \cdot \vec{E}(t) \rho_D(t) - i \Omega_{EG} \rho_{GE} - \frac{i}{\hbar} [H_R(t), \rho(t)]_{GE}\end{aligned}$$

(Eq. 2.15)

onde o termo $-\vec{\mu} \cdot \vec{E}(t)/\hbar$ nas equações (Eq. 2.15) é usualmente chamado de Frequência de Rabi e $\rho_D(t) = \rho_{GG}(t) - \rho_{EE}(t)$.

Os termos da diagonal da matriz densidade ρ_{EE} e ρ_{GG} são usualmente interpretados como a probabilidade de encontrar populações nos estados excitado e fundamental, respectivamente. Os termos fora da diagonal simbolizam uma superposição das funções de onda dos dois estados; ou seja, enquanto houver coerência entre os dipolos induzidos no ensemble pela radiação aplicada estes termos não serão nulos. Assim sendo, o termo ρ_D simplesmente expressa uma diferença de população entre os dois estados envolvidos, enquanto os outros dois, ρ_{GE} e ρ_{EG} , representam a sobreposição dos estados envolvidos. Na equação 2.14, os dois primeiros termos do Hamiltoniano são bem conhecidos, e são tratados de forma tradicional. Já o terceiro termo, $H_R(t)$, é usualmente introduzido fenomenologicamente devido às dificuldades em tratar os processos que levam o sistema novamente ao equilíbrio térmico. Em geral, os elementos da diagonal da matriz densidade relaxam de forma diferente dos termos fora da diagonal. Por exemplo, é possível que em um processo de colisão em um gás a baixa densidade somente a coerência entre os dipolos seja afetada, permanecendo inalterado o estado de energia do gás. Ou ainda, é possível que uma polarização seja induzida mesmo não havendo transferência de população do estado fundamental para o excitado. Deste modo, o termo de relaxação da diagonal principal é bem descrito por:

$$\begin{aligned}[H_R(t), \rho(t)]_{EE} &= i\hbar(\rho_{EE}^{(0)} - \rho_{EE}(t))/T_1 \\ [H_R(t), \rho(t)]_{GG} &= i\hbar(\rho_{GG}^{(0)} - \rho_{GG}(t))/T_1\end{aligned}$$

(Eq. 2.16)

onde o T_1 é o tempo de relaxação do nível superior. De forma análoga, os termos fora da diagonal relaxam da seguinte forma:

$$\begin{aligned}[H_R(t), \rho(t)]_{GE} &= -i\hbar \rho_{GE}(t)/T_2 \\ [H_R(t), \rho(t)]_{EG} &= -i\hbar \rho_{EG}(t)/T_2\end{aligned}$$

(Eq. 2.17)

onde o tempo T_2 é denominado tempo de defasagem dos dipolos induzidos. Os tempos T_2 e T_1 são usualmente chamados de tempo de relaxação de polarização, ou tempo de relaxação

transversal, e tempo de relaxação de população, ou tempo de relaxação longitudinal, respectivamente.

Nas escalas de tempo em questão, os tempos de duração dos pulsos ópticos podem ser curtos, mas ainda longos comparados aos períodos ópticos, sendo possível realizar o que se denomina de aproximação de onda girante (*Rotating Wave Approximation* ou RWA). Em condições de quasi-sintonia podemos invocá-la, e reter apenas os termos que variam lentamente no tempo ($\Delta = \omega - \Omega_{EG}$), eliminando termos que oscilam com frequências ópticas ($\omega + \Omega_{EG}$), onde Δ é a desintonização do campo com a transição. Rescreve-se $\rho_{GE}(t) = \hat{\rho}_{GE}(t)e^{i\omega t}$, de forma que as equações para a evolução temporal do sistema de dois níveis, levando em consideração os termos de relaxação descritos anteriormente e a aproximação de onda girante, ficam da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_D(t)}{\partial t} &= -2 \frac{i}{\hbar} (\mu_{GE} \cdot E_0 \hat{\rho}_{EG}(t) - \hat{\rho}_{GE}(t) \mu_{EG} \cdot E_0) - \frac{1}{T_1} (\rho_D(t) - \rho_D^{(0)}) \\ \frac{\partial \hat{\rho}_{GE}(t)}{\partial t} &= \frac{\partial \hat{\rho}_{EG}^*(t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \mu_{GE} \cdot E_0 \rho_D(t) - \frac{i}{\hbar} \left(\frac{1}{T_2} + i\Delta \right) \hat{\rho}_{GE}(t) \end{aligned} \quad (\text{Eq. 2.18})$$

Estas equações são também conhecidas como Equações Ópticas de Bloch, inicialmente propostas para interpretação de experimentos de ressonância magnética nuclear, baseados na evolução de sistemas de spin 1/2.

Poderiam ser levantadas críticas a algo tão simples como o modelo de dois níveis, no qual necessitamos acrescentar relaxações espontâneas. Contudo, olhando-se com mais cuidado, é possível verificar que as aproximações contidas no modelo de dois níveis na óptica são análogas àquelas feitas no formalismo de Bloch para o spin na ressonância magnética. Em ambas as situações, a realidade experimental, com uma grande gama de aplicações e problemas complexos explicados, mostra a utilidade inequívoca de tais aproximações fenomenológicas.

No regime transiente a polarização induzida no meio também é descrita pela matriz densidade. A fim de calcular a evolução temporal da polarização de ordem n neste regime utiliza-se teoria de perturbação para a matriz densidade:

$$\rho(t) = \rho_0 + \rho_1(t) + \rho_2(t) + \rho_3(t) \dots + \rho_n(t) + \dots \quad (\text{Eq. 2.19})$$

onde ρ_0 é o operador densidade no equilíbrio térmico. Substituindo essa expressão na expressão 2.13 e agrupando termos de mesma ordem em ($H_I(t) + H_R(t)$) obtém-se:

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{d\rho_0}{dt} &= [H_0, \rho_0] \\
i\hbar \frac{d\rho_1(t)}{dt} &= [H_0, \rho_1(t)] + [H_I(t) + H_R(t), \rho_0] \\
i\hbar \frac{d\rho_2(t)}{dt} &= [H_0, \rho_2(t)] + [H_I(t) + H_R(t), \rho_1(t)] \\
i\hbar \frac{d\rho_3(t)}{dt} &= [H_0, \rho_3(t)] + [H_I(t) + H_R(t), \rho_2(t)] \\
&\dots \\
i\hbar \frac{d\rho_n(t)}{dt} &= [H_0, \rho_n(t)] + [H_I(t) + H_R(t), \rho_{n-1}(t)] \\
&\dots
\end{aligned} \tag{Eq. 2.20}$$

Ou seja, conhecendo ρ_0 é possível calcular o termo de primeira ordem $\rho_1(t)$, depois o de segunda ordem $\rho_2(t)$ e assim por diante. Estas equações diferenciais ordinárias são resolvidas da forma usual, que podem ser encontradas em ^{5, 9}. Os termos de coerência e de população da matriz densidade na ordem n são dados por:

$$\begin{aligned}
\hat{\rho}_{EG}^{(n)}(\vec{r}, t) &= \frac{i}{\hbar} \mu \int_{-\infty}^t dt' \hat{E}(\vec{r}, t) \rho_D^{(n-1)}(\vec{r}, t) e^{-g(t-t')} \\
\hat{\rho}_D^{(n)}(\vec{r}, t) &= \frac{2i}{\hbar} \mu \int_{-\infty}^t dt' \left[\hat{E}^*(\vec{r}, t) \hat{\rho}_{EG}^{(n-1)}(\vec{r}, t) + \hat{E}(\vec{r}, t) \hat{\rho}_{GE}^{(n-1)}(\vec{r}, t) \right] \times e^{-\frac{(t-t')}{T_1}}
\end{aligned} \tag{Eq. 2.21}$$

onde o campo $\hat{E}(\vec{r}, t)$ é a soma dos campos envolvidos no processo e $g(t)$ é função largura de linha que governa a defasagem da transição. Na expressão 2.21 foi considerado que $\mu_{EE} = \mu_{GG} = 0$; $\mu_{EG} = \mu_{GE} = \mu$. Existe uma diferença fundamental em como foi calculada a expressão 2.21 e a 2.18. Na expressão 2.18, foi usado como suposição que todas as moléculas do ensemble em questão têm a mesma frequência de ressonância, levando a um só tempo de relaxação de fase T_2 para todas elas. Nessa situação, costuma-se dizer que o alargamento apresentado pela transição é homogêneo, como, por exemplo, o alargamento originado por colisões elásticas e inelásticas em transições atômicas em gases a baixas pressões, que causam uma relaxação adicional devido às perturbações de fase do dipolo radiante durante a colisão. A expressão 2.21 não se restringiu a este modelo, deixando em aberto a dinâmica de relaxação através de $g(t)$. Em diversas situações as moléculas do ensemble não estão sob as mesmas condições locais, cada uma delas sofrendo perturbações diferentes, de forma que a transição apresenta uma meia largura finita, levando à condição denominada de alargamento não-homogêneo. Diversas interações podem levar a alargamentos não-homogêneos. Canonicamente, o efeito Doppler tem sido o exemplo mais utilizado. Em um gás com energia maior que zero, moléculas ou átomos podem se mover livremente de forma que para um

observador haverá moléculas, entre outras, se aproximando e se afastando e, dado o efeito Doppler, com diferentes frequências de transição. Se outras interações, tais como colisões entre moléculas, não existirem, é possível observar um alargamento de frequências em torno da frequência central da transição devido ao movimento das moléculas ou átomos, possibilitando assim discernir a distribuição de velocidades no gás. Outra situação onde o alargamento não-homogêneo toma parte é em cristais, onde defeitos no cristal, entre outros efeitos, causam uma variação do campo local no sítio de cada átomo do cristal, alargando de forma não-homogênea a linha da transição. O alargamento não-homogêneo freqüentemente é descrito por uma distribuição gaussiana de frequências centrada na frequência da transição Ω_{EG} :

$$g(\omega) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\delta\omega} e^{-\left(\frac{\Omega_{EG}-\omega}{\delta\omega}\right)^2} \quad (\text{Eq. 2.22})$$

onde $\delta\omega$ expressa a largura de linha da transição. O inverso da largura $\delta\omega^{-1}$ é definido como o tempo não-homogêneo de relaxação de polarização T_2^* . Da mesma forma que em processos homogêneos, é nesta escala de tempo que os dipolos induzidos perderão sua coerência, só que, nesta situação, devem ser incluídos os efeitos das não-homogeneidades presentes no meio.

Além disso, em situações físicas realísticas, como as que envolvem relaxações em matéria condensada, é muito difícil encontrar um sistema de dois níveis isolado, sem relaxação para outros níveis. Assim, é correto supor que os termos da diagonal podem relaxar para seus valores quando no equilíbrio termodinâmico, $\rho_{EE}^{(0)}$ e $\rho_{GG}^{(0)}$, com tempos de relaxação diferentes. Isto implica que a condição de conservação $\rho_{EE} + \rho_{GG} = 1$ não é mais válida, pois agora existem outros canais de relaxação além do existente entre o estado excitado e fundamental. É importante chamar a atenção para as implicações decorrentes da existência de tempos não-homogêneos e de tempos de relaxação de população diferentes para cada nível. Processos homogêneos e não-homogêneos costumam coexistir, de forma que, em geral e qualitativamente, quando falamos da largura de linha observada, estamos nos referindo à largura total de linha, uma soma das larguras de linha devido aos dois tipos de processos:

$$\delta\omega = \delta\omega_H + \delta\omega_I \Rightarrow \frac{1}{T_T} = \frac{1}{T} + \frac{1}{T^*} \quad (\text{Eq. 2.23})$$

onde $\delta\omega_H$ e $\delta\omega_I$ são as larguras de linha devido a processos homogêneos e não-homogêneos, respectivamente. Ou seja, é possível que o tempo total de relaxação tenha duas contribuições, uma de origem homogênea T e outra não-homogênea T^* . No mesmo espírito, das condições

de relaxamento dos termos transversais, e levando em consideração valores de T_1 diferentes para a relaxação de população dos níveis excitado (T_{1E}) e fundamental (T_{1G}), se obtêm uma relação entre o T_2' , que é o tempo de defasagem observado, os tempos de relaxação de população dos níveis envolvidos e T_2 , o tempo de relaxação transversal puro:

$$\frac{1}{T_2'} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{T_{1E}} + \frac{1}{T_{1G}} \right) + \frac{1}{T_2} \quad (\text{Eq. 2.24})$$

O tempo de perda de coerência total é limitado pelo tempo de vida das populações envolvidas e o tempo de defasagem puro do dipolo, seja ele de origem homogênea ou não-homogênea. Assim sendo, é possível medirmos tempos transversais restringidos por tempos longitudinais muito rápidos, que não correspondem ao tempo T_2 verdadeiro.

Embora o modelo para o alargamento de linha usado por Bloch descreva com muito boa concordância experimental grande parte dos fenômenos de relaxação, ele é fenomenológico. Isto limita muito a compreensão das causas do alargamento pois se baseia unicamente em observações. Outra forma de abordar a defasagem é utilizar o modelo de Kubo, ganhando-se mais percepção física sobre a natureza do alargamento de linha e suas origens.¹⁰ O modelo de Kubo trata as flutuações de energia do intervalo da transição como um processo gaussiano estocástico, de forma que a função largura linha no modelo de Kubo, considerando desintonização nula ($\Delta = \omega_L - \omega_0 = 0$) é escrita como:

$$g(t) = \left(\frac{A}{\Lambda} \right)^2 \left[\Lambda t - 1 + e^{-\Lambda t} \right] \quad (\text{Eq. 2.25})$$

onde A é a magnitude das flutuações de energia e Λ é a escala de tempo em que estas flutuações acontecem. Nos casos limites quando $A\Lambda > 1$, a linha assume a forma de uma gaussiana, e quando $A\Lambda < 1$, a linha assume forma de uma lorentziana. Nestes casos limites, a função $g(t)$ tem a seguinte forma, respectivamente:

$$g_G(t) = \frac{t^2}{2T_2^{*2}} \quad (\text{Eq. 2.26})$$

$$g_L(t) = \frac{t}{T_2}$$

É interessante notar que originariamente Kubo não denominou nenhum destes dois regimes de homogêneo ou não-homogêneo. Os termos homogêneo e não-homogêneo devem ser evitados a fim de caracterizar o tipo de alargamento envolvido pois, a não ser que o tempo de correlação das flutuações seja muito maior que todos os tempos envolvidos, as dissipações "não-homogêneas" (gerando um perfil gaussiano) no modelo de Kubo têm origem no

acoplamento soluto-solvente ou origem homogênea. O que é relevante não é simplesmente a magnitude das flutuações, mas também a escala de tempo em que ocorrem as flutuações. É possível, por exemplo, que as flutuações sejam muito grandes, mas se acontecerem em uma escala de tempo muito mais rápida que a escala de tempo na qual o meio está sendo testado, o alargamento apresentará um caráter de campo médio, dito regime rápido. Da mesma forma, em outra situação onde a flutuação é da mesma ordem que na situação acima, mas se as flutuações se realizarem mais lentamente, o alargamento estará em um regime estático. Na primeira situação o alargamento tem uma linha lorentziana enquanto na segunda uma linha com distribuição gaussiana.

Apesar do modelo de Kubo sugerir modificações no soluto devido ao solvente, nem ele nem o modelo de Bloch são capazes de modelar o processo inverso, decorrente da reação do solvente sobre o soluto. Este campo de reação foi recentemente introduzido por Mukamel⁴ através do modelo do Oscilador Browniano Anarmônico, onde também reaparecem as funções largura de linha de Kubo. A função $g(t)$ neste modelo, para o caso de campos ressonantes ($\Delta = \omega_L - \omega_0 = 0$), é dada por:

$$g(t) = \left(\frac{\Lambda}{\Lambda}\right)^2 \left[\Lambda t - 1 + e^{-\Lambda t} \right] - i \frac{\lambda_{Stokes}}{\Lambda} \left[\Lambda t - 1 + e^{-\Lambda t} \right] \quad (\text{Eq. 2.27})$$

Foi o modelo do Oscilador Browniano que pela primeira vez, além de reproduzir corretamente larguras de linhas espectrais, conseguiu gerar o deslocamento Stokes, em unidades de frequência, entre a absorção e a fluorescência (λ_{Stokes}), dado pelo termo imaginário da expressão 2.27.

2.4 Função Resposta no Domínio Temporal

Considerando que a polarização gerada em um meio transparente pode ser calculada através do valor esperado do operador de dipolo microscópico como:

$$\vec{P}(t) = \sum_i \langle \vec{p}_i \rho_i(t) \rangle = \sum_i \langle Tr(\vec{p} \rho(t)) \rangle \quad (\text{Eq. 2.28})$$

é possível calcular $\vec{P}^{(n)}$. Para o caso coerente, a polarização macroscópica é N , o número de partículas, vezes o traço desse operador. Da mesma forma como no domínio de frequência as susceptibilidades têm o papel de descrever a resposta do meio frente a um campo elétrico, no domínio temporal existe um função $R^{(n)}(\tau)$ que executa o mesmo papel. Como seria de se esperar elas se relacionam por uma transformada de Fourier:

$$\chi^{(n)}(-\omega_{out}; \omega_1, \dots, \omega_n) = \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_n R^{(n)}(\tau_1, \dots, \tau_n) \exp(i \sum_{j=1}^n \omega_j \tau_j) \quad (\text{Eq. 2.29})$$

Supondo então a aproximação de Born-Oppenheimer, i.e., os elétrons respondem ao campo e ao movimento nuclear adiabaticamente, pode-se escrever a polarização para a primeira ordem:

$$\vec{P}^{(1)}(\vec{r}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} R^{(1)}(\tau_1) \vec{E}(\vec{r}, t - \tau_1) d\tau_1 \quad (\text{Eq. 2.30})$$

Sobre a forma de $R^{(1)}(\tau_1)$ existe somente uma restrição em relação a causalidade. Como sem campo elétrico não existe polarização induzida, para valores de τ_1 negativos $R^{(1)}(\tau_1)$ deve ser zero. Esta restrição também se estende a ordens mais altas de forma idêntica. A função resposta associada à equação 2.30 pode ser escrita como:

$$R^{(1)}(\tau_1) \approx \langle \alpha_{ij} \rangle \delta(\tau_1) \quad (\text{Eq. 2.31})$$

Para processos de segunda ordem supondo as mesmas condições utilizadas no caso linear, somente um termo contribui:

$$R^{(2)}(\tau_2, \tau_2) \approx \langle \beta_{ijk} \rangle \delta(\tau_2) \delta(\tau_1) \quad (\text{Eq. 2.32})$$

Este termo descreve a geração de segundo harmônico coerente e somas e diferenças de frequência. Para funções resposta de ordem mais alta pode ser que o processo não seja independente do intervalo de tempo entre os pulsos como no caso da equação 2.31. Por exemplo, em mistura de quatro ondas, aonde três ondas incidentes com diferentes retardos temporais entre si geram um quarto campo, a função resposta de terceira ordem $R^{(3)}(\tau)$ é responsável pela descrição do processo. A polarização neste caso apresenta a seguinte forma:

$$\vec{P}^{(3)}(\vec{r}, t) = (-i)^3 \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_3 \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_2 \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_1 R^{(3)}(\tau_3, \tau_2, \tau_1) \times \vec{E}(\vec{r}, t - \tau_3) \vec{E}(\vec{r}, t - \tau_3 - \tau_2) \times \vec{E}(\vec{r}, t - \tau_3 - \tau_2 - \tau_1) \quad (\text{Eq. 2.33})$$

A equação 2.33 apresenta 64 termos diferentes que contribuem para o tensor de terceira ordem. No entanto, através do controle da frequência dos lasers envolvidos, da polarização dos feixes, da direção de propagação dos feixes externos e pela medida do sinal em uma determinada direção, é possível selecionar apenas alguns termos. No capítulo 4, aonde a técnica de CARS é utilizada, a respectiva função resposta de terceira ordem é discutida.

CAPÍTULO 3

TECNOLOGIA DE ESPECTROSCOPIA

RESOLVIDA NO TEMPO

Neste capítulo são descritos a montagem e os procedimentos experimentais de todos os experimentos que compõem esta tese. Uma descrição sucinta do sistema laser e do funcionamento de amplificadores ópticos paramétricos é apresentada inicialmente, bem como as técnicas experimentais de caracterização dos pulsos gerados. Na última sessão, o novo algoritmo desenvolvido para ajuste de dados dos experimentos do capítulo 6 e 4 é discutido em detalhes.

3.1 Sistema Laser de Femto-segundos

Os experimentos realizados no âmbito deste trabalho fizeram uso do sistema laser da Fig. 3.1. Ele consiste de um sistema amplificado baseado em cristal de Ti-Safira modelo CPA-1000 da Firma Clark MXR, onde o oscilador original (módulo NJA-4) foi substituído pelo oscilador MaiTai da firma Spectra Physics, a fim de aumentar a estabilidade do sistema. O oscilador fornece pulsos com 120 fs de duração e 3 nJ de energia, podendo ser sintonizado através da banda de ganho do cristal de Ti-Safira. Este pulso é então alongado em um *stretcher* (módulo PS-1000) para uma duração de dezenas de picossegundos usando uma grade de difração para gerar uma varredura linear de frequência. Assim, quando este pulso for amplificado no próximo módulo (TRA-1000), os elementos ópticos envolvidos serão preservados.¹¹⁻¹³ A duração temporal implementada pelo *stretcher* ao pulso do oscilador, tem também como objetivo produzir a superposição temporal ótima com a duração do pulso do feixe de bombeio que realiza a amplificação. O amplificador regenerativo é bombeado por um laser de Nd-YAG (ORC-1000 da firma Clark MXR) pelo segundo harmônico em 532 nm com energias por pulso de até 7 mJ (taxa de repetição de 1 kHz). O pulso amplificado entra no módulo PC-1000 com energias inferiores a 1.4 mJ e é comprimido através de um compressor usando uma grade semelhante àquela usada para alongar o pulso. Após este processo de recompressão, o pulso final apresenta energias máximas de 800 μ J e uma duração de aproximadamente \sim 120 fs.

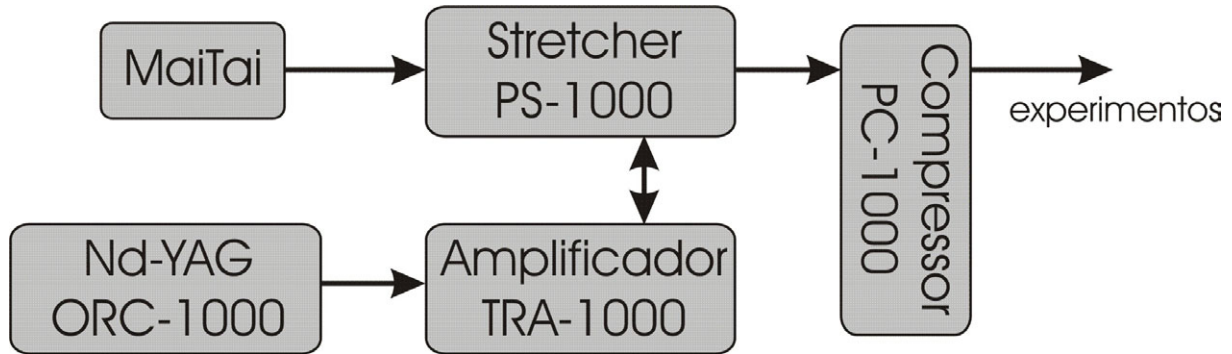


Figura 3.1 - Sistema laser da Clark modelo CPA-1000 com o oscilador NJA-4 substituído pelo oscilador MaiTai da Spectra Physics.

3.2 Amplificador Óptico Paramétrico

A espectroscopia molecular requer o uso de comprimentos de onda em outras regiões do espectro além da região em torno dos 800 nm geradas por osciladores baseados no cristal de Ti-Safira. Isto se torna essencial quando biomoléculas, como carotenóides, são investigadas. Uma das formas de gerar estes outros comprimentos de onda é através de um Amplificador Óptico Paramétrico (OPA).

O processo de amplificação paramétrica é um caso especial de mistura de ondas de segunda-ordem com frequências diferentes: geração de soma de frequências (SFG) e de diferença de frequências (DFG). Na representação de fótons, SFG é o equivalente da fusão de dois fótons de baixa energia em um de mais alta, enquanto DFG é descrito pela fissão de um fóton de energia mais alta em dois de mais baixa. Deste ponto de vista, fica imediatamente claro que a conservação de energia:

$$\omega_p = \omega_s + \omega_I \quad , \quad (\text{Eq. 3.1})$$

tem que ser respeitada bem como a conservação de momento. Este último é normalmente escrito para estas ondas como $\Delta k=0$ como foi visto no capítulo 2 (aqui foi escrito na forma escalar pois todos os feixes estão propagando colinearmente):

$$\Delta k = -k_p + k_s + k_I \quad (\text{Eq. 3.2})$$

No caso de DFG, o fóton de energia mais alta é chamado de bombeio (sub-índice P nas equações). Os outros dois fótons são chamados de inativo e sinal (sub-índices I e S , respectivamente). A explicação para estes nomes pode ser encontrada ao descrever a interação destes três fótons na representação de ondas. A propagação destes feixes ao longo do meio

não-linear pode ser modelada através de um sistema de equações diferenciais parciais derivadas de uma equação de onda não-linear:^{6, 14}

$$\begin{aligned}\frac{dA_S}{dz} &= i\kappa A_I^* A_P e^{-i\Delta kz} \\ \frac{dA_I^*}{dz} &= -i\kappa A_P^* A_S e^{+i\Delta kz} \\ \frac{dA_P}{dz} &= i\kappa A_I A_S e^{+i\Delta kz}\end{aligned}\quad (\text{Eq. 3.3})$$

Aqui, κ é uma constante proporcional ao elemento d do tensor susceptibilidade, e $A=(n/\omega)^{1/2}E$, com E sendo a amplitude total do campo. Para o caso da amplificação óptica paramétrica pode-se considerar que não existe depleção da onda de bombeio, i.e. poucos fótons incidentes são convertidos para os campos do sinal e do inativo. Isto, então, simplifica o sistema para:

$$\begin{aligned}\frac{dA_S}{dz} &= i\kappa A_I^* A_P(0) e^{-i\Delta kz} \\ \frac{dA_I^*}{dz} &= -i\kappa A_P(0) A_S e^{+i\Delta kz}\end{aligned}\quad (\text{Eq. 3.4})$$

Para a situação de casamento de fase $\Delta k=0$, a solução destas equações toma a seguinte forma:

$$\begin{aligned}A_S(z) &= A_S(0) \cosh(\kappa A_P(0)z) \\ A_I^*(z) &= -iA_S(0) \sinh(\kappa A_P(0)z)\end{aligned}\quad (\text{Eq. 3.5})$$

Pode-se ver que o campo do sinal tem sua amplitude aumentada quando o campo do inativo também tem a sua aumentada. O inativo é responsável por carregar a energia e momento em excesso na conversão do bombeio em sinal. Para que este processo ocorra eficientemente, é necessário que o sinal e o inativo interfiram construtivamente (o que requer $\Delta k=0$). Uma expressão para a eficiência da conversão η pode ser encontrada ao aproximar a amplitude de A_P e A_I como sendo constante na Eq.3.5 e integrando esta de $z = 0$ até $z = L$:

$$\eta \propto d_{eff}^2 L^2 \text{sinc}^2\left(\frac{\Delta kL}{2}\right), \quad (\text{Eq. 3.6})$$

onde L é o comprimento de interação e d_{eff} é a não-linearidade efetiva. A Eq.3.6 revela dois fatos importantes:

1. Ela é maximizada quando $\Delta k=0$, i.e., casamento de fase é essencial.
2. Ela é proporcional ao quadrado do comprimento de interação L . Isto quer dizer que para um ganho alto ser alcançado é necessário usar cristais espessos. Infelizmente isto é problemático para pulsos ultra-curtos pois o termo “*sinc*” dentro da Eq.3.6 pode se tornar muito pequeno quando o cristal se torna muito

espesso. Além disso, cristais espessos causam alargamento adicional de pulso devido a *walk-off* do inativo, visto que a velocidade de grupo do inativo é superior que a do sinal.

O casamento de fase pode ser alcançado via a dependência existente do índice de refração com a orientação da polarização da onda incidente com o eixo óptico C do cristal. Feixes que são polarizados no plano formado pelo eixo C e o próprio feixe são chamados de ordinários e estão sob efeito do respectivo índice de refração, denominado de ordinário, enquanto os polarizados perpendicularmente a este mesmo plano são denominados de extraordinários e estão sob efeito do correspondente índice de refração extraordinário. Um feixe que é polarizado e propagado sob o ângulo θ em relação ao eixo do cristal está sob efeito do seguinte índice total de refração:

$$n(\theta) = \left(\frac{\cos^2(\theta)}{n_o^2} + \frac{\sin^2(\theta)}{n_e^2} \right)^{-1/2} \quad (\text{Eq. 3.7})$$

Com o ângulo θ é possível casar o índice de refração do sinal e do bombeio, ou, em outras palavras, casar as fases fazendo $\Delta k=0$. Para esta operação, diferentes tipos de esquemas existem, aonde os três feixes assumem as polarizações esquematizadas na tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Diferentes tipos de casamento de fase. A letras “o” e “e” correspondem à polarização ordinária e extraordinária, respectivamente.

Tipo	Sinal	Inativo	Bombeio
I	<i>o</i>	<i>o</i>	<i>e</i>
IIa	<i>o</i>	<i>e</i>	<i>e</i>
IIb	<i>e</i>	<i>o</i>	<i>e</i>

Na prática, para que o processo de amplificação paramétrica¹⁵⁻¹⁸ ocorra de forma eficiente, usa-se um feixe muito fraco adicional exatamente na frequência do sinal. Ele serve para “estimular” o processo de conversão de um fóton em dois. Por isto ele é chamado de semente. O semente é gerado ao focalizar uma pequena parte da energia do laser fundamental em um cristal de safira (espessura ~2-5 mm), gerando um filamento homogêneo de luz branca provocado por uma cascata de efeitos não-lineares¹⁹⁻²¹ neste meio, cobrindo toda a janela espectral de interesse. O casamento de fase é alcançado para um determinado comprimento de onda pela escolha do ângulo θ entre a propagação do feixe de bombeio e o eixo C do cristal. Este ângulo, então, é uma forma de selecionar os comprimentos de onda envolvidos (Fig. 3.2).

Pulsos com duração de ~ 110 fs e energias de até $5 \mu\text{J}$ podem ser gerados eficientemente por um OPA entre 1200 nm e 1550 nm. Como no experimento utilizando CARS no estudo da dinâmica da molécula de H_2 no capítulo 3, esta emissão fundamental pode ser dobrada em frequência a fim de gerar pulsos entre 600 nm e 770 nm. Em todos os experimentos o inativo foi separado do sinal através de um espelho dicróico e filtros passa-baixa.

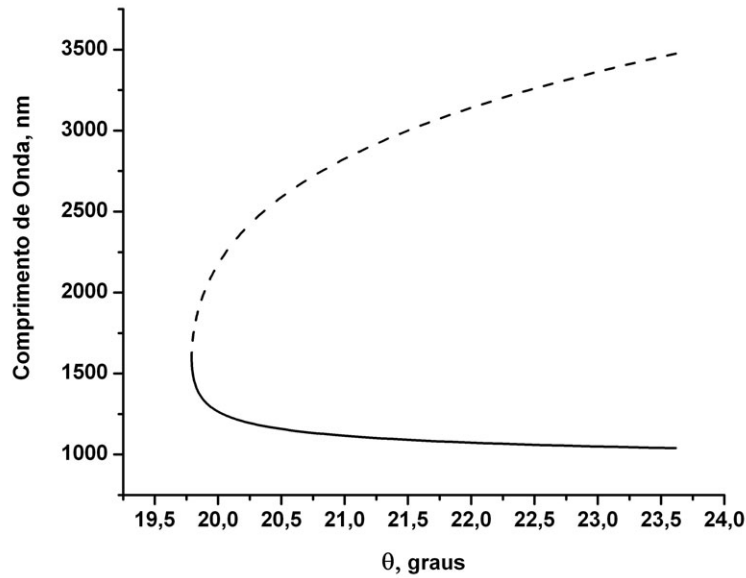


Figura 3.2 – Comprimentos de onda gerados em um OPA bombeado com 800 nm com casamento de fase do Tipo I versus o ângulo θ . O sinal e o inativo estão representados por linhas contínuas e tracejadas, respectivamente.

Para gerar pulsos mais curtos que os pulsos de entrada, é necessário aumentar sua largura de banda espectral. Como já foi discutido, isto é limitado na configuração colinear pelas diferenças nas velocidades de grupo das ondas participantes. A única forma de se contornar este problema é adicionar um segundo grau de liberdade ao processo: o ângulo ψ formado entre o laser de bombeio e o semente (Fig. 3.3). Aqui é importante chamar a atenção para o fato de que nesta geometria, o semente e o pulso do sinal são colineares enquanto o inativo e o bombeio tem outra direção de propagação. Na geometria colinear todos os feixes participantes são colineares.

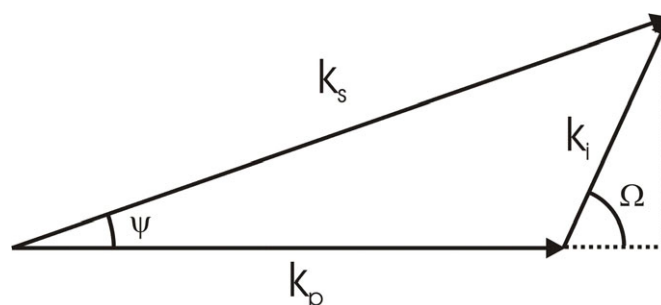


Figura 3.3 - Vetores de onda dos feixes em um OPA não-colinear.

Na geometria não-colinear²², a condição de casamento de fase deve ser reescrita na forma vetorial:

$$\Delta\vec{k} = -\vec{k}_p + \vec{k}_s + \vec{k}_i \quad (\text{Eq. 3.7})$$

Isto garante que a condição de casamento de fase agora não é somente satisfeita para somente um único comprimento de onda λ_0 , como no caso colinear, mas para um grupo significativamente maior de comprimentos de onda ao redor de λ_0 . Expandindo a equação 3.7 em uma série de Taylor em torno λ_0 (veja apêndice B), obtém-se a conhecida condição de projeção:

$$v_g^S = v_g^I \cos\Omega \quad (\text{Eq. 3.8})$$

A projeção da velocidade de grupo do inativo na direção do pulso semente é igual a velocidade de grupo do semente. Isto garante que o inativo não ultrapassa o pulso do sinal, não acontecendo nenhum alargamento do pulso gerado. Cristais mais longos podem ser utilizados, garantindo maior eficiência de conversão.

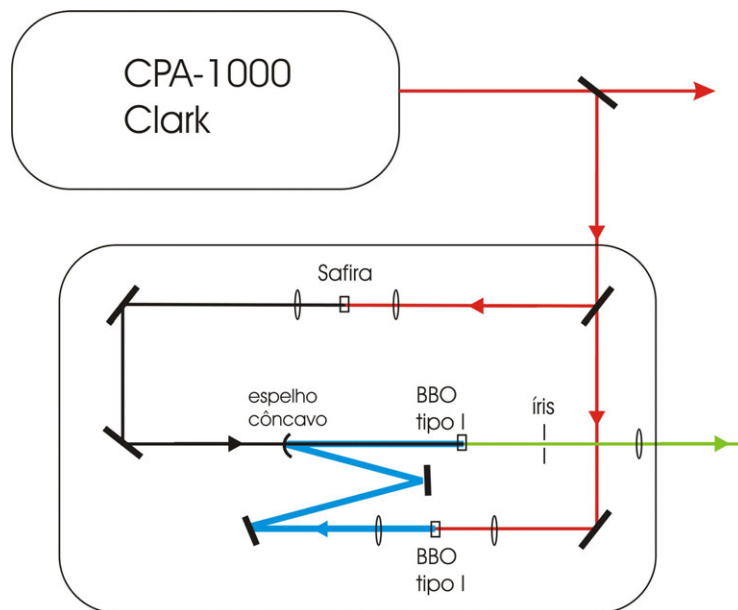


Figura 3.4 - Esquema típico de um OPA não-colinear visto de cima montado a partir dos trabalhos de Riedle et al.¹⁶⁻¹⁸ A íris após o cristal de BBO filtra espacialmente o feixe do sinal dos demais. Isto só é possível devido a geometria não-colinear. O segundo estágio de amplificação foi omitido com fins de clareza.

Na Fig. 3.4, um OPA não-colinear (NOPA), como o utilizado nos experimentos de bombeio-prova no capítulo 6, pode ser visto. Ele foi baseado no NOPA comercial da firma Clark (projetado e desenvolvido pelo grupo do Prof. Riedle na Universidade Ludwig-Maximilian, Munique, Alemanha).¹⁶⁻¹⁸ Ele consiste de dois estágios de amplificação

utilizando o cristal BBO como elemento não-linear. O laser de bombeio é obtido por geração de segundo-harmônico do fundamental (800 nm \rightarrow 400 nm). O bombeio está representado por um linha contínua azul e o semente em preto. Nesta configuração, como o inativo e o sinal são gerados em direções espaciais diferentes, eles são facilmente separados por um filtro espacial (íris).

Existem diversos programas que podem ser utilizados no cálculo dos ângulos envolvidos no processo de amplificação paramétrica, tanto no caso colinear quanto no não-colinear. Um deles é o SNLO de domínio público desenvolvido pelo laboratório Sandia (www.sandia.gov/imrl/XWEB1128/xxxtal.htm). Outro programa muito prático e de fácil uso é uma expansão para o ambiente LabView, desenvolvido por Martin Hacker e George Stobrawa da Universidade de Jena, Alemanha.

3.3 Caracterização Temporal de Pulsos Ultra-Curtos

A escala de tempo de pulsos com duração de femto-segundos está muito além da faixa de operação de equipamentos eletrônicos (<THz), obrigando que técnicas puramente ópticas sejam utilizadas na sua caracterização. As técnicas descritas abaixo foram detalhadamente descritas em diversos livros texto, como o de Rullière² e o de Diels e Rudolph²³.

Independente da técnica utilizada, a medida da duração de pulsos se baseia na função matemática de correlação. Supondo uma função analítica dependente do tempo $F(t)$, pode-se calcular sua função de correlação como:

$$G(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} F(t)F(t-\tau)dt \quad (\text{Eq. 3.9})$$

A função $G(t)$ é denominada de função de autocorrelação de primeira ordem, pois a função $F(t)$ é correlacionada com ela mesma. Para que se tenha um conhecimento completo da função $F(t)$, é preciso, no entanto, medir todas as ordens superiores da função de autocorrelação. Em óptica, onde a função $F(t)$ é substituída pelo campo elétrico $E(t)$, devido a limitações experimentais acaba-se medindo geralmente na prática a autocorrelação de segunda-ordem. A função de autocorrelação de segunda ordem $I(\tau)$ associada a um campo elétrico de um pulso apresenta uma forma interferométrica:

$$I(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} \left| [E(t) + E(t-\tau)] \right|^2 dt \quad , \quad (\text{Eq. 3.10})$$

que expandindo toma a seguinte forma:

$$I(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} \left| \begin{array}{l} 2E^4(t) + 4E^2(t)E^2(t-\tau) + \\ 4E(t)E(t-\tau)[E^2(t) + E^2(t-\tau)] \cos[\omega\tau + \Phi(t) - \Phi(t-\tau)] + \\ 2E^2(t)E^2(t-\tau) \cos[2(\omega\tau + \Phi(t) - \Phi(t-\tau))] \end{array} \right|^2 dt \quad (\text{Eq. 3.11})$$

A $I(\tau)$ tem uma forma característica, onde o contraste do máximo do sinal e do mínimo alcança uma relação 8:1. Isto é fácil de ver ao levar $t \rightarrow 0$ e quando $t \rightarrow \infty$, i.e., no máximo de superposição temporal entre os pulsos e quando não há superposição. Em geral a autorrelação interferométrica $I(\tau)$ pode ter formas complicadas e de difícil interpretação devido à função $\phi(\tau)$, a fase do campo elétrico. Por isto, o perfil de $I(\tau)$ é utilizado freqüentemente como uma assinatura da qualidade de um pulso de femto-segundos, i.e., a existência ou não de “asas” se o pulso apresenta ou não componentes complexas de fase.

Se ao realizar uma medida aonde as características interferométricas são filtradas, seja por uma medida com passos de tempo superiores ao padrão interferométrico, seja devido a uma geometria experimental de correlação não-colinear, somente o primeiro e o segundo termo dentro da integral continuam a existir. A esta nova função dá-se o nome de autocorrelação de intensidade. Em geral costuma-se estimar a duração de um pulso através da largura total a meia altura (Full Width at Half Maximum, FWHM) da autocorrelação de intensidade $A(\tau)$:

$$A(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} I(t)I(t-\tau)dt \quad (\text{Eq. 3.12})$$

É fácil observar que a autocorrelação de intensidade é uma função simétrica no tempo. Na prática, costuma-se correlacionar dois pulsos incidentes com baixo ângulo, mas não colineares, em cristais não-lineares (BBO, LBO, KDP, etc) de pequena espessura a fim de não adicionar efeitos significativos de dispersão de velocidade de grupo no processo de mistura e depois ajustar uma forma de pulso típica (gaussiana ou sech^2) a fim de obter a duração do pulso. Da mesma forma como se pode correlacionar um pulso com ele mesmo, também é possível correlacioná-lo com outro pulso. Esta função chama-se de correlação cruzada de intensidade $A_c(\tau)$:

$$A_c(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} I_1(t)I_2(t-\tau)dt \quad (\text{Eq. 3.13})$$

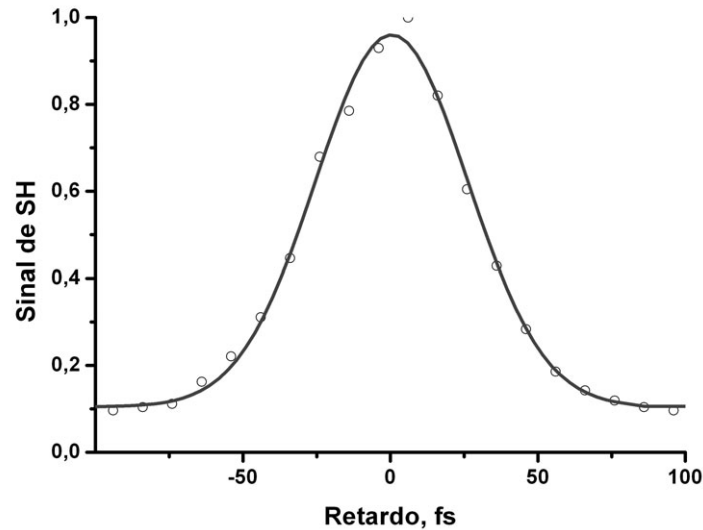


Figura 3.5 - Traço de correlação cruzada da emissão de NOPA com o inativo de um segundo NOPA gerado em um cristal de BBO (Tipo I; espessura de $10\mu\text{m}$).

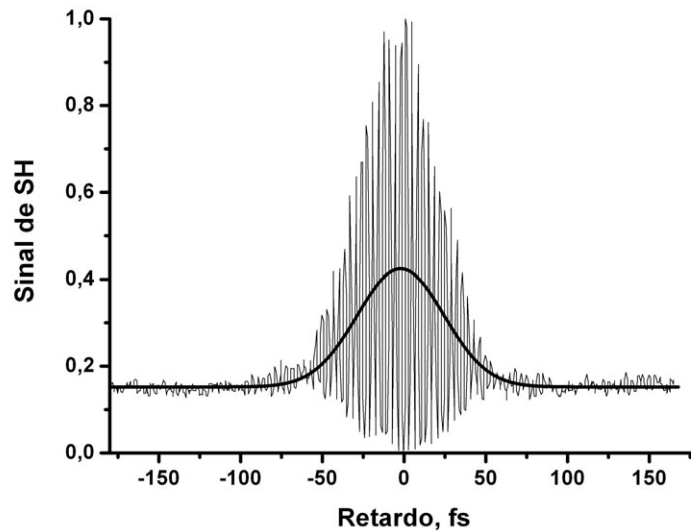


Figura 3.6 - Traço de autocorrelação interferométrica da emissão de um NOPA gerado em um cristal de BBO (Tipo I; espessura de $10\mu\text{m}$).

Para se obter informações sobre a fase e a amplitude das componentes que formam o pulso, costuma-se fazer uso de outras técnicas e algoritmos dedicados a reconstrução do campo elétrico. Existem diversas técnicas que são capazes de obter estas características (por exemplo, como os citados no artigo de revisão ²⁴). Neste trabalho foi utilizado como técnica complementar, a técnica de FROG (*Frequency Resolved Optical Gating*) por segundo-harmônico (SH-FROG). Esta técnica suplementa a autocorrelação de intensidade utilizando uma detecção resolvida em frequência. A intensidade do sinal de FROG pode ser escrita como:

$$I_{FROG}(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} |E(t, \tau) e^{i\omega t}|^2 dt \quad (\text{Eq. 3.14})$$

Uma vez detectado este sinal, um algoritmo próprio de reconstrução é utilizado na recuperação da fase e da amplitude do campo elétrico associado ao pulso em questão. Existem vários pacotes que implementam as rotinas necessárias por este cálculo. Aqui foi utilizado o programa da firma Femtosoft (www.femtosoft.biz) desenvolvido por Trebino e colaboradores. Na Fig. 3.7 é mostrado um exemplo com o traço de FROG (pulso do CPA-1000) e as fases recuperadas.

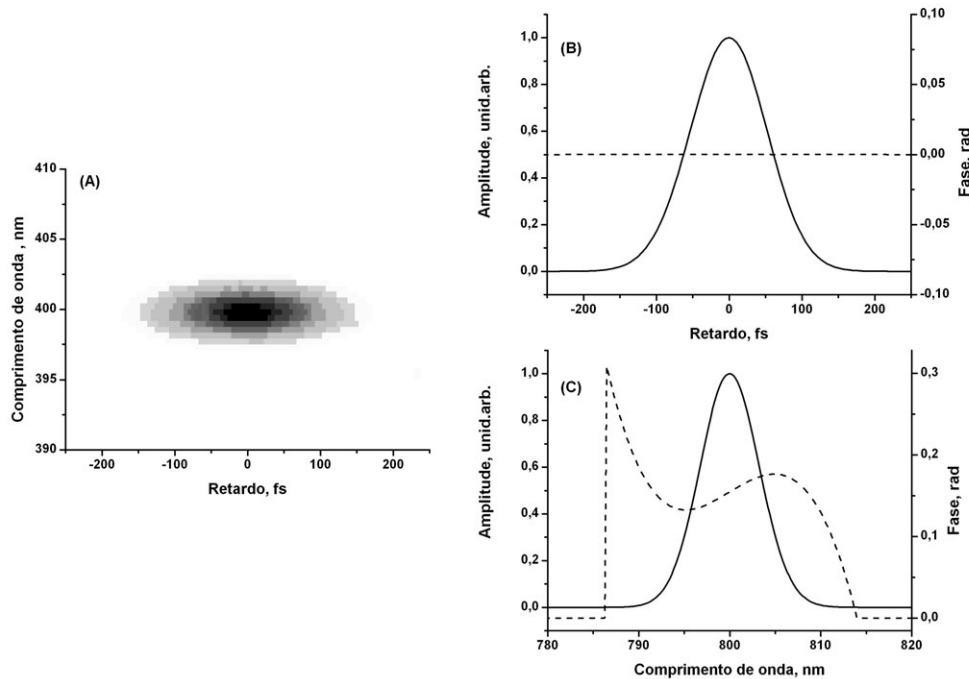


Figura 3.7 – Traço de FROG e a fase recuperada no domínio espectral e temporal. (A) Traço de FROG para um pulso do CPA-1000 utilizando a montagem da Fig. 3.8, (B) Intensidade temporal e a fase associada (linha tracejada) e (C) Intensidade espectral e a fase associada.

A Fig. 3.8 mostra a implementação experimental das técnicas de caracterização de pulsos em uma só montagem. Ela consiste em um interferômetro de Michelson, onde um dos braços é acionado por um motor de passo associado a um piezo-elétrico a fim fornecer resolução para as medidas interferométricas. A detecção é feita por um espectrômetro da ORIEL (modelo MS125, resolução de até 0.3 nm.) associado a um CCD (HC235-256); nas medidas de autocorrelação o espectro é simplesmente integrado. Ao transladar o braço 1 perpendicularmente à direção de retardo, pode-se incidir os dois feixes colinearmente para a medida interferométrica. Caso contrário, quando os feixes não estão colineares, somente a

função de autocorrelação de intensidade é medida. Esta modificação é realizada sem nenhum alinhamento adicional da montagem.

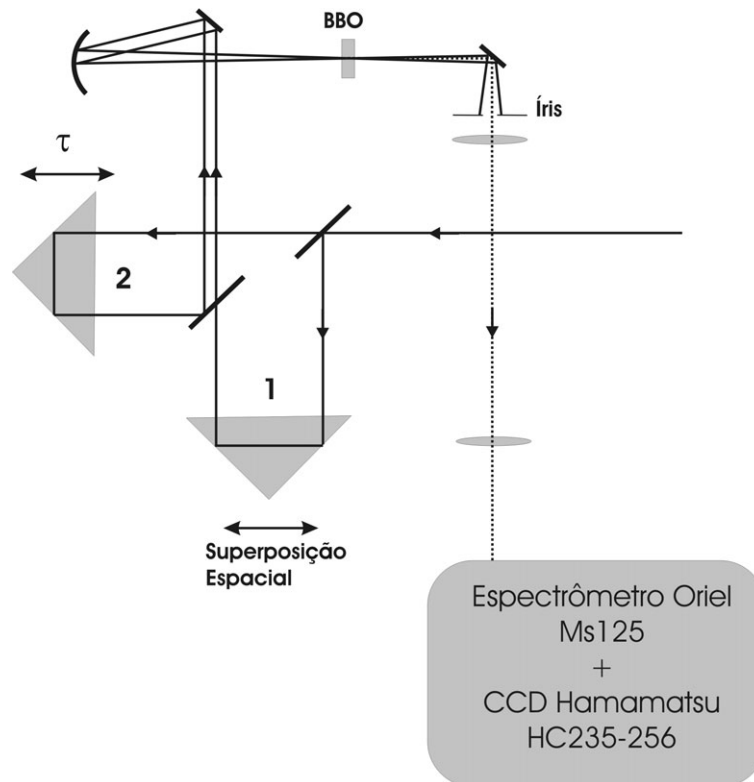


Figura 3.8 - Realização experimental das técnicas de caracterização de pulsos ultra-curtos em uma só montagem. O retardo temporal τ é feito no braço 2 com um transladador piezo-elétrico. No braço 1 é usado um micrômetro a fim de colocar os feixes em uma geometria colinear para a autocorrelação interferométrica ou não-colinear a fim de medir o traço do FROG.

3.4 Células de Medidas

Neste trabalho foram utilizados três tipos de células. Duas das células, para o experimentos do capítulo 4 e 6, foram projetadas e desenvolvidas pelo autor em conjunto com a oficina mecânica do Departamento de Química do Laser do Instituto Max-Planck para Óptica Quântica.

A célula para amostras gasosas consiste de um cilindro de aço com janelas de safira com espessura de 4 mm mantidas nas extremidades por pressão. Safira é um material superior a outros materiais nesta aplicação devido a sua resistência mecânica e baixo coeficiente de expansão térmica. Foi possível alcançar pressões de até 80 bar. Esta célula foi utilizada nas medidas descritas no capítulo 4.

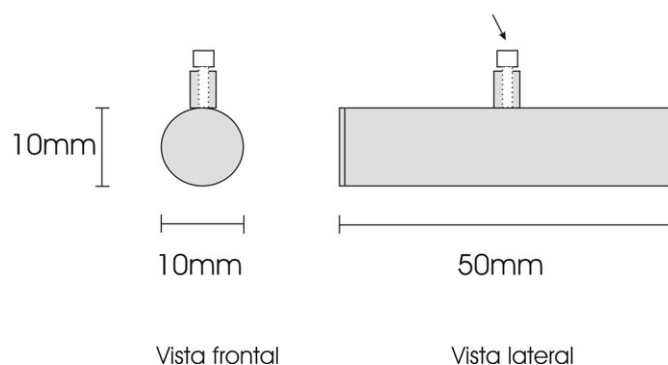


Figura 3.9 – Célula de medida utilizada no experimento do capítulo 5. O laser incide colinearmente com o eixo da célula. A seta indica o acesso ao conteúdo líquido.

Na Fig. 3.9 está representada a célula para amostras líquidas utilizadas no experimento do capítulo 5. A sua forma cilíndrica proporciona a geometria adequada a detecção do sinal gerado no experimento perpendicularmente a propagação dos feixes incidentes. A fim de eliminar qualquer absorção dos comprimentos de onda gerados na região do azul e do UV, a célula foi completamente construída de quartzo.

Experimentos com pulsos ultra-curtos em moléculas orgânicas de fácil fotodegradação, principalmente as encontradas na natureza, requerem o uso de células rotativas ou com circulação da solução. Neste trabalho foi desenvolvida uma célula rotativa capaz de alcançar frequências de rotação de até 10 Hz: isto faz com que na frequência de 1 kHz do laser, seus pulsos não incidam somente em uma única região da amostra. Duas janelas de sílica fundida (espessura de 0.5 mm) são pressionadas uma contra outra, mas separadas por anel de teflon de 0.2 mm, o que resulta em um volume de amostra total de aproximadamente 16 μL . Nos experimentos do capítulo 6 envolvendo carotenóides foi utilizada esta célula.

3.5 Algoritmo Evolutivo: Análise de Alvos Espectrais

Processos de decaimento envolvendo diversos estados, como aqueles investigados na técnica de bombeio e prova no capítulo 6, resultam geralmente em um conjunto de dados de análise complexa. A fim de levantar um modelo mecanicista, costuma-se ajustar tantos decaimentos exponenciais quanto se queira, a fim de extrair constantes de decaimento físicas. Diversos métodos já foram inventados, como o de Decomposição de Valor Único^{25, 26} e o Método da Densidade de Tempos de Vida²⁷. Eles se baseiam no ajuste de conjuntos de dados experimentais, e não somente no ajuste de algumas exponenciais para algumas frequências. No entanto, continuam sendo procedimentos de ajuste meramente matemáticos que não envolvem um modelo físico da dinâmica.

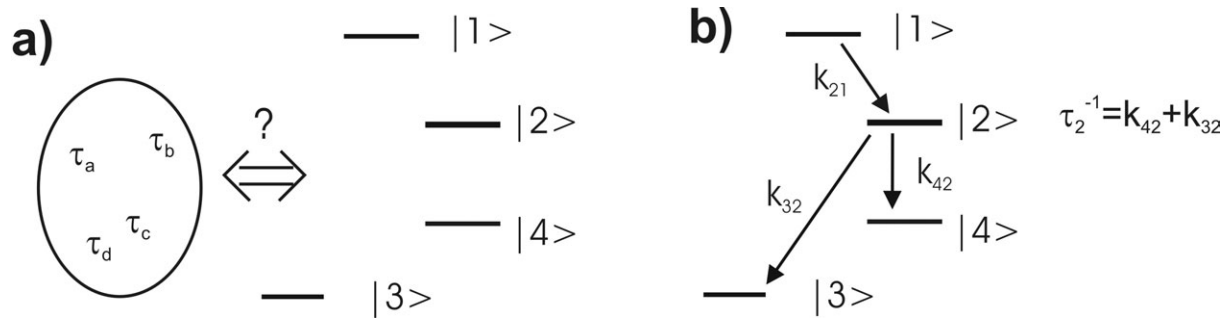


Figura 3.10 – Diferentes métodos de análise dos dados experimentais. (a) Medir diversas constantes de decaimento e depois tentar associar a um conjunto de estados. (b) Análise de alvos utilizando taxas ao invés de tempos de vida, com base em um modelo físico da dinâmica.

Em abordagens envolvendo um modelamento físico, usualmente chamadas de análise de alvos (*Target Analysis*),²⁸⁻³⁰ costuma-se falar não em tempo de vida τ_i do estado i , mas em taxas k_{ji} dos processos paralelos concorrentes e decorrentes, que depois levam aos respectivos tempos de vida:

$$\tau_i = \sum k_{ij}^{-1} \quad (\text{Eq. 3.15})$$

Isto na verdade é o clássico problema de inversão: recuperar de um conjunto de dados resolvidos no tempo e comprimento de onda (no caso do capítulo 6), as componentes físicas (estados alvos) e suas respectivas contribuições. Em outras palavras, assume-se que em um tempo de prova t e comprimento de onda de prova λ , o sinal medido $S_{\text{exp}}(t, \lambda)$ pode ser descrito como a soma de todos os estados alvo $i = 1 \dots i$ com população $P_i(t)$ e espectro $A_i(\lambda)$:

$$S_{fit}(t, \lambda) = \sum_i P_i(t) \times A_i(\lambda) \quad (\text{Eq. 3.16})$$

Descreve-se as populações dependentes do tempo $P_i(t)$ com um modelo de equações de taxa que é iterado com um passo Δt de acordo com:

$$P_i(t) = P_i(t - \Delta t) - \Delta t \sum_j k_{ji} P_j(t - \Delta t) + \Delta t \sum_j k_{ij} P_j(t - \Delta t) \quad (\text{Eq. 3.17})$$

Nesta equação, k_{ij} é a taxa de conversão do estado j para o estado i . A primeira soma descreve todos os canais de decaimento do estado i , e a segunda soma todas as fontes de população de todos estados precursores j . Para N estados medidos em n comprimentos de onda $\lambda_1, \dots, \lambda_n$, o modelo $S_{fit}(t, \lambda) = S_{fit}(t, \lambda)(\Xi)$ é definido pela especificação de um conjunto completo de parâmetros Ξ , envolvendo as constantes de taxa k_{ij} e amplitudes A_i :

$$\Xi = \left\{ \begin{array}{l} k_{11}, \dots, k_{1n}; k_{21}, \dots, k_{2n}; k_{n1}, \dots, k_{nn}; \\ A_1(\lambda_1), \dots, A_1(\lambda_n); A_2(\lambda_1), \dots, A_2(\lambda_n); \\ \dots; A_n(\lambda_1), \dots, A_n(\lambda_n) \end{array} \right\} \quad (\text{Eq. 3.18})$$

Antes da comparação com os dados experimentais brutos, a contribuição da função resposta instrumental é levada em consideração.

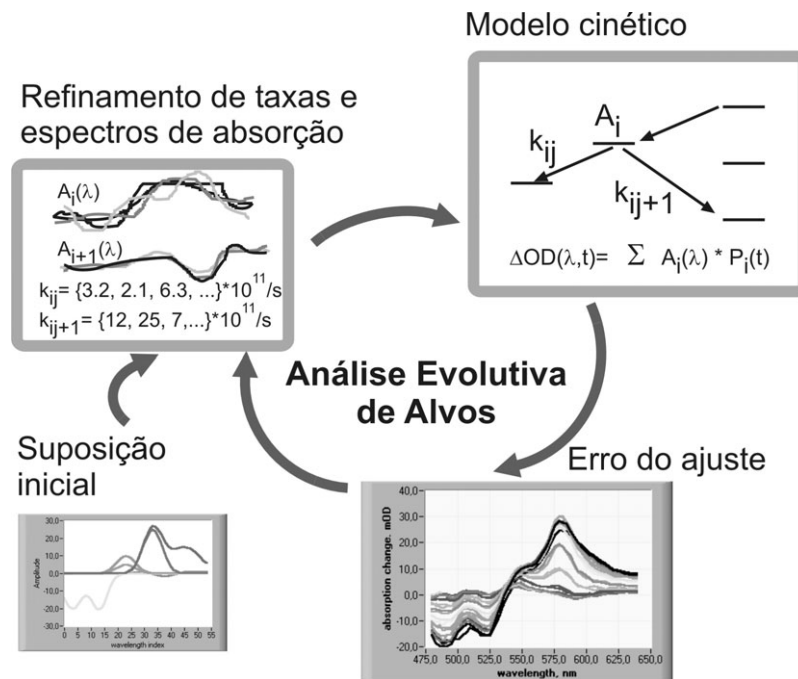


Figura 3.11 –Análise Evolutiva de Alvos. O usuário especifica um modelo para a rede de fluxo de energia (em cima à direita), incluindo um intervalo razoável e com significado físico para as taxas de decaimento e espectros envolvidos (em cima à esquerda). Quando o modelo dado é muito complexo, é interessante fornecer uma suposição inicial da posição e forma dos espectros envolvidos (embaixo à esquerda). O algoritmo evolutivo então otimiza as taxas e

espectros de forma a somente o mais apto viver, ou seja, aquele com o melhor ajuste com os dados experimentais.

A idéia básica da análise evolutiva de alvos é comparar diversos “indivíduos” gerados aleatoriamente Ξ e otimizar o modelo iterativamente, guiado pela “aptidão” (no sentido Darwiniano) de cada Ξ . A medida desta aptidão é o desvio padrão quadrático:

$$\chi^2(\Xi) = \sum_{t,\lambda} |S_{\text{exp}}(t,\lambda) - S_{\text{fit}}(t,\lambda)(\Xi)|^2 \quad (\text{Eq. 3.19})$$

A primeira geração de 48 “indivíduos” Ξ é gerada randomicamente e tenta cobrir todo o espaço permitido de procura. Deste conjunto inicial, as 8 soluções Ξ com os menores χ^2 são tomados como “parentes”, que por sua vez são mutados e recombinados para gerarem a próxima geração de indivíduos. Em uma recombinação, os parâmetros de dois parentes são misturados de forma a criar os parâmetros de um novo indivíduo. Em uma mutação, um número rândomico de parâmetros de um único parente é variado randomicamente dentro de uma faixa de valores pré-estabelecidos.³¹ Tipicamente, 16 novos indivíduos são produzidos por recombinação e 32 por mutação para gerar a próxima geração. Ou seja, a análise evolutiva de alvos não passa do uso de um algoritmo de procura não-determinístico, a fim de se testar diversos conjuntos de parâmetros Ξ e otimizar iterativamente a um χ^2 pequeno. Algoritmos indeterminísticos evolutivos de procura têm sido empregados em diversos problemas de inversão de dados de sistemas complexos e/ou não-lineares: geologia sísmica³², reconhecimento de padrões³³⁻³⁵ e interferometria³⁶.

Um melhor ajuste global do problema inverso não requer uma otimização individual de parâmetros isolados mas uma mudança de diversos parâmetros simultaneamente (e.g., a absorção de diversos estados em uma região superposta). Um controle adaptativo do comprimento do passo³¹ diminui a faixa de valores disponíveis para a mutação e assim vai se aproximando do melhor valor global de ajuste. Este tipo de análise é aplicado aos dados brutos sem nenhum tipo de passo intermediário: nenhuma derivada de qualquer ordem é necessária, como por exemplo, no algoritmo de ajuste não-linear de Levenberg-Marquard; somente o χ^2 tem que ser calculado. Neste momento, a vantagem da análise evolutiva de alvos em relação a outros momentos torna-se óbvia: a fácil implementação de modelos de equação de taxas que devem ser integradas numericamente. Para cada indivíduo Ξ , $S_{\text{fit}}(t,\lambda)(\Xi)$ é calculada na grade de tempo-comprimendo de onda dos dados experimentais.

Testes iniciais do algoritmo foram realizados em dados gerados por computador, aonde diferentes bandas com formas de gaussianas estão sobrepostas. Encontrou-se que para

modelos de rede de desativação com mais de 5 estados e fluxo de energia complexos requer uma ajuda do usuário a fim de ajustar inicialmente os diversos espectros e taxas. Esta ajuda vem na forma de uma suposição inicial dos espectros envolvidos.

Se os dados de entrada do algoritmo contém algum ruído, é interessante usar funções alvo para o algoritmo com múltiplos objetivos. Ao invés de utilizar somente o χ^2 do indivíduo, aplica-se uma “pressão genética” adicional na suavidade do espectro alvo acrescentando uma medida M para esta suavidade:

$$M = \sum_i \sum_{\lambda} |A_i(\lambda) - A_i(\lambda + \Delta\lambda)| \quad (\text{Eq. 3.20})$$

A nova aptidão do indivíduo é $\chi^2 + aM$, onde o coeficiente multiplicativo a é ajustado de acordo com a suavidade desejada do espectro final. Neste caso, a evolução é guiada por dois objetivos: baixo χ^2 e um suave espectro alvo. Outro objetivo interessante implementado é aumentar o peso de certas janelas espectrais ou intervalos temporais de dados. Isto é implementado simplesmente multiplicando o fator χ^2 para o intervalo de interesse por um coeficiente maior que 1.

Outro ponto importante é o cálculo da porcentagem Φ_{ij} da relaxação de energia do estado j em canal de decaimento específico $i = k$:

$$\Phi_{kj} = \frac{k_{kj}}{\sum_i k_{ij}} \quad (\text{Eq. 3.21})$$

A porcentagem da desativação (em cascata) do estado j no estado l via o estado k é dada por $\Phi_{lk} \times \Phi_{kj}$.

É importante notar que o algoritmo evolutivo não fornece barra de erros para parâmetros individuais, pois este sempre varia todo o conjunto de parâmetros ao mesmo tempo. O “erro” é calculado através de execuções consecutivas do algoritmo, aonde cada uma inicia com indivíduos gerados aleatoriamente.

Embora aqui tenha sido descrito a análise complexa de dados resolvidos no tempo e em comprimento de onda para experimentos de absorção transiente, a mesma abordagem pode ser utilizada no ajuste de uma função analítica a pontos experimentais resolvidos temporalmente (e.g., um sinal transiente). A aptidão de cada indivíduo continua sendo descrita pela Eq.3.19, mas agora cada indivíduo é constituído de parâmetros ajustáveis. Isto foi implementado no capítulo 4 no ajuste dos transientes experimentais.

CAPÍTULO 4

DINÂMICA DE UM SISTEMA MODELO:

A MOLÉCULA DE H₂

O estudo do alargamento e do deslocamento de linhas roto-vibracionais devido a colisões em gases está ligado a interessantes aplicações da espectroscopia atômica em diagnósticos de plasmas, astrofísica e física do laser.^{37, 38} A molécula de hidrogênio em especial tem sido um modelo para estudos de interações intermoleculares e processos colisionais devido a sua simplicidade, principalmente em ambientes de combustão.³⁹ Neste capítulo a dinâmica da molécula de H₂ é investigada pela técnica de Espalhamento Raman Anti-Stokes Coerente (*Coherent Anti-Stokes Scattering* ou CARS) resolvida no tempo sob diversas pressões e na presença de outras moléculas perturbadoras.

4.1 Introdução

A modificação de linhas espectrais de átomos ou moléculas, que estejam absorvendo ou emitindo radiação, já é conhecida da ciência desde as primeiras observações de Michelson no final do século XIX.⁴⁰ Efeitos como o movimento térmico das partículas e a colisão entre estas, assinaladas já naquela época como causas de modificações de perfis de linha, ainda permanecem hoje como válidas.⁴¹ O simples movimento térmico de átomos e moléculas ocasiona um alargamento adicional a largura de linha natural, conhecido como alargamento Doppler. O movimento de uma molécula ou átomo em uma direção que coincida ou não com a direção \vec{k} de sua emissão faz com que, para um observador, a frequência ω desta luz emitida seja modificada proporcionalmente a velocidade e direção \vec{v} do movimento da partícula que emitiu:

$$\omega_{Doppler} = \omega_0 + \vec{k} \cdot \vec{v}_p \quad , \quad (4.1)$$

onde v_p é a velocidade mais provável da partícula em questão, levando em consideração a massa e a temperatura do meio. É fácil perceber que existe então moléculas com velocidades e direções diferentes, o que gera subgrupos de moléculas emitindo com diferentes frequências. O perfil lorentziano, característico dos processos de alargamentos homogêneos, como os originários da incerteza quântica, é substituído pelo perfil gaussiano quando há efeito Doppler. Enquanto a pressão de um gás, por exemplo composto por moléculas, é baixa, o efeito Doppler é a principal causa de alargamento. Este é tipicamente um processo de alargamento não homogêneo, pois a perturbação na emissão de cada partícula depende de sua velocidade. Ao aumentar a pressão para algumas dezenas de mbar, as colisões elásticas e/ou inelásticas começam a gerar alargamentos e deslocamentos das linhas espectrais. Isto se deve

a perturbação causada nos níveis de energia pela aproximação de duas moléculas. Enquanto colisões inelásticas mudam o estado interno das partículas envolvidas (*quenching* colisional) e por conseguinte, a amplitude e fase de sua emissão, em colisões elásticas não ocorre nenhuma modificação na amplitude da oscilação, mas somente na velocidade translacional e/ou na fase de sua dinâmica interna, por exemplo, movimento oscilatório rotacional ou vibracional. Neste modelo de colisões perturbadoras da fase, tanto o alargamento quanto o deslocamento de linha são dependentes da densidade de partículas (ou seja, a pressão se for um gás) e da velocidade média relativa. A largura de linha devido a colisões, sejam essas elásticas ou inelásticas, acaba tomando um perfil lorentziano mas com uma nova largura de linha bem como um deslocamento da mesma:

$$I(\omega) = I_0 / 2\pi \frac{\gamma_{coll}^2}{(\omega - \omega_0 - \delta_{coll})^2 + \left(\frac{\gamma_{coll}}{2}\right)^2}, \quad (4.2)$$

onde γ_{coll} e δ_{coll} são o alargamento e deslocamento de linha devido a colisões. Este modelo é válido para condições aonde a duração da colisão é muito menor que o tempo médio entre as colisões, e para situações onde não existe dependência do alargamento, bem como deslocamento com a rapidez da molécula. Esta situação recebeu o nome de regime de impacto.

Existe, no entanto, uma situação em que colisões causam um estreitamento de linha, conhecido por estreitamento de linha de *Dicke*.⁴² Se o tempo de vida de uma molécula for mais longo que o tempo médio entre duas colisões consecutivas, significa que a velocidade deste oscilador estará sendo modificada exclusivamente por colisões elásticas. Esta será, após várias colisões, obviamente menor que a velocidade se não houvesse tais colisões, o que leva a um alargamento por efeito Doppler também menor. Para pressões baixas, fora do regime de impacto, aonde o efeito Doppler deveria ser maior que o alargamento por colisões, a largura da linha acaba então sendo estreitada. Para a molécula de H₂, o mínimo de Dicke encontra-se por volta de 2.5 amagat (Fig. 4.1) (1 amagat $\approx 22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$).

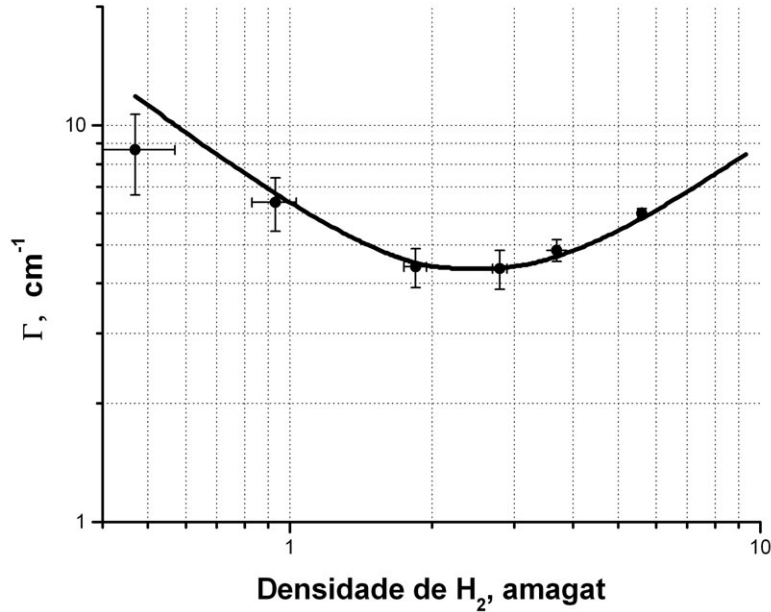


Figura 4.1 – Efeito Dicke medidos por CARS impulsivo em H_2 para a linha rotacional $J = 1$ (ramo Q). O parâmetro Γ aqui medido em função da densidade de H_2 é a largura total da linha, levando em consideração todos os processos presentes, i.e. alargamento devido a colisões e efeito Doppler (veja descrição experimental mais abaixo). A linha contínua é calculada através da Eq. 4.10.

No estudo de colisões em moléculas, técnicas baseadas na excitação Raman têm recebido uma grande atenção desde o seu descobrimento, devido a inúmeras aplicações, desde combustão em foguetes à modelos astrofísicos. Das diversas moléculas investigadas, a molécula de H_2 foi uma das primeiras a terem seu espectro Raman observado.⁴³ As linhas do espectro rotacional, em particular, foram objetos de estudo de diversos trabalhos utilizando técnicas resolvidas em frequência, como o Espalhamento Raman Estimulado, Espalhamento Raman Inverso e CARS, dando principalmente ênfase ao regime de impacto.⁴⁴⁻⁵¹ Este interesse se deve aos intensos sinais e altas constantes rotacionais do H_2 , aumentando significativamente os diversos efeitos colisionais. Observou-se que os perfis de linha em H_2 puro são normalmente lorentzianas para densidades acima do mínimo de Dicke (~ 2.5 amagat para H_2 puro) e abaixo de densidades aonde a duração de colisões se torna comparável ao inverso da largura colisional (~ 100 amagat), i.e. no regime de impacto.^{44, 45} No entanto, constatou-se recentemente que, quando H_2 é misturado com Ar, o modelo para o regime de impacto exposto acima não era suficiente para explicar uma assimetria dos perfis das linhas rotacionais da molécula de H_2 , muito menos da intensa dependência não-linear do alargamento observado das linhas com a concentração de perturbadores.^{48, 50} Em misturas binárias, a largura de linha costuma obedecer um regra de mistura linear ($\gamma_{coll} = c\gamma_{coll}^{(1)} + (1-c)\gamma_{coll}^{(2)}$) para o coeficiente de alargamento colisional γ_{coll} e a concentração do

perturbador. Quando H₂ foi misturado com Ar, observou-se um significativo desvio desta regra. A fim de explicar estas medidas experimentais, criou-se inicialmente um modelo baseado em uma dependência do deslocamento de linha com a rapidez da molécula de H₂ (leia-se rapidez aqui como somente o módulo da velocidade, de forma análoga a *speed* e *velocity*, respectivamente), que leva a um alargamento, contrabalanceado por colisões que afetam somente a rapidez das moléculas envolvidas (colisões SC, de *Speed-Changing*).⁴⁸ Uma assimetria nas linhas do ramo Q é observada, pois a distribuição de Boltzmann para a rapidez não é simétrica, levando a um perfil não-homogêneo assimétrico. O principal argumento a favor desta contribuição não-homogênea está na constatação de que estes perfis não-lorentzianos só aparecem quando a molécula de H₂ é perturbada por moléculas ou átomos muito mais pesados (N₂ e Ar) que o H₂. Colisões com perturbadores mais pesados mantêm a rapidez do H₂ mesmo depois de várias colisões. Isto *a priori* não acontece com perturbadores leves como o próprio H₂ e He; colisões entre moléculas de mesma massa são capazes de homogenizar a distribuição da rapidez, levando a um estreitamento também não-homogêneo da linha. Este modelo recebeu o nome de FSRS devido às iniciais de seus autores.⁴⁸ Robert et al⁵² criaram um modelo alternativo, reinterpretando estas observações experimentais como devidas também a colisões que modificam a fase e a rapidez simultaneamente (colisões SCD, de *Speed-Changing and Dephasing*). Este modelo foi chamado de RTBT em homenagem aos autores. Um importante parâmetro neste modelo é a razão entre a frequência de colisões que mudam a fase e a rapidez e a frequência total de todos os tipos de colisão ($x = \frac{v_{SCD}}{v_{total}}$). Quanto mais colisões, do tipo que afetam a fase e rapidez, mais compensado se torna o alargamento não-homogêneo gerado pela dependência com a rapidez: para $x = 1$, caso do H₂, a largura de linha observada experimentalmente é a largura homogênea colisional (γ_{coll}). Para moléculas com massa muito superior a da molécula de hidrogênio, x varia muito pouco (0.15, 0.12 e 0.08 para Ne, Ar e Xe, respectivamente).⁵³ Para o hélio, o ajuste do modelo resulta em valores imprecisos para x . Embora a massa do hélio seja muito similar a da molécula de H₂, um valor de x diferente de 1 não pode ser descartado. Este parâmetro x também é denominado de “dureza” ou “memória” da colisão pelas razões já comentadas.

A grande dificuldade de todos estes modelos é o ajuste de complicados perfis lorentzianos modificados pelos diversos efeitos. O cálculo do deslocamento de linha é uma tarefa de considerável complexidade devido às assimetrias que surgem. Foi sugerido por Berger et al⁵⁰, por exemplo, que o centro de gravidade deveria ser levado em consideração e não o máximo do perfil. Só assim, justificam-se os autores, a dependência linear do deslocamento com a concentração seria respeitada. Além disso, o processo de ajuste é ainda

dificultado pela presença de um sinal de fundo não-ressonante e da superposição de linhas quando a pressão e temperatura aumentam. A medida de CARS no domínio temporal elimina a presença do sinal de fundo não-ressonante, como já comentado, o que intensifica a sensibilidade do sinal de CARS (um transiente) com deslocamentos e alargamentos de linha devido a variações de pressão e temperatura.⁴ Além disso, a superposição de linhas não é importante para o CARS resolvido no tempo, pois alargamentos e deslocamentos de linhas aparecerão como diferentes decaimentos e padrões de batimentos no sinal transiente. Neste experimento pretende-se responder se tais efeitos não-lineares também podem ser observados no domínio temporal e se os respectivos coeficientes obtidos para dois perturbadores com características distintas (He e N₂) são similares aos obtidos no domínio de frequência.

4.2 A Técnica de Espalhamento Raman Anti-Stokes Coerente

A técnica de CARS é um processo de mistura de quatro ondas, onde um modo rotovibracional Raman ativo é excitado coerentemente ($\omega_{\text{Raman}} = \omega_L - \omega_S$). Por ser um processo coerente, associado à condição de conservação de energia, onde o sinal gerado anti-Stokes é emitido na frequência $\omega_A = \omega_L + \omega_P - \omega_S$ (Fig. 4.2), ainda há uma condição de conservação de momento $\Delta \vec{k} = 0$ a ser satisfeita:^{4,7}

$$\vec{k}_A = \vec{k}_L - \vec{k}_S + \vec{k}_P \quad (\text{Eq.4.3})$$

No formalismo do capítulo 2, o termo que descreve um processo de CARS é dado por:

$$\vec{P}^{(3)}(\vec{r}, \tau) = -\vec{E}_P(\vec{r}, t - \tau) \int_{-\infty}^{\infty} R^{(3)}(\tau_2) \vec{E}_L(\vec{r}, \vec{r}, t + \tau - \tau_2) \vec{E}_S^*(\vec{r}, t + \tau - \tau_2) \exp(i(\omega_1 - \omega_2)\tau_2) d\tau_2 \quad (\text{Eq.4.4})$$

A função resposta $R^{(3)}$ contém dois tipos de contribuições: ressonantes e não-ressonantes. A contribuição não-ressonante é proporcional ao valor médio da hiperpolarizabilidade de segunda ordem $\langle \gamma \rangle$ e descreve um processo que ocorre quando todos os lasers incidentes estão superpostos temporalmente. Este sinal de fundo não-ressonante é um importante artefato em CARS resolvido em frequência pois dificulta a identificação correta de linhas espectrais e suas características. Já na técnica de CARS com pulsos ultra-curtos, este tipo de contribuição só aparece para a situação de retardo temporal τ nulo entre os lasers de excitação e o de prova.

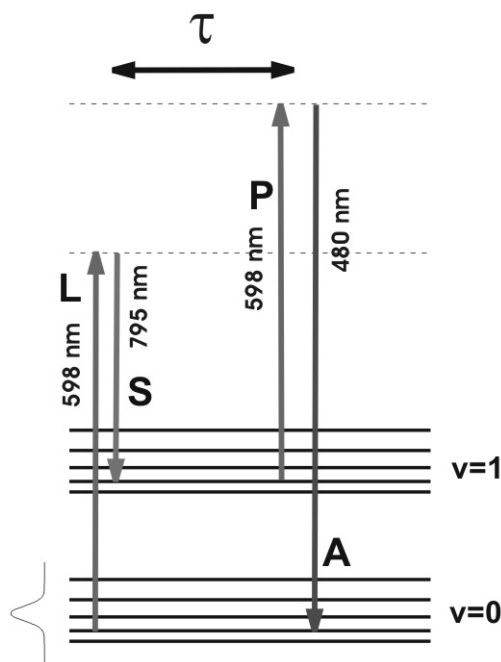


Figura 4.2 – Princípio do experimento de CARS na molécula de H_2 . Pulsos de laser com o esquema de níveis rotacionais para os dois primeiros níveis vibracionais do H_2 são mostrados. Os pulsos têm banda espectral suficiente para excitar diversos níveis rotacionais ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4). O pulso do laser de bombeio (L) coincide temporalmente com o pulso Stokes (S). Depois de um certo atraso t , o pulso do laser de prova (P) testa o sistema. O sinal detectado é o sinal anti-Stokes (A) gerado no processo não-linear.

Para situações aonde o pulso de prova lê a coerência roto-vibracional gravada pelos lasers de excitação em um tempo mais tarde, somente o termo ressonante contribui. Este termo é proporcional a $\langle \alpha(t) \cdot \alpha(0) \rangle$. Esta é uma vantagem fundamental do CARS no regime impulsivo em relação ao CARS com lasers de nano-segundos ou contínuos.⁷ O transiente coerente é devido somente a contribuição Raman ressonante. Devido ao caráter tensorial da polarizabilidade α , ela pode ser separada em uma parte isotrópica e outra parte anisotrópica. Isto acarreta diferentes contribuições dependendo do ramo investigado, de forma semelhante ao Raman espontâneo. No caso de moléculas diatômicas, o ramo Q ($\Delta v = 1, 2, \dots; \Delta J = 0$) é tanto dependente da parte isotrópica quando anisotrópica, já os ramos O e S ($\Delta v = 1, 2, \dots; \Delta J = \pm 2$) são completamente anisotrópicos e por isto podem ser eliminados do sinal a ser medido utilizando uma determinada polarização dos lasers incidentes. A contribuição de cada um destes diferentes ramos depende da região espectral coberta pela convolução dos espectros do laser de bombeio e Stokes.

A fim de obter uma função analítica que possa ser ajustada no transiente obtido no CARS impulsivo, é necessário modelar uma função resposta. Isto é discutido na sessão 4.4.

4.3 Descrição Experimental

Uma parte do feixe do sistema laser de femto-segundos, operando em 795 nm, detalhado no cap. 3 foi utilizado na excitação de um OPA. A outra parte, aproximadamente um terço, foi usado como pulso Stokes no processo de CARS. O feixe proveniente do OPA sintonizado em 600 nm foi dividido em dois e usado como pulso de bombeio e de prova. Todos os três feixes foram focalizados através de um espelho côncavo ($f = 600\text{mm}$) no interior de uma célula de aço (sessão 3.4) na configuração usual BOXCARS.⁵⁴ Cada pulso alcançou a região da amostra com energias entre 300 e 600 nJ. A fim de eliminar qualquer possível efeito não-linear devido às altas intensidades dos feixes utilizados, a linearidade da dependência do sinal de CARS com a energia de cada feixe foi averiguada. A montagem experimental pode ser vista esquematizada na Fig. 4.3.

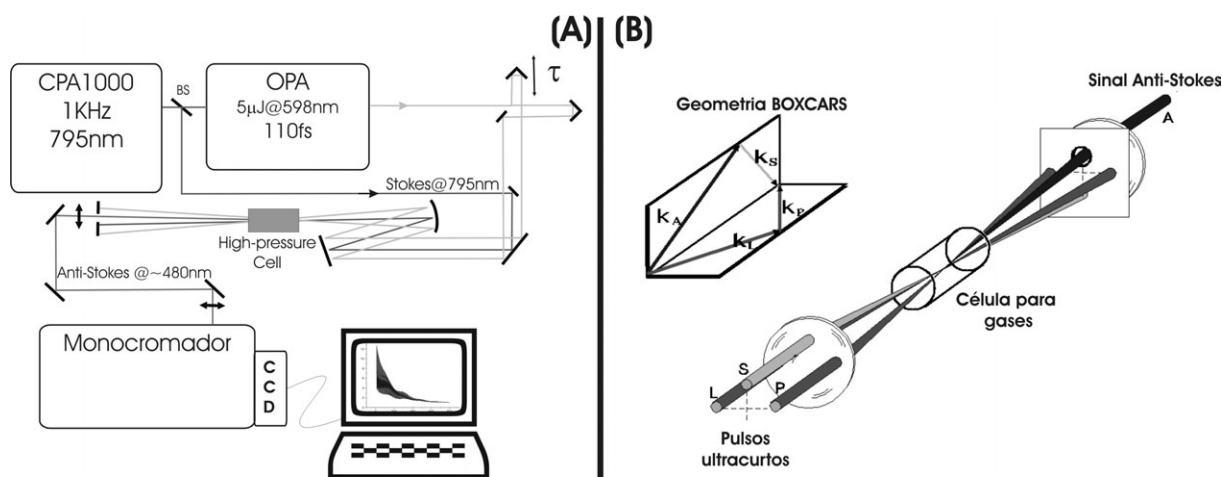


Figura 4.3 – (A) Montagem experimental utilizada. (B) Geometria típica dos feixes na configuração BOXCARS, garantindo a condição de casamento de fase $\Delta\vec{k} = 0$.

O sinal coerente, embora detectado por um sistema resolvido em frequência (monocromador Acton 300i e um arranjo CCD resfriado ANDOR ICCD DH, 1024 x 128 pixels), foi em geral integrado. A detecção de todo o espectro do sinal e sua otimização facilita o alinhamento da superposição temporal e espacial dos três feixes, visto que elimina a possibilidade de aumentar somente a luz espalhada durante o processo de alinhamento. O alinhamento de sinais coerentes transientes envolvendo 3 pulsos fica assim muito facilitada.

Após a integração do espectro deste sinal, ele é exibido versus o tempo de retardo τ entre os pulsos de excitação e o de prova. Tempos de retardo de até 1.2 ns foram medidos. Em geral, os transientes coerentes foram medidos com passos de tempo de 130 fs, passo considerado apropriado para descrever todas as pequenas características do transiente previstas pela teoria, mas grande o suficiente para que a medida seja realizada em tempo hábil. Para que uma medida apresente uma boa relação sinal/ruído, cada ponto do transiente é correspondente à integração em média de 500 pulsos.

As misturas de gases foram realizadas em uma pré-câmara antes da célula de medida ser preenchida. O controle da concentração de cada gás foi realizado com uma precisão de 0.1 bar. Todas as medidas foram realizadas a temperatura de 296(0.5) K.

Em quase todas as medidas os feixes utilizados tinham polarização paralela. Nesta configuração, dependendo da largura de banda do laser, também é teoricamente possível observar os ramos O e S da transição.⁵⁵ A fim de minimizar a contribuição destes ramos, deixando somente a contribuição do ramo Q, utiliza-se uma polarização de 54.7° (conhecido como ângulo mágico) entre o laser de prova e os de excitação.^{56, 57} Comparando o sinal de CARS desta situação com a aquela aonde todos os feixes estão paralelos, mesmo para feixes espectralmente largos (FWHM \sim 9 nm), notou-se que, ao ajustar os dados ao modelo teórico, a contribuição de outros ramos é menor que o erro do ajuste quando ramos adicionais não são incluídos. Além disso, é interessante salientar que devido ao fato de que a contribuição não-ressonante só surge no instante com retardo zero entre todos os feixes, o uso de complicadas polarizações entre os feixes não é necessário.

A fim de se obter os parâmetros de alargamento e deslocamento de linha, a Eq. 4.9 foi ajustada aos transientes experimentais medidos. O ajuste foi implementado usando o algoritmo evolucionário descrito na sessão 3.6. No entanto, ao invés de ajustar espectros e taxas de decaimento, o algoritmo gera mudanças nos parâmetros da Eq. 4.9, utilizando as mesmas regras evolucionárias, como mutação, clonagem e recombinação. Os 18 parâmetros ajustáveis (de $J = 0 \dots 3$), foram ajustados seguindo o seguinte procedimento:

1. Define-se uma região com significado físico onde cada parâmetro pode variar. Isto é em geral de 0.25 a 4 vezes o valor aproximado. As amplitudes A_J são calculadas de acordo com a temperatura na qual o experimento foi realizado e a convolução do laser de bombeio e Stokes. Visto que isto é bem conhecido, uma variação máxima de 10% é permitida aos A_J .

2. Inicialmente os parâmetros são ajustados por grupos: (i) parâmetros gerais (deslocamento temporal, deslocamento da amplitude), (ii) as diferenças de energia $E_J - E_I$, (iii) tempos de decaimento Γ_J e por último (iv) as amplitudes A_J .
3. Este procedimento é realizado até todos os parâmetros convergirem. Somente quando a convergência é alcançada, liberam-se todos os parâmetros para serem ajustados simultaneamente.

Este tipo de algoritmo de ajuste apresentou uma imprecisão de 20-30% menor do que o ajuste utilizando o algoritmo de mínimos quadrados de Levenberg-Marquadt (Numerical Recipes).

4.4 Modelando a molécula de H_2 no experimento de CARS impulsivo

O sinal de CARS no domínio de frequência para moléculas diatômicas é bem conhecido.^{58, 59} Levando em consideração que o alargamento gerado pelos diversos tipos de colisões ainda mantém essencialmente a forma lorentziana da linha, é plausível supor um decaimento homogêneo, i.e. um decaimento exponencial simples, para o sinal de CARS impulsivo. No caso de uma excitação do ramo Q na molécula de H_2 , uma função resposta semelhante a utilizada por Mukamel pode ser escrita como:^{4, 60}

$$R(\tau) = \theta(\tau) \sum_{J=0}^{J_{MAX}} N_J \exp\left[(iE_J / \hbar - 2\pi\Gamma) \tau\right] \quad (\text{Eq. 4.5})$$

A função de Heaviside é utilizada a fim de manter a causalidade. E_J é a energia de uma transição Raman e G é a largura de linha (FWHM) da transição Raman. A população N_J é dependente da temperatura do sistema. Ela é descrita por uma distribuição de Boltzmann:

$$N_J = S_J(2J+1) \exp\left[-\frac{B_e}{kT} J(J+1)\right], \quad (\text{Eq. 4.6})$$

onde B_e é a constante rotacional, S_J é o fator de spin nuclear (para o hidrogênio $S_J = 1$ para número quânticos rotacionais J pares e $S_J = 3$ para os ímpares) e Q_R é a função partição rotacional. Para temperatura ambiente (~ 293 K) somente níveis rotacionais com $J = 0, 1, 2$ e 3 contribuem para o sinal significativamente.

Substituindo as equações 4.5 na equação 4.4, é possível obter a intensidade do sinal de CARS elevando ao quadrado e integrando a polarização gerada no meio:

$$I_{CARS}(\tau) \sim \left| \sum_{J=0}^{J_{MAX}} A_J \exp[(iE_J/\hbar - 2\pi\Gamma)\tau] \right|^2 \quad (4.7)$$

As amplitudes de oscilação A_J são proporcionais à população N_J dos níveis rotacionais envolvidos e à convolução do espectro do laser de bombeio e do Stokes:

$$A_J = N_J \int I_L(\nu) I_S(\nu - E_J/\hbar) d\nu \quad (4.8)$$

O caráter resolvido em frequência e no tempo pode ser visto aqui. Controlando a largura espectral dos lasers envolvidos, é possível no CARS impulsivo envolver mais ou menos níveis rotacionais. Calculando a equação 4.7, obtém-se uma expressão analítica para o sinal de CARS:

$$I_{CARS}(\tau) \sim \sum_{J=0}^{J_{MAX}} A_J^2 \exp[-4\pi\Gamma_J\tau] + 2 \sum_{J=0}^{J_{MAX}-1} \sum_{I>J} A_J A_I \exp[-2\pi(\Gamma_J + \Gamma_I)\tau] \cos\left[\frac{E_J - E_I}{\hbar}\tau\right] \quad (4.9)$$

O sinal consiste de contribuições de decaimento e oscilações determinadas pela diferença de energia de cada transição. Estas oscilações são o resultado da interferência entre a emissão das diversas transições do ramo Q. A dependência do transiente com a temperatura está incluída dentro das amplitudes A_J , dos decaimentos Γ_J^{-1} e as energias E_J . É interessante ressaltar que o transiente experimental não permite a determinação de todos os E_J , mas somente a diferença entre eles. Isto implica que um dos E_J deve ser mantido em um valor fixo a fim de se obter a energia dos outros níveis rotacionais. Em geral, o $J=0$ foi mantido fixo na análise dos transientes experimentais. Para se obter os decaimentos devido exclusivamente a efeitos colisionais, é necessário descontar o efeito bem conhecido e pequeno de alargamentos Doppler do alargamento observado experimentalmente $\Gamma_J(\rho, T)$:

$$\gamma_{coll}(T) = \left(\Gamma_J(\rho, T) - \frac{4\pi D_0(T) E_J^2}{c\rho} \right) \frac{1}{\rho}, \quad (4.10)$$

onde D_0 é o coeficiente de difusão óptica em $\text{cm}^2 \text{ amagat s}^{-1}$, c é a velocidade da luz e γ_{coll} é o coeficiente de alargamento somente devido a colisões. O coeficiente de difusão óptica pode ser obtido através de um ajuste da eq. 4.10 para diversas pressões ou aproximado com os coeficientes de difusão de massa, calculados por Hirschfelder et al.⁶¹ A contribuição Doppler residual à linha é muito maior para pressões baixas: variando para o H_2 de 20 a 2% quando a pressão varia de 4 a 40 amagat. Ao descontar a contribuição não-homogênea Doppler, resta somente a largura de linha natural homogênea γ_{coll} .

A já comentada dependência das energias E_J com a densidade do meio costuma ser expressa como:

$$E_J(\rho, T) = E_J^0 + \delta_{coll}^J(T)\rho + \beta_{coll}^J(T)\rho^2 + \dots, \quad (4.11)$$

onde E_J^0 é a energia da transição $Q(J)$ em uma densidade limite de $\rho=0$. Nos resultados abaixo, somente a correção de primeira ordem com a densidade foi utilizada. Em misturas binárias da forma H_2+X (onde $X = He$ ou N_2), o coeficiente de deslocamento de linha devido a colisões δ_{coll} é descrito como:

$$\delta_{coll}^J(T) = C\delta_{H_2-X}(T) + (1-C)\delta_{H_2-H_2}(T) \quad (4.12)$$

4.5 Resultados e Discussão

Utilizando a equação 4.9 e o procedimento de ajuste descrito na sessão 4.3, os transientes para as medidas de H_2 puro e de misturas binárias foram ajustados. A Fig. 4.4 mostra um destes transientes para H_2 puro a 3 amagat.

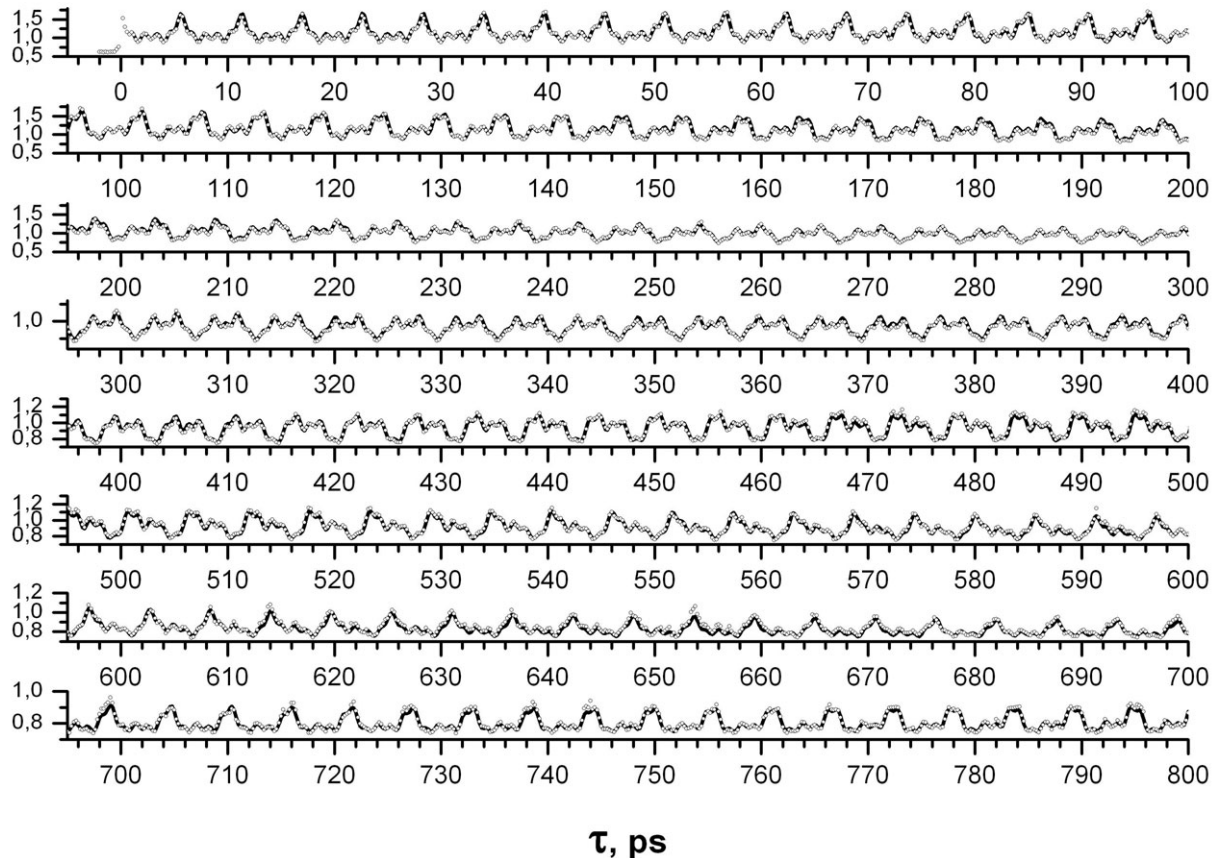


Figura 4.4 – Típico transiente do sinal de CARS impulsivo versus o retardo τ do pulso de prova medido para H_2 puro a uma densidade de 3 amagat. O excelente ajuste do modelo representado pela Eq. 4.9 pode ser visto pela concordância do ajuste (linha) com os pontos experimentais.

A influência do intervalo do transiente na obtenção de γ_{coll} e δ_{coll}

O intervalo do transiente utilizado no procedimento de ajuste influencia a precisão dos coeficientes obtidos. Alargamentos colisionais $\gamma\rho$ foram calculados a partir de ajustes incluindo somente uma porção do transiente medido, i.e. retardos de 0 a 200 ps, de 0 a 300 ps e assim por diante. Os resultados para uma pressão total de 18 bar estão mostrados na Fig. 4.5 junto com os valores obtidos por Rahn et al (linhas tracejadas).⁴⁹ Pode ser facilmente visto que um transiente superior a ~ 400 ps é necessário para alcançar uma boa concordância com os valores experimentais encontrados na literatura. No caso da determinação do deslocamento de linha, a necessidade do registro de longos transientes é ainda maior. Isto se deve ao fato de que a diferença no batimento entre os diversos co-senos da eq. 4.9 será realmente pronunciado para retardos grandes. Isto também explica porque é experimentalmente difícil a obtenção precisa de parâmetros para amostras a alta pressão.

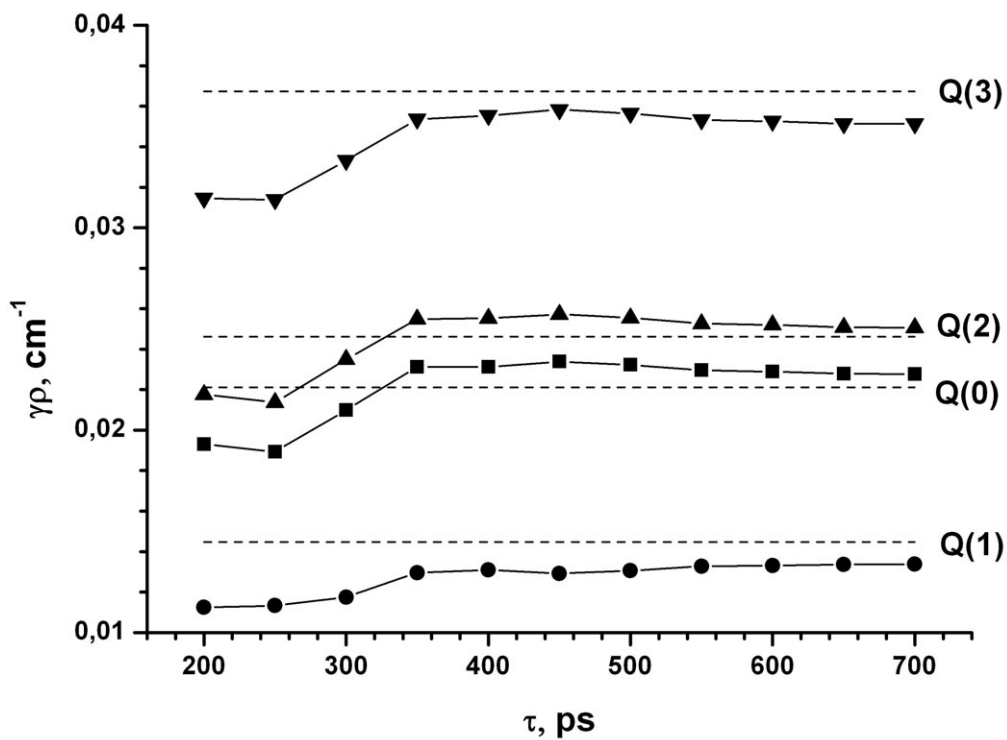


Figura 4.5 – Influência do tamanho do transiente ajustado na precisão da determinação do alargamento de linha a uma pressão de 18 bar de H_2 puro. O transiente foi consecutivamente ajustado de 0 até τ ps. As larguras colisionais versus τ estão mapeadas para $J = 0, 1, 2$ e 3 . As linhas pontilhadas indicam os valores esperados do alargamento experimental calculado por Rahn et al.⁴⁹

H₂ com perturbadores leves: efeitos de colisão H₂-H₂ e H₂-He

Misturas contendo somente H₂ e H₂+He foram investigadas em uma faixa de pressões dentro do regime colisional a temperatura ambiente (296 K). Os transientes para ambas as misturas foram ajustados seguindo o procedimento descrito. A Fig. 4.6 apresenta o alargamento colisional para H₂ puro. Tanto para o alargamento quanto para o deslocamento, foi ajustado um polinômio de primeiro grau aos pontos experimentais. A tabela 4.1 resume os coeficientes obtidos e os compara com os obtidos por outros autores utilizando técnicas resolvidas espectralmente, onde é possível ver uma excelente concordância. A menor precisão para $J = 3$ é devida à pouca população deste nível na temperatura ambiente.

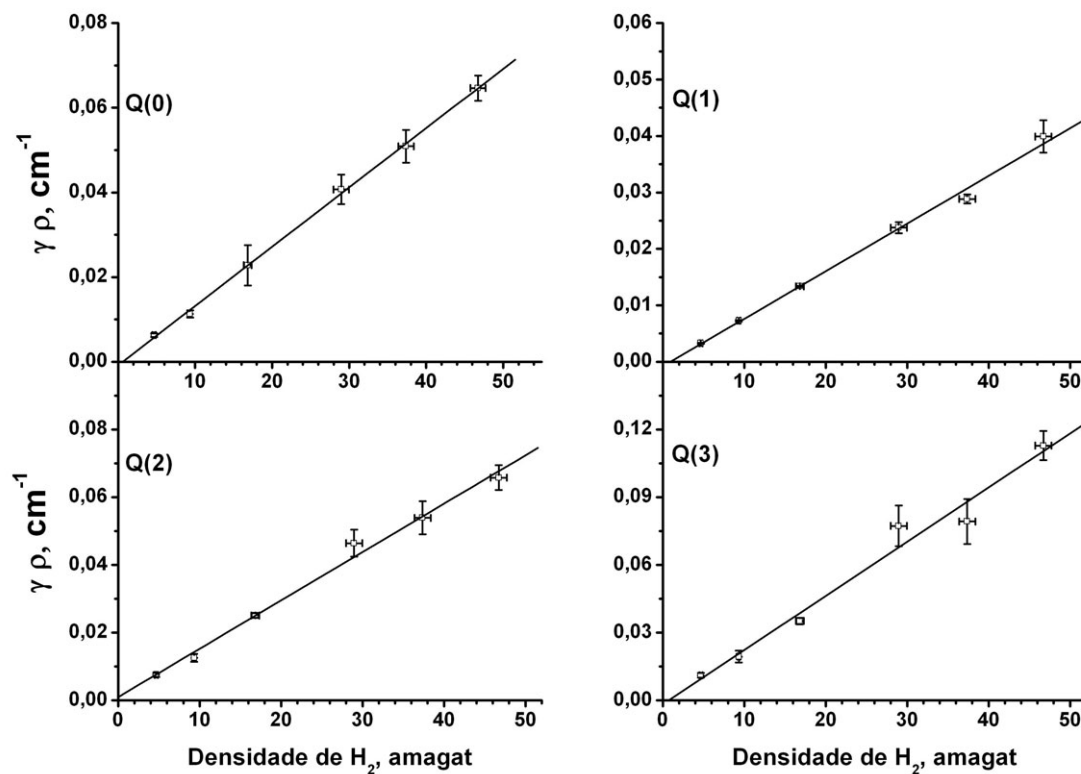


Figura 4.6 – Alargamento colisional das transições do ramo Q do H₂ puro para $J = 0, 1, 2$ e 3 versus a densidade medida a 296 K. O coeficiente angular do ajuste linear (linha contínua) são dados na tabela 4.1.

O comportamento linear do deslocamento de linha para H₂ puro é bem conhecido da literatura para a faixa de pressão investigada.^{45, 62} Efeitos não lineares no deslocamento de linha para o ramo Q começam a se tornar importantes para pressões superiores 50 amagat. Para esta pressão, a dependência quadrática reportada por outros autores modificaria em torno de 10% em 295 K, o que talvez possa explicar a ligeira maior imprecisão dos coeficientes

deste trabalho. Devido ao rápido decaimento (alto valor de γ_{coll}), o ajuste do transiente para pressões altas traz consigo uma maior imprecisão nos coeficientes colisionais. Isto impede a técnica de CARS impulsivo de obter dependências quadráticas ou de ordem superior para o deslocamento de linha para H₂ puro. O maior coeficiente de deslocamento de linha encontrado para J = 1 é explicado em termos da teoria de acoplamento do deslocamento (*coupling-shift*), originalmente proposto para gases por May et al.⁴⁵ Este modelo prediz que um aumento na população rotacional leva a um aumento do deslocamento da respectiva linha espectral, e como o J = 1 está mais populado na temperatura deste experimento (66% em J = 1), ele acaba apresentando um deslocamento maior.

Tabela 4.1 – Coeficientes de alargamento e deslocamento colisional medidos a 296 K para H₂ puro. Todos em unidades de cm⁻¹ amagat⁻¹. Os valores entre parênteses são erros estimados.

J	γ_{coll} (este trabalho)	γ_{coll} (Rahn et al)⁴⁹	δ_{coll} (este trabalho)	δ_{coll} (Rahn&Rosasco)⁶³
0	1.37(6)	1.33(1)	(-2.1)	-2.10(6)
1	0.83(3)	0.87(2)	-3.09(5)	-3.20(5)
2	1.44(5)	1.48(1)	-1.88(8)	-1.86(6)
3	2.22(10)	2.21(1)	-1.83(19)	-1.82(6)

Os coeficientes de alargamento colisional γ_{coll} concordam com os obtidos por Rahn et al⁴⁹ usando espectroscopia Raman inversa, onde a dependência destes coeficientes com J é explicada como sendo devido a uma forte contribuição de defasamento originárias de colisões rotação- rotação.

Para misturas binárias de H₂+He, foram medidas 6 concentrações diferentes de hélio enquanto a densidade de H₂ foi mantida constante em 3.7 amagat. Colisões no sistema H₂+He são um dos sistemas protótipos mais simples de colisão. Os coeficientes de alargamento e deslocamento de linha para colisões entre uma molécula de H₂ e um átomo de He foram obtidos ajustando um polinômio de primeiro grau nos dados da Fig. 4.7. Como a concentração de H₂ foi sempre constante, o deslocamento ou alargamento de linha dependente da concentração de hélio é o coeficiente angular do ajuste. De forma similar ao encontrado por Forsman et al,⁵³ o deslocamento de linha apresentou um comportamento linear com a concentração de hélio (Fig. 4.7). Os coeficientes de deslocamento de linha obtidos estão na tabela 4.2. A diferença no sinal das constantes de deslocamento de linha para colisões entre moléculas de H₂ e entre H₂ e He é devido à forma do potencial de interação: enquanto para o par H₂-H₂ o potencial é repulsivo, para H₂-He ele se torna atrativo.⁵³

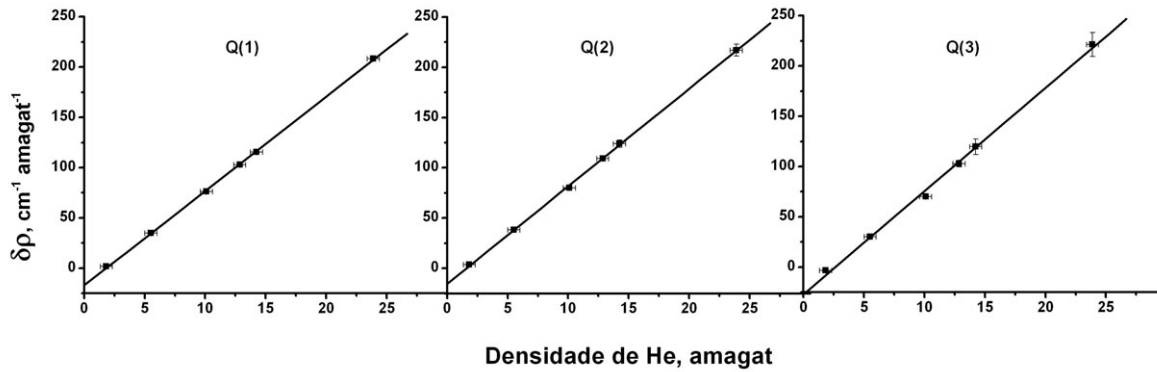


Figura 4.7 – Deslocamento colisional experimental de uma mistura de H_2 -He versus a densidade de hélio medido a 296 K. Os resultados do ajuste linear estão resumidos na tabela 4.2. A densidade de H_2 foi mantida constante em 3.7 amagat.

Já os coeficientes associados a alargamento de linha devido a colisões, embora tenham apresentado o mesmo comportamento linear com a concentração de hélio (Fig. 4.8), foram quantitativamente diferentes aos encontrados por Forsman et al.⁵³ Em geral eles foram inferiores aos valores da literatura (Tabela 4.2). Esta aparente discrepância pode ser compreendida em termos da contribuição não-homogênea residual. Os valores experimentais retirados da ref.⁵³ e apresentados na tabela 4.2 foram ajustados a linhas espectrais supondo um alargamento completamente homogêneo ($x = 1$). Eles estão representados por linhas tracejadas no gráfico 4.8. No entanto, como os próprios autores alertam, mesmo para $x = 0.5$, a simetria da linha não é modificada substancialmente, podendo existir uma pequena contribuição não-homogênea. Isto significa que os valores da ref.⁵³ na tabela 4.2 podem ser menores em uma situação mais realista, se aproximando dos coeficientes de alargamento obtidos aqui. Valores entre 0.50 e 0.67 para x , dependendo do J , seriam capazes de corrigir os valores observados na literatura a fim de obter uma melhor concordância com os valores medidos com CARS impulsivo. Esta faixa concorda com estimativas teóricas e experimentais recentes, aonde 0.66 foi encontrado por cálculos de dinâmica molecular⁶⁴ e 0.68 em misturas ternárias envolvendo $H_2+He+Ar$ ⁶⁵. A detecção de somente uma contribuição homogênea com CARS impulsivo está de acordo com o que se conhece sobre técnicas Raman coerentes resolvidas no tempo: para pequenas contribuições não-homogêneas, o decaimento é preponderantemente uma exponencial decrescente seguida de um decaimento mais rápido (de origem não-homogênea) para tempos posteriores.⁶⁶ Quando as duas contribuições são de mesma magnitude, como para perturbadores com massa maior, a interpretação se torna mais delicada, como será visto no caso da mistura com N_2 .

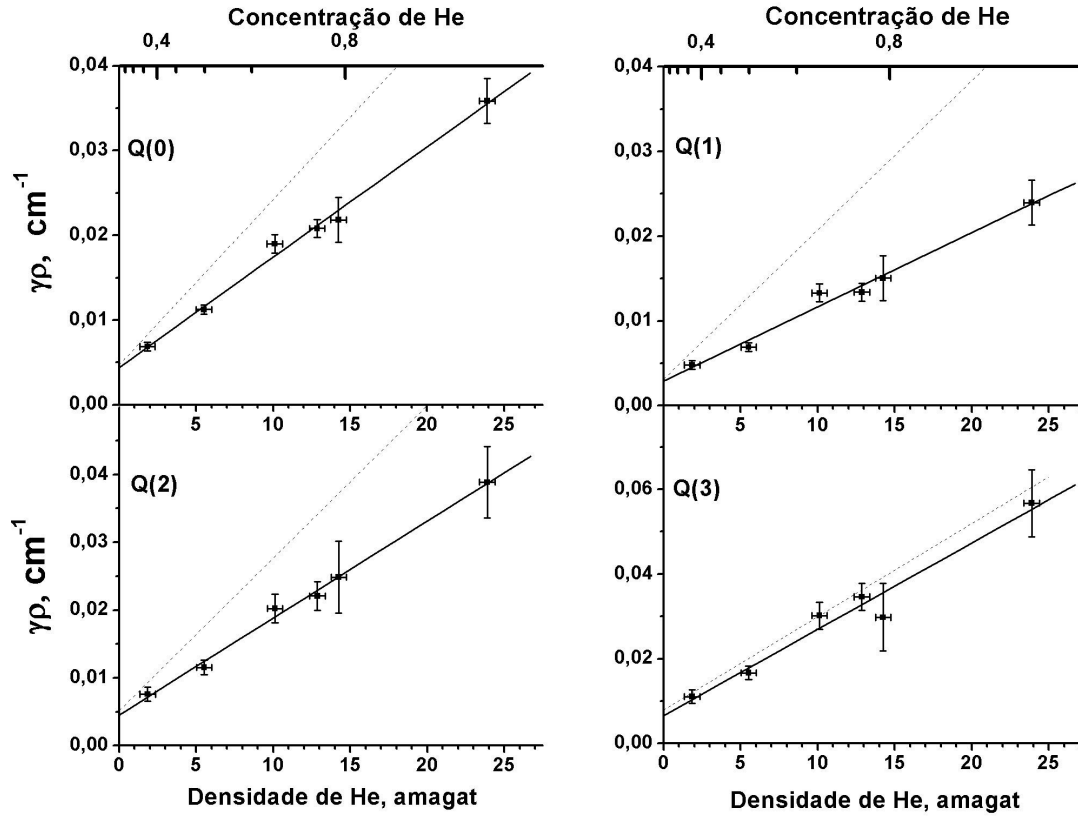


Figura 4.8 – Alargamento experimental de uma mistura de H_2 -He versus a densidade de hélio medido a 296 K. Os resultados do ajuste linear estão resumidos na tabela 4.2. A densidade de H_2 foi mantida constante em 3.7 amagat. A fim de comparação, os alargamentos experimentais observados na ref.⁵³ foram também representados para cada J.

Tabela 4.2 – Coeficientes de alargamento e deslocamento colisional medidos a 296 K para a mistura H_2+He . Todos em unidades de $cm^{-1} amagat^{-1}$. Os valores entre parênteses são erros estimados.

J	$\gamma_{exp} \approx \gamma_{coll}$ (este trabalho)	γ_{exp} (Forsman et al) ⁵³	δ_{coll} (este trabalho)	δ_{coll} (Forsman et al) ⁵³
0	1.30(5)	1.95(20)	(9.25)	9.25(20)
1	0.87(6)	1.76(10)	9.45(10)	9.66(10)
2	1.43(5)	2.25(15)	9.70(10)	9.76(15)
3	2.04(20)	2.20(15)	10.25(20)	9.91(15)

H_2 com perturbadores pesados: efeitos de colisão H_2-N_2

As misturas de H_2+N_2 foram medidas com 7 concentrações diferentes de nitrogênio. Como para as misturas contendo hélio, a densidade de H_2 foi mantida em 3.7 amagat. O

deslocamento de linha observado foi ajustado com um polinômio de primeiro grau (Fig. 4.9). Os coeficientes obtidos estão comparados com a literatura^{51, 67} na tabela 4.3 e mostram uma boa concordância.

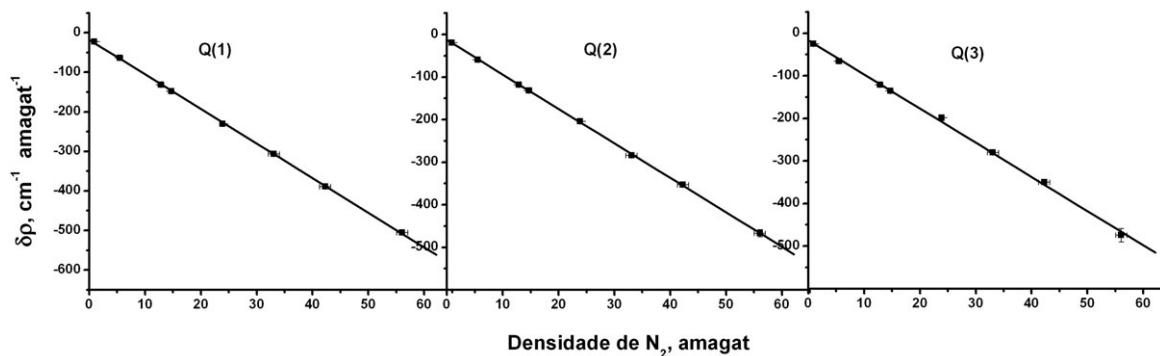


Figura 4.9 – Deslocamento colisional experimental de uma mistura de $\text{H}_2\text{-N}_2$ versus a densidade de nitrogênio medido a 296 K. Os resultados do ajuste linear estão resumidos na tabela 4.3. A densidade de H_2 foi mantida constante em 3.7 amagat.

Tabela 4.3 – Coeficientes de deslocamento colisional medidos a 296 K para a mistura H_2+N_2 . Todos em unidades de $\text{cm}^{-1} \text{ amagat}^{-1}$. Os valores entre parênteses são erros estimados.

J	δ_{coll} (este trabalho)	δ_{coll} (Sinclair et al) ⁵¹
0	(-9.44)	-9.44(15)
1	-8.70(10)	-8.59(10)
2	-8.08(10)	-8.05(15)
3	-7.99(15)	-7.84(15)

O ajuste do alargamento, ao contrário do observado para os outros dois perturbadores já investigados (H_2 e He), apresenta uma forte dependência não-linear com a densidade de N_2 , discordando qualitativamente inclusive do modelo RTBT.^{51, 52} Neste modelo o alargamento de linha observado (total, incluindo as contribuições homogêneas e não-homogêneas) tem uma dependência linear com a densidade do perturbador e não-linear com a concentração do mesmo. A dependência linear com a densidade está representada pela linha tracejada na Fig. 4.10. Esta dependência não-linear aqui observada não passa de um artefato produzido pela já comentada característica de técnicas Raman coerentes no domínio temporal. Devido ao aumento da não-homogeneidade com o aumento da concentração de N_2 , o decaimento observado para cada J contém contribuições não-homogêneas e homogêneas em semelhante proporção, impossibilitando assim a separação inequívoca das duas.

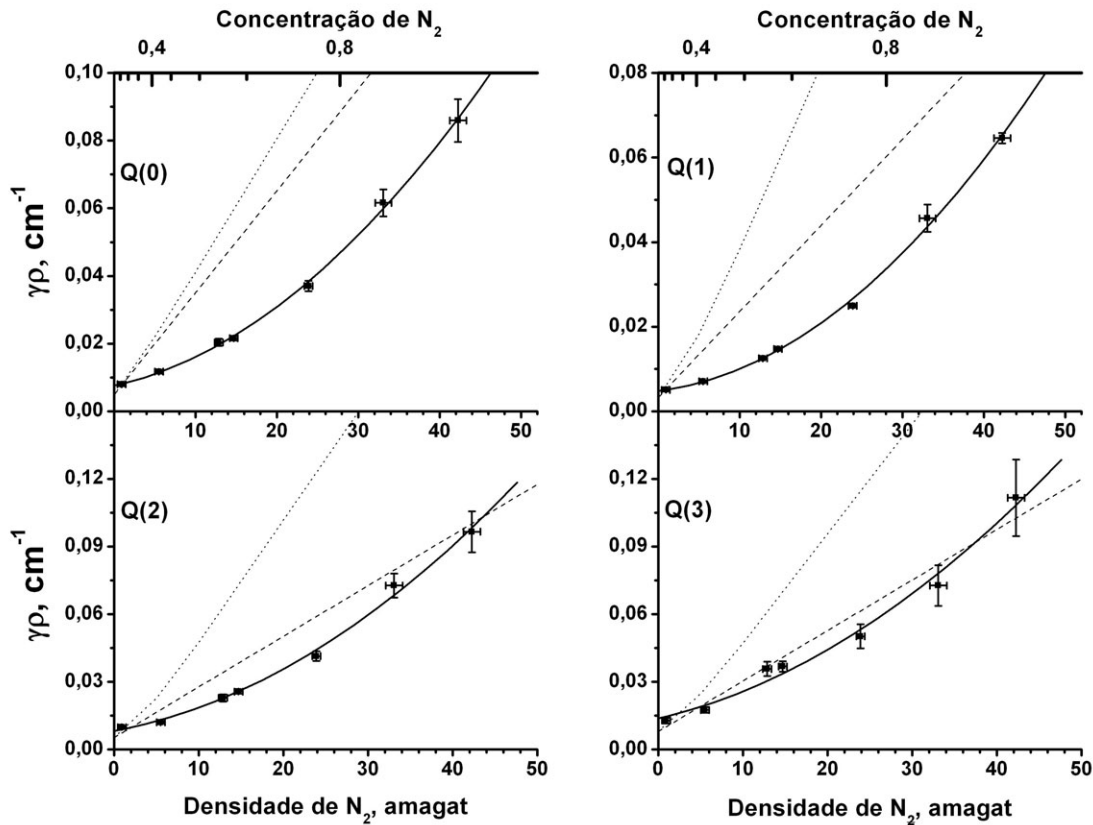


Figura 4.10 –Alargamento experimental de uma mistura de H_2-N_2 versus a densidade de nitrogênio medido a 296 K. A densidade de H_2 foi mantida constante em 3.7 amagat. O alargamento total experimental⁵¹ e o alargamento colisional obtido através do modelo RTBT⁶⁷ estão representados por uma linha tracejada e pontilhada, respectivamente, para cada J .

Nesta situação também não ajudaria, como alguns autores no início dos anos 80 sugeriram, utilizar condições de casamento de fase ou funções resposta que poderiam levar a uma detecção somente da parte homogênea do desfasamento, mesmo na presença de alargamento não-homogêneo.⁶⁶ Mukamel et al^{4, 68} mostraram que técnicas como CARS fornecem o mesmo tipo de informação que a espectroscopia linear é capaz. Somente com técnicas de ordem superior, i.e., envolvendo mais de dois pulsos de excitação (Espalhamento Raman de 2-Dimensões), é possível observar contribuições homogêneas escondidas em fortes alargamentos não-homogêneos, baseadas nos mesmos princípios das técnicas de eco de fótons.^{69, 70}

CAPÍTULO 5

DINÂMICA ORIENTACIONAL DE MOLÉCULAS EM SOLUÇÃO INVESTIGADA COM ESPALHAMENTO HIPER-RAYLEIGH

A dinâmica orientacional em líquidos é uma complexa área de pesquisa. Técnicas de espalhamento de luz lineares e não-lineares têm sido utilizadas no esclarecimento das propriedades das diversas interações presentes neste meio. Em especial, a geração elástica de segundo-harmônico incoerente, também conhecida como Espalhamento Hyper-Rayleigh, é uma importante ferramenta nesta área. Neste capítulo, a dinâmica orientacional em líquidos simples é investigada com uma nova técnica experimental baseada no Espalhamento Hyper-Rayleigh: Espalhamento Hyper-Rayleigh Resolvido no Tempo (*Time-Resolved Hyper-Rayleigh Scattering* ou TRHRS).

5.1 Introdução

Apesar da sua grande importância em inúmeros fenômenos físicos, químicos e biológicos, o estado líquido ainda é o menos compreendido dos estados da matéria.^{71, 72} Líquidos exibem fortes interações em configurações que mudam constantemente de forma. Em uma escala local, correlações entre vizinhos próximos dão origem a estruturas de duração muito curta, devido ao movimento térmico randômico das moléculas. Desta forma, as interações não podem ser mais descritas como sistemas binários, como foi feito no capítulo anterior para moléculas simples no estado gasoso. A complexidade do problema aumenta quando se está na fase líquida.

Um dos primeiros trabalhos experimentais em líquidos foi feito por Brown,^{73, 74} onde foi observado o movimento irregular executado por partículas mesoscópicas. Após quase 50 anos, este movimento errático foi identificado por Gouy⁷⁵ como sendo devido ao impacto de moléculas do líquido circundantes da partícula. No início do século passado, Einstein⁷⁶ e Smoluchowski⁷⁷ foram os primeiros a criarem uma teoria quantitativa do movimento browniano translacional. De acordo com esta teoria, a intensidade da luz espalhada pode ser calculada a partir do valor médio das flutuações na densidade e na concentração, o que por sua vez pode ser determinado de grandezas macroscópicas. Ou seja, o espalhamento é descrito sem levar em consideração detalhes da estrutura molecular. Esta descrição fenomenológica do espalhamento de luz foi suplantada quando esta teoria foi rapidamente estendida por Debye⁷⁸ alguns anos mais tarde incluindo a difusão rotacional. Sintetizada, esta descrição junto com o trabalho teórico por Rayleigh no século anterior,^{79, 80} tornou-se método padrão de estudo de formas moleculares e interações intermoleculares.

Ao contrário do espalhamento de luz Rayleigh, fenômeno linear onde o fóton espalhado é criado a partir de um único fóton incidente, a primeira observação de espalhamento não-linear só ocorreu com o advento do laser.⁸¹ Já neste primeiro trabalho observou-se que espalhamentos não-lineares poderiam ser uma ferramenta muito útil no estudo de estruturas de moléculas e sua interação em líquidos. A geração de segundo-harmônico elástico, mais tarde conhecida como Espalhamento Hyper-Rayleigh (*Hyper-Rayleigh Scattering* ou **HRS**) é um espalhamento de luz não-linear, onde um fóton é criado e dois fótons incidentes são destruídos. Existem diversos outros tipos de espalhamento de luz, lineares e não-lineares (Fig. 5.1). Por ser um espalhamento elástico e onde a luz espalhada interfere randômicamente, o HRS é o mais geral de todos os espalhamentos não-lineares de segunda-ordem e pode ocorrer em meios aonde a geração coerente de segundo-harmônico não é permitida.⁸² Neste capítulo somente o HRS será discutido.



Figura 5.1 – Tipos de espalhamento não-linear de luz (segunda-ordem) quanto a coerência e conservação de energia.

O primeiro tratamento teórico do HRS frente a dinâmica rotacional em líquidos foi feito simultaneamente por Kielich⁸³⁻⁸⁵ e Maker⁸⁶. Kielich estudou teoricamente o HRS de moléculas com diversas simetrias, mostrando que o espectro da luz espalhada depende da forma da molécula. Dentro do formalismo de difusão rotacional de Debye, o espectro do HRS apresenta forma de linha com perfil de lorentzianas, aonde somente a dinâmica do primeiro e terceiro momento da distribuição orientacional são observados ($j = 1$ e 3):⁸⁷⁻⁸⁹

$$g_j(\Delta\omega) = \frac{2\tau_j}{1 + (\tau_j\Delta\omega)^2} \quad , \quad (\text{Eq. 5.1})$$

onde os tempos de relaxação orientacional do momento j se relacionam com o coeficiente de difusão rotacional D_0 por:

$$\tau_j = \frac{D_0^{-1}}{j(j+1)} \quad (\text{Eq. 5.2})$$

Moléculas com simetria esférica, como o tetracloreto de carbono, apresentam teoricamente somente um momento, com uma largura de linha no HRS de $\tau_D/6$, aonde o tempo de Debye τ_D é definido como $\tau_D = \tau_1 = D_0^{-1}/2$. Já moléculas com outras simetrias podem apresentar tanto $\tau_D/6$ como τ_D . A presença em técnicas resolvidas em frequência de duas lorentzianas com larguras em uma razão de 6:1 é freqüentemente uma assinatura de que os processos de colisões no líquido podem ser descritos pela equação de difusão orientacional. Além da largura de linha, o grau de despolarização é uma característica importante. O grau de despolarização ρ em qualquer tipo de espalhamento é definido como sendo:

$$\rho = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} \quad (\text{Eq. 5.3})$$

É a razão entre as intensidades da luz espalhada com polarização perpendicular e paralela à polarização incidente. Já nas primeiras medidas realizadas em CCl_4 se observou que o grau de despolarização de 2/3 esperado não é respeitado.⁸¹ Mais tarde, mostrou-se que o sinal de HRS do tetracloreto de carbono é dominado por interações com seus vizinhos mais próximos, mostrando intensas componentes exponenciais adicionais no seu espectro, indicando correlações intermoleculares locais de curta duração.⁹⁰ Esta sensibilidade a correlações, fez do HRS uma formidável ferramenta no estudo de diversos sistemas: correlações espaciais em filmes finos,⁹¹ comparação entre as primeiras hiperpolarizabilidades de moléculas em fase gasosa e em fase líquida,⁹² relação existente entre as não-linearidades medidas de compostos orgânicos sintéticos e valores desenvolvidos por computador,⁹³ e mais recentemente, a dinâmica orientacional coletiva em líquidos, chamada de *librons*.^{94, 95} Este último experimento revela como correlações não-locais de baixa frequência em líquidos são capazes também de modificar o sinal de HRS. *Librons* com energia de 2 cm^{-1} são responsáveis por mais de 70% do sinal de HRS em uma grande variedade de líquidos. A influência de sistemas ordenados pode, em alguns sistemas biológicos complexos, aumentar em um fator 10^4 o sinal de luz espalhado em relação a uma solução com as mesmas moléculas com distribuição isotrópica.⁹⁶

Até o presente momento, toda a dinâmica em experimentos de HRS é extraída das larguras de linhas espectrais. Devido às correlações transientes mencionadas, o ajuste de lorentzianas torna-se às vezes complicado. A questão a ser respondida neste capítulo de tese é:

será possível observar a dinâmica orientacional associada ao sinal de HRS em sistemas modelos simples no domínio temporal?

A fim de responder esta questão, uma nova técnica experimental baseada no HRS foi aplicada a dois líquidos bem conhecidos: tetracloreto de carbono e acetonitrila. Ela se baseia no uso de dois pulsos de femto-segundos, aonde um deles cria uma configuração orientacional transiente e um segundo mede o sinal de HRS gerado. Como agora o sinal de HRS depende do retardo entre dois pulsos, esta técnica recebeu o nome de Espalhamento Hyper-Rayleigh Resolvido no Tempo (*Time-Resolved Hyper-Rayleigh Scattering* ou **TRHRS**).

5.2 A Técnica de Espalhamento Hiper-Rayleigh

A técnica de espalhamento Hiper-Rayleigh resolvido em frequência é um processo associado à primeira hiperpolarizabilidade molecular β . Conforme discutido no capítulo 2, esse sinal de espalhamento depende linearmente do número de moléculas da solução, N , e quadraticamente da intensidade do laser incidente. Uma das recentes aplicações da técnica de HRS é na caracterização de novas moléculas.⁹³ Para um campo polarizado na vertical (paralelo ao eixo z) o sinal de HRS para um molécula em solução pode ser escrito como:⁹⁷

$$I_i(2\omega) = gB_{izz}^2 I_z^2 \quad (\text{Eq. 5.4})$$

O fator g na equação 5.4 depende da geometria do ângulo de espalhamento e da forma como a coleção do sinal em 2ω é feita. O coeficiente B é dado por $B_{izz} = \sum_m N_m \beta_{izz}$, i.e., é a soma das hiperpolarizabilidades de cada molécula constituinte. No caso de uma molécula com simetria $C_{\infty v}$ o termo β_{zzz} é muito maior que qualquer outro termo do tensor. O sinal de HRS para uma solução contendo um solvente e um soluto com tal simetria pode ser escrito como:

$$S_i(2\omega) = g(N_{\text{solvente}} \beta_{333,\text{solvente}}^2 + N_{\text{soluto}} \beta_{333,\text{soluto}}^2) I_z^2 \quad (\text{Eq. 5.5})$$

Embora a equação 5.5 mostre que o sinal total medido tem contribuições tanto do solvente quando do soluto, pode-se em geral desprezar a contribuição do solvente, pois em geral sua hiperpolarizabilidade é menor do que moléculas sintetizadas em laboratório. A razão entre as duas pode muitas vezes chegar a ser um fator 100 ou 1000. Além disso, a equação 5.5 requer o conhecimento da constante g para o correto dimensionamento do β . No entanto, em geral a constante g não é conhecida. Apesar disso, a primeira hiperpolarizabilidade de um novo composto pode ser ainda avaliada realizando-se uma medida comparativa em outro composto padrão (com β bem conhecido) no mesmo solvente. Um dos compostos mais utilizados é a

para-Nitroanilina (PNA).⁹⁸ Neste caso, o β da molécula desconhecida pode ser expresso em função do β do PNA como:

$$\beta_x = \beta_{pNA} \sqrt{\frac{N_{pNA} \cdot S_x}{N_x \cdot S_{pNA}}} \quad (\text{Eq. 5.6})$$

Na equação 5.6 ainda podem ser incluídas correções de campo local no caso de interações não específicas entre o soluto e o solvente.⁹⁸ Este método de referenciar o β de uma molécula em função do β de outra foi desenvolvido por Clays e Persoons.⁹⁹

5.3 Descrição Experimental

A montagem experimental do TRHRS pode ser observada na Fig.5.2. Ela está baseada na montagem do HRS clássico⁹³ mas adicionando um segundo pulso com um atraso temporal controlável. Uma pequena parte da energia do laser fundamental (CPA-1000, 795 nm) é separada em dois feixes gêmeos de energia semelhante. Após um destes feixes passar por uma linha de atraso temporal, eles são recombinados e focalizados com um espelho concavo ($f = 1000$ mm) com um ângulo pequeno (1 mrad). A célula (veja sessão 3.4) contendo a amostra é posicionada aproximadamente a uma distância de 50 cm antes do foco. Procedendo desta forma, tanto a superposição espacial dos dois feixes fica facilitada, gerando mais sinal de TRHRS em relação ao sinal de HRS de cada um dos feixes, como outros efeitos não desejáveis (e.g., geração de contínuo, microplasmas) ficam drasticamente reduzidos ou mesmo eliminados. Em todas as medidas, uma célula de quartzo foi utilizada devido a sua baixa dispersão e absorção nos comprimentos de onda envolvidos (~ 795 e ~ 398 nm). Para minimizar a geração de microplasmas em partículas dissolvidas no solvente, o solvente investigado é filtrado com filtros específicos (Millipore, Duropore, Fluoropore, etc) com tamanhos de poro igual ou menor que $0.22 \mu\text{m}$. A energia de cada feixe na região da amostra foi mantida abaixo de $15 \mu\text{J}$.

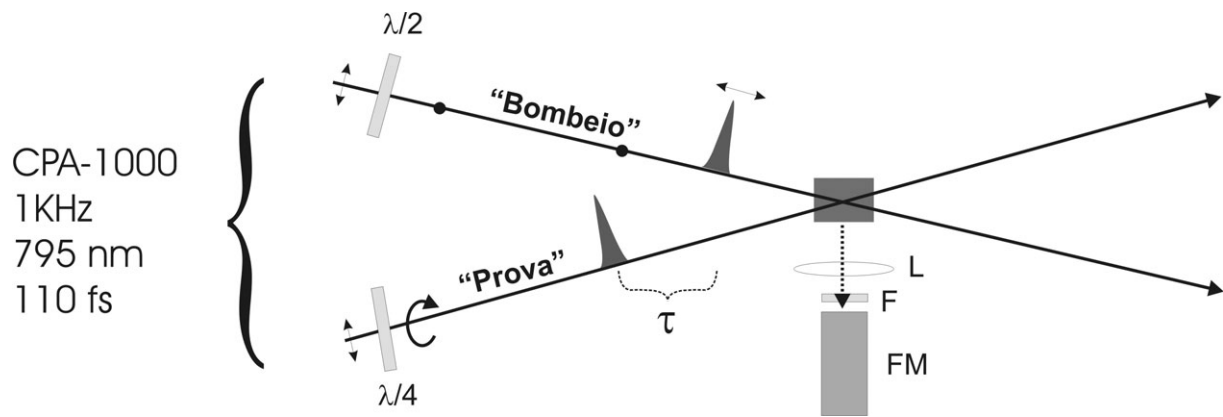


Figura 5.2 – Esquema da montagem experimental do experimento de TRHRS. FM: Fotomultiplicadora; L: Lente objetiva $f = 5 \text{ mm}$; F: conjunto de filtros a fim de filtrar o fundamental (linha contínua) e transmitir o sinal de HRS (linha pontilhada). O sistema de detecção (FM, F e L) pode ser ajustado em todos os graus de liberdade (altura, distância e posição horizontal).

O controle preciso da polarização de cada um dos feixes é essencial no experimento de TRHRS. Um dos feixes teve sua polarização ajustada através de uma placa retardadora $\lambda/2$ para que incidisse na amostra verticalmente ou horizontalmente polarizado em relação superfície da bancada óptica. Com propósitos de identificação, este pulso foi chamado de bombeio. O outro pulso, denominado de prova, teve sua polarização circular gerada através de uma placa retardadora $\lambda/4$ (Fig. 5.3). Embora esta nomenclatura possa confundir com os nomes recebidos pelos pulsos de experimentos de absorção transiente, é importante ressaltar que aqui não se está afetando de nenhuma forma a população das moléculas envolvidas. Para os sistemas envolvidos não há nenhuma ressonância eletrônica de 1 ou 2 fótons. A idéia de um “bombeio e prova” está relacionada a gerar uma modificação no meio com o de pulso de bombeio e testar a evolução com o de prova. Quando os resultados forem discutidos mais adiante este ponto será abordado em detalhes.

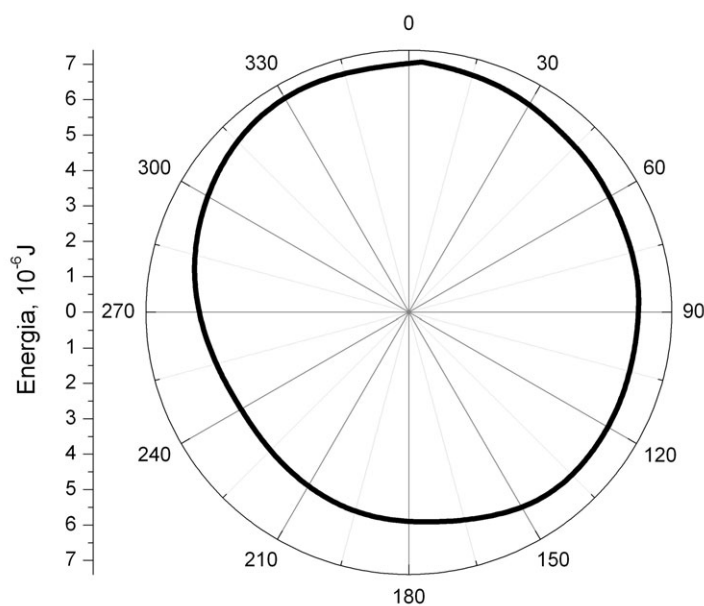


Figura 5.3 – Polarização circular do laser de prova. A medida de energia do feixe de prova ao girar um polarizador Glan-Thompson na frente do medidor de energia.

A detecção da luz espalhada em 2ω é realizada perpendicularmente a propagação dos feixes através de conjunto de filtros de banda estreita com passa-baixa (Andover $\lambda_c = 400 \pm 10$ nm + BG39 de 2 mm de espessura) e uma fotomultiplicadora (Hamamatsu H7710-01). A luz espalhada é colimada por uma lente de distância focal curta ($f = 5$ mm) colocada junto a parede da célula. O uso de filtros após a lente é importante para separar a luz fundamental em 795 nm do sinal de segundo harmônico em 398 nm. O sinal adquirido é integrado através de um BOXCAR e processado no ambiente LabView. Em geral, cada ponto é uma média de várias varreduras do retardo temporal, totalizando de 5×10^4 a 1×10^5 pulsos de laser.

O procedimento de alinhamento do sinal de TRHRS foi realizado da seguinte forma:

1. Na mesma posição da amostra, posiciona-se um cristal de BBO de espessura fina para medir a correlação cruzada dos dois feixes, melhorando a superposição espacial entre os dois feixes. Para pulsos de ~ 120 fs de duração, um cristal de BBO com espessura de 100 μm não limita o tempo de XAC. A fim de obter a XAC correta, ou seja, levando em consideração a propagação dos pulsos no líquido a ser investigado, uma célula com caminho óptico equivalente contendo o mesmo solvente é instalada antes do cristal de BBO. Após a medida de XAC ela deve ser retirada.

2. Retira-se o cristal e coloca-se a célula contendo a amostra. É importante corrigir a posição da célula levando em consideração a diferença entre os índices de refração do ar e líquido+janela da célula. Isto é ainda mais crítico ao usar lentes, ou espelhos côncavos, de distância focal curta.
3. Fechando cada um dos feixes por vez, mede-se o sinal de HRS clássico versus a energia incidente. Como é um sinal de geração de segundo harmônico, o sinal de HRS deve apresentar uma dependência de dois fótons (Fig. 5.4).

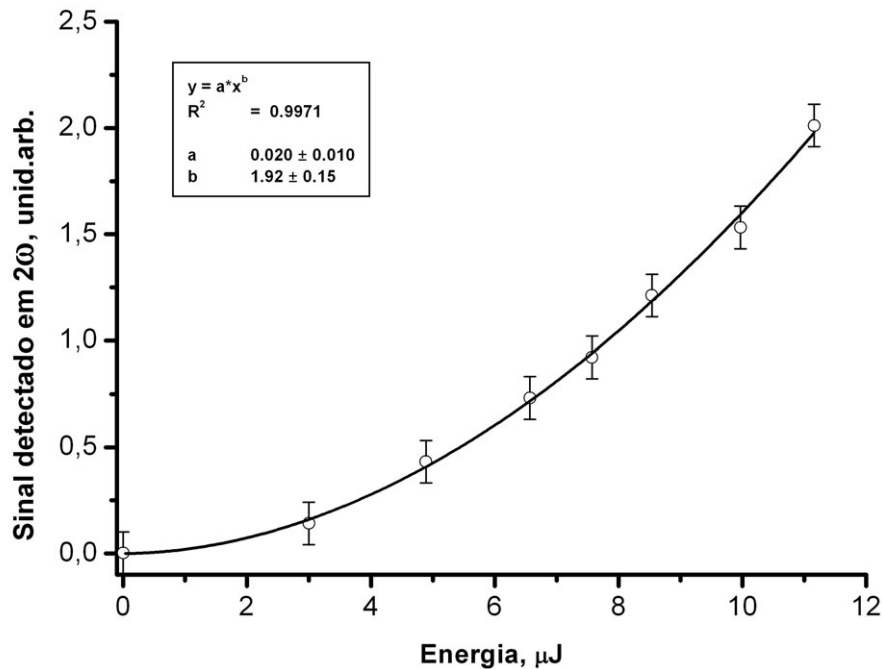


Figura 5.4 – Sinal medido em 2ω (400 ± 10 nm) versus a energia incidente. A dependência de dois fótons é crítica na identificação do sinal como originário do HRS.

4. Mede-se um transiente a fim de verificar o retardo zero (superposição temporal). Parado com os pulsos no retardo zero, otimiza-se a amplitude do sinal melhorando a posição do sistema de coleção de sinal (lente, filtro e fotomultiplicadora).
5. Com a posição do sistema de coleção otimizada, a superposição espacial entre os feixes deve ser melhorada olhando o sinal ainda para retardo temporal nulo. Obviamente este procedimento irá modificar a posição temporal do zero em algumas dezenas de femto-segundos. Isto é corrigido refazendo o passo 1 após as medidas de TRHRS.

5.4 Modelando o Sinal de TRHRS em Líquidos

A nova técnica de TRHRS foi testada em dois líquidos modelos: acetonitrila e tetracloreto de carbono. As duas moléculas apresentam distintas características: enquanto a acetonitrila apresenta um forte momento de dipolo, o tetracloreto de carbono só tem um fraco momento de octupolo.¹⁰⁰ A tabela 5.1 resume as propriedades de polarização destes dois solventes.

Tabela 5.1. Propriedades físicas das moléculas investigadas com a técnica de TRHRS.¹⁰⁰⁻¹⁰²

Propriedades	CH ₃ CN	CCl ₄
Simetria	C _{3v} , peão simétrico	T _d , tetraédrica
Primeiro momento não nulo	3.92 D (dipolo)	15 D Å ² (octupolo)
Anisotropia da polarizabilidade (α -α _⊥)	2.3 Å ³	0

De acordo com o formalismo apresentado no capítulo 2, a questão fundamental no modelamento do sinal de TRHRS é encontrar a função resposta do sinal em função do retardo entre os dois pulsos. A forma como o experimento foi implementado, levou em conta as seguintes considerações:

1. A energia potencial U de uma molécula em um campo elétrico E é relacionada com o ângulo θ que o elemento da polarizabilidade paralelo ao eixo de simetria da molécula $\alpha_{||}$ faz com o campo E :⁷

$$U(\theta) = -\frac{1}{2} p \cdot E = -\frac{1}{2} (\alpha E) \cdot E = -\frac{1}{2} E^2 (\alpha_{||} \cos^2 \theta + \alpha_{\perp} \sin^2 \theta) \quad (\text{Eq. 5.7})$$

Assim sendo, é fácil ver que para moléculas aonde a polarizabilidade é isotrópica ($\alpha_{||} - \alpha_{\perp} = 0$) não haverá um ângulo no qual a energia é minimizada. Também é importante chamar atenção que somente o campo polarizado linearmente (bombeio) é capaz de orientar moléculas.

2. O sinal de HRS gerado terá contribuições que oscilam em torno de frequências $2 \omega_{\text{linear}}$, $2 \omega_{\text{circular}}$ e $\omega_{\text{linear}} + \omega_{\text{circular}}$. Como o pulso circularmente polarizado é

incapaz de alinhar o meio, a primeira contribuição do laser polarizado linearmente será sempre constante e constituirá um sinal de fundo independente do retardo. As outras duas contribuições, no entanto, vão depender do retardo entre os dois pulsos, mas com uma diferença: o termo $\omega_{\text{linear}} + \omega_{\text{circular}}$ ocorre somente quando há superposição temporal dos dois pulsos.

De acordo com estas observações, a função correlação orientacional¹⁰³ que descreve o experimento de TRHRS pode ser escrita como:

$$R(\tau) \propto \langle \beta(\tau)\beta(0)\alpha(0)\alpha(0) \rangle \quad (\text{Eq. 5.8})$$

A equação 5.8 corresponde à função resposta da intensidade do sinal e não à da polarização induzida como foi feito no capítulo 2 para processos coerentes.⁴ Para processos incoerentes, é necessário descrever as flutuações da polarização macroscópica (por conseguinte da susceptibilidade $\chi^{(n)}$). A intensidade não pode ser calculada a partir do valor esperado da polarização. Isto deve-se ao fato de que em processos deste tipo o modo de radiação espalhada não apresenta fótons inicialmente, eles precisam ser “criados”. É por isto que processos como espalhamento Rayleigh, fluorescência, Raman espontâneo e HRS devem ser tratados quanticamente. Neste caso a função resposta (e a intensidade espalhada diretamente!) pode ser calculada através do valor esperado da variação temporal do número N de fótons criados no modo de radiação espalhada $\langle \dot{N} \rangle = \text{Tr}(\dot{N}\rho_T(t))$, onde $\dot{N} = \frac{d}{dt}a^\dagger a = \frac{i}{\hbar}[H_I, a^\dagger a]$ e ρ_T é o operador densidade total (matéria + campo).

Embora o campo criado deva ser tratado quanticamente, a difusão orientacional é um problema clássico. A função de correlação expressa na equação 5.8 é uma média sobre todas as orientações Ω (ϕ , θ e χ são os ângulos de Euler), supondo que toda a dinâmica observada tem origem no movimento orientacional nuclear. Ela pode ser calculada utilizando o mesmo formalismo desenvolvido pela espectroscopia óptica de espalhamento de luz (apêndice D), utilizando funções de autocorrelação $\langle \beta(\tau)\beta(0)^* \rangle$. Na verdade as duas formas, $\langle \beta(\tau)\beta(0)^* \rangle$ ou $\langle \beta(\tau)\beta(0)\alpha(0)\alpha(0) \rangle$, tem o mesmo significado físico: ambas interrogam o sistema como o sinal de HRS gerado no instante $\tau = 0$ se correlaciona com aquele gerado em um tempo τ mais tarde. Na verdade a função resposta e a função (auto)correlação estão interconectadas pelo teorema de dissipação-flutuação¹⁰⁴ e foi recentemente comprovado ao comparar medidas de OKE (Efeito Kerr-Óptico) e espalhamento Rayleigh.¹⁰⁵ Também em ambas é necessário supor

um modelo físico que descreva a evolução do sistema entre 0 e τ . Ou seja, nestes aparentemente diferentes formalismos é necessário supor como a distribuição orientacional foi afetada pelo laser polarizado linearmente, levando à uma hipótese da função distribuição no instante inicial $f(\Omega_0)$ e como ela evolui. A única diferença fundamental entre as duas formas de abordar o problema é o grau de complexidade no cálculo das médias orientacionais. Enquanto $\langle \beta(\tau)\beta(\tau)\alpha(0)\alpha(0) \rangle$ é um processo envolvendo a função resposta de ordem $R^{(9)}$, $\langle \beta(\tau)\beta(0)^* \rangle$ é somente de quinta ordem. Obviamente, o cálculo do termo de ordem mais alta é mais complexo.

Feitas estas considerações, o sinal de TRHRS é calculado através da seguinte forma:

$$I_{TRHRS}(\tau) \propto \langle \bar{\beta}_{ijk}^*(0) \bar{\beta}_{ijk}(\tau) \rangle, \quad (\text{Eq. 5.9})$$

onde as hiperpolarizabilidades estão representadas no referencial do laboratório. Independente da simetria da molécula a ser estudada, o que reduz significativamente os termos do tensor hiperpolarizabilidade para somente alguns poucos, o sinal de HRS será proporcional à:¹⁰⁶

$$\langle \bar{\beta}_{zzz}(0)^* \bar{\beta}_{zzz}(\tau) \rangle \text{ e } \langle \bar{\beta}_{yzz}(0)^* \bar{\beta}_{yzz}(\tau) \rangle, \quad (\text{Eq. 5.10})$$

quando respectivamente o pulso de excitação, propagando na direção Y, tem polarização vertical em Z e o sinal detectado transversalmente a direção de propagação e com polarização em Z ou Y, ou seja, com polarização paralela ou perpendicular à polarização incidente. Já em uma situação aonde o sinal de HRS é gerado por um pulso com polarização circular (rotação anti-horária), como o pulso de prova deste experimento, é mais simples representar os termos da hiperpolarizabilidade em um sistema de coordenadas cilíndrico:¹⁰⁷

$$I_{HRS} \propto \langle \bar{\beta}_{+1-1-1}(0)^* \bar{\beta}_{+1-1-1}(\tau) \rangle + \langle \bar{\beta}_{-1-1-1}(0)^* \bar{\beta}_{-1-1-1}(\tau) \rangle \quad (\text{Eq. 5.11})$$

Cada autocorrelação é proporcional ao sinal gerado, sendo emitido com polarizações circulares de direções contrárias. Como o sinal de HRS detectado não foi resolvido em nenhuma polarização em especial, os dois termos acabam contribuindo. Para que o cálculo destas autocorrelações se torne mais simples, elas são escritas nas suas formas esféricas β_m^j :^{86,}

106

$$\bar{\beta}_{-1-1-1} = \sqrt{\frac{1}{15}}(2\beta_{-1}^1 - \beta_{-1}^3) \quad (\text{Eq. 5.12})$$

e

$$\bar{\beta}_{-1-1-1} = \beta_{-3}^3 \quad (\text{Eq. 5.13})$$

O cálculo destas correlações (Eq. 5.11) está em detalhes no apêndice D. Dentro do modelo de difusão orientacional livre, reproduz-se com fins didáticos os resultados clássicos para as moléculas de acetonitrila e tetra cloreto de carbono para uma distribuição orientacional isotrópica inicial (i.e. nenhuma direção preferencial no instante inicial). Para a primeira, o sinal de HRS é proporcional a duas exponenciais decrescentes com constantes de tempo de $\tau_D/6$ e τ_D , associado a um momento octupolar e dipolar, respectivamente. Já para o tetracloreto de carbono, somente uma constante de tempo aparece com um valor de $\tau_D/6$, associado a um momento octupolar ($j = 3$). Em uma situação experimental como a descrita na sessão 5.3, aonde um laser com polarização linear alinha o meio e um circular o testa, uma dinâmica orientacional diferente surge. Obviamente, devido à simetria molecular, não faz sentido falar sobre um alinhamento de moléculas com simetria esférica, como tetra cloreto de carbono, como já comentado. Tal situação inicial só pode ser definida para moléculas que podem ser alinhadas por um campo elétrico, como a acetonitrila. O grau de perturbação da função de distribuição orientacional pode ser avaliado supondo que a interação do campo elétrico com a polarizabilidade de primeira ordem α é muito maior que contribuições de ordem mais alta. No caso do laser polarizado linearmente na vertical, a função distribuição $f(\theta)$ no instante inicial pode ser estimada através de:⁷

$$f(\theta) = \frac{e^{-U(\theta)/kT}}{2\pi \int_0^\pi e^{-U(\theta)/kT} \sin \theta d\theta} \cong \frac{1}{4\pi} \left[1 + \frac{E^2 \bar{\alpha}}{6kT} (3 \cos^2 \theta - 1) \right], \quad (\text{Eq. 5.14})$$

onde $\bar{\alpha} = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$. Para os campos e condições experimentais descritas na sessão 5.3, a perturbação causada na distribuição orientacional é da ordem de 2 a 4%, i.e., o sinal de HRS testado pelo pulso circularmente polarizado é modificado nesta magnitude somente após o pulso de bombeio interagir com o sistema. No apêndice D as funções de autocorrelação (Eq. 5.11) foram calculadas para duas condições iniciais: **(I)** supondo uma distribuição orientacional inicial meramente matemática, onde todas as moléculas estão alinhadas inicialmente na vertical (paralelas a Z) ou na horizontal (perpendiculares a Z), o sinal de TRHRS apresentaria um decaimento com $\tau_D/6$; **(II)** supondo uma condição inicial mais realista, calculou-se um perturbação inicial em cima de uma distribuição isotrópica. Neste caso, observou-se que existe ainda contribuições com decaimento $\tau_D/6$ ($j = 3$) simultaneamente com contribuições com τ_D ($j = 1$). O sinal total medido deve ser menor que o caso isotrópico quando o pulso de bombeio estiver verticalmente polarizado! Supondo um

campo inicial alinhado na horizontal, a situação inverte-se, fazendo com que o sinal total medido nesta condição seja maior que o sinal medido no caso isotrópico (não perturbado).

Na próxima sessão, resultados experimentais mostram que este modelo, aonde um pulso “alinha” e o outro “testa”, é plenamente justificado, tanto para a acetonitrila quanto para o tetracloreto de carbono.

5.5 Resultados e Discussão

O sinal observado de TRHRS consiste de duas contribuições (Fig. 5.5): (i) a primeira delas origina-se de cada feixe individualmente. A soma da contribuição de cada feixe (i.e. cada um sozinho na amostra) é um valor constante que independe do atraso temporal entre eles, como já comentado. Nos gráficos abaixo, com exceção da Fig. 5.5, esta contribuição foi sempre subtraída. A fim de obter com precisão este valor, para todos os transientes foram medidos pontos com atraso temporal maior que 10 ps, tanto para atrasos positivos (bombeio precede a prova) quanto para negativos (o bombeio é precedido pelo pulso de prova). Estes valores foram comparados e sempre resultaram no mesmo valor da soma do sinal de HRS de cada feixe. (ii) A segunda contribuição consiste do sinal de TRHRS propriamente dito. A medida que o atraso temporal é modificado entre os dois pulsos, um pico dito “coerente”, pois depende da presença dos dois pulsos na amostra, surge. Dependendo da amostra e da configuração de polarização dos feixes, este pico pode ser simplesmente a figura de correlação cruzada dos feixes ou apresentar um desvio desta figura, decorrente da dinâmica do sistema.

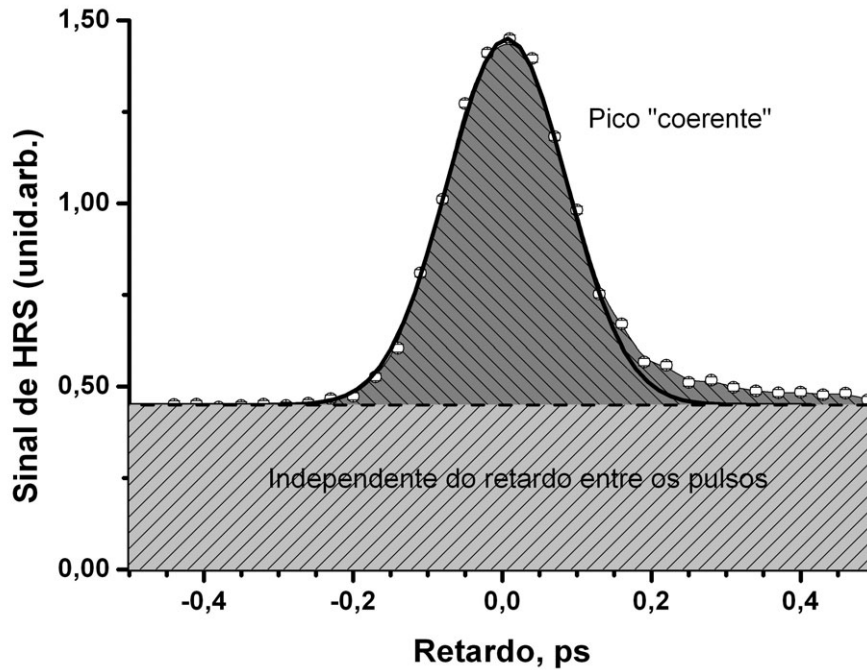


Figura 5.5 – Sinal experimental típico de TRHRS.

É interessante notar a relação existente entre o sinal de fundo constante, que independe do retardo, e o sinal “coerente”. Supondo feixes com mesma polarização e energia, o sinal de fundo será a simples soma dos sinais de HRS individuais $I_{\text{Bombeio}}^2 + I_{\text{Prova}}^2 = 2I^2$. Já o sinal “coerente” será $(I_{\text{Bombeio}} + I_{\text{Prova}})^2 = 4I^2$. Se a distribuição orientacional não fosse modificada por nenhum dos pulsos, o sinal “coerente” no pico deveria ser duas vezes o valor constante abaixo dele.

TRHRS em acetonitrila

A Fig. 5.6 mostra o mesmo transiente da Fig. 5.5 (pulsos com polarizações **H**orizontal e **C**ircular), mas em escala logarítmica. Pode ser facilmente observado que a evolução temporal do sinal de TRHRS depende da ordem temporal, ou ainda mais, da polarização dos feixes. Quando o pulso de prova, com polarização circular, precedeu o de bombeio, o sinal de HRS medido foi exatamente a contribuição incoerente. Ou seja, para retardos negativos, o sinal de TRHRS acompanha o traço da correlação cruzada medida separadamente em um cristal de BBO. Para atrasos positivos a dinâmica do sinal é completamente diferente. O decaimento apresenta três comportamentos distintos:

- A primeira é uma resposta puramente eletrônica equivalente a XAC.

- A segunda região, representando um quarto da amplitude total, apresenta um decaimento com uma constante de tempo da ordem de 50(20) fs, quando deconvoluída da função resposta do experimento.
- A terceira componente apresenta um decaimento com 850(300) fs, apresentando uma precisão menor devido à baixa amplitude desta contribuição.

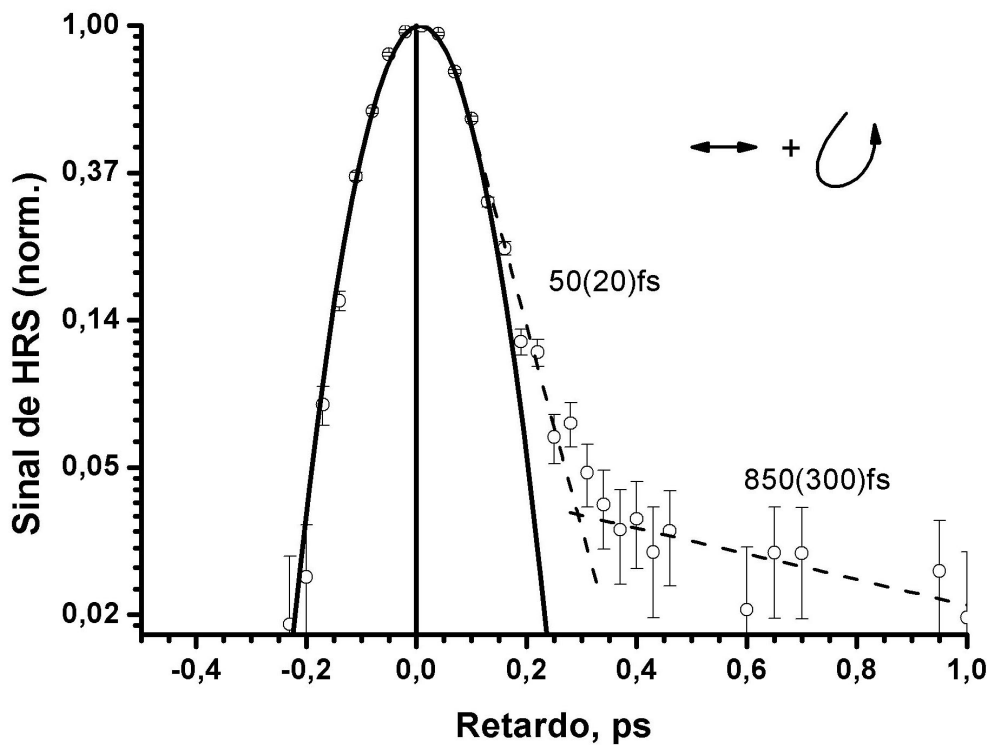


Figura 5.6 – Sinal de TRHRS para acetonitrila pura medida com bombeio polarizado horizontalmente e testado com polarização circular (HC).

A figura de alinhamento de moléculas pode ser compreendida olhando para o sinal de TRHRS medido na situação Vertical+Circular (Fig 5.7A). Novamente o sinal de TRHRS é assimétrico, só surgindo uma dinâmica diferente da função resposta do experimento quando o pulso polarizado verticalmente precedeu o circular. No entanto, o sinal é bem diferente do caso HC. Após o alinhamento do meio pelo feixe de bombeio, o sinal de HRS gerado pelo laser de prova foi menor do que o sinal de fundo. Por isso o valor negativo para $\tau > 0$. Isto pode ser compreendido relembrando os resultados da sessão 5.4 e do apêndice D para a situação inicial II (distribuição isotrópica perturbada). Nesta situação inicial, quando o laser está alinhado verticalmente, calculou-se que o sinal total para a configuração VC deveria ser menor que o valor observado sem a presença do laser linear (distribuição inicial isotrópica). Este resultado é capaz de explicar a diminuição do sinal observado na Fig. 5.7A.

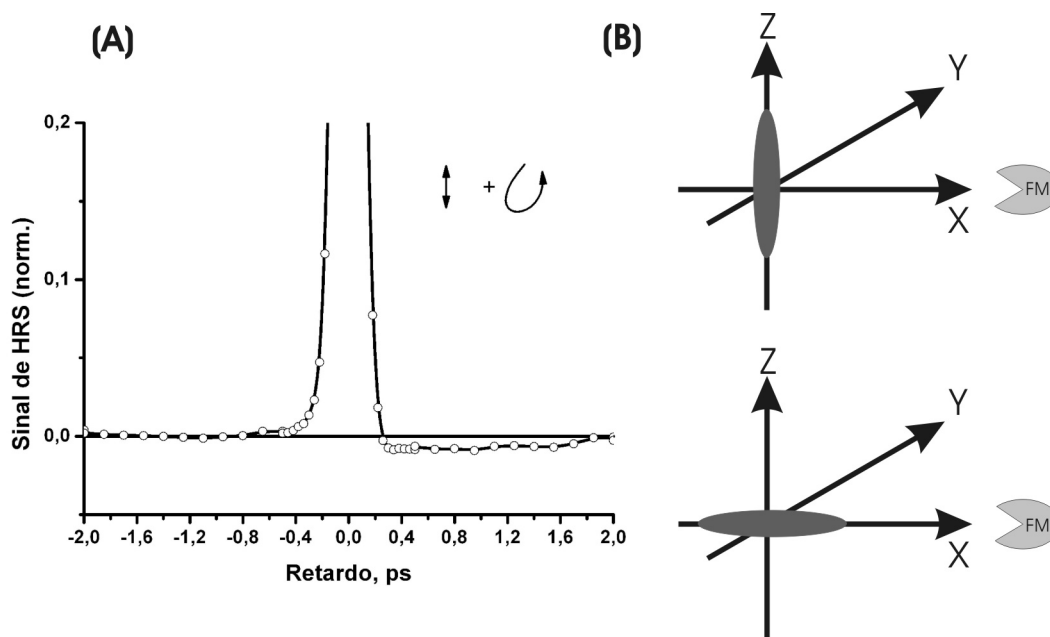


Figura 5.7 – (A) Sinal de TRHS para acetonitrila pura medida com bombeio polarizado verticalmente e testado com polarização circular (VC). (B) Representação esquemática da orientação de uma molécula, representada por uma elipse (cinza escuro). Na figura de cima o sistema foi preparado na vertical (VC). Na figura de baixo, ao preparar o sistema na horizontal (HC). O pulso de prova está se propagando na direção Y com polarização circular no plano ZX.

Este resultado aparenta ser contra-intuitivo se pensado somente em termos do alinhamento do dipolo oscilante em 2ω em relação ao sistema de detecção. Se pensado assim, a situação HC deveria apresentar muito menos sinal que o caso VC, o que não acontece. O fato de alinhar moléculas em uma determinada direção faz com que o sinal emitido seja mais facilmente cancelado por interferência destrutiva do que quando elas estão livres para assumir qualquer orientação. Pensando desta forma, o grupo de moléculas alinhadas horizontalmente pode até ter seus sinais cancelados, mas este pequeno grupo já contribui muito pouco para o sinal pois estão alinhadas perpendicularmente ao detector (Fig. 5.7B inferior). Já na situação VC, a interferência destrutiva de moléculas alinhadas verticalmente contribui muito mais para uma diminuição do sinal do que para o caso HC pois estas contribuem muito mais para o sinal total.

TRHS em tetracloreto de carbono

O transiente observado para o tetracloreto de carbono é uma evidência adicional que o pré-alinhamento com o pulso linearmente polarizado é fundamental para o sucesso da técnica

(Fig. 5.8). Visto que α_{\parallel} e α_{\perp} são iguais para a molécula de CCl_4 ,¹⁰⁰ este não sofre nenhum alinhamento pelo pulso linear. Sem uma distribuição orientacional anisotrópica, o feixe de prova circular não mede nada mais do que o sinal de HRS de uma distribuição isotrópica. É importante ressaltar que o não surgimento de um sinal transiente se deve simplesmente ao fato de que o CCl_4 não apresenta momento de dipolo; seu primeiro momento é de octupolo. Na Fig.5.8 também é possível ver uma pior relação sinal-ruído em comparação com os da acetonitrila. Por ser o primeiro momento não nulo de octupolo, o sinal de HRS gerado é naturalmente mais fraco. A pequena contribuição residual para $\tau > 0$ acompanhando a função resposta do experimento possa ser talvez associada à uma interação dipolo-induzido-octupolo.

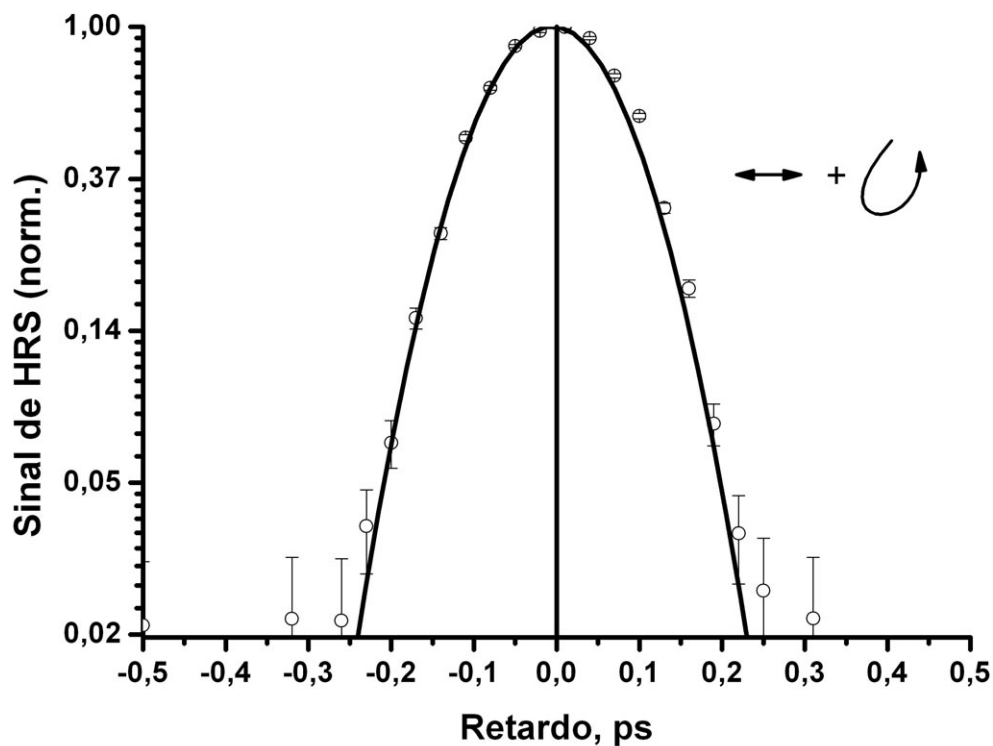


Figura 5.8 – Sinal de TRHRS para o tetracloreto de carbono puro medida com bombeio polarizado horizontalmente e testado com polarização circular (HC).

O caso de dois feixes polarizados linearmente

Ao usar dois pulsos polarizados linearmente, a figura de “bombeio e prova” é perdida, visto que agora o feixe de “prova” também alinhará o meio. Isto está demonstrado na Fig. 5.9. Para feixes com mesma energia (e iguais a usadas no caso HC), o sinal de TRHRS só mostra um pico coerente que concorda com o traço de autocorrelação cruzada entre os pulsos.

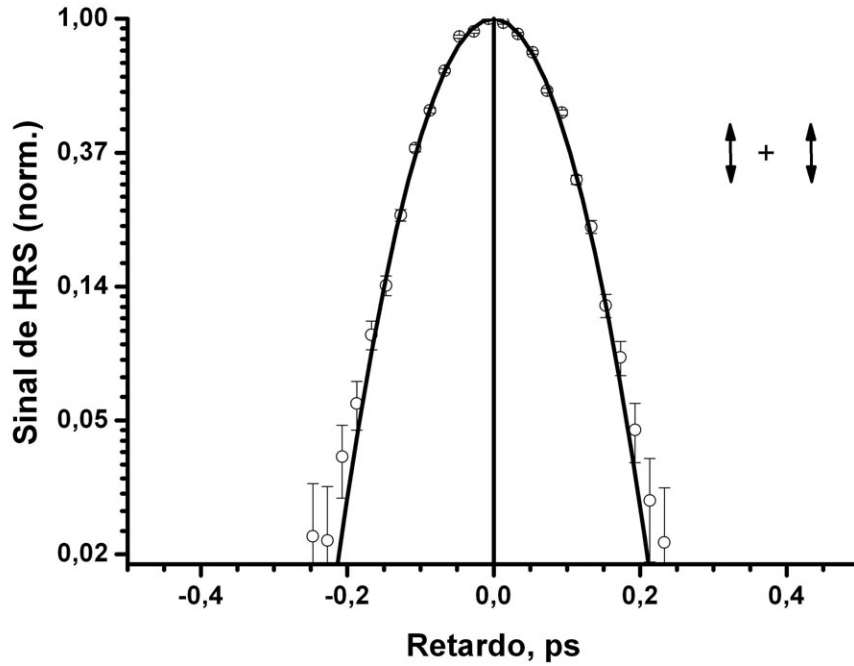


Figura 5.9 – Sinal de TRHRS para a acetone nitril pura medida com ambos os feixes com polarização paralela (VV).

Obviamente, a necessidade de usar dois feixes com mesma intensidade é que obriga o uso de um laser de prova incapaz de modificar a distribuição orientacional do meio. Esta necessidade não estaria mais presente caso o feixe de prova tivesse uma intensidade muito menor. Para moléculas com β maiores, aonde o sinal de HRS é por conseguinte também maior, um laser com polarização linear poderá ser usado com menos energia sem gerar nenhum alinhamento considerável no meio.

Sobre a origem dos tempos na acetone nitril

Dentro do tratamento utilizando o modelo de Debye para difusão rotacional na sessão 5.4 e apêndice D, a acetone nitril pode apresentar dois tempos de decaimento com constantes de tempo de $\tau_D/6$ e τ_D . O decaimento mais lento apresentado pela acetone nitril (850 fs) concorda excepcionalmente bem com os tempos calculados $\tau_D/6$ ($\equiv \tau_3$), através da Eq 5.2, dos valores obtidos experimentalmente por outras técnicas (Tabela 5.2).

Tabela 5.2. Constantes de relaxação de tempo t_n medidas por diferentes técnicas para acetonitrila.

Os valores teóricos foram derivados usando a eq. 5.2. Todas unidades estão em ps.

OKE (Optical Kerr Effect)		DRS (Depolarized Rayleigh Scattering)		Relaxação dielétrica		TRHRS
Exp. $t_2^{(a)}$	Teór. t_3	Exp. $t_2^{(b)}$	Teór. t_3	Exp. $t_0^{(c)}$	Teór. t_3	Exp. t_3
1.6(1)	0.8	1.5(1)	0.75	7.6(?)	0.65	0.85(30)

(a) ¹⁰⁸, (b) ¹⁰⁹, (c) ⁸⁶

Nenhum tempo da ordem de τ_D ($\equiv \tau_1$) pôde ser observado nos experimentos de TRHRS em acetonitrila. Se este decaimento estivesse presente ele deveria apresentar uma constante de tempo da ordem de ~ 5 ps. Obviamente, a relação sinal/ruído do experimento não permite que se acompanhe o sinal por tanto tempo. Com uma melhor relação sinal/ruído talvez seja possível observar detalhes na “asa”, permitindo a observação de decaimentos mais longos.

Já o tempo mais curto (~ 50 fs) não pode ser explicado dentro do mesmo contexto de difusão orientacional. A recente observação de modos coletivos não-locais em acetonitrila realizada com HRS clássico também não é capaz de descrever esta dinâmica.⁹⁴ O tempo característico de ~ 16.5 ps observado difere em pelo menos duas ordens de grandeza do tempo aqui encontrado. Na verdade isto não surpreende: se esta rápida constante de tempo também esta presente no HRS em frequência, ele seria dificilmente visto experimentalmente pois a região resolvida por eles é pelo menos 5 vezes menor do que a região aqui integrada ($\sim 500 \text{ cm}^{-1}$). Um recente experimento utilizando a técnica de TFISH (*Terahertz-field-induced-second-harmonic-generation*),¹¹⁰ capaz de observar somente τ_1 devido a simetria da técnica, também observou um tempo de relaxação orientacional de 30(25) fs para a acetonitrila, mas não foi capaz de explicar a sua origem física.

Em geral, a origem destes decaimentos rápidos é associada a movimentos reorientacionais cooperativos. Obviamente, tais tipos de processos não podem ser modelados

pelo modelo de relaxação de Debye, pois este é somente aplicável após várias colisões.¹¹¹ Este decaimento rápido pode ser associado a um fenômeno bem conhecido presente em acetonitrila líquida. Agregados em líquidos formados por diversas moléculas são usualmente ligados por interações fracas de van der Waals ou por fortes pontes de hidrogênios. A formação de complexos moleculares para a acetonitrila é bem conhecida tanto teoricamente quanto experimentalmente.¹¹²⁻¹¹⁶ Diversas simulações mostram que, de fato, dímeros, trímeros e tetrâmeros ocorrem em acetonitrila, com algumas configurações em geometria anti-paralela gerando um momento de dipolo total nulo. Visto que o HRS é sensível a correlações locais, duas ou mais moléculas próximas neste tipo de geometria interferem o seu sinal de HRS destrutivamente (Fig. 5.10).

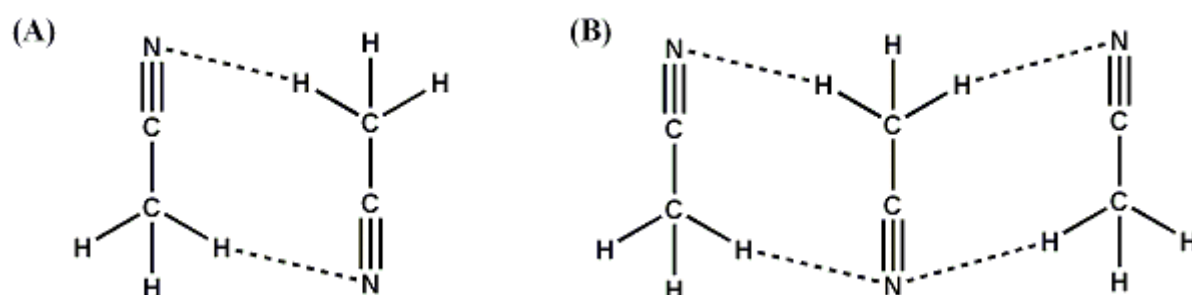


Figura 5.10 – Configurações de agregados para a acetonitrila. (A) dímero e (B) e trímero em uma configuração anti-paralela.^{113, 114}

Um outro possível efeito sobreposto à formação de agregados está no fato de que para retardos pequenos entre os pulsos de bombeio e prova, as moléculas ainda estão sob efeito do campo elétrico do laser de bombeio. Desta forma, o sinal de HRS medido com o laser de prova detecta na verdade não a simples difusão orientacional, mas uma relaxação orientacional modificada pela ação do campo polarizado linearmente. Não existe nenhuma razão para supor que estes dois efeitos discutidos não estejam presentes, o que faz o problema de complexo tratamento.

CAPÍTULO 6

RELAXAÇÃO DE ESTADOS EXCITADOS DE CAROTENÓIDES

Carotenóides são moléculas com variado uso pelos seres vivos. Podem ser encontrados em grupos bem diversos, desde vegetais superiores, passando por algas dos mais diferentes tipos, até simples organismos como bactérias (Fig. 6.1). Desde os experimentos de Dutton, Manning e Duggar em 1943, sabe-se que o papel dos carotenóides não se limita somente a ser mais um pigmento na natureza.¹¹⁷ A eficiência na coleta de energia solar na fase inicial da fotossíntese (fase clara) e a transferência desta para o restante do aparelho fotossintético é também responsabilidade dos carotenóides. Além disso, eles também são conhecidos por apresentarem uma outra grande função na natureza, i.e., a de fotoproteção de centros de reação do aparelho fotossintético, pigmento-proteína em antenas fotossintéticas, células e tecidos.¹¹⁸

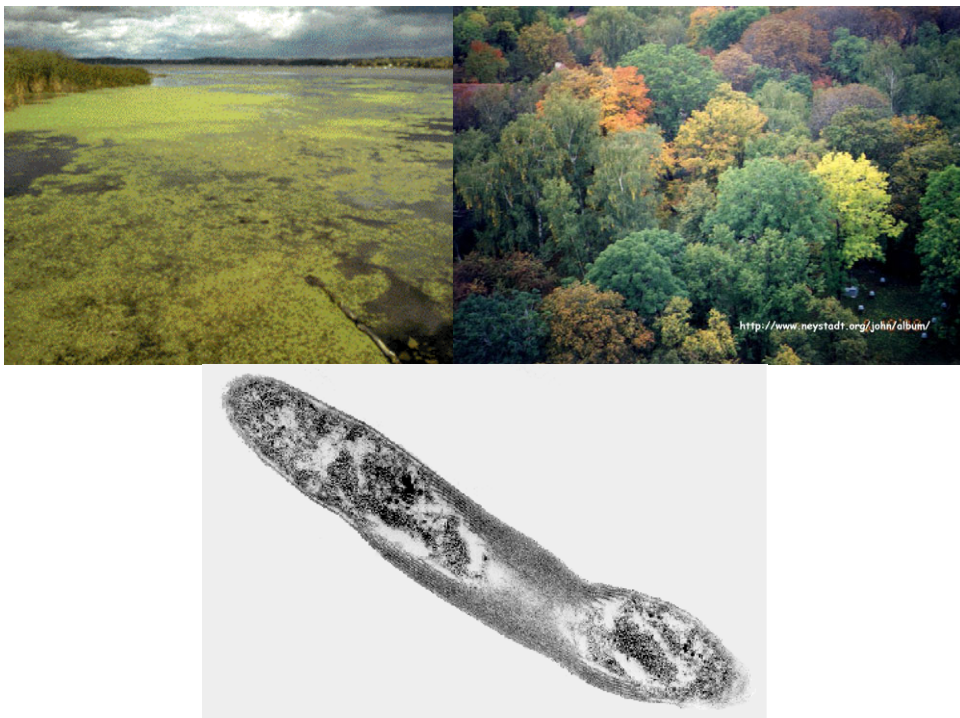


Figura 6.1 – Alguns organismos que realizam fotossíntese. Da esquerda para direita, de cima para baixo: algas, vegetais superiores e bactérias.

Entender quais os mecanismos que tornam a fase clara da fotossíntese um dos processos mais eficientes da natureza tem sido a principal motivação do estudo de carotenóides. Este capítulo investiga estas moléculas polivalentes e confronta os resultados obtidos com modelos teóricos que descrevem sistemas conjugados de elétrons π . Na primeira parte, carotenóides de diferentes comprimentos de conjugação ($N = 9-15$ ligações duplas), livres em solução, são estudados com uma técnica nova baseada no bombeio e prova. Na segunda parte, o fluxo de energia no complexo de coleta de luz (LH2) da bactéria da espécie *Rhodospirillum rubrum* é estudada após absorção de energia pelo carotenóide. O

carotenóide dentro do LH2 apresenta uma rede de fluxo de energia mais complexo do que quando livre em solução, evidenciando uma forte interação com o ambiente.

6.1 Carotenóides Livres em Solução

6.1.1 Introdução

A fotofísica dos carotenóides é determinada principalmente pela estrutura eletrônica dos seus níveis de energia mais baixos (Fig. 6.2).¹¹⁹ Historicamente, estes foram modelados utilizando um sistema de 3 níveis. Após a absorção de um fóton a partir do estado fundamental, S_0 ($1A_g^-$), para o primeiro estado eletrônico permitido, S_2 ($1B_u^+$), a população decai por dois canais: por conversão interna para o estado S_1 ($2A_g^-$) e diretamente para o estado fundamental, emitindo fluorescência. Além disso, como deveria se esperar, na conversão interna entre S_2 - S_1 , os níveis vibracionais excitados de S_1 também tomam parte no processo. O estado S_1 , por sua vez, relaxa lentamente, na escala de picossegundos e depende fortemente do comprimento do carotenóide.¹²⁰ Esta última afirmação é conhecida pela lei da lacuna de energia (*energy gap law*).¹²¹ Isto pode ser entendido levando em consideração a localização eletrônica. Em carotenóides longos, por exemplo, os elétrons estão menos localizados, fazendo com que a energia E de todos os estados fique mais baixa, analogamente aos níveis de uma caixa quântica. A proximidade de energia entre os estados facilita a taxa de conversão interna $\tau_{S_1}^{-1}$, de forma que se obtém:

$$\tau_{S_1}^{-1} = A \exp \left\{ \gamma \frac{\left(\frac{B}{N} + E_\infty \right)}{\hbar \omega_{ac}} \right\} \quad (\text{Eq. 6.1})$$

onde $\hbar \omega_{ac}$ é a energia do modo envolvido na conversão. O coeficiente multiplicativo γ (~ 1) dentro da exponencial contém informações sobre a superfície de energia potencial. Os coeficientes A e B são simplesmente fatores de proporcionalidade que dependem da forma e dos grupos terminais do carotenóide com N ligações duplas conjugadas. O valor E_∞ é o valor assintótico da energia eletrônica do estado quando o número de ligações duplas cresce. Em geral, assume-se um valor aproximado de 3500 cm^{-1} .

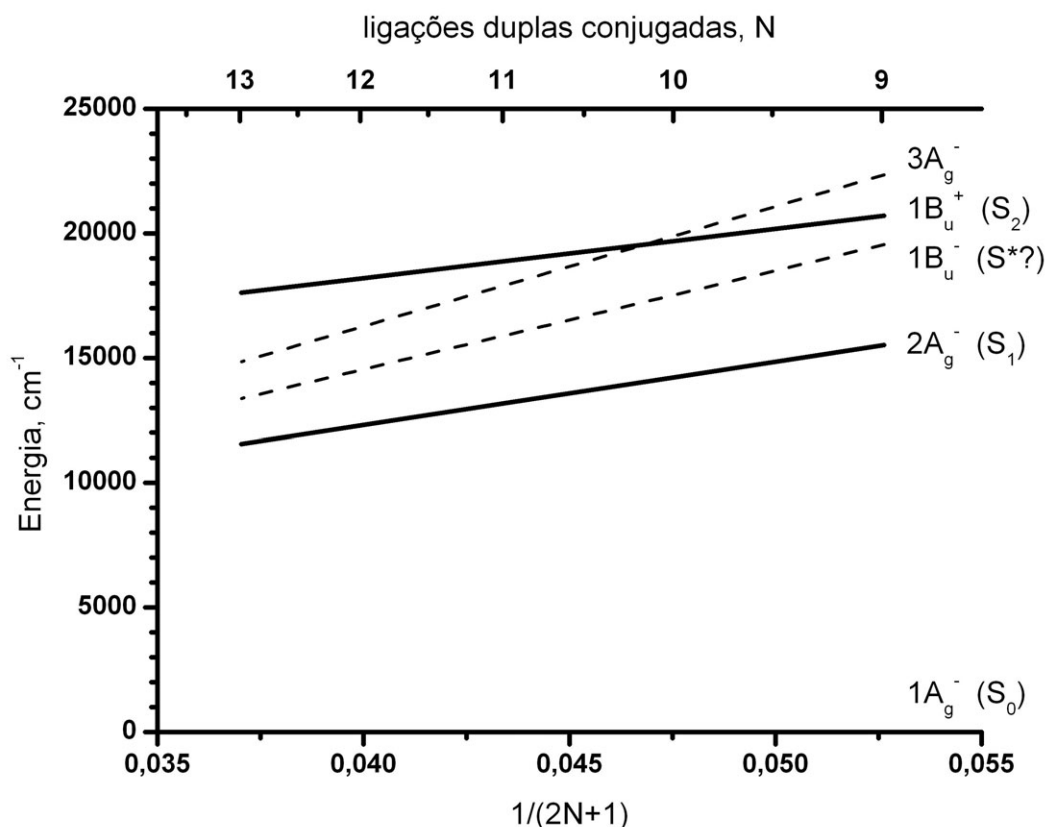


Figura 6.2 – A energia dos estados singlete e sua dependência com o comprimento de conjugação N segundo Koyama *et al.*¹²² A forma recíproca de expressar o comprimento de conjugação, $1/(2N+1)$, também está mostrada. Os estados escuros estão identificados por uma linha tracejada.

O modelo com 3 níveis eletrônicos foi confrontado com cálculos teóricos realizados por Tavan e Schulten,^{123, 124} que prevêem mais estados abaixo de S_2 . Utilizando o procedimento de cálculo de Pariser-Parr-Pople^{125, 126} para uma simetria C_{2h} , mostrou-se que para políenos, que são moléculas modelo para carotenóides, com $N \geq 4$ existem mais dois estados denominados de $1B_u^-$ e $3A_g^-$ e que poderiam também estar presentes na rede de desativação de energia dependendo do comprimento do carotenóide (Fig. 6.2). Da mesma forma que o estado S_1 , devido a razões de simetria, estes dois novos estados também não podem absorver a partir de S_0 . Infelizmente existem muitas poucas observações experimentais diretas destes novos estados escuros e, ao mesmo tempo, diversas concepções controversas de vários grupos. Uma destas tentativas foi realizada por Koyama *et al.*^{122, 127, 128} ao tentar associar componentes observadas através de espalhamento Raman ressonante a estes dois novos estados: os cálculos de Tavan e Schulten afirmam que as energias dos estados $3A_g^-$, $1B_u^-$ e $2A_g^-$ deveriam respeitar uma relação 3.7: 3.1:2 e foi observado por eles experimentalmente 3.8:3.1:2. Através de experimentos de bombeio e prova no infravermelho (IR), o mesmo grupo sustenta que dependendo do comprimento do carotenóide, o estado $1B_u^-$ ou $3A_g^-$

tomaria parte na conversão interna.¹²⁹ Mais recentemente, medidas realizadas para all-trans-b-caroteno com uma resolução temporal muito alta (10 - 20 fs) tentam associar uma dinâmica em torno de 800 – 1000nm ao estado escuro $1B_u^-$ (por eles denominado de S_x).¹³⁰ Em um outro grupo de experimentos, a “asa” azul da absorção transiente (usualmente chamada de S^*) é interpretada como sendo o estado $1B_u^-$ quando o carotenóide se encontra no complexo de coleta de luz (LH2),¹³¹ enquanto que a mesma região espectral é interpretada para os carotenóides mais longos como sendo um estado excitado vibracional do estado fundamental (*hot-S*₀).¹³² Neste segundo experimento, o principal argumento se baseou nos bem diferentes tempos de relaxação das regiões associadas ao S_1 e ao S^* medidos para carotenóides com 15 e 19 ligações duplas conjugadas. Por exemplo, para $N = 15$ foi encontrado 1.1 ps e 6.6 ps para S_1 e S^* , respectivamente. É bem evidente que todos estes modelos não concordam em todos os seus aspectos e que uma abordagem diferente para a questão é necessária.

Uma nova técnica experimental baseada na tradicional de bombeio e prova foi desenvolvida a fim de obter a origem física do suposto estado S^* e sua possível identificação aos estados escuros calculados teoricamente. Esta nova técnica se baseia no uso de um pulso adicional aos dois já presentes no bombeio e prova (Fig. 6.3). A idéia por trás deste novo esquema é o de preparar o sistema no estado excitado e interferir com o pulso adicional em uma posição que normalmente é inacessível com somente um pulso de bombeio. No caso dos carotenóides, este ponto é exatamente o momento que a população chega no estado S_2 e relaxa por conversão interna para o estado S_1 , depletando o caminho de relaxação usual. Por isto, esta técnica foi denominada de bombeio-depleção-prova. Uma abordagem semelhante usando dois lasers de bombeio foi empregada recentemente em moléculas de rhodopsina.¹³³

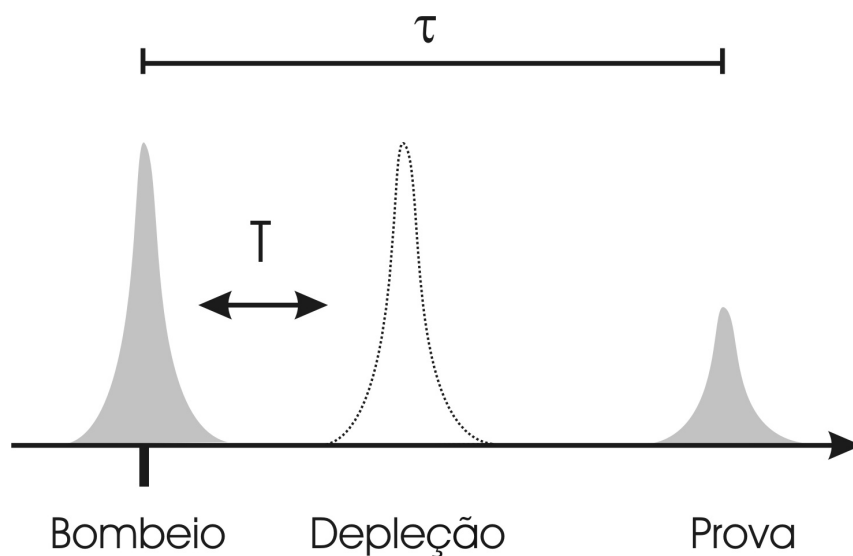


Figura 6.3 – No experimento de bombeio-depleção-prova o retardo τ entre os pulso de bombeio e prova é mantido fixo enquanto o retardo T entre o bombeio e o depleção é variado.

6.1.2 A Técnica de Absorção Transiente

A técnica de absorção transiente, ou de bombeio e prova como também é conhecida, pode ser interpretada como uma detecção heterodina da polarização induzida por um feixe de prova fraco interferindo consigo mesmo. A polarização induzida nesta situação pode escrita como:

$$\bar{P}(\omega) = \tilde{\chi}^{(3)}(\omega, -\omega, \omega, \omega) : \vec{E}_{prova}(\omega) \vec{E}_{bombeio}^*(\omega) \vec{E}_{bombeio}(\omega) \quad (\text{Eq. 6.2})$$

Nesta situação, a intensidade $I(t)$ detectada na direção de propagação do feixe de prova é proporcional à superposição do campo do “oscilador local” (laser de prova) com o campo produzido pela polarização induzida no meio:

$$I(t) = \frac{n(\omega_s)c}{4\pi} |E_{LO}(t) + E_S(t)|^2 = I_{LO}(t) + I_S(t) + \frac{n(\omega_s)c}{2\pi} \text{Re}[E_{LO}(t)^* E_S(t)] \quad (\text{Eq. 6.3})$$

Em geral o sinal de bombeio e prova é uma comparação entre a intensidade $I(t)$ que alcança o detector quando há e quando não há laser de bombeio. Esta diferença de população é medida em função do retardo entre o pulso de prova e o de bombeio, podendo-se assim obter o tempo de relaxação T_1 do estado excitado. Existem basicamente duas formas de realizar experimentalmente a medida de absorção transiente. Uma delas, a implementada neste capítulo, usa um laser de bombeio modulado com metade da frequência do laser de prova. A medida é feita comparando a intensidade do pulso de prova quando o bombeio estava presente (**Ligado**) e não estava (**Desligado**):

$$S = \log \frac{I_D}{I_L} \quad (\text{Eq. 6.4})$$

O sinal S medido é expresso em unidades de densidade óptica, mDO (**D**ensidade **Ó**ptica vezes 10^{-3}). Em uma situação aonde existe menos absorção do feixe de prova quando o bombeio está presente, o valor da equação 6.4 é negativo. Esta situação também é conhecida como *bleach* da transição. A outra forma de realizar a técnica é utilizar dois feixes de prova: um deles é focalizado em uma amostra junto com o bombeio, enquanto o outro é focalizado sem o bombeio. A intensidade de ambos é detectada e usada para calcular o sinal S . Esta forma com dois feixes de prova, embora apresente uma melhor estatística em um mesmo intervalo de tempo, requer a duplicação de boa parte da óptica envolvida e do sistema de detecção.

Quando a técnica de absorção transiente é feita no regime impulsivo é possível ainda observar na relaxação do sinal de população uma oscilação associada a movimentos nucleares coerentes. Um pulso mais curto que o período característico do modo em particular é capaz de iniciar uma oscilação coerente deste modo. Como neste experimento com carotenóides não foi

observada nenhuma oscilação coerente no sinal medido, uma análise teórica é deixada para as referências caso o leitor tenha interesse em se aprofundar.⁴

Além disso, a dinâmica rotacional pode influenciar o sinal medido no experimento de absorção transiente. Isto é especialmente verdade para moléculas com tempos de vida mais longos que o tempo característico de sua rotação. Colocando as polarizações do laser de bombeio e prova com um ângulo de 54.7° entre si, chamado de ângulo mágico, é possível eliminar toda e qualquer contribuição devido à dinâmica orientacional.⁴ Para grandes moléculas orgânicas como os carotenóides, a dinâmica orientacional é muito mais lenta que a dinâmica populacional, permitindo a medida com polarizações paralelas. Somente para carotenóides de menor tamanho, aonde os tempos se equiparam, é necessário o uso do ângulo mágico entre os feixes.

6.1.3 Descrição Experimental

Preparação da Amostra

Os carotenóides all-trans-m9, M13 e M15 foram sintetizados por H. Hashimoto e R. Cogdell (IBLS, Universidade de Glasgow, Inglaterra) através de uma reação de McMurry. O all-trans- β -caroteno (M11) foi comprado da firma Aldrich e utilizado como recebido. All-trans-zeaxantina originou-se da firma Hoffman-LaRoche. All-trans-licopeno foi extraído do tomate e refinado por cromatografia por H. Hashimoto e R. Cogdell. Todas as amostras foram preparadas sob atmosfera de N_2 , a fim de evitar degradação devido à presença de oxigênio. Eles foram em geral dissolvidos em benzeno; zeaxantina foi também utilizado em methanol, sem nenhuma modificação substancial na dinâmica observada. Todos os solventes usados foram de grau espectroscópico UV e utilizados sem purificações adicionais. A absorção estática máxima S_0 - S_2 foi sempre mantida entre 0.25-0.4 OD (Apêndice E). Uma célula rotativa como a descrita na sessão 3.4 foi usada em todos os experimentos. Nos experimentos de bombeio e prova e bombeio-depleção-prova uma nova amostra foi preparada diariamente. Após cada sessão de medida, a amostra foi apropriadamente checada a fim de verificar qualquer tipo de fotodegradação.

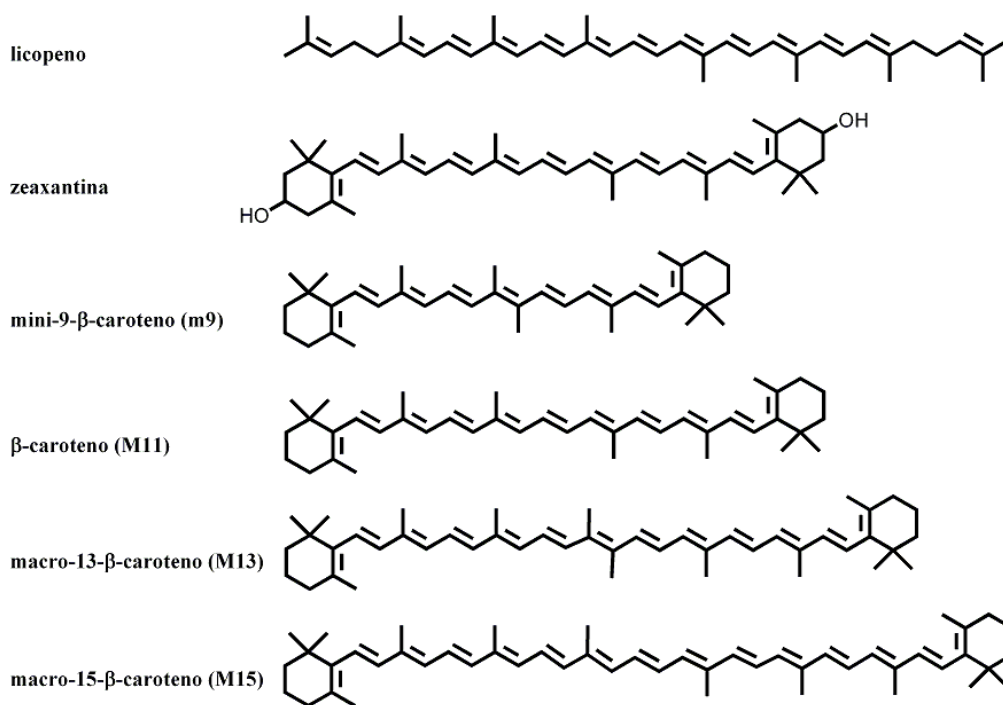


Figura 6.4 – Os carotenóides investigados neste trabalho e suas respectivas estruturas moleculares.

Bombeio e prova e Bombeio-depleção-prova

A montagem experimental está esquematizada na Fig. 6.5. A técnica de bombeio e prova foi realizada utilizando como laser de bombeio a emissão espectralmente larga de um NOPA de dois estágios, que pôde ser sintonizado entre 480 e 560 nm. Esse foi caracterizado através de um FROG/autocorrelacionador por reflexão (Fig. 3.8), permitindo a caracterização de pulsos com duração abaixo de 35 fs. A luz branca gerada em um cristal de safira através da focalização do laser fundamental atenuado (800 nm) foi utilizada como pulso de prova em todos os resultados apresentados na próxima seção. Devido à forte varredura linear de frequência da luz branca, o atraso de cada comprimento de onda foi caracterizado e usado para corrigir os retardos temporais. A caracterização da dispersão da luz branca foi realizada através de uma mistura não-ressonante desta com o laser de bombeio na mesma célula de medida contendo somente o solvente; a dispersão do artefato coerente gerado foi usada para corrigir a dispersão da luz branca nos experimentos.¹³⁴ A precisão deste procedimento chega a 5 fs. Nos experimentos de absorção transiente normal, o bombeio foi sintonizado na banda S_2 0-0 para carotenóides com número $N > 11$ de ligações duplas conjugadas. No caso do carotenóide m9, devido a impossibilidade de sintonizar o NOPA na banda 0-0, o idler do NOPA em 900 nm foi dobrado em frequência para 450 nm e usado para excitar o m9 entre as bandas 0-0 e 0-1.

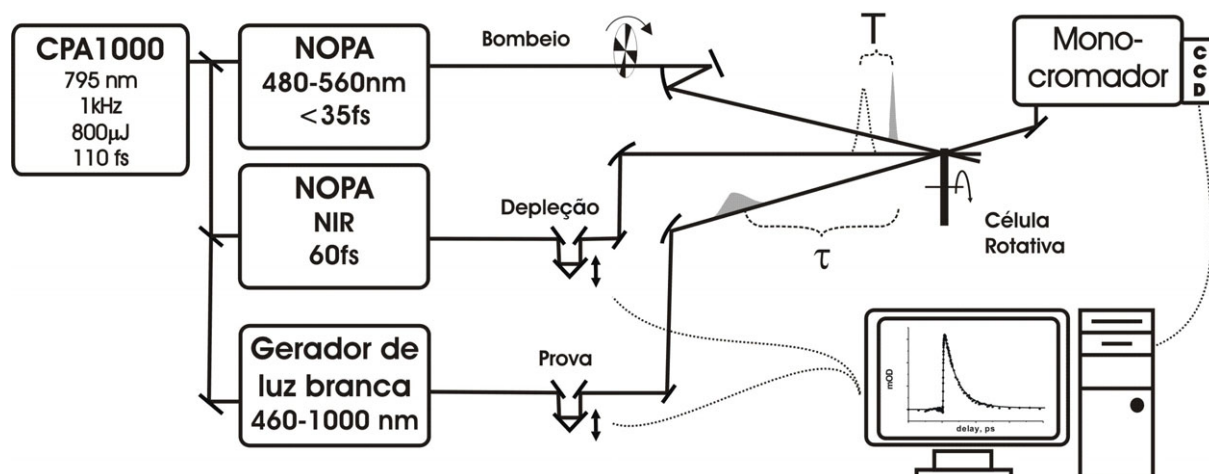


Figura 6.5 – Montagem experimental utilizada nos experimentos de absorção transiente com dois e três pulsos. O sistema de detecção do sinal experimental foi simplificado; vide texto para detalhes.

A fim de explorar a absorção no IR, como já mencionado, nas medidas de bombeio-depleção-prova foram utilizadas duas configurações experimentais. A primeira delas consistiu em usar uma fração do laser fundamental do sistema de femto-segundos (795 nm e 110 fs de duração) como o pulso de depleção. Na outra configuração, a fim de aumentar a resolução temporal do sistema, um segundo NOPA foi utilizado. Isto também permitiu uma maior sintonização: neste caso, dois comprimentos de onda de menor energia foram utilizados, 940 nm e 1000 nm, ambos com ~ 50 nm de largura total espectral a meia altura (FWHM) e 40 fs de duração.

O ponto de retardo zero entre o laser de bombeio e o de depleção foi encontrado medindo sua correlação cruzada (XAC) na posição da amostra utilizando um cristal de BBO de $10 \mu\text{m}$. Intervalos típicos de XAC levando em consideração a dispersão na janela da célula ficaram situados entre 60-70 fs quando um NOPA foi utilizado. Quando, entretanto, o laser fundamental foi utilizado como depleção esse intervalo foi de 120 fs, sendo ambas as medidas registradas com uma precisão de 5 fs. O ponto de retardo temporal zero entre a luz branca e o laser de bombeio foi determinado utilizando o sinal correspondente ao artefato não-ressonante, e medido na mesma célula utilizada no experimento mas contendo somente o solvente puro utilizado, como já relatado no início desta sessão.

As energias por pulso utilizadas foram sempre ajustadas abaixo de 80 nJ e $1.4 \mu\text{J}$ para o laser de bombeio e de depleção, respectivamente. Depois da focalização por espelhos côncavos, as intensidades por pulso ficaram entre 1×10^{14} e 5×10^{15} fótons / cm^2 .

Os sinais de absorção transiente foram detectados com diferentes sistemas conectados a um conversor analógico-digital (ADWIN light 16 bits): (1) fotodiodos Thorlabs PDA-55

associados a filtros de banda estreita da Andover (FWHM = 10nm); (2) Arranjo de fotodiodos desenvolvido especialmente pela firma Cronin GmbH em conjunto com um monocromador Acton 300i; (3) Uma fotomultiplicadora também associada a um monocromador Acton 300i. A detecção realizada com os itens 2 e 3 resultaram em uma resolução de 3 e 5 nm, respectivamente.

6.1.4 Resultados e Discussão

Absorção Transiente

Em diversos aspectos, o experimento de bombeio e prova apresentou características comuns a todos os carotenóides aqui estudados (veja transientes na Fig. 6.6 e gráficos 2D na Fig. 6.7). A análise feita a seguir é baseada no ajuste de exponenciais convoluídas com a função resposta instrumental (gaussiana):

1. Sobre tempos de subida: O ajuste da região espectral relativa à evolução do estado S_1 foi favorecido com o uso de duas constantes de subida para todos os carotenóides quando bombeado na banda 0-0. Uma destas constantes está associada com o tempo de relaxação do precursor do S_1 , um estado vibracionalmente quente (*hot-S₁*) e varia entre 0.55(10) ps (9% de contribuição em amplitude) no M15 até 3.6(4) ps (40%) no m9. Estes valores estão de acordo com os valores observados por outros grupos.^{130, 135, 136} A outra componente, 170(10) fs, no caso do M11 também foi medida em outros experimentos.¹³⁷ Para o m9, esta componente não aumenta significativamente e permanece em torno de 180(5) fs. Já para os carotenóides mais longos M13 e M15, esta componente está abaixo de 100 fs, mais precisamente 50 e 90 fs, respectivamente. A tabela 6.1 apresenta estes valores de forma comparativa. Estes tempos de subida curtos são associados a conversão interna do S_2 - S_1 . Para os carotenóides mais longos M13 e M15, provavelmente não foram antes observados devido a excitação com comprimentos de onda diferente e resolução temporal inadequada. Aqui está se excitando diretamente a banda 0-0 com uma resolução temporal de 60 fs ao invés de usar 400 nm para bombear todos os carotenóides (no caso do M15, significa mais de 7100 cm^{-1} sobre S_2) e com uma resolução de 250 fs.¹³⁵

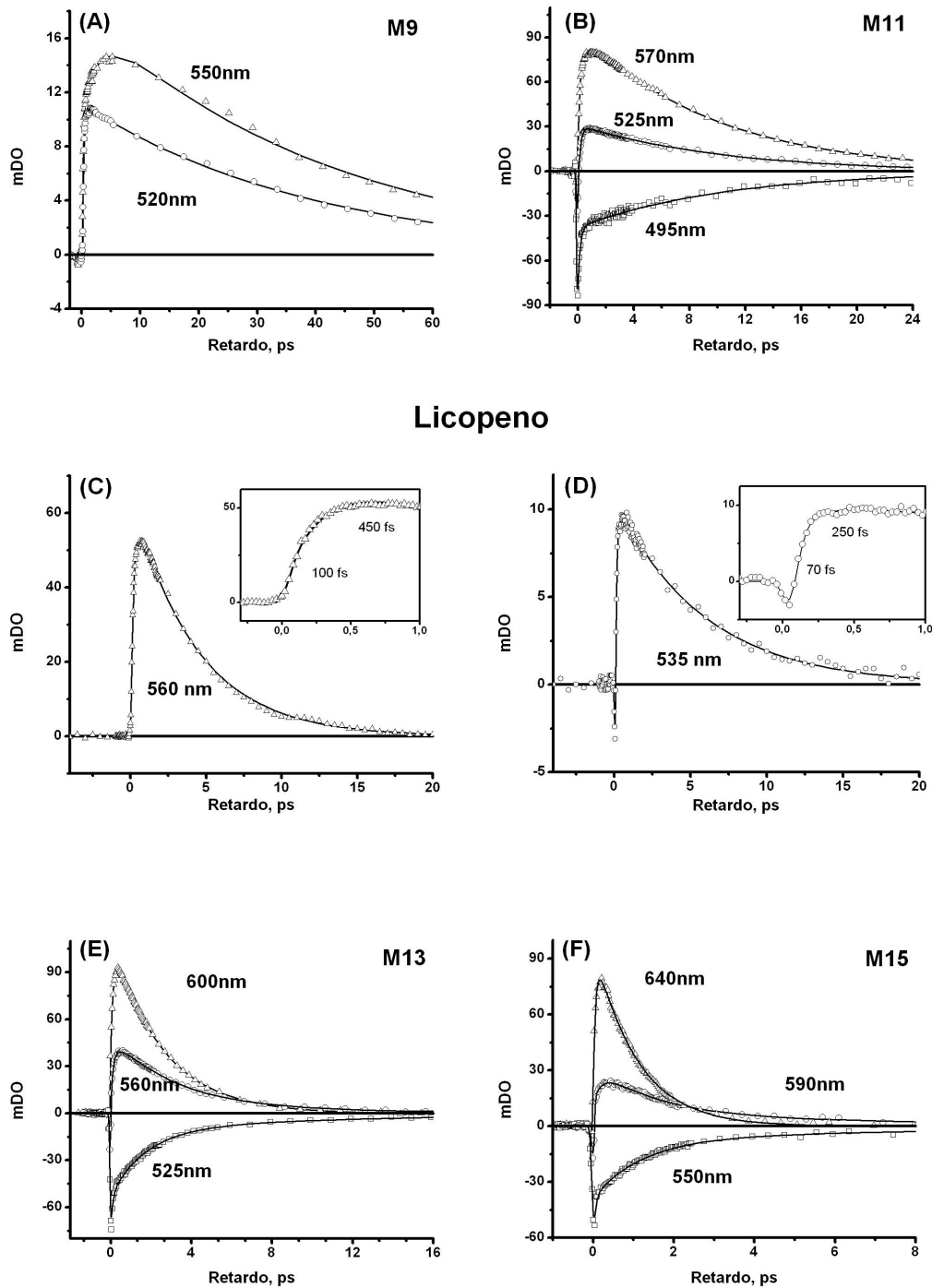


Figura 6.6 – Transientes do experimento de bombeio e prova para (A) m9, (B) M11, (C) e (D) licopeno, (D) M13 e (E) M15 em diversos comprimentos de onda correspondendo a absorção induzida do S^* e S_1 e o bleach do S_0 . Para todos os carotenóides o bleach corresponde ao comprimento de onda mais curto, o sinal de S^* ao comprimento de onda intermediário e o sinal de S_1 ao comprimento de onda mais deslocado para o vermelho. Para o licopeno, o S_1 (C) e o S^* (D) foram separados em gráficos diferentes com suas respectivas dinâmicas de subida. Estes transientes são cortes verticais nos gráficos da Fig. 6.7 para comprimentos de onda determinados. As curvas contínuas são ajustes com várias exponenciais (veja texto) convoluídas com a função resposta do experimento (gaussiana).

Já a região espectral associada ao S^* é mais interessante, porém apresentando maior dificuldade de ajuste devido à superposição de espectros com a emissão estimulada do S_2 para o estado fundamental. Para os carotenóides menores, uma só componente exponencial de subida foi suficiente para ajustar o sinal satisfatoriamente. Por exemplo, para o m9 e o M11, foram encontrados 190 e 140 fs, respectivamente. Para o zeaxantina este valor está em torno de 165 fs. Para o licopeno, M13 e M15, duas componentes são necessárias para ajustar corretamente a subida do sinal. No caso do licopeno, obtém-se 70(30) fs e 250(100) fs. Para os outros dois carotenóides, um tempo muito rápido está presente, mas não pode ser resolvido satisfatoriamente pois ele está abaixo da nossa resolução temporal. O outro tempo mais longo, está na mesma faixa dos tempos observados para o hot- S_1 . Os tempos de subida medidos para o M11, licopeno e zeaxantina concordam relativamente bem com os tempos de fluorescência observados em outros trabalhos para o M11.^{137,138} Infelizmente, não existem estudos similares para os outros três carotenóides. Usando pulsos de 200 fs, Andersson e Gillbro¹³² afirmam que o tempo de vida do S_2 para o M15 deve ser mais curto que 100 fs, enquanto que para o m9 e M13 não existe absolutamente nenhuma constante para ser comparada. Mas se a tendência está correta, e não há nenhuma razão para esta não ser respeitada, o tempo de vida do M13 deve ser algo mais lento que o M15 e mais rápido que o M11 (<140 fs). Outra molécula com um número semelhante de ligações conjugadas, spirilloxantina, tem um S_2 com 100 fs de tempo de vida quando inserida em um LH2 (*R. rubrum*).¹³¹ Para o m9 é difícil encontrar uma comparação justa, visto que é uma molécula relativamente bem estudada e com o mesmo número de ligações duplas conjugadas, a neurosperene, tem grupos finais bem diferentes.

Resumindo, do tempo de subida das bandas do S_1 e S^* podemos afirmar que a inclusão de um estado precursor ao S_1 no modelo, hot- S_1 , é claramente necessária, e que os tempos de subida rápidos para o S^* são aproximadamente os mesmos tempos de vida do S_2 . Estes dois resultados serão importantes mais tarde. Além disso, baseado somente nestes resultados iniciais, a hipótese de outros estados escuros entre S_2 and S_1 não pode ser ainda completamente abandonada. O tempo de subida mais rápido do S_1 para todos os carotenóides poderia estar escondendo estados intermediários escuros.

Tabela 6.1 – Tempos de vida do S_1 , S^* e do bleach ajustados nos transientes da Fig. 6.6. Os valores entre parênteses são o erro do ajuste. Quando há duas constantes de tempo, a segunda constante é amplitude relativa desta componente no sinal total (todas unidades em ps).

MOLÉCULA	S_1	S^*	Bleach
M-15	1.02(2)	1.1(1) 7.7(9) (22%)	0.15(2) 8(1) (19%)
M-13	2.52(2)ps	2.5 (2) ps 6.7(5) (17%)	0.17(2) 7.4(9) (21%)
Licopeno	4.2(2)	5.8(2)	5.5(9)
Zeaxantina	9.1(4)	10.1(6)	9.5(5)
M-11 (β-caroteno)	9.5(2)	10.2(1)	0.16(2) 10.4(2) (35%)
M-9	41.5(9)	39.1(9)	Nd

2. Tempos de decaimento: a evolução da região central da banda do S_1 foi ajustada com decaimentos exponenciais (monomodais) para todos os carotenóides (Fig.6.6). Como esperado da lei de lacuna de energia, quanto mais curto o carotenóide, mais lento é seu decaimento: por exemplo, m9 com 41.5(6) ps, M11 com 9.5(2) ps, licopeno com 4.2(2) ps, M13 com 2.5(1) ps e M15 com 1.02(2) ps. Estes valores concordam muito bem com os obtidos por outros grupos.^{130, 132, 135-137} No entanto o mesmo comportamento não acontece para o S^* . Para M11, zeaxantina e m9, o decaimento do S^* corresponde a somente uma exponencial decrescente simples com uma constante de tempo similar à do S_1 , independentemente se a molécula foi excitada na banda 0-0 ou em um nível mais alto de energia. Para o licopeno, M13 e M15, foi necessário ajustar o decaimento com duas componentes. A componente rápida escala com o decaimento exponencial simples do S_1 , enquanto a lenta é de 7.7(9) ps (22%) para o M15, 6.7(5) ps (50%) para o M13 e 5.8(2) ps para o licopeno, valores bem diferentes dos encontrados para os respectivos S_1 destas moléculas. Algo semelhante já foi observado para o mesmo comprimento de onda no M15.¹³² Para o licopeno e o M13, no entanto, é a primeira vez que tais constantes de tempo são medidas. O fato de que para carotenóides com comprimentos de conjugação $N \leq 11$, S^* decai com constantes de tempo similares aos do S_1 enquanto que para os mais longos ele tem um decaimento mais lento, é

uma forte indicação de que S_1 and S^* tem naturezas diferentes. O decaimento do S^* não varia como o do S_1 com o comprimento do carotenóide, i.e., não obedece à lei exponencial de lacuna de energia como o S_1 faz.

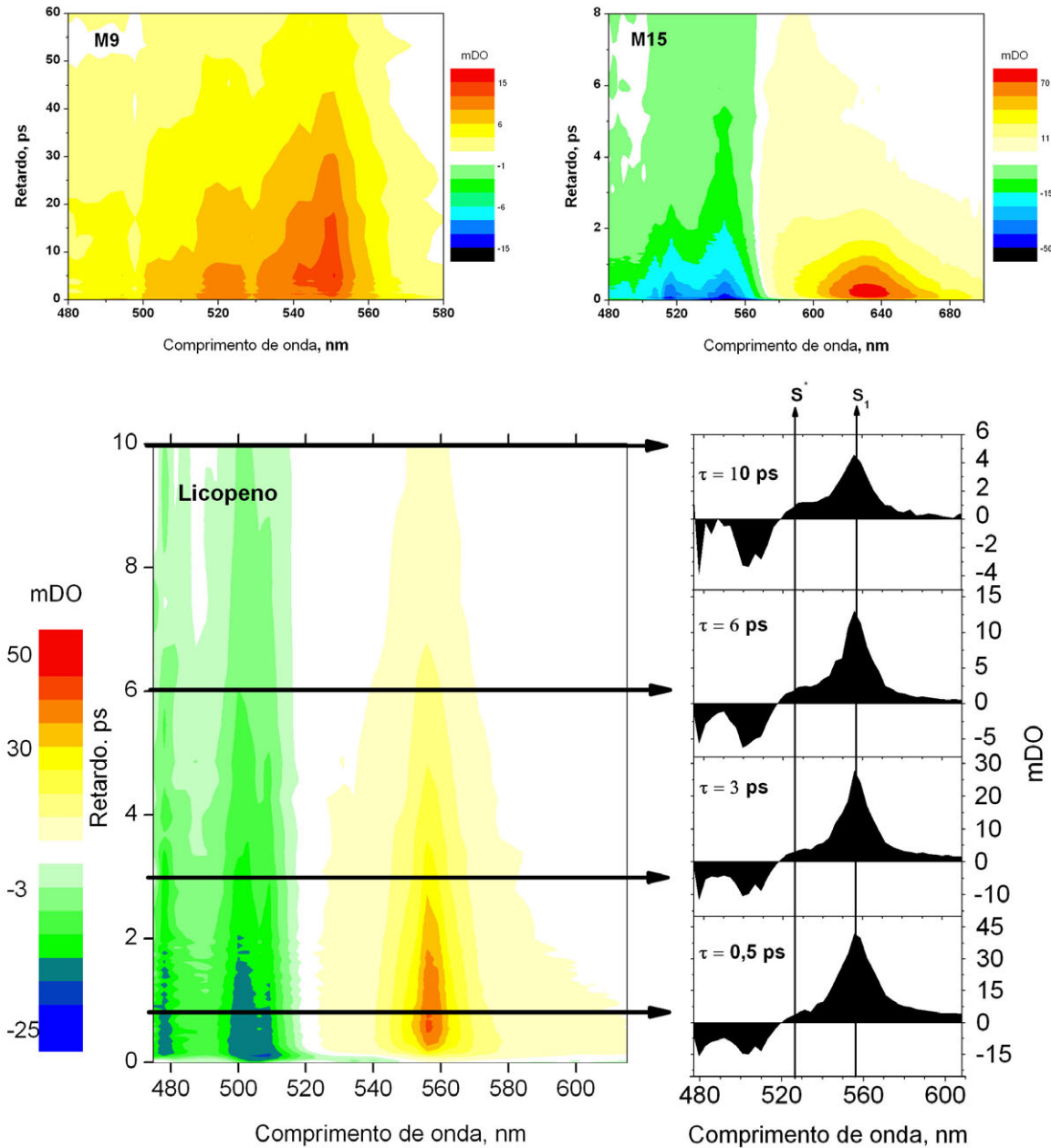


Figura 6.7 – Gráficos 2D contendo um conjunto representativo de dados de absorção transiente obtidos para três carotenóides: m9, licopeno e M15. Para o licopeno, representado em uma escala maior, foi indicada com setas a região pertencente aos estados discutidos no texto bem como cortes espectrais em retardos específicos.

A posição espectral do S^* na asa azul da absorção, exatamente onde a fluorescência do S_2 está, e a dependência do seu tempo de vida com o número de ligações duplas conjugadas nos leva a propor inicialmente que S^* possa ser na verdade um estado

fundamental vibracionalmente quente. O decaimento do S^* é na verdade o resfriamento do $hot-S_0$ para S_0 frio. Esta hipótese será mais adiante reforçada pelos resultados dos experimento de depleção. Nos gráficos 2D da Fig. 6.7 pode-se ver nitidamente que S_1 e S^* se comportam diferentemente.

3. Tempos de retorno do Bleach: para carotenóides com $N \geq 11$, foi possível medir o *bleach*. Ele desaparece claramente com duas constantes de tempo, sendo que para o M13 e M15 o tempo mais lento retorna com constantes de tempo semelhantes ao do decaimento do S^* , um forte argumento que suporta a existência de uma segunda armadilha de população que é diferente de S_1 .

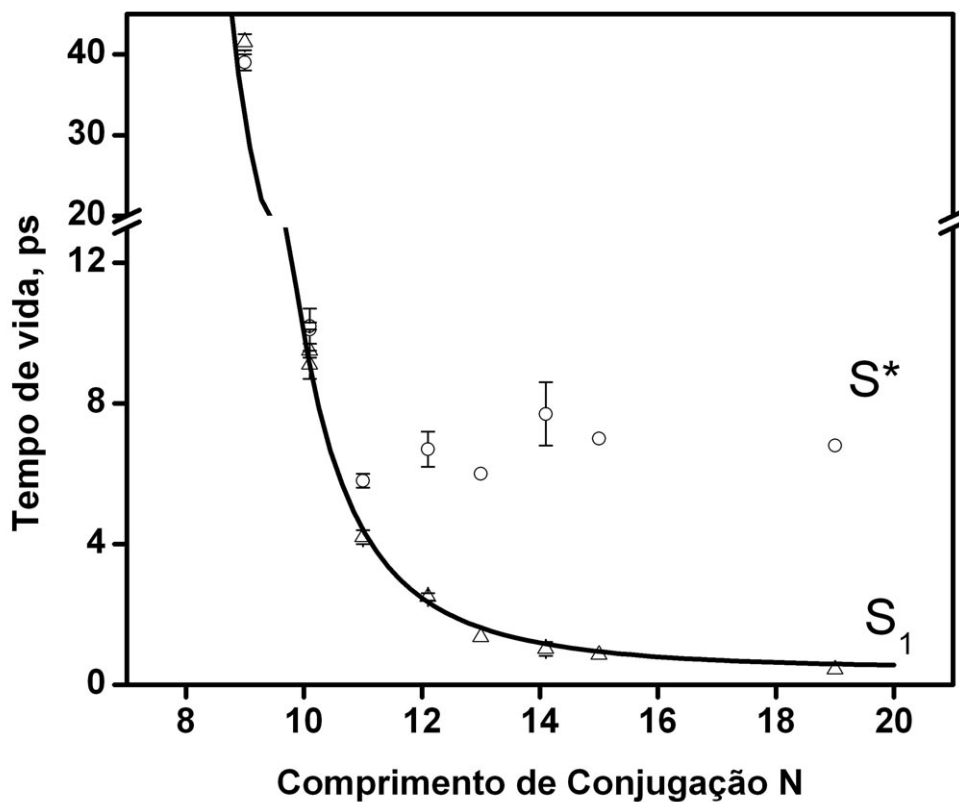


Figura 6.8 – Tempos de vida dos estados S_1 e S^* em função do comprimento do carotenóide. Os pontos cheios foram medidos neste trabalho enquanto os pontos vazios foram retirados da literatura ($N = 15, 19; N=9$). A curva contínua é um ajuste com a eq. 6.1. O ajuste serve na identificação do mecanismo de desativação de energia. Fixando a $E_\infty = 3500 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma = 1$ e $\omega_{acc} = 1500 \text{ cm}^{-1}$, obtém-se para $A = 2.5 \times 10^4 \text{ ps}^{-1}$ e $B = 1.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$.

No caso do M15, medidas de absorção transiente foram também realizadas varrendo o comprimento de onda do laser de bombeio das bandas 0-0 até 0-2 da absorção entre os estados S_0 - S_2 . A dinâmica não tem diferenças acentuadas ou alguma tendência particular, exceto por dois aspectos. A primeira é uma componente longa de decaimento adicional no

decaimento de S_1 quando o M15 é excitado em 0-2, que, por causa de sua pequena contribuição (<4%), é difícil de ser ajustada. Um segundo aspecto é a tendência apresentada pelo tempo de subida do S_1 , que se torna mais lento a medida que se excita o S_2 em valores mais altos de energia, variando de 50 fs em 0-0 para 80 fs em 0-2. Isto, na verdade, é esperado devido à propagação do pacote de onda na superfície de potencial de S_2 : quanto mais alto se bombeia o sistema, mais longa será a evolução do ponto superior da superfície. Isto vai ao encontro de modelos teóricos que descrevem a conversão interna via uma intersecção cônica (IC):¹³⁹ o pacote de onda criado com mais energia fica muito mais tempo “tateando” o ponto de deformação da simetria nuclear ao invés de rapidamente relaxar para S_1 . Este tipo de resfriamento vibracional do S_2 já foi observado para carotenóides menores (neurosporene).¹³⁸ Nada semelhante foi encontrado para a banda do S^* .

Bombeio-depleção-prova

Como mencionado na introdução, o experimento de bombeio-depleção-prova consiste em manter o retardo entre o laser de bombeio e de prova constante e varrer o retardo T do bombeio com o de depleção. Desta forma, este forte pulso de depleção, adaptado temporalmente e espectralmente a uma janela de Franck-Condon específica para um determinado estado, irá esvaziar sua população. Todos os estados que se originam via decaimento deste estado depletado também deverão sofrer a mesma depleção.

O retardo entre o laser de bombeio e o de prova foi mantido em $\tau = 2$ ps ou aproximadamente metade do tempo de vida, o que for menor (veja as legendas de cada figura para cada caso). Os diversos carotenóides apresentaram dinâmicas de depleção diferentes, no entanto, qualitativamente, os resultados foram extremamente consistentes: independente do comprimento de onda de depleção e resolução temporal, todos os carotenóides tiveram o centro da banda do S_1 depletada enquanto a banda do S^* não sofreu depleção. No M15 a banda do S^* chega até a receber mais população após a chegada do pulso de depleção.

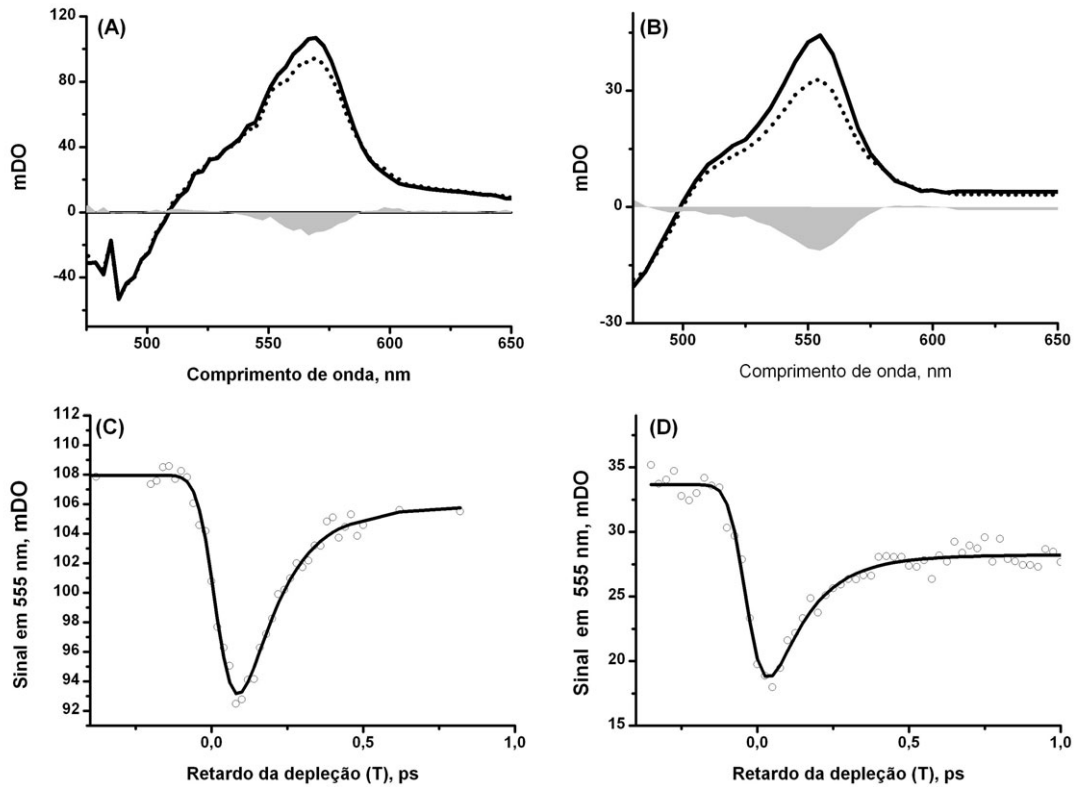


Figura 6.9 – Espectros (A) e (B) testados em $\tau = 2$ ps e sinais transientes para o máximo de S_1 ($\sim 570 \pm 2$ nm) (C) e (D) de depleção para o M11. Nos gráficos (A) e (B) os espectros da absorção de estado excitado, AEE, com (linha tracejada) e sem o pulso de depleção (linha contínua) estão representados. A diferença entre eles está representada pela área em cinza. Nos gráficos (A) e (C) a depleção estava em 1000 nm e nos (B) e (D) em 795 nm.

A curva típica de depleção, uma rápida ressonância como esperado dos tempos de vida medidos para as bandas no NIR,¹³⁰ foi ajustada com uma exponencial simples para a subida e outra para o decaimento. A subida do sinal sempre iniciou sem atraso em relação ao retardo zero (bombeio e depleção) e mais rápida que a resolução temporal em todas as situações. Uma estimativa desta constante fica em torno de 15-25 fs. Já o retorno da depleção tem uma dinâmica mais rica que depende da molécula, comprimentos de onda de bombeio e depleção em alguns casos. Ela consiste de duas componentes: um decaimento simples e um plateau que vive enquanto o estado S_1 estiver ocupado. Para M11, zeaxantina e licopeno, o tempo de relaxação deste sinal foi aproximadamente 110(30) fs ao ser utilizado o laser de depleção em 795 nm. Para o M11, o experimento foi reproduzido usando uma melhor resolução temporal e depletando mais para o vermelho (1000 nm), mas obteve-se um tempo de relaxação semelhante (Fig. 6.9).

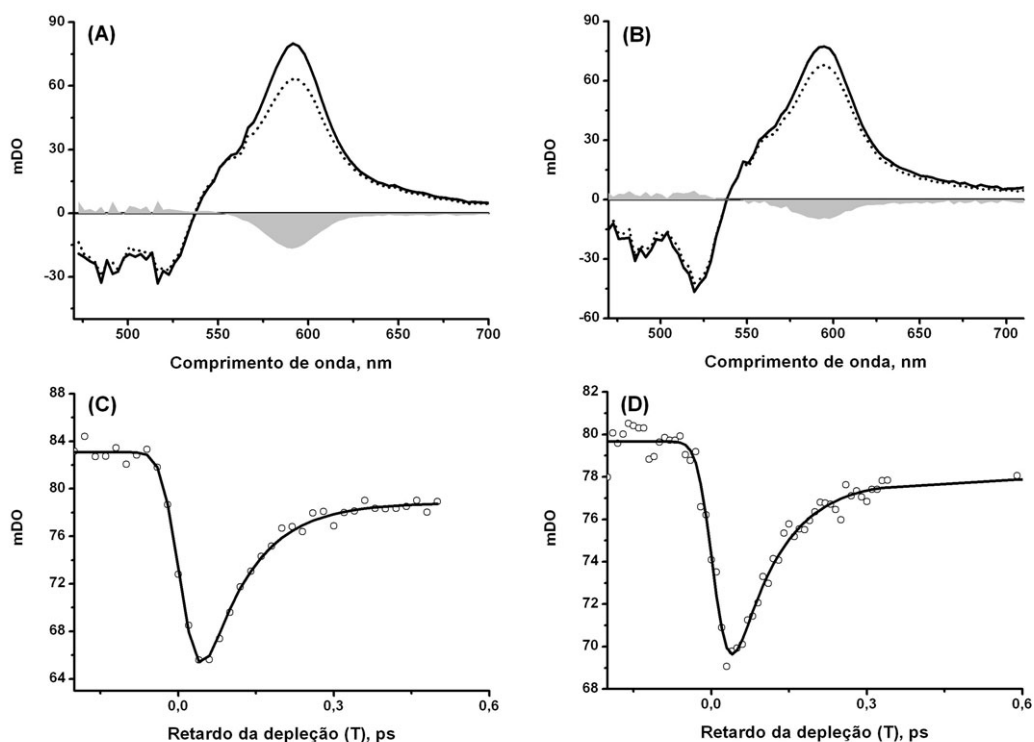


Figura 6.10 – Espectros (A) e (B) testados na metade do tempo de vida e sinais transientes para o máximo de S_1 ($\sim 600 \pm 2$ nm) (C) e (D) de depleção para o **M13**. Nos gráficos (A) e (B) os espectros da AEE com (linha tracejada) e sem o pulso de depleção (linha contínua) estão representados. A diferença entre eles está representada pela área em cinza. Nos gráficos (A) e (C) a depleção estava em 1000 nm e nos (B) e (D) em 940 nm.

Para o M13 (Fig. 6.10) e o M15 (Fig. 6.11) não há nem uma modificação da dinâmica nem no efeito em si quando o comprimento de onda do laser de depleção foi modificado de 1000 para 940 nm. Comum para estes dois carotenóides é o tempo de vida da depleção, menor que o encontrado para os carotenóides de comprimento menor e semelhante ao tempo de vida do S_2 . Além disso, em todas as medidas o M15 não só apresentou menos população na região associada ao S_1 como mais população foi direcionada ao S^* . Isto pode ser devido a algum tipo de processo de esvaziamento da população para um nível vibracional mais alto do estado fundamental com o laser de depleção bem no esquema do *pump and dump* proposto por Tanor, Kosloff e Rice.¹⁴⁰ É importante salientar que esta população que surge não deve ser confundida com qualquer efeito direto do laser de depleção sozinho, visto que: (i) é fortemente proibido por razões de simetria, (ii) o estado S_1 está a 11300 cm^{-1} ¹²² e (iii) nenhuma absorção de estado excitado, AEE, foi observada quando o pulso de depleção precedeu temporalmente o pulso de bombeio. Foram feitas medidas de depleção usando o laser de depleção em 1000 nm e sintonizando o comprimento de onda do laser de bombeio da

banda S_0 - S_2 0-0 até 0-2. Dentro da precisão experimental, a dinâmica da depleção permaneceu a mesma quando o comprimento de onda foi variado.

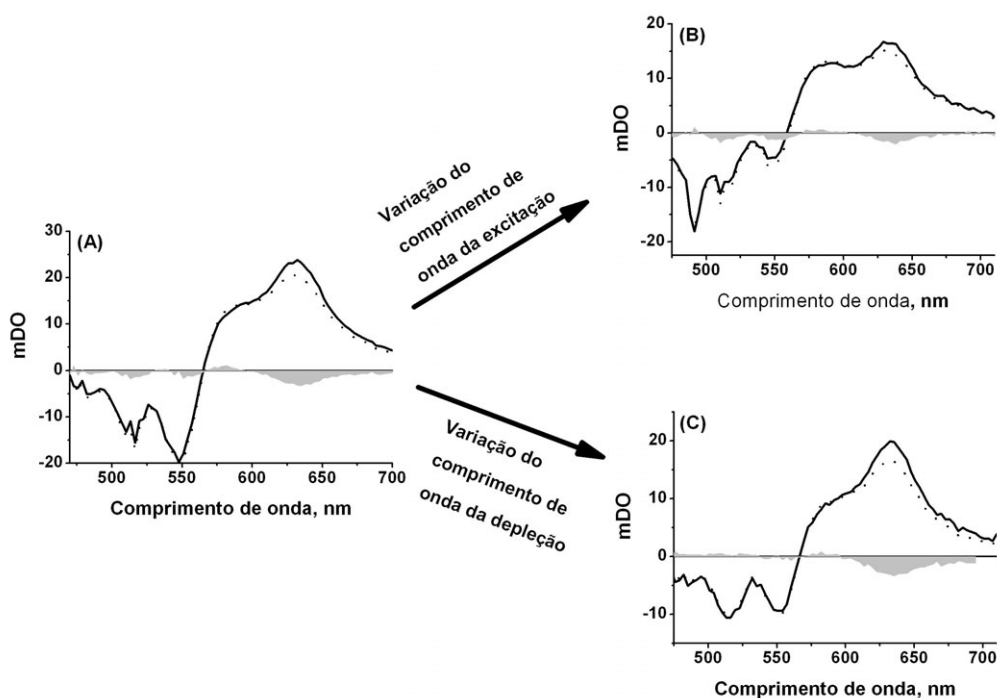


Figura 6.11 – Espectros de depleção para o **MI5** testado aproximadamente na metade do tempo de vida de S_1 . Nos gráficos (A) e (B) o laser de depleção estava fixo em 1000 nm e o de bombeio foi variado da banda (A)0-0 para a (B)0-2. No gráfico (C) o laser de bombeio está excitando a banda 0-0 mas com o laser de depleção em 940 nm.

Ao analisar a dependência dos tempos de vida e magnitudes do sinal de depleção com a energia do pulso de depleção para o zeaxantina pode-se aprender ainda mais sobre a natureza deste efeito. Ao variar a energia do laser de depleção, o sinal na região do pico de depleção escala linearmente com a energia, enquanto a parte assintótica do sinal responde de forma não-linear. É interessante notar também que o tempo de vida do pico também é modificado pela energia utilizada. Para o zeaxantina, com energias mais altas ele cresce linearmente de 20 fs até alcançar 195(15) fs por volta de $\sim 2 \mu\text{J}$ ou 9×10^{15} fótons/cm²/pulso. Este limite superior de 195 fs é identificado como a passagem da população pela intersecção para as superfícies de mais baixa energia: ao aumentar a energia do feixe de depleção, pode-se seguir a evolução da molécula e sua distorção e afastamento da janela de Franck-Condon até este ponto. Isto vai ao encontro da teoria de interações vibrônicas fortes entre o S_2 e o S_1 . Fuss et al,¹³⁹ ao compararem a conversão interna S_2 - S_1 para diversos comprimentos de conjugação, chegaram a conclusão que a única forma de alcançar a intersecção cônica relevante é através de uma distorção da simetria ao longo da coordenada de acoplamento dos modos b_u do ângulo de alternância. Sem esta deformação não há conversão interna entre o S_2 e o S_1 .

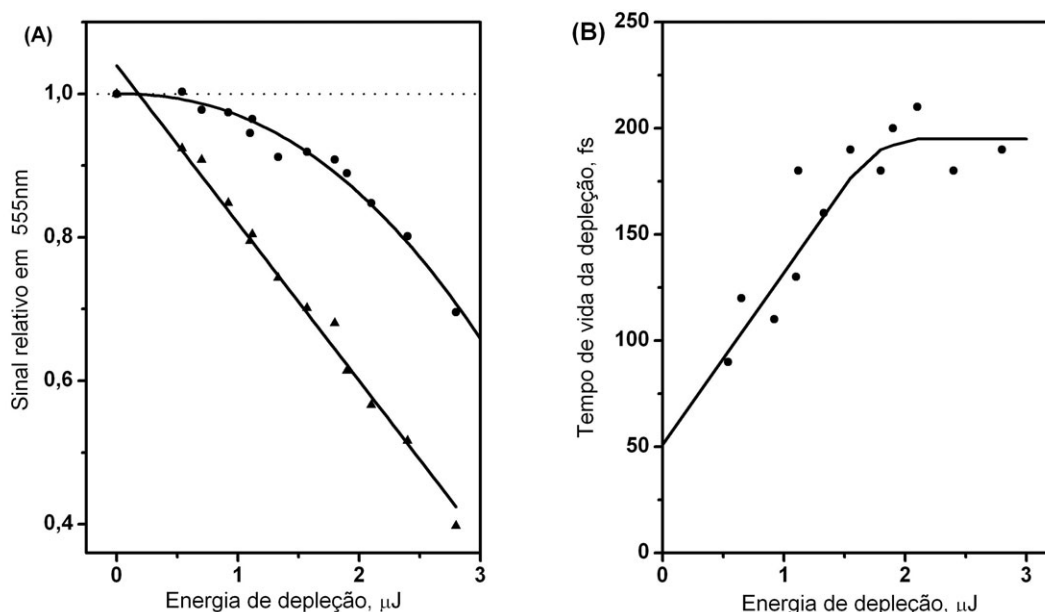


Figura 6.12 – Curva de depleção e sua dependência da energia para o zeaxantina. (A) Sinal de S_1 para duas posições de retardo T : no pico (triângulos), ajustado com uma reta, e a 1 ps (círculos), ajustado com uma lei de potência $E^{2.3(0.6)}$. (B) Tempo de vida da depleção como os ajustados nos gráficos (C) e (D) das Fig. 6.9 e 6.10. Intensidade máxima de 1.3×10^{16} fótons / cm^2 / pulso. A linha é somente um guia para visualização.

Sobre a Origem da Banda de Depleção no NIR

Considerado-se as bandas medidas no IR por Fujii et al,¹²⁹ pode-se observar que as bandas associadas ao S_2 são relativamente largas e se estendem entre 850 – 1050 nm enquanto as bandas que surgem mais tarde são deslocadas para o comprimentos de onda maiores. Isto explica porque não é surpreendente que a depleção não tenha mudado abruptamente quando o laser de depleção foi sintonizado de 940 para 1000 nm (640 cm^{-1}), se este realmente está depletando as bandas associadas ao estado S_2 , como propomos aqui. Com esta variação, testa-se na verdade somente a homogeneidade da banda no NIR do S_2 . Isto contradiz o modelo que assume que a banda de absorção no IR inicialmente é gerada por S_2 e ~ 100 fs depois por algum dos estados escuros.¹²⁹ Nenhum sinal nessas escalas de tempo foi aqui observada. Outro modelo afirma que o S_2 só é responsável pela absorção super-rápida no visível e depois decai em 10 fs em algum dos estados escuros que por sua vez absorvem no IR.¹³⁰ Obviamente, um deslocamento de 10 fs do retardo zero no sinal de depleção não pode ser excluído com a resolução temporal aqui utilizada. No entanto, este tempo é incompatível com o tempo da fluorescência observado do S_2 nos caroteóides com $N = 11$ que é de 195 fs. Tenta-se explicar isto como sendo fluorescência de um estado escuro por empréstimo de

intensidade (*intensity borrowing*), contudo este processo também deveria permitir ver uma absorção para este estado “escuro”. Mesmo a baixas temperaturas isto não é observado.¹⁴¹

Por estas razões, afirma-se que a banda de depleção no IR pertence ao estado S_2 . Isto, então, reconcilia várias observações experimentais da dinâmica de absorção ultra-rápida e de fluorescência bem como a dependência de energia da janela de depleção.

Sobre a origem do S^*

Resta uma questão a ser respondida: se o S^* não é um estado eletrônico devido a seu desvio da regra da lacuna de energia, e se ele não sofre qualquer modificação no experimento de depleção, qual o mecanismo de transferência de população para este estado?

No experimento de bombeio e prova observou-se que o S^* relaxa para o estado fundamental e que pode ser associado a um estado fundamental quente (*hot-S₀*). Existe um efeito que está inevitavelmente presente quando se usa pulsos de femtossegundo, Espalhamento Raman Impulsivo.^{133, 142, 143} Um pulso ultra-curto com sua banda espectral larga contém tanto frequências de bombeio quanto uma pequena fração de intensidade na região de emissão Stokes, suficiente para induzir uma transição Raman para níveis vibracionais superiores. Além disso, devido ao deslocamento dos mínimos do potencial, os fatores de Franck-Condon são maiores para transições do estado S_2 inicialmente excitado, sem excitações $C=C$, para um estado S_0 excitado vibracionalmente (“quente”). De fato, a absorção do S^* no M11 casa perfeitamente com o pico do espectro de fluorescência do S_2 - S_0 em 532 nm.¹⁴⁴ Aqui é proposto que o S^* é populado instantaneamente por Espalhamento Raman Impulsivo do pulso de bombeio, e magnificado devido a ressonância eletrônica. A conversão interna do S_1 - S_0 popula adicionalmente o S_0 , possivelmente levando a outros modos que não os ativos por espalhamento Raman. De forma que o S^* vive tanto quanto a população de S_1 . Isto explica naturalmente a adaptação ao tempo de vida do S_1 para $N < 11$ e o tempo de vida constante da relaxação vibracional dentro do estado fundamental para carotenóides mais longos.

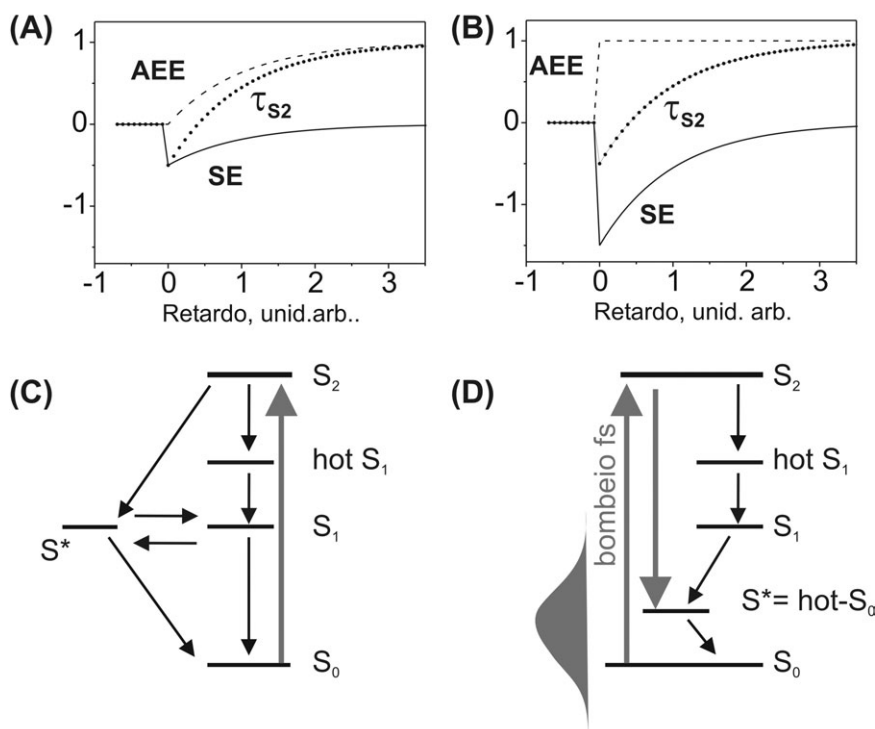


Figura 6.13 – Modelos de fluxo de energia investigados. A questão se S^* é populado instantaneamente ou não é de difícil solução. Tudo se deve a superposição da absorção transiente no estado excitado AEE e a emissão estimulada ES do S_2 . No gráfico (A), a absorção transiente sobe com τ_{S_2} e a ES decai com τ_{S_2} . No gráfico (B), a ES continua decaindo com τ_{S_2} , mas a absorção transiente é instantânea. No modelo (C) o S^* é simulado como sendo um estado excitado ($1B_u^-$), enquanto no modelo (D) ele é simulado como um estado fundamental vibracionalmente quente populado por espalhamento Raman ($\text{hot-}S_0$).

A análise evolutiva de alvos (veja sessão 3.5) é mais um argumento para esta hipótese. Os dois possíveis modelos da Fig. 6.13 permitem que S^* e S_1 possam trocar população. O algoritmo foi aplicado aos dados brutos da Fig. 6.7 para cada carotenóide e mostrou que o ajuste do modelo da hipótese aonde S^* é um $\text{hot-}S_0$ apresenta um χ^2 menor. Dos resultados obtidos, observa-se também que:

1. A inclusão de um estado precursor ao S_1 é necessária. O $\text{hot-}S_1$ absorve em uma janela espectral semelhante mas com tempos de vida inferiores.
2. A taxa de conversão $S_1 \rightarrow S^*$ é menor que 10% e na direção contrária menor que 2%.
3. Os tempos de vida obtidos concordam com os medidos pelo experimento de bombeio e prova.
4. Os carotenóides com grupos semelhantes nas suas extremidades apresentam bandas mais largas. O licopeno, que não tem os mesmos grupos terminais

cíclicos que os outros carotenóides foi o que apresentou melhor separação de suas bandas. Este comportamento já é conhecido da literatura.¹³⁶

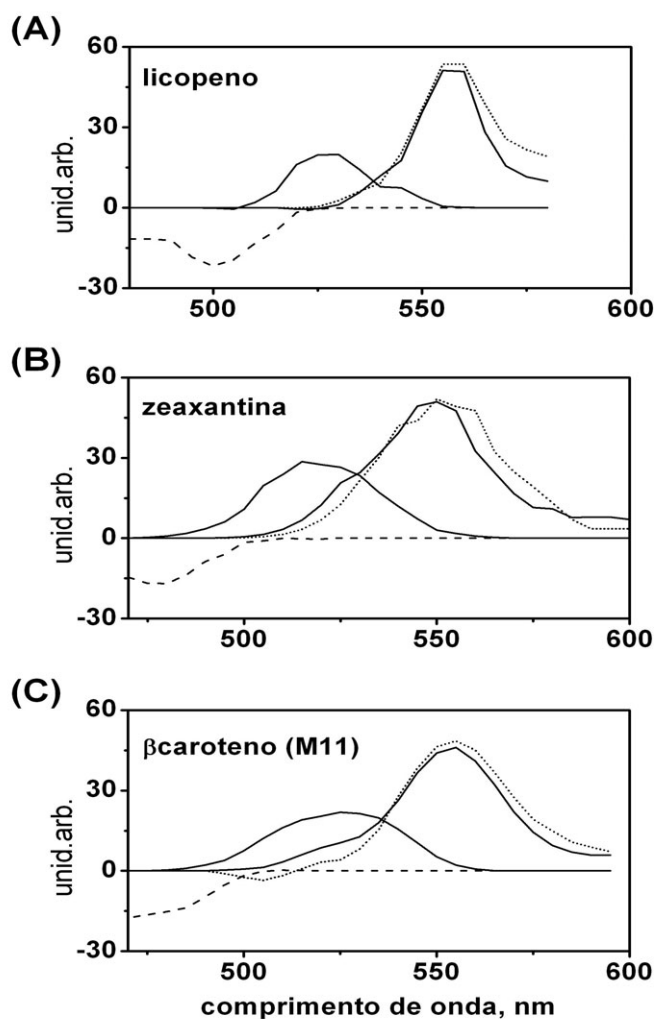


Figura 6.14 – Resultados da análise evolutiva de alvos para três carotenóides com o mesmo número de ligações duplas conjugadas. O espectro de S_1 e S^* são bem distintos. Contribuições adicionais do $hot-S_1$ (linha pontuada) e do bleach do S_0 (linha tracejada) também podem ser vistas.

Esta hipótese é fortemente justificada se for observado outro resultado final para o M15 quando este foi excitado em diferentes posições da banda S_0-S_2 . Ao variar o comprimento de onda do laser de bombeio de 550 nm para 510 nm, excitando por conseguinte as bandas 0-0, 0-1 e 0-2, pode-se comparar as populações dos estados S_1 e S^* integrando as regiões espectrais correspondentes. Realizando isto para regiões comparáveis relacionadas a S^* (570 – 610 nm) e S_1 (610 – 670 nm) e plotando as razões entre estes valores como na Fig. 6.15, observa-se que quanto energética for a excitação em S_2 , mais população em S^* é gerada. Estes resultados podem ser compreendidos se for analisado um experimento análogo realizado para all-trans-neurosperene.¹⁴⁵ Foi observado que a emissão estimulada é fortemente afetada

quando a excitação for da banda 0-0 para 0-1 na transição S_0 - S_2 . A emissão 1-1 pode ser aumentada e a 1-2 diminuída quando S_2 for excitado no $\nu = 1$, o que significa somente um melhor fator de Franck-Condon, espelhando o deslocamento das superfícies potenciais. O mesmo está acontecendo para o M15 quando este é excitado em níveis vibracionais excitados do S_2 : o espalhamento Raman impulsivo é acentuado e S^* é mais populado (+28%).

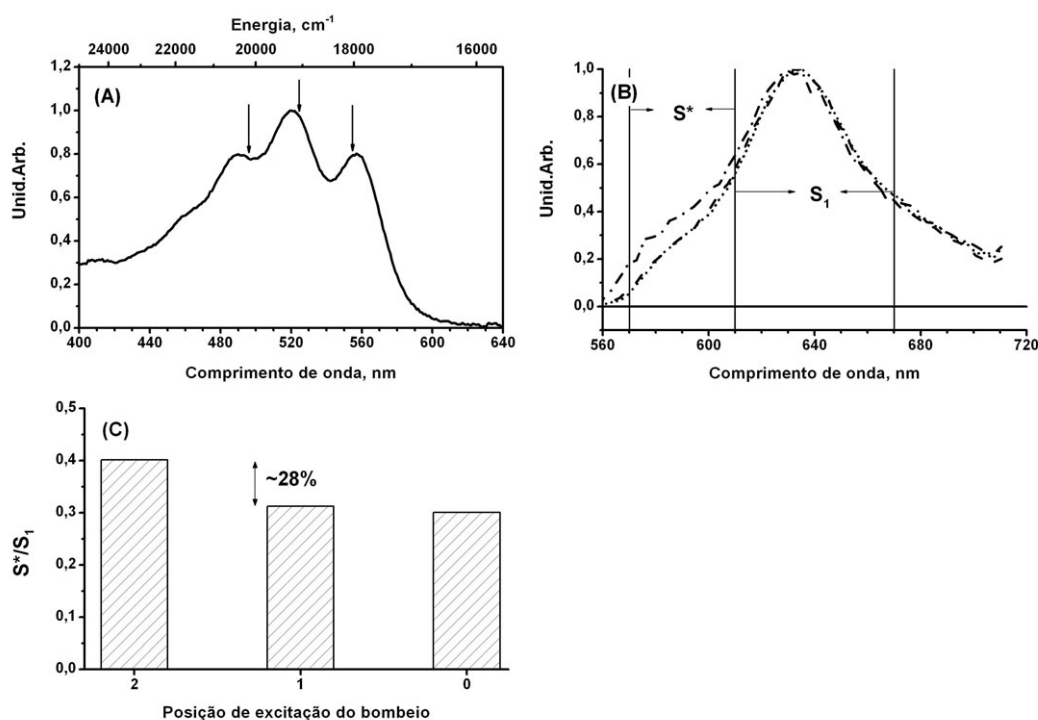


Figura 6.15 – (A) Absorção estática do M15 e os respectivos comprimentos de onda de excitação. (B) Os espectros de AEE máximos para cada diferente excitação: linha pontilhada para 0-0, linha tracejada pra 0-1 e linha alternando traço e ponto para 0-2. (C) A razão S^*/S_1 versus a posição do comprimento de onda da excitação indicadas no gráfico (A).

6.2 Carotenóides no Complexo de Coleta de Luz

6.2.1 Introdução

Uma vez que mais luz foi lançada sobre o fluxo de energia dos carotenóides livres em solução, a pergunta que naturalmente segue é: como se comporta o fluxo de energia quando o carotenóide está inserido no complexo fotossintético? Sabe-se que a transferência para a clorofila da energia absorvida inicialmente pelo carotenóide concorre com o processo de conversão interna no carotenóide.¹⁴⁶ A fotossíntese em organismos simples baseia-se na

eficiência desta transferência através de processos em cascata e na rede de fluxo de energia dos carotenóides.

No caso da bactéria púrpura, o carotenóide absorve nas regiões azul-verde do espectro e as bacterioclorofilas (clorofilas encontradas em bactérias) no amarelo e infravermelho (Fig. 6.16). Estes dois tipos de moléculas estão inseridos em uma estrutura maior denominada de complexo de coleta de luz, ou ainda, antena de coleta de luz (Light-Harvesting Complex ou LH2), que disponibiliza a energia absorvida para uma outra estrutura separada espacialmente, o Centro de Reação. O LH2 apresenta uma simetria circular observada em 1995 a nível atômico por difração de raio-X.¹⁴⁷ Em um anel agrupam-se 18 bacterioclorofilas (BChl) a uma distância de 9 Å que recebem o nome de B850 devido ao máximo de sua absorção (Fig. 6.16). Próximos as BChls, 9 carotenóides do tipo Rodopina glucosídeo ($N=11$) agrupam-se a uma distância de 3.6 Å. O Rodopina glucosídeo é muito semelhante em dinâmica e estrutura ao licopeno investigado na sessão anterior. Além destas duas moléculas, mais um tipo de BChl também está presente no LH2. Nove B800 estão paralelos ao plano do anel dos B850 a uma distância de 18 Å e 20 Å entre si, mas somente a 3.4 Å dos carotenóides. A estabilidade mecânica desta estrutura é mantida por um conjunto de dois cilindros de proteínas, um interno e outro externo.

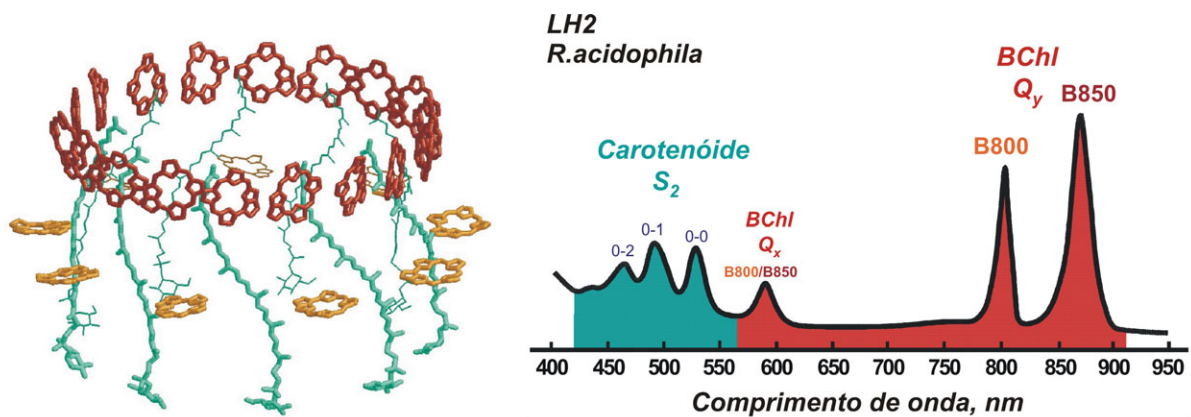


Figura 6.16 –O complexo fotossintético LH2 com suas principais estruturas. A disposição de cada molécula é mantida por um grupo de proteínas auxiliares (não desenhadas) que não tomam parte ativamente na fase clara da fotossíntese.

A transferência intermolecular de energia acontece através de Interação Coulombiana (Förster-Transfer) sobre termos de dipolo-dipolo ou ordens mais altas até levar a energia ao seu alvo, o estado singlete de mais baixa energia do LH2, denominado de Q_y do B850.¹⁴⁸⁻¹⁵⁰ A natureza, então, disponibiliza um estado com energia mais baixa ainda, o estado Q_y do B880 no complexo de coleta de luz LH1, que rodeia o Centro de Reação. Neste trabalho, a dinâmica

ultra-rápida no LH2 foi investigada pela sua importância nos primeiros momentos da fotossíntese.

O modelo padrão do fluxo de energia no LH2 da *R. acidophila* consiste na absorção de luz pelo estado S_2 do carotenóide Rodopina glucosídeo e sua transferência em torno de 0.3 ps para o B800, enquanto o S_2 relaxa internamente em 60 fs para o estado S_1 (Fig. 6.17).¹⁵¹ Estes dois possíveis caminhos de relaxação recebem praticamente a mesma quantidade de energia: 51% segue via S_2 BChl e 49% relaxa para o S_1 do carotenóide. Da energia que chega no S_1 , em torno de 5% da energia é transferida ainda para o B800, enquanto o resto da energia relaxa em torno de 3.8 ps para o estado fundamental. A eficiência quântica da transferência de energia Car-BChl fica em torno de 56%, o que é infinitamente pouco frente a outras espécies. *A. sphaeroides* apresenta 95% de eficiência no processo equivalente de transferência.^{151, 152}

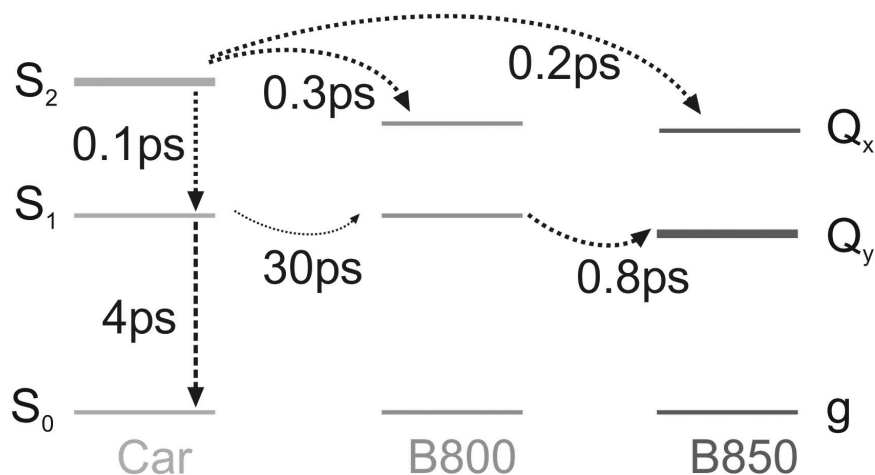


Figura 6.17 – Modelo padrão para o fluxo de energia no LH2.

Recentemente um novo canal de desativação do S_2 foi encontrado para outras duas espécies de bactérias, um no LH1 da *Rhodospirillum rubrum*¹³¹ e outro no LH2 *Rhodobacter sphaeroides*¹⁵³. Este novo canal leva a população ao estado triplete em uma escala de tempo ultra-rápida. Na última espécie, este novo canal exerce um papel importante na transferência de energia para a BChl. Para a espécie *R. acidophila* a existência de um decaimento e um canal de transferência alternativos ainda não foram estabelecidos.

A fim de investigar novos canais de relaxação no carotenóide no LH2 e o modelo encontrado na sessão anterior para carotenóides de diferentes comprimentos, aplicou-se a técnica de bombeio e prova em conjunto com uma análise evolutiva de alvo, comparando ao final os resultados com o modelo encontrado na sessão anterior para carotenóides livres em solução.

6.2.2 Descrição Experimental

Preparação da Amostra

Culturas de *R. acidophila* cepa 10050 foram cultivadas e o LH2 extraído como detalhado na Ref¹⁵¹. A solução estocada foi diluída em uma solução buffer de TRIS:HCl (50mM, pH8) com 0.3 % de detergente LDAO a fim de prevenir agregação. As amostras tiveram sua absorção em 490 nm ajustada entre 0.25 and 0.35 DO, em uma célula rotativa com 0.2 mm de espessura como a descrita na sessão 3.4.

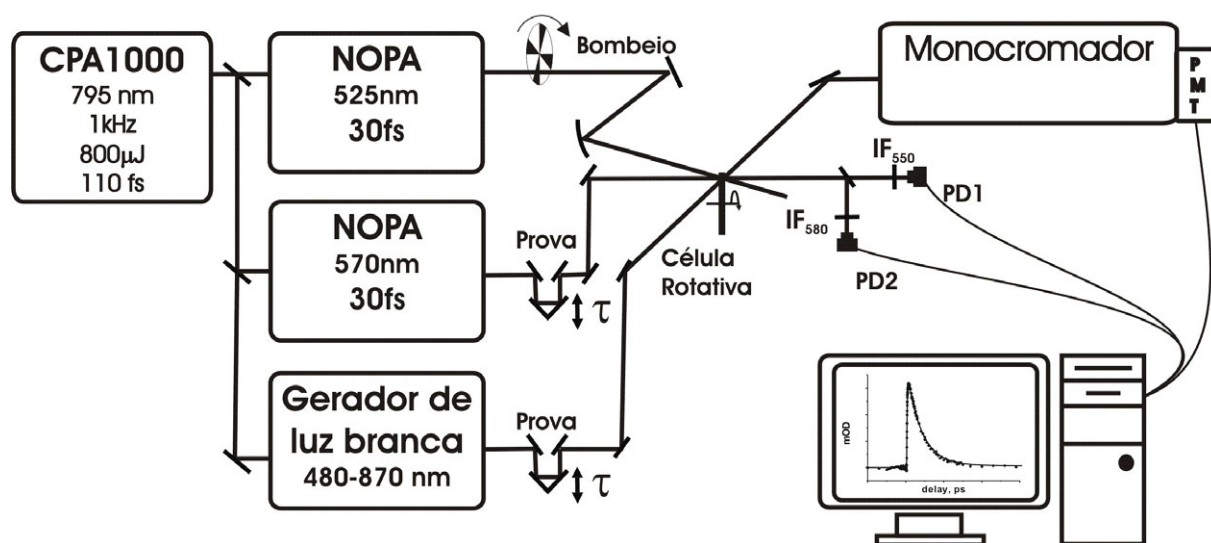


Figura 6.18 – Montagem experimental utilizada nos experimentos de absorção transiente no LH2.

Bombeio e prova

A montagem experimental (Fig. 6.18) utilizada no estudo do LH2 não diferiu significativamente da montagem detalhada no item 6.1.2. A emissão de um NOPA em 525 nm foi usada para excitar o estado S_2 do carotenóide. Dois tipos de provas foram utilizados: (1) luz branca gerada em um cristal de safira por um feixe atenuado em 800 nm e (2) um segundo NOPA operando com uma banda espectral larga contendo comprimentos de onda nas regiões espectrais de interesse (550 e 580 nm).

6.2.3 Resultados e Discussão

Absorção Transiente – excitação com um fóton

Três janelas espectrais de interesse foram caracterizadas: 550, 580 e 880 nm (Fig. 6.19). A cinética em 580 nm é conhecida por refletir a absorção do estado excitado (AEE) relativa a S_1-S_n .¹⁵¹

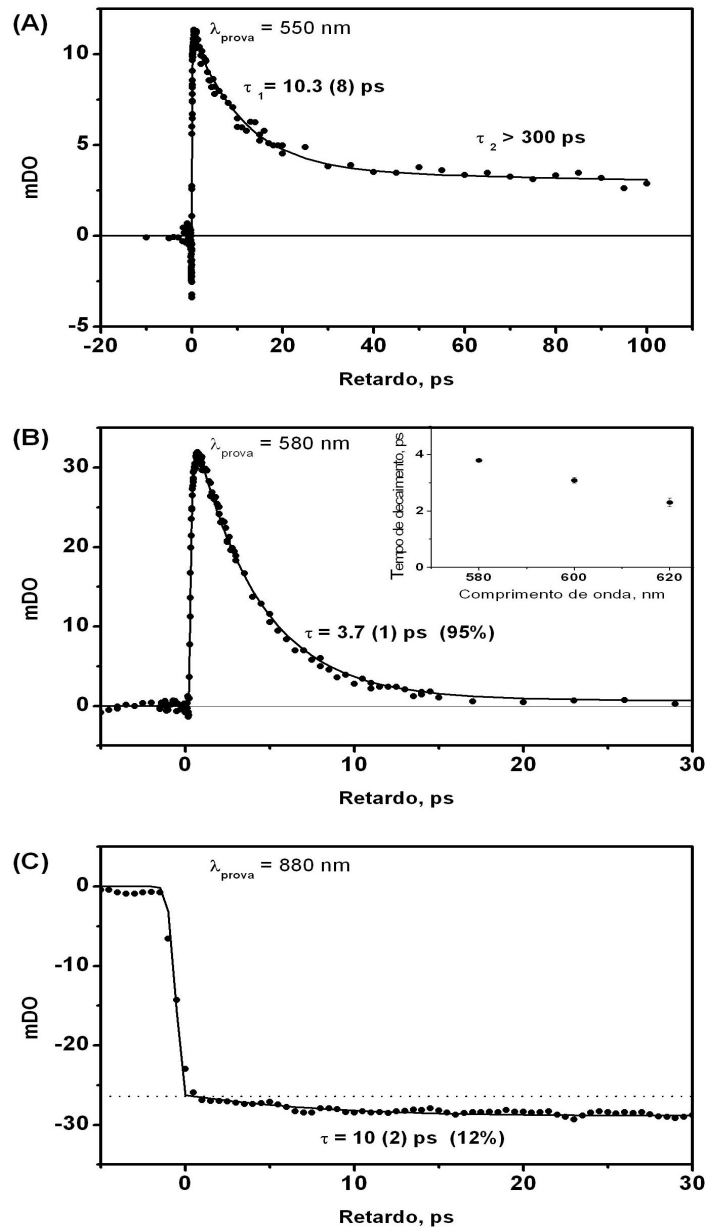


Figura 6.19 – Transientes medidos para comprimentos de onda específicos: (A) 550 nm, (B) 580 nm e (C) 880 nm.

1. Estado S_1 (580 nm): o traço da Fig. 6.19B foi ajustado com um decaimento exponencial, convoluído com a função resposta instrumental (gaussiana). O pequeno sinal medido em longos retardos foi subtraído. Ele foi suposto como sendo instantâneo e constante, e associado a AEE do BChl. O tempo de decaimento do S_1 resultante é de 3.7(1) ps com somente uma pequena contribuição (~5%) de uma componente muito mais lenta, em excelente concordância com medidas anteriores. Quando a asa vermelha da banda do S_1 é testada ($580 < \lambda < 620$ nm)(inset da Fig. 6.19B), observa-se tempos de decaimento mais rápidos, refletindo o resfriamento de estados vibracionais quentes do S_1 (hot- S_1). Dentro da resolução ~70 fs não há nenhuma oscilação coerente e o espectro de Fourier do decaimento exponencial restante não tem estrutura.
2. Estado S_{LH2}^* (550 nm): a cinética medida em 550 nm é apresentada na Fig. 6.19A. De acordo com a notação utilizada anteriormente¹³¹ e a fim de diferenciar este sinal do S^* encontrado para carotenóides livres em solução, denomina-se aquele a partir de agora de S_{SOL}^* , enquanto este de S_{LH2}^* . A absorção neste comprimento de onda é menos intensa mas claramente mostra uma componente que vive por um longo tempo (notar a escala de tempo diferente entre as Fig. 6.19 A e B). O sinal é ajustado com duas exponenciais, novamente convoluídas com a função resposta instrumental. O tempo de decaimento mais rápido é ajustado como sendo 10.3(8) ps. O decaimento mais lento, por sua vez, é muito mais longo do que é possível medir com precisão com a linha de retardo utilizada, de forma que se pode afirmar somente que esse é superior a 300 ps. Este sinal de longa duração é uma indicação de um estado tripleto no carotenóide, o qual se sabe para outras espécies que a banda de absorção está localizada entre a banda do *bleach* e a banda do S_1 . No ajuste foi ainda incluída uma contribuição adicional negativa que decai mais rápido que 100 fs. Este sinal de *bleach* é atribuído à emissão estimulada do S_2 em momentos iniciais da excitação desse estado. Obtém-se também do ajuste que tanto o retardo entre a AEE do S_{LH2}^* e as contribuições do *bleach* do S_2 quanto o tempo de subida do S_{LH2}^* são ambos mais rápidos que 100 fs, já indicando uma população direta do S_{LH2}^* via o S_2 .
3. Estado Q_y (880 nm): a Fig. 6.19C mostra a cinética da emissão estimulada da BChl do estado B850 Q_y (medido em 880 nm) e ajustado com uma exponencial dupla, convoluída com a função resposta instrumental (gaussiana). A componente com

mais peso tem um tempo de subida de aproximadamente ~ 200 fs e é devida à transferência de energia do estado inicialmente excitado. Adicionalmente, existe uma componente menor (12%) com um tempo de subida mais lento, ajustado com 10(2) ps. Como comparação, é interessante notar que a escala de tempo da transferência de energia entre o B800 e o B850 é de 0.9 ps. Aqui, identifica-se esta componente como a transferência de energia dos estados singletes de mais baixa energia do carotenóide, o S_1 e o S^*_{LH2} , para a BChl, visto que o tempo de subida é mais longo que o tempo de vida do S_1 . Um ajuste com exponenciais crescentes múltiplas não resultou em uma melhora do ajuste dos pontos experimentais. Em experimentos realizados por outros grupos, esta subida do sinal da BChl na mesma espécie foi medida como sendo ~ 6 ps em 870 nm, mas não pode ser associada a qualquer estado do carotenóide.¹⁵¹ Aqui é proposto que esta observação experimental reflete a transferência de energia do canal de relaxamento de energia S^*_{LH2} .

É interessante discutir como uma transferência de energia de um estado singlete para um tripleto ($S^*_{LH2} \rightarrow T$) ocorre em uma escala de tempo tão curta, visto que uma inversão de spin está acontecendo. Segundo Tavan e Schulten,¹²⁴ uma excitação de um singlete pode ser reescrita como o produto de dois estados tripleto $T^{(1)}$ e $T^{(2)}$ com spins $\{0, 1\}$, cada um localizado em uma metade da molécula. A soma das duas metades resulta em um estado singlete global. Na presença de um fator que possa causar uma quebra de simetria qualquer, i.e., um campo local, o estado singlete pode se desfazer em dois estados tripletes, conhecida por teoria de homofissão nuclear. Tal quebra de simetria não se pode descartar quando o carotenóide está no LH2, visto que ele não assume mais uma estrutura linear, mas é deformado e assume uma forma helicoidal.¹⁴⁷ Mesmo os tempos de 10 ps para formação do tripleto já foram observados na transição de singlete-triplete em polímeros orgânicos conjugados, onde 90% da população de um estado tripleto surge em 1.5 ps!^{154, 155}

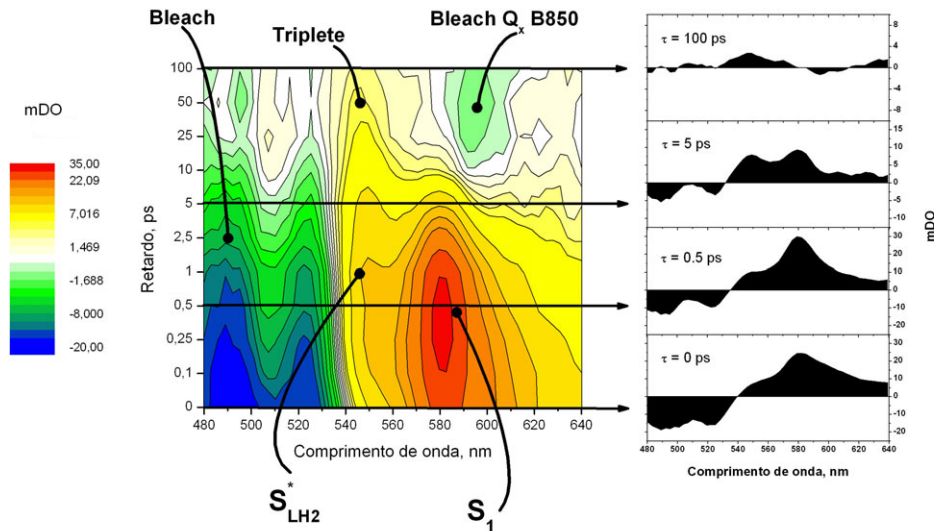


Figura 6.20 – Gráfico 2D contendo os dados brutos da absorção transiente para o LH2. Note a absorção do triplete que vive muito tempo em torno de 550 nm.

A crença comum que o estado triplete é localizado no carotenóide é também fundamentada no seguinte teste experimental de saturação: ao aumentar a energia do laser de bombeio, encontra-se comportamentos iguais de saturação para o sinal em 550 e 580 nm, enquanto o sinal BChl B850 satura muito antes.

Complementar às curvas cinéticas resolvidas em comprimentos de onda são os espectros de absorção transiente medidos em retardos selecionados. Nos dados brutos da Fig. 6.20, pode-se observar três contribuições principais: (1) em 490 nm e 525 nm, o rápido *bleach* S_0 - S_2 com as bandas vibracionais 0-1 e 0-0 fáceis de serem observadas; (2) em torno de 550 nm, o decaimento de S_{LH2}^* e a absorção persistente do estado triplete T; (3) tendo um máximo em 580 nm, a absorção do S_1 , junto com o resfriamento vibracional inicial no ombro vermelho desta banda (600-640 nm). Adicionalmente, em retardos muito mais longos, o *bleach* do BChl Qx em 590 nm e a AEE do Qy podem também ser observados.

Análise Evolutiva de Alvos

A simples inspeção dos dados brutos e seus respectivos transientes realizada na sessão anterior já mostra a existência irrefutável de um estado triplete. Contudo, a análise comparativa nos diz muito pouco sobre o fluxo de energia no carotenóide. A fim de modelar a desativação da energia absorvida pelo carotenóide utilizando a nova ferramenta apresentada na sessão 3.5, utilizou-se um conjunto de até 7 estados com doze taxas de transição inter-estados k_{ij} diferentes de zero. A fim de verificar se toda esta complexidade era realmente

necessária, testou-se também modelos restritos, como os da Fig. 6.21 aonde o número de estados e/ou taxas de transição foram simplificados. De todo o conjunto de pontos no espaço tempo-comprimento de onda que determinam o χ^2 , estas modificações afetam substancialmente, na verdade, somente uma pequena parte, e.g., a subida de um sinal é retardada ou é feita instantânea. Mudanças no χ^2 com diferentes modelos só são tomadas como significativas quando estas excedem o nível de ruído dos valores de χ^2 ótimos em corridas sucessivas do algoritmo usando o mesmo modelo. O nível de ruído foi $< 10^{-4}$.

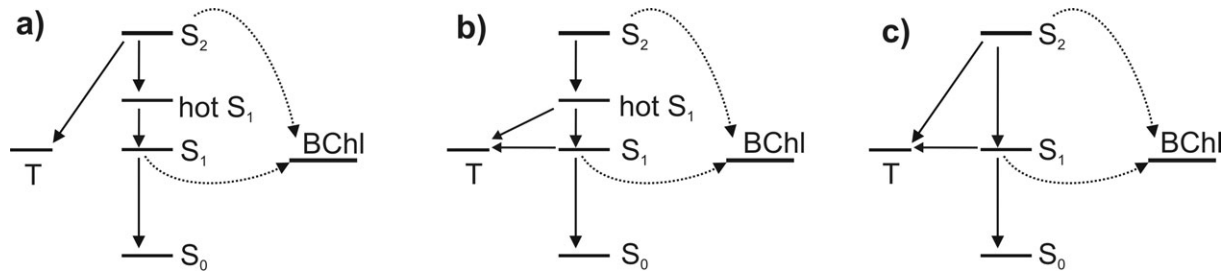


Figura 6.21 – Alguns dos diversos modelos para o fluxo de energia no LH2 utilizando 3 possíveis cenários de população do estado tripleto. O estado tripleto é populado diretamente de somente de S_2 (A), S_1 e $hot-S_1$ (B) e S_2 e S_1 (C).

Em cada cenário, cada espectro alvo está livre para ser ajustado. Uma componente de *bleach* está presente em todos os modelos; da mesma forma, uma contribuição fixa da AEE do BChl e do *bleach* do Qx. Em modelos mais elaborados, uma componente longa foi também incluída na região do *bleach*. O foco principal é a questão da existência e interrelação entre os estados S_1 , $hot-S_1$, T e S_{LH2}^* .

Da análise dos ajustes com modelos cinéticos restritos, pode-se realizar as seguintes afirmações:

1. População direta do estado tripleto T a partir de S_2 sem um estado intermediário é completamente descartado, visto que isto aumenta o χ^2 em 4% (vide também o decaimento bimodal da Fig. 6.19A). É necessário, assim, um estado intermediário.
2. População do tripleto a partir de S_1 também é excluída, pois nesta situação o χ^2 ótimo aumenta em 2%. A absorção inicial em 550 nm não é simplesmente um ombro do S_1 , mas mostra cinética independente, i.e., reflete um estado independente S_{LH2}^* .
3. Sem o $hot-S_1$, o espectro ajustado resultante relativo a S_1 somente concorda com os dados para retardos temporais intermediários, e o tempo de vida neste

caso do S_1 (<3 ps) não é consistente com o retorno do *bleach*. Isto faz com que o χ^2 aumente em mais de 50%.

- Um modelo aonde o hot- S_1 é independente do S_1 mas com um decaimento mais rápido dispensa o lento tempo de subida no máximo da AEE do S_1 (Fig. 6.20 em 580 nm). A melhor solução é fazer o estado hot- S_1 como um verdadeiro precursor do S_1 . Talvez a inclusão de estados adicionais intermediários possa refletir melhor o processo de resfriamento contínuo, mas isto ainda não foi implementado.

Das taxas de conversão obtidas no ajuste do modelo com todos os 7 estados, com 3 caminhos de relaxação a partir do S_2 (S_{LH2}^*/T , hot- S_1/S_1 e BChl) e interconversão entre todos estes canais, pode-se concluir:

- A taxa de conversão do S_{LH2}^* no S_1 é inferior a $(150 \text{ ps})^{-1}$, correspondendo a menos de 1.3% da população. Fluxo do triplete para qualquer outro estado é zero na escala de tempo do experimento.
- Na direção oposta, a taxa de conversão do hot- S_1 para o S_{LH2}^* ou T é inferior a $(100 \text{ ps})^{-1}$, correspondendo a menos de 0.6% da população. O limite superior para a taxa de conversão do S_1 tanto para o S_{LH2}^* como para o T é de $(60 \text{ ps})^{-1}$ ou 1.6% da população. Os dois caminhos parecem ser distintos.

Os melhores ajustes estão na Fig. 6.22B e Tabela 6.2. O modelo correspondente da rede do LH2 (Fig. 6.22A) descreve S_1 e T como dois canais de desativação do S_2 independentes, com estados precursores, hot- S_1 e S_{LH2}^* , respectivamente. Não existe essencialmente nenhuma transferência de energia entre eles. A Fig. 6.22C mostra a solução ótima para as populações dependentes do tempo de cada estado.

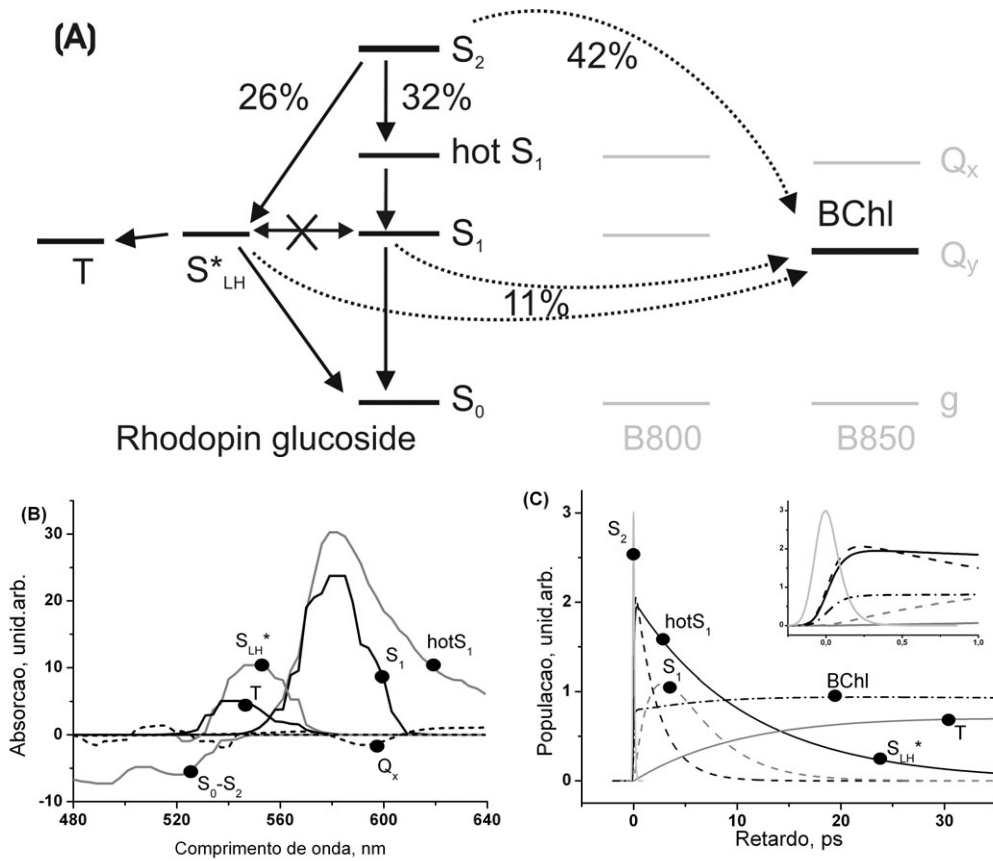


Figura 6.22 – O melhor modelo ajustado para o sistema de níveis do LH2 e o seu fluxo de energia (A). A análise evolutiva de alvos fornece os perfis espectrais (B) e os transientes para cada estado do modelo (C).

Estes resultados apresentam mais argumentos para os mecanismos envolvidos na população de estados tripletes em outras duas espécies, *R.rubrum*¹³¹ e *R.sphaeroides*¹⁵³, mesmo sendo espécies e abordagens diferentes do problema.

A razão da divisão de energia do S_2 para cada um dos três possíveis canais de relaxação é de 32:26:42% ($\pm 5\%$) ($hot-S_1$, S_{LH2}^* e BChl) é altamente reproduzível em corridas sucessivas do algoritmo. Além disso, o tempo de vida ajustado de S_2 de 80 fs é ligeiramente superior ao encontrado por Macpherson et al.¹⁵¹

Três canais contribuem para a transferência de energia para a BChl: S_2 (42% da energia total de excitação), S_1 (4%) e S_{LH2}^* (7%), resultando em uma eficiência total de 53(10)%. Este valor compara-se muito bem com o valor determinado diretamente por medida de eficiência de fluorescência (56(1)%). A transferência do S_2 acontece tanto diretamente via B850 quando indiretamente via B800. Uma pequena transferência (<2%) via $hot-S_1$ não pode ser excluída pois o algoritmo não converge corretamente caso este canal seja deixado livre para ser ajustado. Como já mencionado, a inclusão de estados intermediários neste caso pode talvez ajudar o algoritmo a modelar melhor o processo de resfriamento vibracional contínuo e

a mudança da atividade de transferência durante este resfriamento. As taxas da transferência do S_1 para o BChl e o decaimento para o estado fundamental coincidem com os valores determinados em Macpherson et al.¹⁵¹ S_{LH2}^* se divide igualmente na fissão em tripletes, transferência de energia para a BChl e decaimento para o S_0 com taxas inversas de ~ 30 ps. O tempo de vida resultante do S_{LH2}^* concorda com a escala de tempo de 10 ps medida na dinâmica em 550 nm (Fig. 6.19A).

Tabela 6.2 – Taxas e fluxo de energia para o melhor modelo ajustado no LH2.

ESTADO FONTE	Inverso das taxas de decaimento k^{-1} nos canais de decaimento assinalados e contribuição percentual de cada um deles no fluxo da desativação do estado fonte			Contribuição na transf. de energia para a BChl
S_2	hot S_1 260 fs, 32 \pm 5%	S_{LH}^* 300 fs, 26 \pm 5%	BChl 190 fs, 42 \pm 7%	42 \pm 7 %
hot S_1	S_1 1.5 \pm 0.2 ps	$S_{LH}^*/T >100$ ps, <2%		
S_1	S_0 4.2 \pm 0.2 ps	$S_{LH}^*/T >60$ ps, <5%	BChl 35 \pm 5 ps, 11 \pm 3%	4 \pm 1 %
S_{LH2}^*	S_0 32 \pm 5 ps, 34 \pm 6 %	T 28 \pm 5 ps, 39 \pm 8%	BChl 42 \pm 7 ps, 26 \pm 6%	7 \pm 3 %

A transferência de energia do S_1 e do S_{LH2}^* é responsável pela lenta subida do sinal em 880 nm. Visto que o modelo não inclui a dinâmica da transferência entre B800 e B850 da ordem de 0.9 ps, ele pode superestimar um pouco a pequena contribuição dos estados singletes S_1 e S_{LH2}^* quando se compara com a mesma transferência do S_2 via B800, pois ambos os canais não são instantâneos e podem se compensar parcialmente no ajuste da cinética.

Um bom indicador da qualidade do modelo é a convergência com sucesso do algoritmo mesmo sem uma suposição inicial sobre espectros alvos e tempos de decaimento. Este é caso para o modelo ótimo acima descrito. Para uma escolha judiciosa da adaptação do comprimento do passo (probabilidade de mutação, 0.5; fator de contração, 0.9; limiar, 0.7, na notação de Zeidler et al.³¹), convergência é alcançada após ~ 2000 gerações. Estes resultados podem ser utilizados como suposições iniciais em otimizações subseqüentes. Uma segunda corrida de ajuste nos mesmos dados irá gerar então espectros suavizados e com baixo ruído. Embora os tempos de decaimento encontrados através da Análise Evolutiva de Alvos sejam consistentes com os ajustados através das cinéticas individuais, a incerteza é cinco vezes superior. Talvez uma redução do número de parâmetros assumindo espectros do tipo gaussianos possa aumentar a precisão.

Estrutura Eletrônica do Estado Triplete, Estados Escuros e S_{LH2}^* versus S_{SOL}^*

Poderia-se ainda se questionar se as duas componentes em 550 nm não poderiam simplesmente refletir o resfriamento vibracional do estado triplete com uma taxa inversa de ~ 300 fs. De fato, o modelo utilizado faz uso de dois estados precursores deslocados para o vermelho em total analogia. No entanto, a banda precursora do estado triplete apresenta transferência de energia para a BChl, enquanto o triplete não o faz. Isto é uma forte evidência que o estado precursor de T é um estado singlete independente.

Outra questão pertinente é se o S_{LH2}^* não poderia ser um dos estados escuros, que não foram observados em carotenóides livres. O S_{LH2}^* apresenta uma contribuição independente na transferência de energia e tem um espectro não-emissivo, consistente com a teoria para ambos $1B_u^-$ e $2A_g^-$. Sua AEE característica também aparece em carotenóides com menos de 10 ligações duplas conjugadas, aonde somente o $1B_u^-$ seria energeticamente possível.¹⁵⁶ Além disso, a partir da teoria de homofissão nuclear discutida anteriormente¹²⁴, a energia do S_{LH2}^* necessitaria ser pelo menos o dobro da energia do estado triplete. Para o M11, o único carotenóide aonde todas as energias necessárias estão medidas, sabe-se que o estado triplete T_1 (identificado como $1^3B_u^-$) está entre 8050 cm^{-1} ¹⁵⁷ e 6790 cm^{-1} ¹⁵⁸, o que resulta no mínimo $13580\text{--}16100\text{ cm}^{-1}$ para o estado S_{LH2}^* . Esta faixa está razoavelmente acima das energias consideradas corretas para o S_1 , entre 14100 e 14500 cm^{-1} ,^{122, 159} o que sugere que realmente o triplete não está sendo populado pelo S_1 . Baseado em todas estas indicações, tende-se aqui a indentificar o S_{LH2}^* como sendo provavelmente o $1B_u^-$.

Concluindo, os estados S_{LH2}^* e o S_{SOL}^* podem ser diferenciados por mais um argumento. Além dos resultados da depleção quando o carotenóide está em solução, a resposta pode ser encontrada na razão entre os sinais do S_1 e respectivos S^* : S_{LH2}^*/S_1 do Rodopina glucosídeo no LH2 é 80% maior do que S_{LH2}^*/S_1 em solução para o licopeno, que, como já foi comentado, tem essencialmente a mesma estrutura e dinâmica. Isto significa que o canal envolvendo o S_{LH2}^* só estaria aberto quando o carotenóide está distorcido pelas restrições geométricas presentes no LH2, levando a uma rede de desativação de energia dependente do ambiente. Apesar do S_{SOL}^* ($\equiv hot-S_0$) não ter sido observado no ambiente fotossintético não significa que ele não está participando da dinâmica. O sinal intenso da absorção do S_{LH2}^* e T_1 deve estar encobrendo a banda de absorção do S_{SOL}^* . De fato, a razão S_{LH2}^*/S_1 no LH2 é bem maior que S_{SOL}^*/S_1 em solução (compare espectros para $\tau \sim 0.5$ ps do Rodopina glucosídeo na Fig. 6.20 com os do licopeno na Fig. 6.7). Na Fig. 6.23 o esquema final dos níveis de energia para carotenóides é esquematizado.

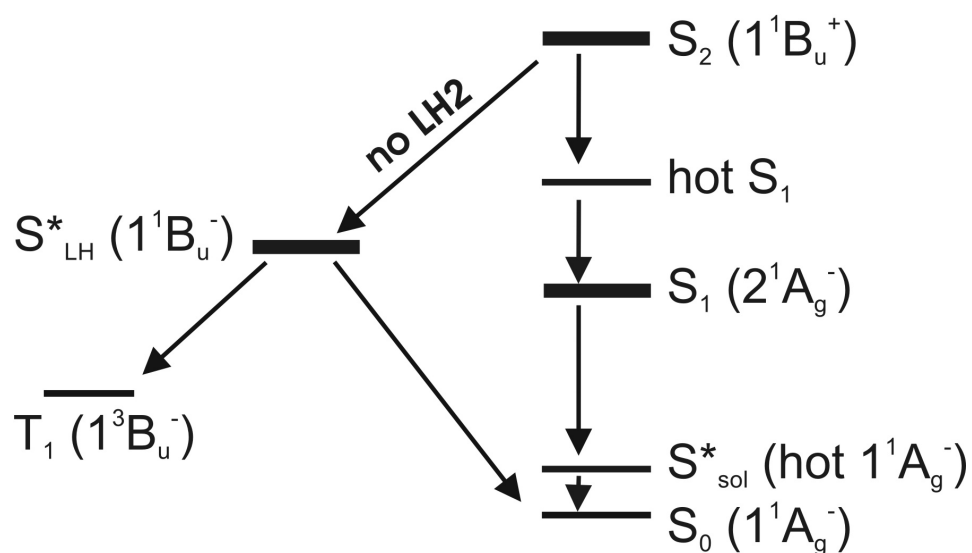


Figura 6.23 – Modelo unificado de carotenóides quando livres em solução com os níveis que surgem quando inseridos na estrutura do LH2.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES

E

PERSPECTIVAS

Esta tese investigou a dinâmica ultra-rápida em 3 sistemas físicos de complexidade crescente utilizando pulsos ultracurtos. Para este estudo foram implementadas e analisadas 4 diferentes técnicas espectroscópicas resolvidas no tempo: CARS, TRHRS, Bombeio-Prova e Bombeio-Depleção-Prova. A técnica de Bombeio-Depleção-Prova foi pela primeira vez utilizada em carotenóides, possibilitando observar dinâmicas nunca vistas por qualquer outra técnica experimental. A técnica de TRHRS foi desenvolvida e testada com sucesso pela primeira vez neste trabalho.

O primeiro sistema estudado foi a dinâmica da molécula de H₂ no regime de impacto. Pela primeira vez determinou-se coeficientes de alargamento para o ramo Q devido à colisões entre H₂+H₂ utilizando a técnica de CARS resolvido temporalmente. Os valores encontrados aqui concordaram perfeitamente com os valores encontrados por técnicas resolvidas em frequência. Também foi possível determinar novos coeficientes para o deslocamento das linhas do ramo Q devido a colisões no mesmo sistema. O emprego da mesma técnica em sistemas binários como o H₂+He lançou mais luz sobre a possibilidade de existir alguma não-homogeneidade neste tipo de colisão. O resultados obtidos aqui para o decaimento da coerência dos níveis rotacionais do ramo Q do H₂ mostram que de fato é necessário incluir um certo nível de não-homogeneidade nos modelos teóricos RTBT e FRSR a fim de explicar o alargamento observado. Os alargamentos de linha colisionais obtidos concordam com os valores teóricos estimados por estes modelos. Já para misturas de H₂+N₂, a técnica de CARS resolvido temporalmente foi inconclusiva, não conseguindo resolver temporalmente as duas contribuições, não-homogêneas e homogêneas. Isto é devido ao fato da técnica de CARS não ser capaz de separar conclusivamente as duas contribuições quando estas são de mesma magnitude.

O segundo experimento investigou um sistema mais complexo que colisões binárias entre moléculas no estado gasoso. Utilizando uma nova técnica resolvida no tempo, foi possível observar a dinâmica de relaxação orientacional da acetoneitrila em solução. A nova técnica, denominada de Espalhamento Hiper-Rayleigh Resolvido no Tempo, e sua resposta temporal foram discutidas frente ao formalismo de funções de autocorrelação e de correlações orientacionais de ordens mais altas. O modelamento teórico proposto mostra que dentro do modelo de Debye para a difusão rotacional, tempos associados ao terceiro momento do tempo de difusão (τ_3) e ao primeiro momento (τ_1) devem ser observados. Os resultados experimentais para a acetoneitrila apresentam um decaimento consistente com este modelo ($\tau_3 \sim 850$ fs), concordando também com valores derivados de resultados experimentais e teóricos obtidos por outros métodos. Decaimentos com componentes mais lentas, que

poderiam ser associadas a τ_1 , não foram observadas provavelmente devido à baixa relação sinal/ruído registrada para longos retardos. Além disso, também foi observado experimentalmente uma segunda componente mais rápida (~ 50 fs) que não pode ser explicada dentro do modelo de difusão rotacional livre. Esta componente pode ser atribuída a efeitos reorientacionais coletivos em conjunto com efeitos de superposição temporal do pulsos de bombeio e prova. Esta foi a primeira vez que os tempos de difusão orientacional τ_3 são observados no domínio temporal. A interpretação do sinal desta nova técnica foi testada com sucesso realizando o experimento em o tetracloreto de carbono.

O terceiro sistema investigado foi a dinâmica de relaxação de energia intramolecular de carotenóides. A principal questão da existência ou não de estados adicionais foi abordada utilizando uma modificação da técnica de bombeio e prova, denominada de bombeio-depleção-prova. Dentro da resolução temporal dos experimentos realizados, a presença de novos estados eletrônicos em carotenóides livres em solução é descartada. O modelo de três níveis é suficiente para explicar todos os resultados experimentais. Além disso, uma nova ferramenta de análise de dados foi desenvolvida. A análise de alvos espectrais, baseada em um algoritmo evolutivo, trouxe mais argumentos para o modelo clássico de três níveis. Conclui-se que para carotenóides livres em solução, a região espectral denominada usualmente de S^* não passa de um estado fundamental excitado vibracionalmente (hot- S_0) através de um espalhamento Raman estimulado pelo laser de bombeio. A dinâmica de carotenóides quando inseridos no complexo fotossintético de coleta de luz (LH2) da bactéria púrpura também foi investigado com a técnica de bombeio e prova. Este mostrou, além dos caminhos comumente encontrados em sistemas LH2 de outras espécies, um novo caminho de perda de energia dentro do carotenóide. Observou-se experimentalmente a excitação ultra-rápida de um estado triplete via relaxação eletrônica do estado excitado S_2 , expandindo para três a lista de espécies de bactérias com este canal adicional de perdas em seus complexos fotossintéticos. De forma análoga ao que foi realizado para carotenóides livres em solução, o algoritmo evolutivo foi também aqui empregado. Os resultados obtidos mostram um sistema de níveis de energia mais complexo do que quando o carotenóide está livre em solução. Esta modificação devido ao ambiente é possivelmente gerada pela quebra de simetria do carotenóide quando inserido no complexo LH2, possibilitando o cruzamento entre sistemas (singlete-triplete). A absorção no IR pelas moléculas de bacterioclorofila impede que a técnica de bombeio-depleção-prova seja aplicada no LH2 sem complicações. Ao excitar o LH2 no IR com o pulso de depleção se estaria também excitando as bacterioclorofilas.

Além destes resultados específicos, os três experimentos mostram que técnicas resolvidas no tempo são capazes de não somente complementar técnicas resolvidas espectralmente, mas também de permitir a observação de dinâmicas inacessíveis no domínio espectral. Isto pode ser constatado com as duas novas técnicas desenvolvidas no âmbito desta tese.

Os novos resultados aqui obtidos mostram que diversos novos experimentos podem ser vislumbrados. A incapacidade de se obter um resultado conclusivo em misturas de H_2+N_2 com a técnica de CARS impulsivo pode ser superada com técnicas de ordem mais alta, i.e., envolvendo mais de uma excitação. De forma análoga ao eco de fótons, uma técnica de ordem mais alta, denominada de Raman 2D, poderia também medir com precisão a magnitude da contribuição não-homogênea no sistema colisional H_2+N_2 . Para isto, como já foi comentado no capítulo 4, é necessário o uso de dois OPA a fim de fornecer a energia necessária ao experimento.

O sucesso da técnica de Espalhamento hiper-Rayleigh Resolvido no Tempo incentiva a investigação de novos sistemas. Um sistema binário interessante a ser estudado é a mistura de acetonitrila e tetracloreto de carbono. Os resultados observados para o tetracloreto de carbono mostram que ele não apresenta sinal transiente nesta técnica, o que o faz ideal para ser misturado com outras amostras, pois não contribui com nenhum sinal. A modificação no sinal transiente será decorrente da interação do momento de octupolo do tetracloreto de carbono com a acetonitrila, quebrando a simetria local da acetonitrila pura. Além disso, experimentos envolvendo a detecção do espalhamento Rayleigh na mesma configuração experimental do capítulo 5 pode levar resolução temporal a medidas que historicamente sempre foram realizadas no domínio de frequências. Com esta técnica poder-se-ia medir tempos de relaxação associados a τ_2 . Por fim, também propõe-se a realização do HRS resolvido no tempo com dois lasers de cores diferentes (ω_1 e ω_2 , polarizados linearmente e circularmente, respectivamente). Nesta configuração experimental, seria possível obter 3 tipos de sinal: $2\omega_1$, $2\omega_2$ e $\omega_1 + \omega_2$. Poderia-se assim medir um sinal $2\omega_2$ que seria devido somente a modificação do meio pelo feixe polarizado linearmente, mesmo quando os dois pulsos tivessem superposição temporal.

A aplicação da técnica de bombeio-depleção-prova e bombeio-prova em carotenóides mostrou que estados escuros parecem não participar no fluxo de energia intramolecular. Contudo, ele não exclui em definitivo a presença destes. O uso de excitação via dois fótons no infravermelho próximo permite que estados normalmente inacessíveis via um fóton, como o S_1 e os outros estados escuros calculados pela teoria, pudessem participar da dinâmica sem

precisar passar antes pelo S₂. Os resultados preliminares deste experimento já foram analisados e constituíram o trabalho de Diplomação de Bjorn Heinz.¹⁶⁰

Comunicações em eventos realizados no período desta tese

1. IX Escola Jorge André Swieca, 2004, Belo Horizonte. “Hyper-Rayleigh Scattering in liquids: first hyperpolarizability and transient orientational dynamics assessment”.
2. 3rd International Workshop on Optimal Control of Quantum Dynamics: Theory and Experiment, 2003, Tegernsee. “Difference spectroscopy by coherent control: primary reactions in photobiology and supercontinuum generation”.
3. 3rd International Workshop on Optimal Control of Quantum Dynamics: Theory and Experiment, 2003, Tegernsee. “Quantum Control by Four-Wave Mixing”.
4. 3rd International Workshop on Optimal Control of Quantum Dynamics: Theory and Experiment, 2003, Tegernsee. “Shaping in the extreme: UV and mid-IR”.
5. Femtochemistry VI, 2003, Paris. “Energy flow in photosynthetic light harvesting: spectroscopy and control”.
6. Femtochemistry VI, 2003, Paris. “Pump-probe and pump-deplete-probe spectroscopy on carotenoids with N=9-15 conjugated double bonds”.
7. II Mostra de Pós-Graduação do Instituto de Física, 2003, Porto Alegre. “A Técnica de Espalhamento de Luz Hyper-Rayleigh: da caracterização de propriedades não-lineares à dinâmica orientacional em líquidos”.
8. II Mostra de Pós-Graduação do Instituto de Física, 2003, Porto Alegre. “Fluxo de Energia na Fotossíntese: Espectroscopia de carotenóides e complexos de colheita de luz LH2”.
9. 67.Physikertagung und AMOP-Fruehjahrstagung, 2003, Hannover. “An evolutionary target analysis applied to the multichannel energy flow in LH2”.
10. 67.Physikertagung und AMOP-Fruehjahrstagung, 2003, Hannover. “Der Energiefluss in photosynthetischen Lichtsammelkomplexen. Spektroskopie und Kontrolle”.
11. 67.Physikertagung und AMOP-Fruehjahrstagung, 2003, Hannover. “Determination of H₂ vibrational line profiles with femtosecond time resolved CARS”.

12. 67. Physiskertagung und AMOP-Fruehjahrstagung, 2003, Hannover. "Double pump-probe spectroscopy on deactivation of photoexcitation in carotenoids".
13. Summer School on Theory and Experiment in Ultrafast Processes, 2002. "New target for optimal control in light-harvesting complexes".

Trabalhos publicados pelo autor

1. BUCKUP, T.; SCHOFFEN, J. R.; CORREIA, R. R. B.; CUNHA, S. L. S. e MOTZKUS, M. Orientational Relaxation Measurement by Time-Resolved Hyper-Rayleigh Scattering. *Physical Review Letters (submetido para publicação)* 2004.
2. BUCKUP, T.; SAVOLAINEN, J.; WOHLLEBEN, W.; HEREK, J. L.; HASHIMOTO, H.; CORREIA, R. R. B. e MOTZKUS, M. Pump-Probe and Pump-Deplete-Probe Spectroscopy on Carotenoids with N=9-15 Conjugated Bonds. *Journal of Physical Chemistry (manuscrito pronto para submissão)* 2004.
3. RODEMBUSCH, F. S.; BUCKUP, T.; SEGALA, M.; TAVARES, L.; CORREIA, R. R. B. e STEFANI, V. First Hyperpolarizability in a New Proton Transfer Benzimidazole Derivative. *Chemical Physics (in Print)* 2004.
4. WOHLLEBEN, W.; BUCKUP, T.; HASHIMOTO, H.; COGDELL, R. J.; HEREK, J. L. e MOTZKUS, M. Pump-Deplete-Probe Spectroscopy and the Puzzle of Carotenoid Dark States. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, n. 10, p. 3320-3325, 2004.
5. WOHLLEBEN, W.; BUCKUP, T.; HEREK, J. L.; COGDELL, R. J. e MOTZKUS, M. Multichannel Carotenoid Deactivation in Photosynthetic Light Harvesting as Identified by an Evolutionary Target Analysis. *Biophysical Journal*, v. 85, n. 1, p. 442-450, 2003.
6. HACKER, M.; STOBRAWA, G.; SAUERBREY, R.; BUCKUP, T.; MOTZKUS, M.; WILDENHAIN, M. e GEHNER, A. Micromirror SLM for Femtosecond Pulse Shaping in the Ultraviolet. *Applied Physics B-Lasers and Optics*, v. 76, n. 6, p. 711-714, 2003
7. SKENDEROVIC, H.; BUCKUP, T.; WOHLLEBEN, W. e MOTZKUS, M. Determination of Collisional Line Broadening Coefficients with Femtosecond Time-Resolved Cars. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 33, n. 11-12, p. 866-871, 2002.
8. HILLEBRAND, S.; SEGALA, M.; BUCKUP, T.; CORREIA, R. R. B.; HOROWITZ, F. e STEFANI, V. First Hyperpolarizability in Proton-Transfer Benzoxazoles:

Computer-Aided Design, Synthesis and Study of a New Model Compound. *Chemical Physics*, v. 273, n. 1, p. 1-10, 2001.

APÊNDICE

(A) CÁLCULO DE UMA EXPRESSÃO GERAL PARA A POLARIZAÇÃO A PARTIR DA EQUAÇÃO 2.20:

Uma das formas canônicas de calcular uma expressão para a polarização a partir dos comutadores da equação 2.20 é expressando a dinâmica no picture de interação.^{5,9} Isto é feito aplicando o operador evolução temporal do sistema não perturbado pelo campo $U_0(t)$ tanto no lado direito como no lado esquerdo do hamiltoniano de interação com a radiação:

$$H_I'(t) = U_0(-t)V(t)H_I(-t) \quad , \quad (\text{Eq. A.1})$$

onde $U_0(t) = \exp(-itH_0/t)$. Como $H_0(t)$ é independente do tempo, ele é o mesmo na representação de Schrödinger e de interação. Integrando o termo geral n nas equações 2.20 multiplicando em ambos os lados por $U_0(-t)$ e $U_0(t)$, obtém-se:

$$\begin{aligned} U_0(-t)\rho_n(t)U_0(t) &= \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t U_0(-t_1)[H_I(t_1), \rho_{n-1}(t_1)]U_0(t_1)dt_1 = \\ &= \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t U_0(-t_1)(H_I(t_1)\rho_{n-1}(t_1) - \rho_{n-1}(t_1)H_I(t_1))U_0(t_1)dt_1 = \\ &= \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t U_0(-t_1) \begin{pmatrix} H_I(t_1)U_0(t_1)U_0(-t_1)\rho_{n-1}(t_1) \\ - \\ \rho_{n-1}(t_1)U_0(t_1)U_0(-t_1)H_I(t_1) \end{pmatrix} U_0(t_1)dt_1 = \\ &= \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t [H_I'(t_1), U_0(-t_1)\rho_{n-1}(t_1)U_0(t_1)] dt_1 \end{aligned} \quad (\text{Eq. A.2})$$

Na equação A.2 foi usada a propriedade $U_0(t)U_0(-t) = 1$. Fazendo $n = 1$ é possível calcular $\rho_1(t)$; este pode ser substituído no cálculo do $\rho_2(t)$. Procedendo assim para os de ordem superior, pode-se obter um resultado geral para $\rho_n(t)$:

$$U_0(-t)\rho_n(t)U_0(t) = \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^n \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \dots \int_{-\infty}^{t_{n-1}} dt_n \times [H_I'(t_1), [H_I'(t_2), \dots [H_I'(t_n), \rho_0] \dots]] \quad (\text{Eq. A.3})$$

Multiplica-se a equação A.3 por $U_0(-t)$ e $U_0(t)$ a fim de obter os termos da equação 2.19:

$$\rho_n(t) = \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^n U_0(t) \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \dots \int_{-\infty}^{t_{n-1}} dt_n \times [H_I'(t_1), [H_I'(t_2), \dots [H_I'(t_n), \rho_0] \dots]] U_0(-t) \quad (\text{Eq. A.4})$$

Utilizando a equação 2.28, que relaciona a polarização gerada em um meio com o valor esperado do momento de dipolo, é possível substituir a equação A.4 e obter as polarizações de ordem n . Como a função resposta só depende do intervalo entre as n interações e não do tempo absoluto em que elas acontecem, as variáveis temporais podem ser reescritas como $t_1 = t_2 - \tau_1$, $t_2 = t_3 - \tau_2$, e $t_n = t - \tau_n$. A polarização pode ser escrita como sendo:

$$P^{(n)}(\vec{r}, t) = \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^n \int_0^\infty d\tau_n \dots \int_0^\infty d\tau_2 \int_0^\infty d\tau_1 R^{(n)}(\tau_n, \dots, \tau_2, \tau_1) \vec{E}(\vec{r}, t - \tau_n) \dots \vec{E}(\vec{r}, t - \tau_n - \dots - \tau_2) \vec{E}(\vec{r}, t - \tau_n - \dots - \tau_2 - \tau_1)$$

(Eq. A.5)

Onde a função resposta $R^{(n)}$ é dada por:

$$R^{(n)}(\tau_n, \dots, \tau_2, \tau_1) = \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^n \left\langle \left[\left[\left[\dots \left[\hat{p}(\tau_n + \dots + \tau_1), \hat{p}(\tau_{n-1} + \dots + \tau_1) \right], \dots \right], \hat{p}(\tau_1) \right], \hat{p}_0 \right] \right\rangle$$

(Eq. A.6)

Onde $\hat{p}(t) = U_0(-t)\hat{p}U_0(t)$ é o operador momento dipolo no picture de interação.

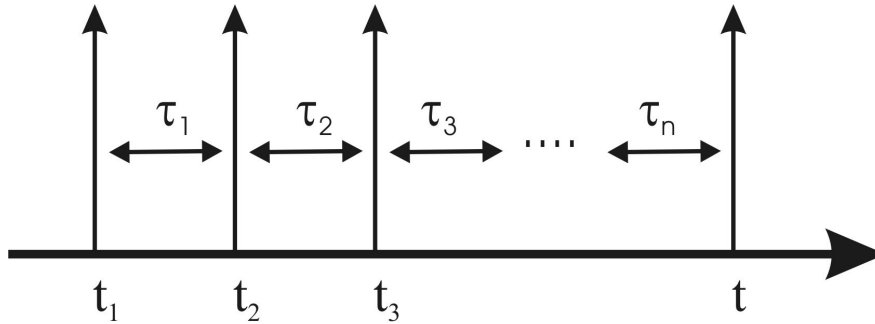


Figura A.1 – Definição das variáveis temporais usadas neste apêndice para um processo de ordem n com os campos. A função resposta depende somente da diferença temporal entre cada interação. As setas verticais indicam interações com o campo elétrico.

(B) EXPANSÃO DA EQUAÇÃO 3.7 EM UMA SÉRIE DE TAYLOR EM TORNO DE λ_0 :

A expansão da equação 3.7 em torno de λ_0 é dada por:

$$\Delta\vec{k}(\lambda_s) = \Delta\vec{k}_0 + \frac{\partial\Delta\vec{k}}{\partial\lambda_s}\Delta\lambda_s + \frac{1}{2}\frac{\partial^2\Delta\vec{k}}{\partial\lambda_s^2}(\Delta\lambda_s)^2, \quad (\text{Eq. B.1})$$

onde $\Delta\vec{k}_0 = \Delta\vec{k}(\lambda_0)$ e $\Delta\lambda_s = \lambda_0 - \lambda_s$. Uma primeira aproximação para amplificação no caso de bandas largas leva não somente a $\Delta\vec{k}_0 \neq 0$ mas também à:

$$\left.\frac{\partial\Delta\vec{k}}{\partial\lambda_s}\right|_{\lambda_s=\lambda_0} = 0 \quad (\text{Eq. B.2})$$

Decompondo $\Delta\vec{k}$ nas suas componentes paralelas e perpendiculares ao vetor de onda do semente:

$$\begin{aligned} \Delta k_{\perp} &= k_I \sin \Omega - k_P \sin \Psi \\ \Delta k_{\parallel} &= k_S + k_I \cos \Omega - k_P \cos \Psi \end{aligned} \quad (\text{Eq. B.3})$$

Substituindo as equações B.3 em B.2 e levando em consideração que $k_P \neq k_P(\lambda_s)$, obtém-se as seguintes relações:

$$\frac{\partial\Delta k_{\perp}}{\partial\lambda_s} = \frac{\partial k_I}{\partial\lambda_s} \sin \Omega + k_I \frac{\partial\Omega}{\partial\lambda_s} \cos \Omega = 0 \quad (\text{Eq. B.4})$$

$$\frac{\partial\Delta k_{\parallel}}{\partial\lambda_s} = \frac{\partial k_S}{\partial\lambda_s} + \frac{\partial k_I}{\partial\lambda_s} \cos \Omega - k_I \frac{\partial\Omega}{\partial\lambda_s} \sin \Omega = 0 \quad (\text{Eq. B.5})$$

Multiplicando B.4 e B.5 por $\sin \Omega$ e $\cos \Omega$, respectivamente, e somando as duas, resulta:

$$\frac{\partial k_I}{\partial\lambda_s} + \frac{\partial k_S}{\partial\lambda_s} \cos \Omega = 0 \quad (\text{Eq. B.6})$$

As derivadas parciais podem ser transformadas:

$$\frac{\partial k_S}{\partial\lambda_s} = \frac{\partial k_S}{\partial\omega_s} \frac{\partial\omega_s}{\partial\lambda_s} = \frac{1}{v_g^S} \left(-\frac{2\pi c}{\lambda_s^2} \right) \quad (\text{Eq. B.7})$$

$$\frac{\partial k_I}{\partial\lambda_s} = \frac{\partial k_I}{\partial\lambda_I} \frac{\partial\lambda_I}{\partial\lambda_s} = \frac{\partial k_I}{\partial\omega_I} \frac{\partial\omega_I}{\partial\lambda_I} \frac{\partial\lambda_I}{\partial\lambda_s} = \frac{1}{v_g^I} \left(-\frac{2\pi c}{\lambda_s^2} \right) \left(-\frac{\lambda_I^2}{\lambda_s^2} \right) \quad (\text{Eq. B.8})$$

Substituindo B.7 e B.8 em B.6, obtém-se a equação 3.8, a condição de projeção:⁶

$$v_g^S = v_g^I \cos \Omega \quad (\text{Eq. B.9})$$

(C) EQUAÇÃO DE DIFUSÃO ROTACIONAL:

A dinâmica de reorientação de moléculas em líquidos é descrita por um processo de difusão rotacional, aonde a distribuição estatística das orientações moleculares é alterada devido flutuações térmicas. Debye em 1929 criou um modelo aonde o processo de reorientação em líquidos é tão freqüente que uma molécula só pode rotar um pequeno ângulo antes de sofrer outra colisão.⁷⁸ A equação de difusão rotacional (EDR) é uma equação diferencial parcial que governa a evolução temporal da distribuição orientacional f de moléculas no estado líquido. A EDR pode ser obtida a partir da equação de difusão geral:¹¹¹

$$\tau \frac{\partial f(\vec{r}, t)}{\partial t} = \nabla^2 f(\vec{r}, t) , \quad (\text{Eq. C.1})$$

onde τ é o tempo de difusão que pode ser relacionado com a constante de difusão de Debye D . Nesta equação $f(\vec{r}, t)$ é a probabilidade de encontrar uma molécula na posição \vec{r} no tempo t . Devido a simetria esférica do movimento rotacional, costuma-se transformar esta equação para coordenadas esféricas polares:

$$\nabla^2 = \frac{1}{\sin\theta} \left[\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right] \quad (\text{Eq. C.2})$$

Na transformação de coordenadas se supôs r fixo, fazendo com que as derivadas com respeito à r desapareçam. Ao escrever agora que $f(\Omega_0; \Omega, t)$ é a probabilidade orientacional de moléculas na direção Ω no instante t visto que no instante inicial estavam na direção Ω_0 , obtém-se a EDR de Debye:

$$\frac{\partial f(\Omega_0; \Omega, t)}{\partial t} = \frac{1}{\tau_R} \nabla^2 f(\Omega_0; \Omega, t) , \quad (\text{Eq. C.3})$$

onde τ_R é o tempo de difusão rotacional, também expresso pelo inverso do coeficiente de difusão rotacional Θ (às vezes também expresso como D_0). Existem duas formas de resolver esta equação. Uma forma é por força bruta, utilizando métodos bem conhecidos de solução de equações diferenciais.¹⁶¹ A outra forma é reconhecendo que o operador diferencial na equação C.3 é igual ao negativo do operador momento angular \hat{I}^2 em mecânica quântica. A solução da EDR se torna na verdade uma problema de autovalores. A solução desse problema é bem conhecida, sendo suas autofunções harmônicos esféricos e seus autovalores $l(l+1)$:

$$\nabla^2 Y_{l,m}(\theta, \phi) = -l(l+1) Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (\text{Eq. C.4})$$

Utilizando a equação C.4 e o fato de que uma combinação linear de soluções também é solução de uma equação diferencial, pode-se escrever a solução da equação C.3 como:

$$f(\Omega_0; \Omega, t) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Y_{l,m}(\Omega_0) Y_{l,m}^*(\Omega) \exp\left(-\frac{l(l+1)}{\tau_R} t\right) \quad (\text{Eq. C.5})$$

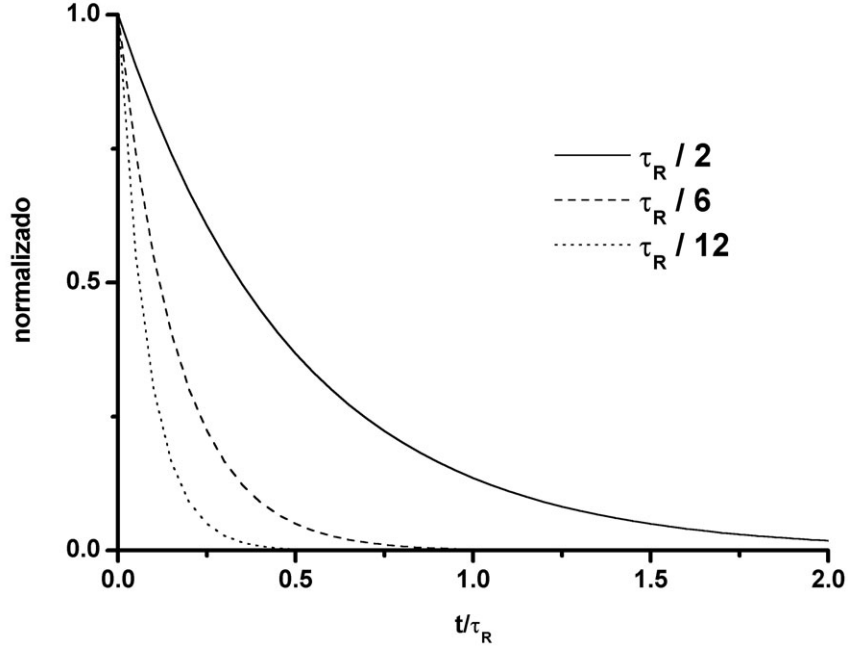


Figura C.1 – Dependência temporal para $l = 1, 2$ e 3 .

Esta forma de resolver a EDR supõe um modelo de difusão orientacional isotrópico. Para um caso mais genérico, o coeficiente de difusão orientacional passa a ser um tensor Θ_{ij} . A EDR de Debye neste caso assume uma forma mais geral:

$$\frac{\partial f(\Omega_0; \Omega, t)}{\partial t} = - \sum_{i,j=x,y,z} \hat{I}_i \Theta_{ij} \hat{I}_j f(\Omega_0; \Omega, t) \quad (\text{Eq. C.6})$$

A solução deste problema para moléculas com forma arbitrária é um problema não trivial que foi resolvido por Maker utilizando teoria de perturbação na solução do caso simétrico.⁸⁶ Para moléculas lineares, por exemplo, a difusão em torno do eixo de simetria é muito maior do que nos outros dois eixos. Escolhendo os eixos no referencial molecular de forma que Θ_{ij} seja diagonal, obtém-se neste caso que $\Theta_{xx} = \Theta_{yy} = \Theta_{\perp} \neq \Theta_{\parallel}$ e $\Theta_{zz} = \Theta_{\parallel}$. A equação C.6 pode ser resolvida analiticamente usando:

$$\frac{\partial f(\Omega_0; \Omega, t)}{\partial t} = - \left[\Theta_{\perp} (\hat{I}_x^2 + \hat{I}_y^2) + \Theta_{\parallel} \hat{I}_z^2 \right] f(\Omega_0; \Omega, t) \quad (\text{Eq. C.7})$$

A equação C.7 pode ser reescrita:

$$\frac{\partial f(\Omega_0; \Omega, t)}{\partial t} = -\left[\Theta_{\perp} \hat{I}^2 + (\Theta_{\parallel} - \Theta_{\perp}) \hat{I}_z^2\right] f(\Omega_0; \Omega, t) \quad (\text{Eq. C.8})$$

A fim de resolver esta equação, utiliza-se os mesmos argumentos que levaram a equação C.4. Os operadores momento angular \hat{I}^2 e \hat{I}_z para o caso de uma molécula não esférica não apresentam como autofunções os harmônicos esféricos, mas funções dos ângulos de Euler, conhecidas por funções de rotação de Wigner $D_{k,m}^j(\Omega)$:

$$\begin{aligned} \hat{I}^2 D_{k,m}^j(\Omega) &= j(j+1) D_{k,m}^j(\Omega) \\ \hat{I}_z D_{k,m}^j(\Omega) &= -m D_{k,m}^j(\Omega) \end{aligned} \quad (\text{Eq. C.9})$$

Procedendo de forma semelhante ao caso simétrico, a equação C.8 tem como solução:

$$f(\Omega_0; \Omega, t) = \sum_{j,k,m} D_{k,m}^j(\Omega_0) D_{k,m}^{j*}(\Omega) \exp(-[j(j+1)\Theta_{\perp} + m^2(\Theta_{\parallel} - \Theta_{\perp})]t) \quad (\text{Eq. C.10})$$

É interessante chamar a atenção que em ambas as formas de resolver a EDR, para o caso esférico e o caso linear, as funções de Wigner e os harmônicos esféricos formam um conjunto ortonormal completo:

$$\begin{aligned} \sum_{l,m} Y_{l,m}(\Omega_0) Y_{l,m}^*(\Omega) &= \delta(\Omega - \Omega_0) \\ \sum_{j,k,m} D_{k,m}^j(\Omega_0) D_{k,m}^{j*}(\Omega) &= \delta(\Omega - \Omega_0) \end{aligned} \quad (\text{Eq. C.11})$$

Assim sendo, a condição de ortonormalidade

$$\int_{\Omega} Y_{l,m}(\Omega) Y_{l',m'}^*(\Omega) d\Omega = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'} \quad (\text{Eq. C.11})$$

$$\int_{\Omega} D_{k,m}^j(\Omega) D_{k',m'}^{j'*}(\Omega) d\Omega = \frac{8\pi^2}{2j+1} \delta_{j,j'} \delta_{k,k'} \delta_{m,m'}$$

Esta relação é amplamente utilizada no cálculo de autocorrelações dependentes do tempo no apêndice D.

(D) CÁLCULO DO SINAL DE TRHRS:

Na situação experimental do capítulo 5, aonde uma distribuição orientacional transiente é testada por um laser com polarização circular, o sinal de TRHRS é expresso pela equação 5.11 em coordenadas esféricas.⁸⁸ Substituindo a equação 5.12 e 5.13 em 5.11, obtém-

se que o sinal de HRS resolvido no tempo é dado pelas seguintes correlações dependentes do tempo:

$$I_{TRHRS} \propto \left\langle \frac{2}{15} (\beta_{-1}^1(0)^* \beta_{-1}^1(\tau) - \beta_{-1}^1(0)^* \beta_{-1}^3(\tau)) + \frac{1}{\sqrt{15}} (2\beta_{-1}^3(0)^* \beta_{-1}^1(\tau) - \beta_{-1}^3(0)^* \beta_{-1}^3(\tau)) \right\rangle + \langle \beta_{-3}^3(0)^* \beta_{-3}^3(\tau) \rangle \quad (\text{Eq. D.1})$$

É possível obter uma expressão geral a fim de calcular cada termo da equação. A média a ser feita é uma média sobre todas as orientações possíveis:¹⁶²

$$\langle \dots \rangle = \int_{\Omega_0} \int_{\Omega} \dots f(\Omega_0; \Omega, t) f(\Omega_0) d\Omega_0 d\Omega \quad , \quad (\text{Eq. D.2})$$

onde cada integral é sobre todos os ângulos de Euler (ϕ, θ, χ). $f(\Omega_0)$ é a função distribuição orientacional inicial: no caso de uma distribuição isotrópica ele assume o valor de $(8\pi^2)^{-1}$. A função distribuição $f(\Omega_0; \Omega, t)$ pode ser expandida em termos de um conjunto completo de funções de Wigner:

$$f(\Omega_0; \Omega, t) = \sum_{j,k,m} f_{k,m}^j(\tau) D_{k,m}^j(\Delta\Omega)^* \quad , \quad (\text{Eq. D.3})$$

$$\Delta\Omega = \Omega - \Omega_0$$

onde a dependência do tempo está no coeficientes $f_{k,m}^j(\tau)$ que descrevem as mudanças temporais na orientação molecular. A equação D.3 separa a parte angular da parte temporal. Somente alguns termos nestes coeficientes existem dependendo da simetria. Utilizando as propriedades $D_{m,k}^j(\Omega_1 + \Omega_2) = \sum_n D_{m,n}^j(\Omega_1) D_{n,k}^j(\Omega_2)$ e $D_{m,k}^j(\Omega)^* = D_{k,m}^j(-\Omega)$, calcula-se a média para j_1, j_2, m_1 e m_2 :

$$\langle \beta_{m_1}^{j_1}(0)^* \beta_{m_2}^{j_2}(\tau) \rangle = \sum_{\substack{m,m',m'' \\ j,k,n}} \tilde{\beta}_{m'}^{j_1*} \tilde{\beta}_{m''}^{j_2} f_{k,m}^j(\tau) \int_{\Omega_0} D_{m_1,m'}^{j_1}(\Omega_0)^* \cdot D_{n,k}^{j_2}(\Omega_0) \cdot f(\Omega_0) d\Omega_0 \quad (\text{Eq. D.4})$$

$$\int_{\Omega} D_{m_2,m''}^{j_2}(\Omega_0) \cdot D_{n,m}^{j_1}(\Omega)^* d\Omega$$

As hiperpolarizabilidades da equação D.4 já estão expressas no referencial molecular (*til*) através da transformação $\beta_m^j = \sum_{m'} D_{m,m'}^j \tilde{\beta}_{m'}^j$. Utilizando as propriedades da equação C.11 para as funções de Wigner calcula-se trivialmente as integrais da equação D.4 para uma distribuição isotrópica:

$$\langle \beta_{m1}^{j1}(0)^* \beta_{m2}^{j2}(\tau) \rangle = \frac{1}{(2j+1)^2} \sum_{\substack{m,m',m'' \\ j,k,n}} \tilde{\beta}_{m'}^{j1*} \tilde{\beta}_{m''}^{j2} f_{k,m}^j(\tau) \delta_{j,j1} \delta_{n,m1} \delta_{k,m'} \delta_{j,j2} \delta_{n,m2} \delta_{m,m''} \quad (\text{Eq. D.5})$$

Calculando as deltas de Kroenecker é possível eliminar vários somatórios, re-obtendo a expressão geral encontrada por outros autores:

$$\langle \beta_{m1}^{j1}(0)^* \beta_{m2}^{j2}(\tau) \rangle = \frac{1}{(2j1+1)^2} \sum_{m',m''} \tilde{\beta}_{m'}^{j1*} \tilde{\beta}_{m''}^{j2} f_{m',m''}^j(\tau) \delta_{j1,j2} \quad (\text{Eq. D.6})$$

Apesar do somatório em m' e m'' , nem todas hiperpolarizabilidades moleculares vão contribuir. No caso de moléculas tipo “peão simétrico” (CH_3CN) e esféricas (CCl_4) somente termos com $m' = m''$ contribuem.⁸⁸ Para o CCl_4 , $m' = m'' = 2$ e para CH_3CN somente o 0 e 3, dependendo do j . Lembrando que tudo isto é devido a simetrias de cada tipo de molécula. Para a acetonitrila, então, vai aparecer dois decaimentos somente devido ao $j = 1$ e 3, $\tau_R/2$ e $\tau_R/12$, respectivamente, supondo um modelo de difusão simétrica ($\Theta_{\perp} = \Theta_{\parallel}$).

No caso de uma orientação inicial preferencial, as integrais da equação D.4 devem ser calculadas explicitamente. A integral em Ω pode ser calculada usando as propriedades das funções de Wigner. A integral em Ω_0 tem que ser avaliada levando em consideração a condição inicial:

$$\langle \beta_{m1}^{j1}(0)^* \beta_{m2}^{j2}(\tau) \rangle = \frac{8\pi}{2j+1} \sum_{\substack{m,m',m'' \\ j,k,n}} \tilde{\beta}_{m'}^{j1*} \tilde{\beta}_{m''}^{j2} f_{k,m}^j(\tau) \int_0^{2\pi} d\phi_0 \int_0^{\pi} \sin \theta_0 d\theta_0 \int_0^{2\pi} D_{n,k}^j(\phi_0, \theta_0, \chi_0) \times \int_0^{2\pi} D_{m1,m'}^{j1}(\phi_0, \theta_0, \chi_0)^* \times f(\phi_0, \theta_0, \chi_0) \delta_{j,j2} \delta_{n,m2} \delta_{m,m''} \quad (\text{Eq. D.7})$$

Usando que a função de Wigner pode ser expandida como $D_{m',m}^j(\alpha, \chi, \gamma) = e^{-i\alpha m'} \cdot d_{m',m}^j(\chi) \cdot e^{-i\gamma m}$, esta expressão pode ser reescrita como:

$$\langle \beta_{m1}^{j1}(0)^* \beta_{m2}^{j2}(\tau) \rangle = \frac{8\pi}{2j+1} \sum_{\substack{m,m',m'' \\ j,k,n}} \tilde{\beta}_{m'}^{j1*} \tilde{\beta}_{m''}^{j2} f_{k,m}^j(\tau) \int_0^{2\pi} d\phi_0 \int_0^{\pi} \sin \theta_0 d\theta_0 \int_0^{2\pi} e^{-n\phi_0 i} d_{n,k}^j(\theta_0) e^{-k\chi_0 i} \times \int_0^{2\pi} d\chi_0 e^{m1\phi_0 i} d_{m1,m'}^{j1}(\theta_0)^* e^{m'\chi_0 i} \times f(\phi_0, \theta_0, \chi_0) \delta_{j,j2} \delta_{n,m2} \delta_{m,m''} \quad (\text{Eq. D.8})$$

Situação Inicial I: todas as moléculas alinhadas em uma direção preferencial

Supondo orientação inicial na vertical ($\theta_0 = 0$), as integrais em D.8 se tornam:

$$\langle \beta_{m1}^{j1}(0) * \beta_{m2}^{j2}(\tau) \rangle = \frac{32\pi^4}{2j+1} \sum_{\substack{m,m',m'' \\ j,k,n}} \tilde{\beta}_{m'}^{j1*} \tilde{\beta}_{m''}^{j2} f_{k,m}^j(\tau) \delta_{m1,n} \delta_{m',k} d_{m1,m'}^{j1}(0) * d_{n,k}^{j2}(\tau) \delta_{j,j2} \delta_{n,m2} \delta_{m,m''} \quad (\text{Eq. D.9})$$

Os coeficientes d calculados em $\theta_0 = 0$ resultam também em deltas de Kroenecker:

$$\langle \beta_{m1}^{j1}(0) * \beta_{m2}^{j2}(\tau) \rangle = \frac{32\pi^4}{2j+1} \sum_{\substack{m,m',m'' \\ j,k,n}} \tilde{\beta}_{m'}^{j1*} \tilde{\beta}_{m''}^{j2} f_{k,m}^j(\tau) \delta_{m1,n} \delta_{m',k} \delta_{m1,m'} \delta_{n,k} \delta_{j,j2} \delta_{n,m2} \delta_{m,m''} \quad (\text{Eq. D.10})$$

O que resulta para esta distribuição inicial em:

$$\langle \beta_{m1}^{j1}(0) * \beta_{m2}^{j2}(\tau) \rangle = \frac{32\pi^4}{2j2+1} \sum_m \tilde{\beta}_{m1}^{j1*} \tilde{\beta}_m^{j2} f_{m2,m}^{j2}(\tau) \delta_{m1,m2} \quad (\text{Eq. D.11})$$

A delta na equação D.11 é supérflua pois $m1$ e $m2$ sempre são iguais na equação D.1, de forma que a princípio todos o termos em D.1 têm valor finito. No entanto, para moléculas com simetria C_{3v} , como a acetonitrila, devido a simetria molecular termos com $m1$ ou $m2$ igual a -1 não existem.^{86, 88} O único termo que resta na expressão D.1 é:

$$\langle \beta_{-3}^3(0) * \beta_{-3}^3(\tau) \rangle = \frac{32\pi^4}{7} \tilde{\beta}_{-3}^3 * \tilde{\beta}_{-3}^3 f_{-3,-3}^3(\tau) \quad (\text{Eq. D.12})$$

Onde o termo $|\tilde{\beta}_{-3}^3|^2 = 2\tilde{\beta}_{yyy}^2$. A dinâmica associada a este termo com $j = 3$ relaxa com um decaimento com $\tau_R/12$. Supondo agora uma orientação inicial na horizontal ($\theta_0 = \pi/2$), as integrais em D.8 se tornam:

$$\langle \beta_{m1}^{j1}(0) * \beta_{m2}^{j2}(\tau) \rangle = \frac{32\pi^4}{2j+1} \sum_{\substack{m,m',m'' \\ j,k,n}} \tilde{\beta}_{m'}^{j1*} \tilde{\beta}_{m''}^{j2} f_{k,m}^j(\tau) \delta_{m1,n} \delta_{m',k} d_{m1,m'}^{j1}(\frac{\pi}{2}) * d_{n,k}^{j2}(\frac{\pi}{2}) \delta_{j,j2} \delta_{n,m2} \delta_{m,m''} \quad (\text{Eq. D.13})$$

Procedendo de forma similar ao caso vertical, a expressão análoga a D.9 é:

$$\langle \beta_{m1}^{j1}(0) * \beta_{m2}^{j2}(\tau) \rangle = \frac{32\pi^4}{2j2+1} \sum_{m'} \tilde{\beta}_{m1}^{j1*} \tilde{\beta}_m^{j2} f_{m2,m}^{j2}(\tau) d_{m1,m1}^{j1}(\frac{\pi}{2}) * d_{m2,m2}^{j2}(\frac{\pi}{2}) \delta_{m1,m2} \quad (\text{Eq. D.14})$$

Devido aos mesmos argumentos devido a simetria molecular, o sinal para acetonitrila é igual a:

$$\langle \beta_{-3}^3(0) * \beta_{-3}^3(\tau) \rangle = \frac{32\pi^4}{56} \tilde{\beta}_{-3}^3 * \tilde{\beta}_{-3}^3 f_{-3,-3}^3(\tau) \quad (\text{Eq. D.15})$$

Novamente o único termo que contribui é o $|\tilde{\beta}_{-3}^3|^2 = 2\tilde{\beta}_{yyy}^2$. A dinâmica associada a este termo com $j = 3$ relaxa com um decaimento com $\tau_R/12$. Em nenhuma das duas condições iniciais anisotrópicas aqui calculadas surgiu um termo que relaxa com $\tau_R/2$ ($\equiv \tau_D$). Somente a relaxação associada a uma distribuição octupolar aparece.

Situação Inicial II: distribuição isotrópica perturbada

É possível supor uma condição inicial fisicamente mais realística, calculando uma perturbação, devido ao campo polarizado linearmente, sobre a distribuição isotrópica. Isto pode ser feito utilizando a equação 5.14:

$$f(\theta_m) = \frac{e^{-U(\theta_m)/kT}}{2\pi \int_0^\pi e^{-U(\theta_m)/kT} \sin \theta_m d\theta_m} \cong \frac{1}{4\pi} \left[1 + \frac{E^2 \bar{\alpha}}{6kT} (3 \cos^2 \theta_m - 1) \right] \quad (\text{Eq. D.15})$$

Quando o campo elétrico está polarizado na vertical, o ângulo θ_m , que é definido em relação a orientação do campo, coincide com o ângulo θ_0 no referencial do laboratório (definido em relação ao eixo Z). O mesmo não será verdade quando o campo estiver polarizado na horizontal. Neste caso, $\theta_m = \theta_0 + \pi/2$ e a função distribuição D.15 deve ser reescrita como:

$$f(\theta_0) = \frac{1}{4\pi} \left[1 + \frac{E^2 \bar{\alpha}}{6kT} - \frac{E^2 \bar{\alpha}}{6kT} (3 \cos^2 \theta_0 - 1) \right] \quad (\text{Eq. D.16})$$

A primeira contribuição na Eq. D.15 e D.16 é a distribuição isotrópica (sem perturbação). Os termos restantes são a perturbação causada pelo laser linearmente polarizado. Para que o cálculo da perturbação possa ser feito utilizando o formalismo até agora empregado, percebe-se que $\frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1) \equiv Y_0^2(\theta, 0) \equiv D_{0,0}^{2,*}(\Omega)$. É possível assim, recalculando a contribuição de cada termo inserindo esta nova condição inicial na Eq. D.7. Procedendo desta forma, obtém-se uma expressão geral para o termo perturbativo em função da autocorrelação a ser calculada:

$$\langle \beta_{m1}^{j1}(0)^* \beta_{m2}^{j2}(\tau) \rangle = \frac{8\pi^2}{2j2+1} \frac{8\pi^2}{2j1+1} \frac{E^2 \bar{\alpha}}{3kT} \sum_m \tilde{\beta}_m^{j1*} \tilde{\beta}_m^{j2} f_{m,m}^{j2}(\tau) \langle 2, 0; j2, m | j1, m \rangle \langle 2, 0; j2, m2 | j1, m1 \rangle \quad (\text{Eq. D.17})$$

Para calcular esta expressão é necessário utilizar as propriedades dos coeficientes de Clebsch-Gordan $\langle \dots, \dots | \dots \rangle$.¹⁶² Supondo um laser polarizado verticalmente (paralelo a Z), o sinal para acetonitrila neste caso, após um longo cálculo numérico, pode ser comparado ao caso isotrópico:

$$I_{TRHRS}^{iso} = 3.51 \cdot B_0^1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right) - 2.91 \cdot B_0^3 \exp\left(-6\frac{t}{\tau_D}\right) + 11.28 \cdot B_{-3}^3 \exp\left(-6\frac{t}{\tau_D}\right)$$

$$I_{TRHRS}^{\theta_0=0} = \left\{ \begin{array}{l} \left(3.51 - 0.442 \frac{E^2 \bar{\alpha}}{3kT}\right) \cdot B_0^1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right) \\ + \left(-2.91 - 0.89 \frac{E^2 \bar{\alpha}}{3kT}\right) \cdot B_0^3 \exp\left(-6\frac{t}{\tau_D}\right) \\ + \left(11.28 + 2.17 \frac{E^2 \bar{\alpha}}{3kT}\right) \cdot B_{-3}^3 \exp\left(-6\frac{t}{\tau_D}\right) \end{array} \right\} \quad (\text{Eq. D.18})$$

Aqui reescreveu-se $\beta_m^{j*} \beta_m^j \equiv B_m^j$ com fins de clareza de notação.⁸⁸ É possível ver que o sinal utilizando a perturbação calculada apresenta um sinal menor que o caso isotrópico para termos relevantes como B_0^3 e B_0^1 (proporcionais a $\tilde{\beta}_{zzz}$, o termo do tensor mais significativo da acetonitrila)! Supondo um campo inicial polarizado na horizontal (paralelo a Y), a equação D.16 deve ser utilizada para calcular a perturbação. Neste caso o sinal total medido será maior que o sinal medido no caso isotrópico (não perturbado):

$$I_{TRHRS}^{\theta_0=\frac{\pi}{2}} = \left\{ \begin{array}{l} \left[3.51 \cdot \left(1 + \frac{E^2 \bar{\alpha}}{3kT}\right) + 0.442 \frac{E^2 \bar{\alpha}}{3kT} \right] \cdot B_0^1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right) \\ + \left[-2.91 \cdot \left(1 + \frac{E^2 \bar{\alpha}}{3kT}\right) + 0.89 \frac{E^2 \bar{\alpha}}{3kT} \right] \cdot B_0^3 \exp\left(-6\frac{t}{\tau_D}\right) \\ + \left[11.28 \cdot \left(1 + \frac{E^2 \bar{\alpha}}{3kT}\right) - 2.17 \frac{E^2 \bar{\alpha}}{3kT} \right] \cdot B_{-3}^3 \exp\left(-6\frac{t}{\tau_D}\right) \end{array} \right\} \quad (\text{Eq. D.19})$$

Estes resultados teóricos são observados experimentalmente no capítulo 5.

(E) ESPECTRO DE ABSORÇÃO LINEAR DE CAROTENÓIDES:

A Fig. E.1 mostra espectros de absorção para 3 carotenóides investigados no capítulo 6. A estrutura com três picos no espectro de cada carotenóide corresponde as transições vibracionais entre S_0 e S_2 .

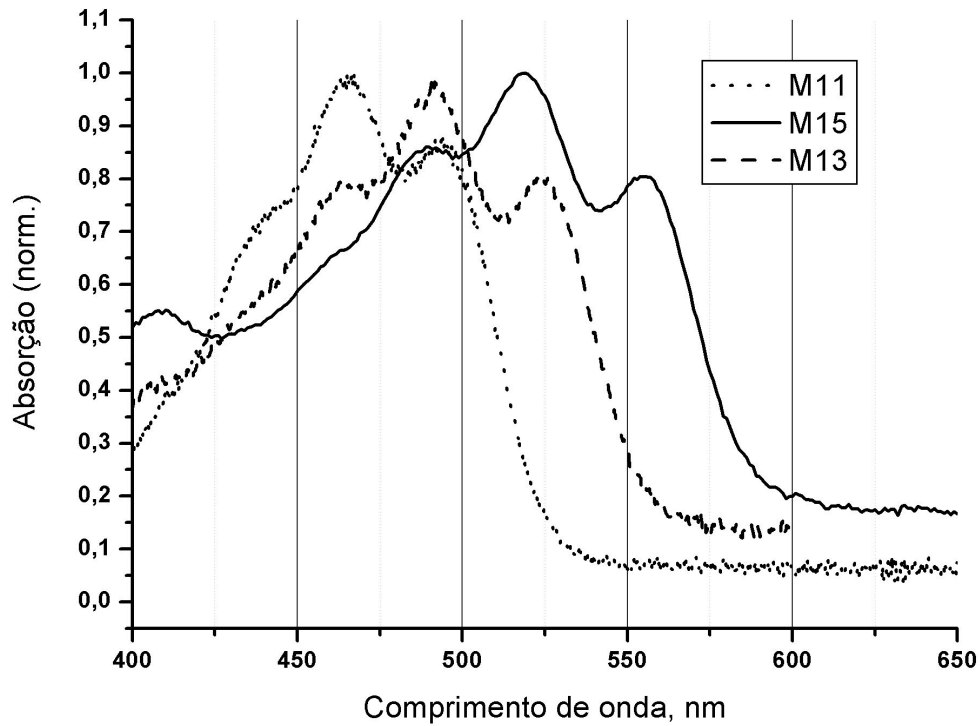


Figura E.1 – Espectros de absorção linear para três carotenóides investigados no capítulo 6.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BLOEMBERGEN, N. From nanosecond to femtosecond science. *Reviews of Modern Physics*, Melville, v. 71, n. 2, p. S283-S287, Mar. 1999.
- [2] RULLIÈRE, C. *Femtosecond laser pulses. Principles and experiments*. Berlin: Springer Verlag, 1998. 291 p.
- [3] ZEWAIL, A. H. Femtochemistry. *Journal of Physical Chemistry*, Washington, v. 97, n. 48, p. 12427-12446, Dec. 1993.
- [4] MUKAMEL, S. *Principles of nonlinear optical spectroscopy*. New York: Oxford University Press, 1995. 543 p.
- [5] BUTCHER, P. N. ;COTTER, D. *The elements of nonlinear optics*. Cambridge: Cambridge University, 1990. 344 p.
- [6] BOYD, R. W. *Nonlinear optics*. San Diego: Academic Press, 1997. 576 p.
- [7] SHEN, Y. R. *The principles of nonlinear optics*. New York: John Wiley & Sons, 1984. 563 p.
- [8] COULSON, C. A.; MACCOLL, A. ;SUTTON, L. E. The polarizability of molecules in strong electric fields. *Transactions of the Faraday Society*, London, v. 48, n. 2, p. 106-113, 1952.
- [9] SAKURAI, J. J. *Modern quantum mechanics*. New York: Addison-Wesley, 1995. 474 p.
- [10] MYERS, A. B. Molecular electronic spectral broadening in liquids. *Annual Review of Physical Chemistry*, Palo Alto, v. 49, p. 267-295, 1998.
- [11] STRICKLAND, D. ;MOUROU, G. Compression of amplified chirped optical pulses. *Optical Communications*, Amsterdam, v. 56, n. 3, p. 219, Dec. 1985.
- [12] WETHMAR, U. *Aufbau eines Kerr-Lens modensynchronisierten Titan-Saphir (Ti:Al₂O₃) Lasers zur Erzeugung von Femtosekunden-Laserpulsen*. 1994. Universität Freiburg.
- [13] SATTLER, F. *Femtosekunden-Laserverstärker: Der Ti:Saphir-Regenerative Verstärker*. 1994. Universität Freiburg.
- [14] YARIV, A. *Optical electronics*. 2. ed. New York: Saunders College Publishing, 1991. 478 p.

- [15] KRYLLOV, V.; GALLUS, J.; WILD, U.; KALINTSEV, A.; REBANE, A. Femtosecond noncollinear and collinear parametric generation and amplification in bbo crystal. *Applied Physics B*, Berlin, v. 70, n. 2, p. 163, Feb. 2000.
- [16] WILHELM, T.; PIEL, J.; RIEDLE, E. Sub-20-fs pulses tunable across the vis from a blue-pumped single-pass noncollin. Parametric converter. *Optics Letters*, Washington, v. 22, n. 19, p. 1494-1496, Oct. 1997.
- [17] RIEDLE, E.; BEUTTER, M.; LOCHBRUNNER, S.; PIEL, J.; SCHENKL, S.; SPÖRLEIN, S.; ZINTH, W. Generation of 10 to 50 fs pulses tunable through all of the visible and the nir. *Applied Physics B*, Berlin, v. 71, n. 3, p. 457-465, Sept. 2000.
- [18] PIEL, J.; BEUTTER, M.; RIEDLE, E. 20-50-fs pulses tunable across the near infrared from a blue-pumped noncollinear parametric amplifier. *Optics Letters*, Washington, v. 25, n. 3, p. 180, Feb. 2000.
- [19] FORK, R. L.; SHANK, C. V.; HIRLIMANN, C.; YEN, R.; TOMLINSON, W. J. Femtosecond white-light continuum pulses. *Optics Letters*, Washington, v. 8, n. 1, p. 1-3, Jan. 1983.
- [20] BRODEUR, A.; ILKOV, F. A.; CHIN, S. L. Beam filamentation and the white light continuum divergence. *Optics Communications*, Amsterdam, v. 129, n. 3-4, p. 193-198, Aug. 1996.
- [21] BRODEUR, A.; CHIN, S. L. Ultrafast white-light continuum generation and self-focusing in transparent condensed media. *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, Washington, v. 16, n. 4, p. 637-650, Apr. 1999.
- [22] HACHE, F.; CAVALLARI, M.; GALE, G. Ultrafast visible optical parametric oscillators: A route to sub-10-femtosecond pulses? In: BARBARA, P., FUJIMOTO, J., KNOX, W. and ZINTH, W. (Ed.). *Ultrafast phenomena x*. Berlin: Springer Verlag, 1996. p. 33. (Springer series in chemical physics; v.62).
- [23] DIELS, J.-C.; RUDOLPH, W. *Ultrashort laser pulse phenomena*. San Diego: Academic Press, 1996. 581 p.
- [24] TREBINO, R.; DELONG, K. W.; FITTINGHOFF, D. N.; SWEETSER, J. N.; KRUMBÜGEL, M. A.; RICHMAN, B. A. Measuring ultrashort laser pulses in the time-frequency domain using frequency-resolved optical gating. *Review of Scientific Instruments*, Woodbury, v. 68, n. 9, p. 3277-3295, Sept. 1997.
- [25] CHEN, W.-G.; BRAIMAN, M. S. Kinetic-analysis of time-resolved infrared difference spectra of the l-intermediates and m-intermediates of bacteriorhodopsin. *Photochemistry and Photobiology*, Augusta, v. 54, n. 6, p. 905-910, Dec. 1991.
- [26] YAMAGUCHI, S.; HAMAGUCHI, H. Femtosecond ultraviolet-visible absorption study of all-trans \rightarrow 13-cis center dot 9-cis photoisomerization of retinal. *Journal of Chemical Physics*, Woodbury, v. 109, n. 4, p. 1397-1408, July 1998.

- [27] CROCE, R.; MULLER, M. G.; BASSI, R.; HOLZWARTH, A. R. Carotenoid-to-chlorophyll energy transfer in recombinant major light-harvesting complex (LHCII) of higher plants. I. Femtosecond transient absorption measurements. *Biophysical Journal*, Bethesda, v. 80, n. 2, p. 901-915, Feb. 2001.
- [28] BEECHEM, J. M.; AMELOOT, M.; BRANDL, L. Global and target analysis of complex decay phenomena. *Analytical Instrumentation*, New York, v. 14, n. 3-4, p. 379-402, 1985.
- [29] VAN STOKKUM, I. H. M.; SCHERER, T.; BROUWER, A. M.; VERHOEVEN, J. W. Conformational dynamics of flexibly and semirigidly bridged electron donor-acceptor systems as revealed by spectrotemporal parametrization of fluorescence. *Journal of Physical Chemistry*, Washington, v. 98, n. 3, p. 852-866, Jan. 1994.
- [30] ROELOFS, T. A.; LEE, C. H.; HOLZWARTH, A. R. Global target analysis of picosecond chlorophyll fluorescence kinetics from pea-chloroplasts - a new approach to the characterization of the primary processes in photosystem-II alpha-units and beta-units. *Biophysical Journal*, Bethesda, v. 61, n. 5, p. 1147-1163, May 1992.
- [31] ZEIDLER, D.; FREY, S.; KOMPA, K.-L.; MOTZKUS, M. Evolutionary algorithms and their application to optimal control studies. *Physical Review A*, Melville, v. 64, n. 2, p. 3421-3433, Aug. 2001.
- [32] NATH, S. K.; SHAHID, S.; DEWANGAN, P. Seisres - a visual c++ program for the sequential inversion of seismic refraction and geoelectric data. *Computers & Geosciences*, Oxford, v. 26, n. 2, p. 177-200, Mar. 2000.
- [33] HARVEY, N. R.; PERKINS, S.; BRUMBY, S. P.; THEILER, J.; PORTER, R. B.; YOUNG, A. C.; VARGHESE, A. K.; SZYMANSKI, J. J.; BLOCH, J. J. Finding golf courses: The ultra high tech approach. In: BLOCH, J. J. (Ed.). *Real-world applications of evolutionary computing, proceedings*. Berlin: Springer Verlag, 2000. p. 54-64.
- [34] HUSBANDS, P.; DE OLIVEIRA, P. P. B. An evolutionary approach in quantitative spectroscopy. In: *Simulated evolution and learning*. Berlin: Springer, 1999. p. 268-275. (Lecture notes in artificial intelligence; v.1585).
- [35] LAVINE, B. K.; DAVIDSON, C. E.; MOORES, A. J. Genetic algorithms for spectral pattern recognition. *Vibrational Spectroscopy*, Amsterdam, v. 28, n. 1, p. 83-95, Feb. 2002.
- [36] VAZQUEZ-MONTIEL, S.; SANCHEZ-ESCOBAR, J. J.; FUENTES, O. Obtaining the phase of an interferogram by use of an evolution strategy. Part I. *Applied Optics*, Washington, v. 41, n. 17, p. 3448, June 2002.
- [37] FLOWER, D. R. Molecular collision processes in interstellar clouds. *Physics Reports*, Amsterdam, v. 174, n. 1, p. 1-66, Mar. 1989.
- [38] LEVENSON, M. D.; SONG, J. J. Coherent raman spectroscopy. In: FELD, M. S. and LETOKHOV, V. S. (Ed.). *Coherent nonlinear optics*. Berlin: Springer Verlag, 1980. p. 293-372.

- [39] STRICKER, W.; WOYDE, R.; LÜCKERATH, R.; BERGMANN, V. Temperature-measurements in high-pressure combustion. *Bericht der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics*, Deerfield Beach, v. 97, n. 12, p. 1608-1618, Dec. 1993.
- [40] MICHELSON, A. A. On the broadening of spectral lines. *Astrophysical Journal*, Chicago, v. 2, n. 4, p. 251-263, Nov. 1895.
- [41] DEMTRÖDER, W. *Laser spectroscopy - basic concepts and instrumentation*. 2.ed. Berlin: Springer Verlag, 1996. 924 p.
- [42] DICKE, R. H. The effect of collisions upon the doppler width of spectral lines. *Physical Review*, New York, v. 89, n. 2, p. 472-473, Jan. 1952.
- [43] RASSETI, F. Incoherent scattered radiation in diatomic molecules. *Physical Review*, New York, v. 34, n. 2, p. 367-371, July 1929.
- [44] MAY, A. D.; DEGEN, V.; STRYLAND, J. C.; WELSH, H. L. Raman effect in gaseous hydrogen at high pressures. *Canadian Journal of Physics*, Montreal, v. 39, n. 12, p. 1769-1783, Dec. 1961.
- [45] MAY, A. D.; VARGHESE, A. K.; STRYLAND, J. C.; WELSH, H. L. Vibrational frequency perturbations in raman spectrum of compressed gaseous hydrogen. *Canadian Journal of Physics*, Montreal, v. 42, n. 6, p. 1058-1069, June 1964.
- [46] BISCHHELL, W. K.; DYER, M. J. Temperature dependence of the raman linewidth and line shift for the Q(1) and Q(0) transitions in normal and para-H₂. *Physical Review A*, Woodbury, v. 33, n. 5, p. 3113-3123, May 1986.
- [47] FARROW, R. L.; SITZ, G. O. Coherent anti-stokes raman spectroscopy investigation of the anisotropic vibrational transitions of hydrogen. *Journal of the Optical Society of America B*, Washington, v. 6, n. 5, p. 865-870, May 1989.
- [48] FARROW, R. L.; RAHN, L. A.; SITZ, G. O.; ROSASCO, G. J. Observation of speed-dependent collisional inhomogeneity in H₂ vibrational line profiles. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 63, n. 7, p. 746-749, Aug. 1989.
- [49] RAHN, L. A.; FARROW, R. L.; ROSASCO, G. J. Measurement of the self-broadening of the H₂ Q(0-5) raman transitions from 295 to 1000 k. *Physical Review A*, Woodbury, v. 43, n. 11, p. 6075-6088, June 1991.
- [50] BERGER, J. P.; SAINT-LOUP, R.; BERGER, H.; BONAMY, J.; ROBERT, D. Measurement of vibrational line profiles in H₂-rare-gas mixtures: Determination of the speed dependence of the line shift. *Physical Review A*, Meville, v. 49, n. 5, p. 3396-3406, May 1994.
- [51] SINCLAIR, P. M.; BERGER, J. P.; MICHAUT, X.; SAINT-LOUP, R.; CHAUX, R.; BERGER, H.; BONAMY, J.; ROBERT, D. Collisional broadening and shifting parameters of the raman q branch of H₂ perturbed by N₂ determined from speed-dependent line profiles at high temperatures. *Physical Review A*, Woodbury, v. 54, n. 1, p. 402-409, July 1996.

- [52] ROBERT, D.; THUET, J. M.; BONAMY, J.; TEMKIN, S. Effect of speed-changing collisions on spectral line shape. *Physical Review A*, Woodbury, v. 47, n. 2, p. 771-773, Feb. 1993.
- [53] FORSMAN, J. W.; BONAMY, J.; ROBERT, D.; BERGER, J. P.; SAINT-LOUP, R.; BERGER, H. H₂-He vibrational line-shape parameters: Measurement and semiclassical calculation. *Physical Review A*, Woodbury, v. 52, n. 4, p. 2652-2663, Oct. 1995.
- [54] ECKBRETH, A. C. Boxcars: Crossed-beam phase-matched cars generation in gases. *Applied Physics Letters*, New York, v. 32, n. 7, p. 421-423, Apr. 1978.
- [55] BRAKEL, R.; SCHNEIDER, F. W. Polarization cars spectroscopy. In: CLARK, R. J. H. and HESTER, R. E. (Ed.). *Advances in nonlinear spectroscopy*. Chichester: John Wiley and Sons, 1988. p. 149-192.
- [56] DANTUS, M.; BOWMAN, R. M.; ZEWAIL, A. H. Femtosecond laser observations of molecular vibration and rotation. *Nature*, London, v. 343, n. 6260, p. 737-738, Mar. 1990.
- [57] RAUSCHER, C. *Cars-Spektroskopie und einfachen Flüssigkeiten auf der Femtosekunden-Zeitskala mit magischer Polarisationsgeometrie*. 1993. Technischer Universität München.
- [58] MOTZKUS, M. *Entwicklung und Anwendung von vier-wellen-Mischprozessen zur Untersuchung von reaktiven und nicht-adiabatischen Stoßprozessen in der Gasphase*. 1994. Max-Planck-Institut für Quantenoptik.
- [59] CUNHA, S. L. S. *Cars Untersuchung von Energitransferprozessen am Na-H₂ system*. 1986. Max-Planck-Institut für Quantenoptik.
- [60] LANG, T. *Spektral Hochauflösende, nichtresonante Femtosekunden-Cars-Spektroskopie in der gasphase*. 2001. Technischer Universität München.
- [61] HIRSCHFELDER, J. O.; CURTISS, C. F.; BIRD, R. B. *Molecular theory of gases and liquids*. New York: John Wiley and Sons, 1964. 1249 p.
- [62] MOULTON, N. E.; WATSON, G. H.; DANIELS, W. B.; BROWN, D. M. Raman scattering from fluid hydrogen to 2500 amagats. *Physical Review A*, Woodbury, v. 37, n. 7, p. 2475-2481, Apr. 1988.
- [63] RAHN, L. A.; ROSASCO, G. J. Measurement of the density shift of the H₂ Q(0-5) transitions from 295 to 1000k. *Physical Review A*, Woodbury, v. 41, n. 7, p. 3698-3706, April 1990.
- [64] JOUBERT, P.; BRUET, X.; BONAMY, J.; ROBERT, D.; CHAUSSARD, F.; MICHAUT, X.; SAINT-LOUP, R.; BERGER, H. H₂ vibrational spectral signatures in binary and ternary mixtures: Theoretical model, simulation and application to cars thermometry in high pressure flames. *Comptes rendus*, Paris, v. 2, n. 7, p. 989-1000, Sept. 2001.

- [65] JOUBERT, P.; BRUET, X.; BONAMY, J.; ROBERT, D.; CHAUSSARD, F.; SAINT-LOUP, R.; BERGER, H. Inhomogeneous speed effects on H₂ vibrational line profiles in ternary mixtures. *Journal Chemical Physics*, Melville, v. 113, n. 22, p. 10056-10061, Dec. 2000.
- [66] ZINTH, W.; KAISER, W. Ultrafast coherent spectroscopy. In: KAISER, W. (Ed.). *Ultrashort laser pulses*. Heidelberg: Springer-Verlag, 1993. p. 235-277.
- [67] HUSSONG, J.; STRICKER, W.; BRUET, X.; JOUBERT, P.; BONAMY, J.; ROBERT, D.; MICHAUT, X.; GABARD, T.; BERGER, H. Hydrogen cars thermometry in H₂-N₂ mixtures at high pressure and medium temperatures: Influence of linewidth models. *Applied Physics B*, Berlin, v. 70, n. 3, p. 447-454, Mar. 2000.
- [68] LORING, R. F.; MUKAMEL, S. Selectivity in coherent transient raman measurements of vibrational dephasing in liquids. *Journal Chemical Physics*, Woodbury, v. 83, n. 5, p. 2116-2128, Sept. 1985.
- [69] STEFFEN, T.; DUPPEN, K. Femtosecond two-dimensional spectroscopy of molecular motion in liquids. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 76, n. 8, p. 1224-1227, Feb. 1996.
- [70] STEFFEN, T.; FOURKAS, J. T.; DUPPEN, K. Time resolved four- and six-wave mixing in liquids .1. Theory. *Journal of Chemical Physics*, Woodbury, v. 105, n. 17, p. 7364-7382, Nov. 1996.
- [71] FOURKAS, J. T. New perspectives on liquid dynamics. In: FOURKAS, J. T. (Ed.). *Liquid dynamics: Experiment, simulation, and theory*. Washington: American Chemical Society, 2002. p. 2-11. (ACS symposium series; v.820).
- [72] HANGGI, P.; TALKNER, P.; BORKOVEC, M. Reaction-rate theory - 50 years after kramers. *Reviews of Modern Physics*, Woodbury, v. 62, n. 2, p. 251-341, Apr. 1990.
- [73] BROWN, R. On microscopical movement of particles. *Philosophical Magazine*, Cambridge, v. 4, p. 161, 1828.
- [74] BROWN, R. Mikroskopische beobachtungen über die im pollen der pflanzen enthaltenen partikeln, und über das allgemeine vorkommen activer molecüle in organischen und inorganischen körpern. *Annalen der Physik und Chemie*, Leipzig, v. 14, n. 2, p. 294-312, 1828.
- [75] GOUY, M. Sur le mouvement brownien. *Comptes rendus*, Paris, v. 109, p. 102-105, 1889.
- [76] EINSTEIN, A. Über die von der molekularkinetischen theorie der wärme geforderte bewegung von in ruhenden flüssigkeiten suspendierten teilchen. *Annalen der Physik*, Leipzig, v. 17, p. 549-561, 1905.
- [77] SMOLUCHOWSKI, M. Zur kinetischen theorie der brownschen molekularbewegung und der suspensionen. *Annalen der Physik*, Leipzig, v. 21, p. 756-781, 1906.

- [78] DEBYE, P. *Polar molecules*. New York: Dover, 1929. 172 p.
- [79] RAYLEIGH, L. On the light from the sky, its polarization and colour. *Philosophical Magazine*, Cambridge, v. 41, p. 107-120, 1871.
- [80] RAYLEIGH, L. On the scattering of light by small particles. *Philosophical Magazine*, Cambridge, v. 41, p. 447-454, 1871.
- [81] TERHUNE, R. W.; MAKER, P. D. ;SAVAGE, C. M. Measurements of nonlinear light scattering. *Physical Review Letters*, New York, v. 14, n. 17, p. 681-684, Abr. 1965.
- [82] ANDREWS, D. L. Molecular theory of harmonic generation. In: EVANS, M. and KIELICH, S. (Ed.). *Modern nonlinear optics*. Nova York: John Wiley and Sons, 1993. v.2, p. 545-606. (Advances in chemical physics series; v.85).
- [83] KIELICH, S. Nonlinear light scattering by molecules without centre of inversion. *Bulletin De L Academie Polonaise Des Sciences. Serie Des Sciences Mathematiques Astronomiques Et Physiques*, Warsaw, v. 12, n. 1, p. 53-60, 1964.
- [84] KIELICH, S. Non-linear processes to result from multipole interactions between molecules and electromagnetic fields. *Proceedings of the Physical Society of London*, London, v. 86, n. 3, p. 709-726, Oct. 1965.
- [85] KIELICH, S. Multi-photon scattering molecular spectroscopy. *Progress in Optics*, Amsterdam, v. 20, p. 157-264, 1983.
- [86] MAKER, P. D. Spectral broadening of elastic second-harmonic light scattering in liquids. *Physical Review A*, New York, v. 1, n. 3, p. 923-951, Mar. 1970.
- [87] FRENCH, M. J. Hyper rayleigh and hyper raman spectroscopy. In: HARVEY, A. B. (Ed.). *Chemical applications of nonlinear raman spectroscopy*. Saint-Louis: Elsevier, 1981. p. 239-279.
- [88] ALEXIEWICZ, W. Theory of spectral line broadening for second-harmonic light scattering in liquids composed of asymmetric-top molecules. *Acta Physica Polonica A*, Warsaw, v. 47, n. 5, p. 657-672, May 1975.
- [89] ALEXIEWICZ, W. ;KIELICH, S. Relaxation theory of nonlinear processes in the smoluchowski rotational diffusion approximation. In: EVANS, M. and KIELICH, S. (Ed.). *Modern nonlinear optics*. New York: John Wiley and Sons, 1993. v.1, p. 1-50. (Advances in chemical physics series; v.85).
- [90] KAATZ, P. ;SHELTON, D. P. Collision induced hyper-rayleigh light scattering in CCl₄. *Molecular Physics*, London, v. 88, n. 3, p. 683-691, June 1996.
- [91] OLBRECHTS, G.; PUT, E. J. H.; CLAYS, K.; PERSOONS, A. ;MATSUDA, N. Probing of spatial orientational correlations between chromophores in polymer films by

femtosecond hyper-rayleigh scattering. *Chemical Physics Letters*, Amsterdam, v. 253, n. 1-2, p. 135-140, Apr. 1996.

[92] KAAZT, P.; DONLEY, E. A.; SHELTON, D. P. A comparison of molecular hyperpolarizabilities from gas and liquid phase measurements. *Journal of Chemical Physics*, Woodbury, v. 108, n. 3, p. 849-856, Jan. 1998.

[93] HILLEBRAND, S.; SEGALA, M.; BUCKUP, T.; CORREIA, R. R. B.; HOROWITZ, F.; STEFANI, V. First hyperpolarizability in proton-transfer benzoxazoles: Computer-aided design, synthesis and study of a new model compound. *Chemical Physics*, Amsterdam, v. 273, n. 1, p. 1-10, Nov. 2001.

[94] SHELTON, D. P.; KAAZT, P. Librons observed in liquid acetonitrile by hyper-rayleigh scattering. *Physical Review Letters*, Melville, v. 84, n. 6, p. 1224-1227, Feb. 2000.

[95] SHELTON, D. P. Collective molecular rotation in water and other simple liquids. *Chemical Physics Letters*, Amsterdam, v. 325, n. 5-6, p. 513-516, Aug. 2000.

[96] SONG, Q.; WAN, C. Z.; JOHNSON, C. K. Time-resolved 2nd-harmonic generation in the randomly oriented purple membrane. *Journal of Physical Chemistry*, Washington, v. 98, n. 8, p. 1999-2001, Feb. 1994.

[97] CLAYS, K.; PERSOONS, A.; MAEYER, L. Hyper-rayleigh scattering in solution. In: EVANS, M. and KIELICH, S. (Ed.). *Modern nonlinear optics*. New York: John Wiley and Sons, 1994. v.3, p. 455-498. (Advances in chemical physics series; v.85).

[98] HUYSKENS, F. L.; HUYSKENS, P. L.; PERSOONS, A. P. Solvent dependence of the first hyperpolarizability of p-nitroanilines: Differences between nonspecific dipole-dipole interactions and solute-solvent h-bonds. *Journal Chemical Physics*, Woodbury, v. 108, n. 19, p. 8161-8171, May 1998.

[99] CLAYS, K.; PERSOONS, A. Hyper-rayleigh scattering in solution. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 66, n. 23, p. 2980-2983, June 1991.

[100] BURNHAM, A. K.; ALMS, G. R.; FLYGARE, W. H. Local electric-field .1. Effect on isotropic and anisotropic rayleigh-scattering. *Journal of Chemical Physics*, New York, v. 62, n. 8, p. 3289-3297, Apr. 1975.

[101] ALMS, G. R.; BURNHAM, A. K.; FLYGARE, W. H. Measurement of dispersion in polarizability anisotropies. *Journal of Chemical Physics*, New York, v. 63, n. 8, p. 3321-3326, Oct. 1975.

[102] LLANTA, E.; REY, R. Collision-induced absorption in liquid carbon tetrachloride. *Chemical Physics Letters*, Amsterdam, v. 340, n. 1-2, p. 173-178, May 2001.

[103] TOKMAKOFF, A. Orientational correlation functions and polarization selectivity for nonlinear spectroscopy of isotropic media. I. Third order. *Journal Chemical Physics*, Woodbury, v. 105, n. 1, p. 1-12, July 1996.

- [104] MANDEL, L. ;WOLF, E. *Optical coherence and quantum optics*. Cambridge: Cambridge University Press, 1995. 1192 p.
- [105] KINOSHITA, S.; KAI, Y.; YAMAGUCHI, M. ;YAGI, T. Direct comparison between ultrafast optical kerr-effect and high-resolution light scattering spectroscopy. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 75, n. 1, p. 148-151, July 1995.
- [106] ALEXIEWICZ, W. Theory of spectral-line broadening for 2nd-harmonic light-scattering in liquids composed of asymmetric-top molecules. *Acta Physica Polonica A*, Warsaw, v. 47, n. 5, p. 657-672, May 1975.
- [107] KIELICH, S. ;OZGO, Z. Reversal ratio of double-photon scattering by noncentrosymmetric molecules. *Optics Communications*, New York, v. 8, n. 4, p. 417-420, Aug. 1973.
- [108] FOGGI, P.; BARTOLINI, P.; BELLINI, M.; GIORGINI, M. G.; MORRESI, A.; SASSI, P. ;CATALIOTTI, R. S. Intermolecular and diffusive dynamics of pure acetonitrile isotopomers studied by depolarized rayleigh scattering and femtosecond optical kerr effect. *European Physical Journal D*, New York, v. 21, n. 2, p. 143-151, Nov. 2002.
- [109] GIORGINI, M. G.; MORRESI, A.; MARIANI, L. ;CATALIOTTI, R. S. Molecular-reorientation in liquid acetonitrile studied by depolarized light-scattering experiments. *Journal of Raman Spectroscopy*, Chichester, v. 26, n. 8-9, p. 601-605, Aug.-Sept. 1995.
- [110] COOK, D. J.; CHEN, J. X.; MORLINO, E. A. ;HOCHSTRASSER, R. M. Terahertz-field-induced second-harmonic generation measurements of liquid dynamics. *Chemical Physics Letters*, Amsterdam, v. 309, n. 3-4, p. 221-228, Aug. 1999.
- [111] BERNE, B. J. ;PECORA, R. *Dynamic light scattering*. New York: John Wiley and Sons, 1976. 379 p.
- [112] RADNAL, T.; BAKÓ, I.; JEDLOVSKY, P. ;PÁLINKÁS, G. Local order in some aprotic dipolar liquids. *Molecular Simulation*, Berks, v. 16, n. 4-6, p. 345-358, 1996.
- [113] BEHRENS, M.; FROCHTENICHT, R.; HARTMANN, M.; SIEBERS, J. G.; BUCK, U. ;HAGEMEISTER, F. C. Vibrational spectroscopy of methanol and acetonitrile clusters in cold helium droplets. *Journal of Chemical Physics*, Melville, v. 111, n. 6, p. 2436-2443, Aug. 1999.
- [114] CABALEIRO-LAGO, E. M.; HERMIDA-RAMON, J. M.; PENA-GALLEGO, A.; MARTINEZ-NUNEZ, E. ;FERNANDEZ-RAMOS, A. Intermolecular interactions and cooperative effects in acetonitrile clusters. An ab initio molecular orbital study. *Journal of Molecular Structure-Theochem*, Amsterdam, v. 498, p. 21-28, Feb. 2000.
- [115] BERTAGNOLLI, H. ;ZEIDLER, M. D. Molecular pair-correlation function of liquid acetonitrile from x-ray and neutron-diffraction studies. *Molecular Physics*, London, v. 35, n. 1, p. 177-192, 1978.

[116] KRATOCHW, A.; WEIDNER, J. U. ;ZIMMERMA, H. Investigation of x-ray structure of liquid acetonitrile. *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics*, Deerfield Beach, v. 77, n. 6, p. 408-425, 1973.

[117] DUTTON, H.; MANNING, W. ;DUGGAR, B. Chl fluorescence and energy transfer in the diatom *nitzsca closterium*. *Journal of Physical Chemistry*, Washington, v. 47, n. 1, p. 308-317, Jan. 1943.

[118] KOYAMA, Y. ;FUJII, R. Cis-trans carotenoids in photosynthesis: Configurations, excited-state properties and physiological functions. In: FRANK, H. A., YOUNG, A. J., BRITTON, G. and COGDELL, R. J. (Ed.). *The photochemistry of carotenoids*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999. p. 161-188. (Advances in photosynthesis; v.8).

[119] CHRISTENSEN, R. L. The electronic states of carotenoids. In: FRANK, H. A., YOUNG, A. J., BRITTON, G. and COGDELL, R. J. (Ed.). *The photochemistry of carotenoids*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999. p. 137-157. (Advances in photosynthesis; v.8).

[120] YOSHIZAWA, M.; AOKI, H. ;HASHIMOTO, H. Vibrational relaxation of the 2a(g)(-) excited state in all- trans-beta-carotene obtained by femtosecond time-resolved raman spectroscopy. *Physical Review B*, Melville, v. 6318, n. 18, 180301 - 4 p., May 2001.

[121] ENGLMAN, R. ;JORTNER, J. Energy gap law for radiationless transitions in large molecules. *Molecular Physics*, London, v. 18, n. 2, p. 145-164, Jan. 1970.

[122] FURUICHI, K.; SASHIMA, T. ;KOYAMA, Y. The first detection of the 3a(g)(-) state in carotenoids using resonance-raman excitation profiles. *Chemical Physics Letters*, Amsterdam, v. 356, n. 5-6, p. 547-555, April 2002.

[123] TAVAN, P. ;SCHULTEN, K. The low-lying electronic excitations in long polyenes: A ppp-mrd-cl study. *Journal of Chemical Physics*, Woodbury, v. 85, n. 11, p. 6602-6609, Dec. 1986.

[124] TAVAN, P. ;SCHULTEN, K. Electronic excitations in finite and infinite polyenes. *Physical Review B*, Woodbury, v. 63, n. 8, p. 4337-4358, Sept. 1987.

[125] PARISER, R. Theory of the electronic spectra and structure of the polyacenes and of alternant hydrocarbons. *Journal of Chemical Physics*, New York, v. 24, n. 2, p. 250-268, Jan. 1956.

[126] CALLIS, P. R.; SCOTT, T. W. ;ALBRECHT, A. C. Perturbation selection rules for multiphoton electronic spectroscopy of neutral alternant hydrocarbons. *Journal of Chemical Physics*, Woodbury, v. 78, n. 1, p. 16-22, Jan. 1983.

[127] SASHIMA, T.; NAGAE, H.; KUKI, M. ;KOYAMA, Y. A new singlet-excited state of all-trans-spheroidene as detected by resonance-raman excitation profiles. *Chemical Physics Letters*, Amsterdam, v. 299, n. 1, p. 187-194, Jan. 1999.

- [128] SASHIMA, T.; KOYAMA, Y.; YAMADA, T.; HASHIMOTO, H. The 1b(u)(+), 1b(u)(-), and 2a(g)(-) energies of crystalline lycopene, beta-carotene, and mini-9-beta-carotene as determined by resonance-Raman excitation profiles: Dependence of the 1b(u)(-) state energy on the conjugation length. *Journal of Physical Chemistry B*, Washington, v. 104, n. 20, p. 5011-5019, May 2000.
- [129] FUJII, R.; INABA, T.; WATANABE, Y.; KOYAMA, Y.; ZHANG, J. P. Two different pathways of internal conversion in carotenoids depending on the length of the conjugated chain. *Chemical Physics Letters*, Amsterdam, v. 369, n. 1-2, p. 165-172, Feb. 2003.
- [130] CERULLO, G.; POLLI, D.; LANZANI, G.; DE SILVESTRI, S.; HASHIMOTO, H.; COGDELL, R. J. Photosynthetic light harvesting by carotenoids: Detection of an intermediate excited state. *Science*, Washington, v. 298, n. 5602, p. 2395-2398, Dec. 2002.
- [131] GRADINARU, C. C.; KENNIS, J. T. M.; PAPAGIANNAKIS, E.; VAN STOKKUM, I. H. M.; COGDELL, R. J.; FLEMING, G. R.; NIEDERMAN, R. A.; VAN GRONDELLE, R. An unusual pathway of excitation energy deactivation in carotenoids: Singlet-to triplet conversion on an ultrafast timescale in a photosynthetic antenna. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the U.S.A.*, Washington, v. 98, n. 5, p. 2364-2369, Feb. 2001.
- [132] ANDERSSON, P. O.; GILLBRO, T. Photophysics and dynamics of the lowest excited singlet-state in long substituted polyenes with implications to the very long-chain limit. *Journal of Chemical Physics*, Woodbury, v. 103, n. 7, p. 2509-2519, Aug. 1995.
- [133] YAN, M.; ROTHBERG, L.; CALLENDER, R. Femtosecond dynamics of rhodopsin photochemistry probed by a double pump spectroscopic approach. *Journal of Physical Chemistry B*, Washington, v. 105, n. 4, p. 856-859, Feb. 2001.
- [134] WOHLBEN, W. *Femtosekunden-Spektroskopie biologischer Systeme mittels kohärenter Kontrolle*. 2003. Ludwig-Maximilians-Universität - München.
- [135] YOSHIKAWA, M.; AOKI, H.; UE, M.; HASHIMOTO, H. Ultrafast relaxation kinetics of excited states in a series of mini- and macro-beta-carotenes. *Physical Review B*, Melville, v. 67, n. 17, 174302 - 8p., Maio 2003.
- [136] BILLSTEN, H. H.; ZIGMANTAS, D.; SUNDSTROM, V.; POLIVKA, T. Dynamics of vibrational relaxation in the s-1 state of carotenoids having 11 conjugated c=c bonds. *Chemical Physics Letters*, Amsterdam, v. 355, n. 5-6, p. 465-470, Apr. 2002.
- [137] MACPHERSON, A. N.; GILLBRO, T. Solvent dependence of the ultrafast s-2-s-1 internal conversion rate of beta-carotene. *Journal of Physical Chemistry A*, Washington, v. 102, n. 26, p. 5049-5058, June 1998.
- [138] AKIMOTO, S.; YAMAZAKI, I.; TAKAISHI, S.; MIMURO, M. Excitation relaxation of carotenoids within the s2 state probed by the femtosecond fluorescence up-conversion method. *Chemical Physics Letters*, Amsterdam, v. 313, n. 1-2, p. 63-68, Nov. 1999.

- [139] FUSS, W.; HAAS, Y.; ZILBERG, S. Twin states and conical intersections in linear polyenes. *Chemical Physics*, Amsterdam, v. 259, n. 2-3, p. 273-295, Sept. 2000.
- [140] TANNOR, D. J.; KOSLOFF, R.; RICE, S. A. Coherent pulse sequence induced control of selectivity of reactions: Exact quantum mechanical calculations. *Journal Chemical Physics*, Woodbury, v. 85, n. 10, p. 5805-5820, Nov. 1986.
- [141] CHRISTENSEN, R. L.; GOYETTE, M.; GALLAGHER, L.; DUNCAN, J.; DECOSTER, B.; LUGTENBURG, J.; JANSEN, F. J.; VAN DER HOEF, I. S-1 and s-2 states of apo- and diapocarotenes. *Journal of Physical Chemistry A*, Washington, v. 103, n. 14, p. 2399-2407, April 1999.
- [142] WEINER, A. M.; LEAIRD, D. E.; WIEDERRECHT, G. P.; NELSON, K. A. Femtosecond pulse sequences used for optical manipulation of molecular motion. *Science*, Washington, v. 247, n. 4948, p. 1317-1319, Mar. 1990.
- [143] ALBRECHT, A. C. Theory of raman intensities. *Journal of Chemical Physics*, Woodbury, v. 34, n. 5, p. 1476-1484, 1961.
- [144] KANDORI, H.; SASABE, H.; MIMURO, M. Direct determination of a lifetime of the s2 state of beta-carotene by femtosecond time-resolved fluorescence upconversion. *Journal of the American Chemical Society*, Washington, v. 116, n. 6, p. 2671-2672, Mar. 1994.
- [145] ZHANG, J. P.; INABA, T.; WATANABE, Y.; KOYAMA, Y. Sub-picosecond time-resolved absorption spectroscopy of all-trans-neurosporene in solution and bound to the LH2 complex from rhodobacter sphaeroides glc. *Chemical Physics Letters*, Amsterdam, v. 331, n. 2-4, p. 154-162, Dec. 2000.
- [146] SUNDSTRÖM, V.; PULLERITS, T.; VAN GRONDELLE, R. Photosynthetic light harvesting: Reconciling dynamics and structure of purple bacterial LH2 reveals function of photosynthetic unit. *Journal of Physical Chemistry B*, Washington, v. 103, n. 13, p. 2327-2346, Apr. 1999.
- [147] MC DERMOTT, G.; PRINCE, S. M.; FREER, A. A.; HAWTHORNTHWAITELAWLESS, A. M.; PAPIZ, M. Z.; COGDELL, R. J.; ISAACS, N. W. Crystal structure of an integral membrane light-harvesting complex from photosynthetic bacteria. *Nature*, London, v. 374, n. 6522, p. 517-521, Apr. 1995.
- [148] KRUEGER, B. P.; SCHOLES, G. D.; FLEMING, G. R. Calculations of couplings and energy transfer pathways between the pigments of LH2 by the ab initio transition density cube method. *Journal of Physical Chemistry B*, Washington, v. 102, n. 27, p. 5378-5386, July 1998.
- [149] KRUEGER, B. P.; SCHOLES, G. D.; JIMENEZ, R.; FLEMING, G. R. Electronic excitation energy transfer from carotenoid to bacteriochlorophyll in the purple bacterium *Rhodospseudomonas acidophila*. *Journal of Physical Chemistry B*, Washington, v. 102, n. 12, p. 2284-2292, Mar. 1998.

- [150] TRETIAK, S.; MIDDLETON, C.; CHERNYAK, V. ;MUKAMEL, S. Bacteriochlorophyll and carotenoid excitonic couplings in the LH2 system of purple bacteria. *Journal of Physical Chemistry B*, Washington, v. 104, n. 40, p. 9540-9553, Oct. 2000.
- [151] MACPHERSON, A.; ARELLANO, J. B.; FRASER, N. J.; COGDELL, R. J. ;GILLBRO, T. Efficient energy transfer from the carotenoid s_2 state in a photosynthetic light-harvesting complex. *Biophysical Journal*, Bethesda, v. 80, n. 2, p. 923-930, Feb. 2001.
- [152] COGDELL, R. J.; HIPKINS, M. F.; MACDONALD, W. ;TRUSCOTT, T. G. Energy-transfer between the carotenoid and the bacteriochlorophyll within the b-800-850 light-harvesting pigment-protein complex of rhodospseudomonas-sphaeroides. *Biochimica Et Biophysica Acta - General Subjects*, Amsterdam, v. 634, n. 1, p. 191-202, Jan. 1981.
- [153] PAPAGIANNAKIS, E.; KENNIS, J. T. M.; VAN STOKKUM, I. H. M.; COGDELL, R. J. ;VAN GRONDELLE, R. An alternative carotenoid-to-bacteriochlorophyll energy transfer pathway in photosynthetic light harvesting. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the U.S.A.*, Washington, v. 99, n. 9, p. 6017-6022, Apr. 2002.
- [154] PAA, W.; YANG, J.-P. ;RENTSCH, S. Ultrafast intersystem crossing in thiophene oligomers investigated by femtosecond-pump-probe spectroscopy. *Synthetic Metals*, Amsterdam, v. 119, n. 1-3, p. 525-526, Mar. 2001.
- [155] KRAABEL, B.; HULIN, D.; ASLANGUL, C.; LAPERSONNE-MEYER, C. ;SCHOTT, M. Triplet exciton generation, transport and relaxation in isolated polydiacetylene chains: Subpicosecond pump-probe experiments. *Chemical Physics*, Amsterdam, v. 227, n. 1-2, p. 83-98, Feb. 1998.
- [156] FRANK, H. A.; JOSUE, J. S.; BAUTISTA, J. A.; VAN DER HOEF, I.; JANSEN, F. J.; LUGTENBURG, J.; WIEDERRECHT, G. ;CHRISTENSEN, R. L. Spectroscopic and photochemical properties of open-chain carotenoids. *Journal of Physical Chemistry B*, Washington, v. 106, n. 8, p. 2083-2092, Feb. 2002.
- [157] GORMAN, A. A.; HAMBLETT, I.; LAMBERT, C.; SPENCER, B. ;STANDEN, M. C. Identification of both preequilibrium and diffusion limits for reaction of singlet oxygen, 1O_2 , with both physical and chemical quenchers: Variable temperature, time-resolved infrared luminescence studies. *Journal of American Chemical Society*, Washington, v. 110, n. 24, p. 8053-8059, Nov. 1988.
- [158] LAMBERT, C. ;REDMOND, R. W. Triplet energy level of beta-carotene. *Chemical Physics Letters*, Amsterdam, v. 228, n. 4-5, p. 495-498, Oct. 1994.
- [159] FRANK, H. A.; DESAMERO, R. Z. B.; CHYNWAT, V.; GEBHARD, R.; VANDERHOEF, I.; JANSEN, F. J.; LUGTENBURG, J.; GOSZTOLA, D. ;WASIELEWSKI, M. R. Spectroscopic properties of spheroidene analogs having different extents of pi-electron conjugation. *Journal of Physical Chemistry A*, Washington, v. 101, n. 2, p. 149-157, Jan. 1997.

[160] HEINZ, B. *Ultraschnellen Mehrphotonen-Spektroskopie an Carotinoiden*. 2003. Ludwig-Maximilians-Universität.

[161] ZWILLINGER, D. *Handbook of differential equations*. 3. ed. San Diego: Academic Press, 1997. 801 p.

[162] ZARE, R. N. *Angular momentum - understanding spatial aspects in chemistry and physics*. New York: John Wiley and Sons, 1988. 349 p.