

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

IVANILDO RODRIGUES

CONEXÃO ENTRE TEORIA DE RESPOSTA E TÉCNICAS DE  
REDUÇÃO DE ESPAÇO EM SISTEMAS FÍSICOS COM  
DIMENSÃO INFINITA E CONTROLE COERENTE COM  
ESTADOS DE FÓTONS

Belo Horizonte

2010

UFMG/ICEX/DQ – 816<sup>a</sup>  
T. 344<sup>a</sup>

IVANILDO RODRIGUES

CONEXÃO ENTRE TEORIA DE RESPOSTA E TÉCNICAS DE  
REDUÇÃO DE ESPAÇO EM SISTEMAS FÍSICOS COM  
DIMENSÃO INFINITA E CONTROLE COERENTE COM  
ESTADOS DE FÓTONS

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação  
em Química da Universidade Federal de Minas  
Gerais como requisito parcial para a obtenção  
do grau de Doutor em Ciências - Química.

Belo Horizonte

2010

Rodrigues, Ivanildo.

Conexão entre teoria de resposta e técnicas de redução de espaço em sistemas físicos com dimensão infinita e controle coerente com estados fótons / Ivanildo Rodrigues. 2010.

viii, 106 f. : il.

Orientador: Hélio Anderson Duarte.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Química.

Bibliografia: f. 102-106.

1.Físico-química - Teses 2.Teoria de resposta - Teses 3.Dinâmica quântica - Teses 4. Probabilidade de transição I. Duarte, Hélio Anderson, Orientador II. Título.

CDU 043



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEx  
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG  
TEL.: 031 - 3409-5732  
FAX: 031 - 3409-5711  
E-MAIL: pgquimic@qui.ufmg.br



**"Conexão entre Teoria de Resposta e Técnicas de Redução de Espaço em  
Sistemas Físicos com Dimensão Infinita e Controle Coerente com Estados de  
Fótons"**

**Ivanildo Rodrigues**

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Hélio Anderson Duarte - Orientador  
UFMG

Prof. Joaquim José Soares Neto  
UNB

Prof. Antonio Zelaquett Khoury  
UFF

Dr Alexandre Soares Leal  
CDTN

Prof. Hélio Chachan  
UFMG

Prof. Willian Ricardo Rocha  
UFMG

Belo Horizonte, 30 de abril de 2010.

## DECLARAÇÃO

A Coordenação do Programa de Pós-Graduação no uso de suas atribuições delegou-me a condução do processo de defesa de Ivanildo Rodrigues. Quando assumi a condução deste processo de defesa de tese, todo o material científico apresentado nesta tese já tinha sido desenvolvido e não contou com a minha participação. Desta forma, supervisionei junto ao Doutorando Ivanildo Rodrigues a redação final da tese e a sua submissão ao programa de pós-graduação, presidi a banca de defesa de tese e supervisionei as correções solicitadas pelos membros da banca posteriormente. Reconheço, portanto, que não tenho nenhum direito autoral ou de propriedade intelectual em nenhum tema versado pelo candidato em sua tese. Meu nome como orientador se deve somente para atender aos ritos processuais.



Hélio Anderson Duarte

### ***Afinal, quem manda na floresta?***

*Enfim resolveu o Leão sair para fazer sua pesquisa, verificar se ainda era o Rei dos Animais. Os tempos tinham mudado muito, as condições de progresso alterado fundamentalmente a psicologia e os métodos de combate das feras, as relações de respeito e hierarquia entre os animais já não eram as mesmas, diziam até que subterraneamente as formigas estavam organizadas. De modo que seria bom indagar. Não que restasse ao Leão qualquer dúvida quanto à sua realeza. Mas assegurar se é uma das constantes do espírito humano, e, por extensão, do espírito animal. Ouvir da boca dos outros a consagração do nosso valor, saber o sabido, quando ele nos é favorável, eis um prazer dos deuses. Assim o Leão encontrou o Macaco e perguntou: "Hei, você aí, Macaco, quem é o rei dos animais?" O Macaco, surpreendido pelo rugir indagatório, deu um salto de pavor e, quando respondeu, já estava no mais alto galho da mais alta árvore da floresta: "Claro que é você, Leão, claro que é você!". Satisfeito, o Leão continuou pela floresta e perguntou ao papagaio: "Currupato, Papagaio. Quem, segundo seu conceito, é o Senhor da Floresta, não é o Leão?" E como aos papagaios não é dado o dom de improvisar, mas apenas o de repetir, lá repetiu o Papagaio, rumorejando as asas: "Currupato... é o Leão? Não é o Leão? Currupato, não é o Leão?". Cheio de si, o Leão penetrou mais ainda na floresta adentro, em busca de novas afirmações de sua personalidade. Encontrou a coruja e perguntou: "Coruja velha, não sou eu o Maioral da Mata?" "Sim, ninguém duvida de que és tu", disse a Coruja. Mas disse de lábia, não de crente. E lá se foi o Leão, mais firme no passo, mais alto de cabeça. Encontrou o Tigre! "Tigre, disse em voz de estertor, para imporse ao rival terrível – não tens a menor dúvida de que sou o Rei da Floresta. Certo?" O tigre rugiu, hesitou, tentou não responder, mas sentiu o barulho do olhar do Leão queimando as folhas e disse, rugindo contrafeito: "É". E rugiu ainda mais mal humorado e já arrependido, quando o Leão se afastou. Três quilômetros adiante, numa grande clareira, o Leão encontrou o Elefante. Perguntou: "Elefante, quem manda na floresta, quem é Rei, Imperador, Presidente da República, dono e senhor das árvores e dos seres, dentro da mata?" O Elefante pegou o pela tromba, deu três voltas com ele pelo ar, atirou o contra o tronco de uma árvore e desapareceu floresta adentro. O Leão caiu no chão, tonto e humilhado, levantou se lambendo uma das patas, e murmurou: "Que diabo, só porque não sabia a resposta não era preciso ficar tão zangado".*

*M o r a l: Cada um tira dos acontecimentos a conclusão que bem entende.*

**Millôr Fernandes**

## **Agradecimentos**

Ao CNPq e Capes pelo apoio financeiro.

Ao Olavo por ter colaborado nas deduções do capítulo V.

Aos professores Thiago Augusto e Hélio Anderson pelas correções da tese.

Às secretárias de pós-graduação pela ajuda em todos os estágios do meu doutorado.

À Ivone, Maria, Givanildo, Cleonice, Antônio, Adriana, Júlio e Gustavo por tornar a vida mais suportável.

E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão desta tese.

## Resumo

O controle de sistema quântico é um assunto que sempre despertou interesse na comunidade científica. Tendo em vista as várias oportunidades tecnológicas que desponta em um horizonte recente como a possibilidade de análise química mais precisa e sensível usando ressonância magnética nuclear até aplicações que até o momento estão muito distantes da nossa realidade como o computador quântico.

No que tange ao controle de reações químicas se por um lado qualquer aplicação industrial na fabricação de um produto químico esta completamente fora de perspectiva mesmo em um cenário muito remoto. Existe um consenso na comunidade científica que o controle de reação química é um palco extremamente rico para testar idéias teóricas.

No que se refere ao controle de reações químico um dos maiores problemas experimentais é a formatação da radiação e otimização da interação entre o laser e a molécula, isto poder requerer manipulação da posição da molécula. Isto pode require não só o controle dos coeficientes e fases dos componentes de frequências mais também dos vetores de polarização e momento angular da luz.

Por outro lado aspectos de intenso estudo no aspecto teórico do controle de reação química são propostas de estratégias que possam melhorar o rendimento das transições entres os níveis de energia da matéria. Este problema muitas vezes pode se tornar extremamente dispendioso devido ao fato que as abordagens atuais têm uma demanda computacional extremamente cara. O que induz a produção de técnicas que evitem este obstáculo.

Nesta tese, foi deduzida uma equação que reduz um sistema de dimensão arbitrária para um subespaço, obtendo assim os termos de acoplamento entre o subsistema e o resto do sistema ordem após ordem. Para o caso onde a interação entre os estado é a radiação

eletromagnética na aproximação semiclassical, os termos de acoplamento estão relacionados com a polarizabilidade e o espalhamento Raman em primeira ordem.

Na segunda parte da tese a absorção de dois fótons por uma molécula quando os fótons são preparados em alta dimensão é estudada. A luz é preparada em estados espaciais de quidit que interage com a matéria e novos termos de interferência são encontrados. Oscilações na seção de choque são observadas e demonstradas à dependência da fase. A seção de choque de absorção de dois fótons depende da dimensão do estado.

## **Abstract**

In first part this thesis it is developed a general theory aiming a dimension reduced space for molecules under a electromagnetic field effect, resulting at the end in a pathway for an arbitrary system generalization. It is also reported the interpretation of the terms of coupling under the light of both perturbation sum over state and Response Theories. For the specific case of electromagnetic field in first order the terms are polarizability and electronic Raman Effect.

In second part this thesis the 2-photon absorption by a molecule when photons are prepared in a high dimension entangled state are studied. The light field is prepared in a spatial two-photon qudit state and its interaction with a molecule showed new interference effects observed in the calculated absorption cross-section. Oscillations in the absorption cross-section demonstrated its dependence with the path phases of the two qudit state. The 2-photon absorption cross-section is dependent on the dimension of the two qudit photonic state.

## Sumário

<b>I. Introdução</b> .....	1
<b>II. Teoria</b> .....	14
II.1 Introdução.....	14
II.2 Interação da radiação com a matéria .....	14
II.2-1 As equações de Maxwell para radiação eletromagnética.....	14
II.2-2 O Hamiltoniano clássico.....	18
II.2-3 A equação de Schrödinger.....	20
II.3 Aproximação dipolo.....	26
II.4 O operador evolução temporal.....	28
II.4-1 A probabilidade de transição.....	30
II.5 Conclusão.....	36
<b>III Redução de sistema</b> .....	38
III.1 Propriedades ópticas lineares e não lineares.....	39
III.2 Teoria .....	42
III.3 A Equação Schrödinger dependente do tempo.....	43
III.4 Reconhecendo os termos em primeira ordem para onda plana..	60
III.5 Programa de dinâmica quântica .....	64
III.6 Modelo .....	67
III.7 Metodologia.....	70
III.8 Esquema da metodologia.....	75
III.9 Resultado e discussão.....	76
III.10 Controle na transferência do próton.....	76
III.11 Controle na transferência do próton.....	79
III.12 Transição de dois fótons .....	80

<b>IV - Absorção Molecular de Fótons emaranhados</b> .....	84
IV.1 Introdução.....	84
IV.2 Geração de n fótons emaranhados em polarização.....	85
IV.3 Teoria de perturbação dependente do tempo .....	91
IV.4 Estado de dois fótons.....	93
IV.5 Absorção de dois fótons emaranhados em momento.....	95
<b>V – Conclusão e Perspectivas</b> .....	99
V.1 Conclusão.....	99
V.2 Perspectivas .....	99
<b>IX -Bibliografia</b> .....	102

## **I - Introdução**

Coerência quântica e química nos últimos tempos parecem temas que estão intimamente ligados. O exemplo mais marcante disto é fato que há fortes indícios que a transferência de energia nas moléculas de fotossíntese é ditada por correlações quânticas de altas ordens [1].

É curioso o fato que todo o suprimento de oxigênio da terra seja produzido por leis semelhante a que regem a óptica quântica. Isto impõe uma nova concepção no entendimento da evolução da vida na terra. Os experimentos e teorias levam a crer que a forma de vida como conhecemos são possível de ser compreendida apenas quando usamos idéias entendidas nos últimos anos, tais como caminhada quântica [1].

Apesar da importância da coerência quântica na fotossíntese ser estudado apenas recentemente, o processo de coerência em química tem uma longa história na ciência. Uma importante parte do controle de sistemas quânticos é o controle de reações químico.

Se por um lado o controle sistemas quânticos e em especial o de o controle de reações químicas, não possa ser imaginado como algo que irá mudar a indústria química em um horizonte mesmo distante. O controle de sistemas quânticos é um dos temas mais estudados em química e física nos últimos anos. Além do aspecto acadêmico desse tema, existe uma série de tecnologias emergentes, tais como: criptografia quântica e transmissão de dados com velocidade maior que  $10^{12}$  bits por segundo, novas tecnologias para fabricação de laser, e novas técnicas espectroscópicas como a espectroscopia óptica multidimensional [1]. Além de que é um palco extremamente rico para testar teorias que expliquem reações químicas.

Neste contexto, a modelagem da radiação eletromagnética é um instrumento de criação de uma transformação desejada em um sistema quântico, isto pode ser uma excitação para os níveis de energia da matéria que causem o rearranjo de átomos produzindo uma nova estrutura [1].

O controle quântico com pulsos de laser é a manipulação de excitações eletrônicas, vibracionais e rotacionais para controle de reações químicas, de espectroscopias variadas, controle de movimentos moleculares e mais recentemente: protótipos do computador molecular.

Manipulando o laser pode alterar o tempo de decaimento de um estado eletrônico acelerando-o ou retardando-o [2], como pode ser visto na figura I.1. Onde o primeiro pulso, no U.V., prepara o sistema em um estado eletrônico excitado. Em seguida, uma seqüência de pulsos na região de microondas é aplicada em intervalos controlados promovendo a superposição de ressonâncias. Esse processo retarda o decaimento das ressonâncias por um tempo indeterminado.

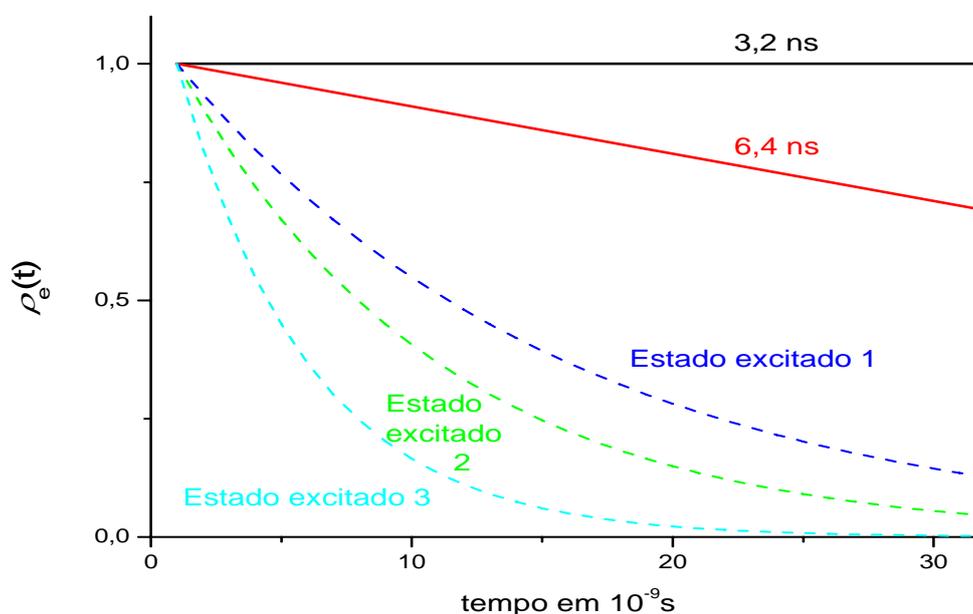


Figura I.1: Figura do tempo de decaimento dos estados excitados 1, 2, 3 no tempo com linha tracejada para um sistema arbitrário.  $\rho_e(t)$  é a probabilidade de encontrar os elétrons nos estados eletrônicos excitados. Em linha cheia, vermelha e preta, a superposição destes estados para os pulsos de 6,4 e 3,2 nanosegundos, respectivamente. O decaimento é completamente suprimido para o pulso de 3,2 ns.

Na figura I.1, são mostrados os decaimentos dos estados excitados e o resultado de sua superposição. À direita, além do decaimento sem a presença de qualquer interação, é mostrado o decaimento com aplicação de pulsos na região de microondas em

intervalos de 6,4 e 3,2 nanosegundos. Observa-se que com intervalos de 3,2 nanosegundos é possível suprimir os decaimentos destes estados. A implementação desse tipo de experimento seria de grande utilidade na preparação de moléculas energéticas para reações químicas.

A habilidade de manipular pulsos de laser permite reconstruir superposições de estados excitados através da superposição coerente de estados moleculares. Esta técnica é baseada na interferência de um estado excitado desconhecido  $\Psi_\gamma = \sum_n a_n e^{i\omega_n \tau} |n\rangle$ , com um estado conhecido  $\Psi_\tau = e^{i\phi(\tau)} \sum_n b_n |n\rangle$ . Onde  $|n\rangle$  são auto-estados moleculares,  $a_n$  e  $b_n$  os coeficientes dos estados desconhecido e conhecido respectivamente e a fase relativa,  $\phi(\tau)$ , entre o estado desconhecido e conhecido. A fase relativa depende de como a função de onda é preparada para o experimento. Explorando o tempo de atraso entre os pulsos de laser ultracurtos, é possível extrair toda a informação sobre o estado desconhecido, através da intensidade da fluorescência da molécula. No limite de intensidade fraca, há população  $P_n$  em cada estado é

$$|P_n|^2 = |a_n|^2 + |b_n|^2 + 2 \operatorname{Re} \left\{ a_n b_n^* \right\}^{-i[\omega_n \tau + \phi(\tau)]}. \quad (\text{I.1})$$

A intensidade da fluorescência da molécula depende das fases do estado conhecido  $\phi(\tau)$  e a fase do estado desconhecido  $\omega_n \tau$  e da projeção dos estados conhecidos e desconhecidos [3].

$$F_{total} \propto \sum_{v,n} P_n \left| \langle v | n \rangle \right|^2 E_{n,v}^4 \quad (\text{I.2})$$

Onde  $v$  é um dos estados vibracionais eletrônicos de baixa energia e  $E_{n,v} = E_n - E_v$  é a diferença de energia entre os estados. Através da

equação I.1 e I.2, reconhecemos que a fluorescência total é:

$$F_{total}(\tau) = F_0 + F_r + F_{int}(\tau) \quad (I.3)$$

Aqui, introduzimos a notação  $\tilde{b}_n = \kappa_n b_n$  e  $\tilde{a}_n = \kappa_n a_n$  com

$\kappa_n \equiv \left[ \sum_v |\langle v | n \rangle|^2 E_{n,v}^4 \right]^{\frac{1}{2}}$  e concentrar apenas em  $F_{int}(\tau)$  [3].

$$F_{int}(\tau) = 2 \operatorname{Re} \left\{ \tilde{b}_n^* \tilde{a}_n \right\}^{-i[\omega_n \tau + \phi(\tau)]} \quad (I.4)$$

Os termos  $F_0 = \sum_n |\tilde{b}_n|^2$  e  $F_r = \sum_n |\tilde{a}_n|^2$  não depende da fase do auto estados da molécula e sim apenas dos coeficientes dos auto estado e podem ser obtidos medindo a fluorescência da molécula, figura I.2 [3].

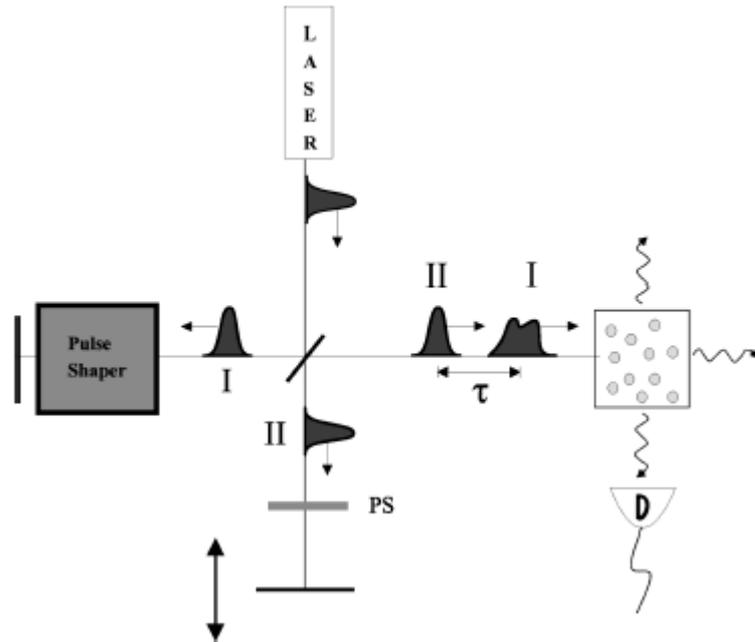


Figura I.2: Esta figura mostra o esquema para se medir a função de onda através das técnicas de estados holográficos. O pulso de laser I é formatado de modo a construir o estado desconhecido. O controle nos parâmetros do pulso I juntamente como o pulso II causaram superposições nos estados da molécula provocando mudanças na forma do espectro de fluorescência.

Durante a interação coerente do pulso de laser com a molécula, a fase relativa entre os dois pulsos,  $\phi(\tau) = \phi_0 + \omega_L \tau$ , é transferida para o pacote de onda. A fase e a projeção de cada auto-estado no pacote de ondas é medida através do espectro de fluorescência dependente da frequência e do tempo de atraso entre dois lasers.

Logo, tendo a informação do tempo de atraso e frequência, pode-se determinar o pacote de onda.

A figura I.3 mostra alguns estados que, por intermédio das técnicas de estados holográficos, foram reconstruídos. A técnica é extremamente precisa como pode ser constatado através da comparação dos estados originais e os estados reconstruídos. Desta forma, como os fótons, os estados quânticos se comportariam como hologramas [3].

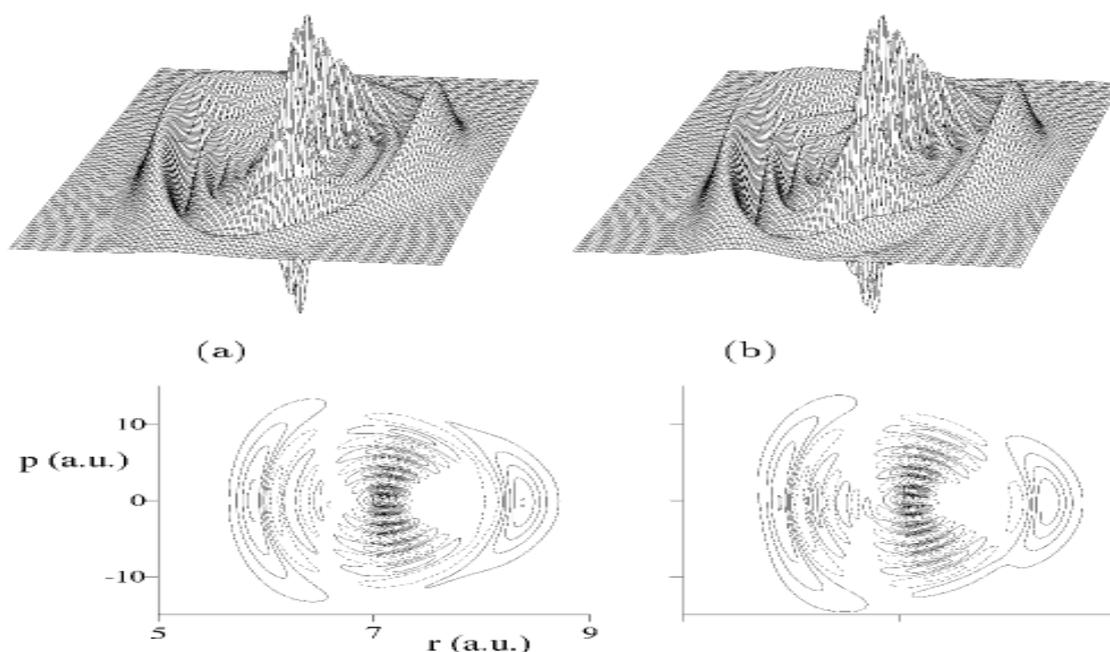


Figura I.3 Painel a: estado quântico original. Painel b: estado quântico holográfico, reconstruído. Figura original extraída de [3].

Shapiro e outros [4] demonstraram teoricamente o controle coerente para aumentar e controlar a deposição de moléculas de nitrogênio neutras em superfície, produzindo assim padrões aperiódicos nanométricos. Este esquema é baseado na produção de uma

superposição inicial de auto-estados e passagem de duas ondas eletromagnéticas. O controle dos parâmetros dos lasers causa mudança no padrão de interferência, alterando o padrão depositado. O resultado demonstra a utilidade do controle coerente para o movimento translacional, como pode ser visto na figura I.4, onde o laser cria regiões preferenciais para o depósito das moléculas.

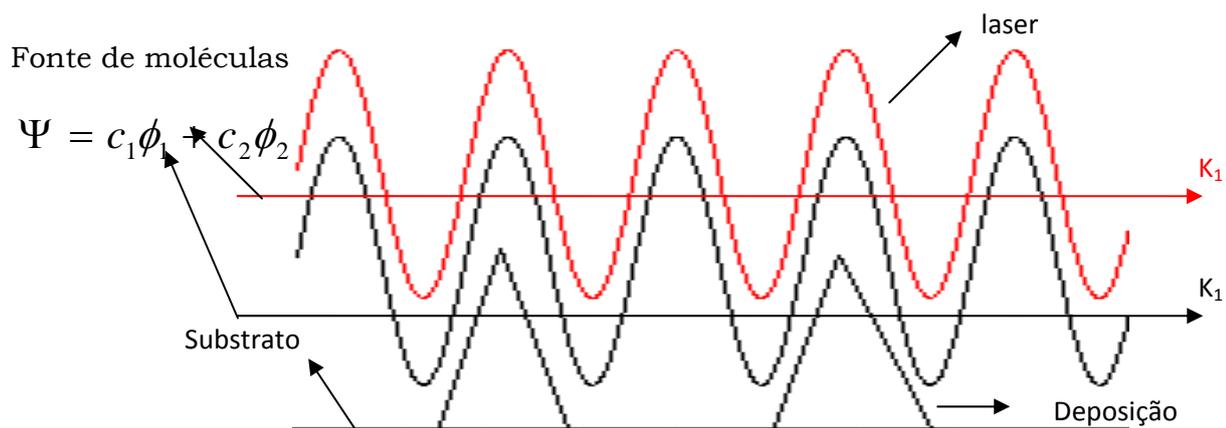


Figura I.4: Deposição de moléculas em formação de um padrão em superfície controlado pelo laser.

Demonstrou-se que o controle coerente pode ser alcançado mesmo em sistemas com um grande número de graus de liberdade, como na reação de isomerização dos 2-(2'-hidrofenil)-oxazona [5], representado na figura I.5.

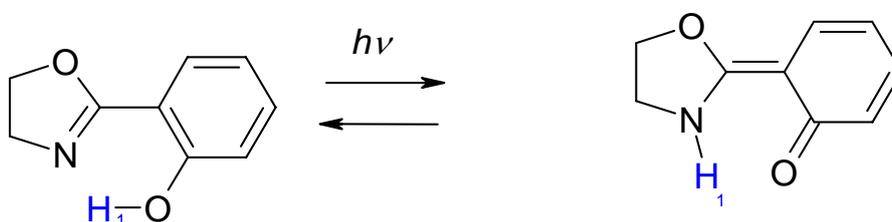


Figura I.5: Mostra a reação de transferência de próton 2-(2'-hidrofenil)-oxazona.

Kompa e colaboradores [6], propuseram um protótipo de computador molecular com vários tipos de moléculas que teriam função de portas lógicas. Estas moléculas têm a habilidade de produzir

operações booleanas com esquemas de bombeamento e medida. Nesta proposta é explorada a possibilidade do laser exercer controle no funcionamento destas portas.

A figura I.6 mostra moléculas que são consideradas como candidatas à memória de um computador molecular onde uma forma representa 1 e a outra 0, e o laser faria o controle da conversão de uma forma em outra.

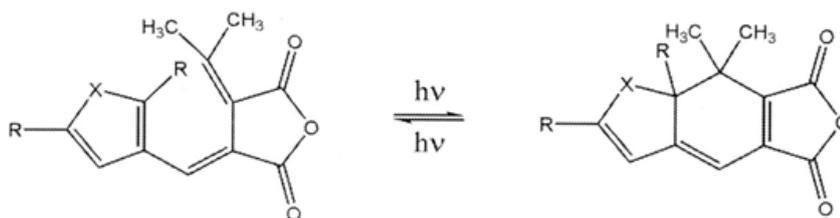


Figura I.6: Reações moleculares que poderiam servir como portas lógicas.

A utilização de algoritmos de auto-aprendizagem como o controle ótimo teórico e controle ótimo experimental permitem fazer a escolha da melhor seqüência de pulsos para uma determinada transição, permitindo assim o controle de reação química de fotofragmentação [7]. Como é mostrado na reação da figura I.7.

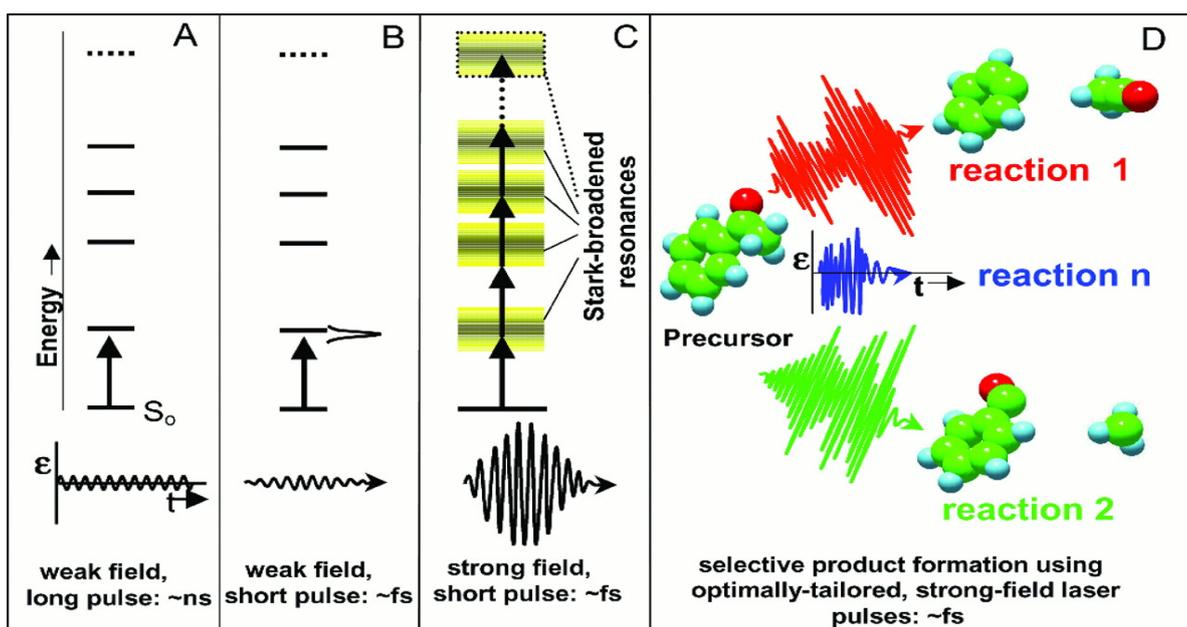


Figura I.7: Esquema da fotodissociação da acetofenona. Figura original extraída de [7].

O controle nesta reação é obtido com alta seletividade demonstrando a possibilidade experimental do controle ótimo. Existem três caminhos de reação, um caminho pode ser maximizado em relação aos outros com o ajuste da forma do pulso de laser, como é mostrado na figura I.8.

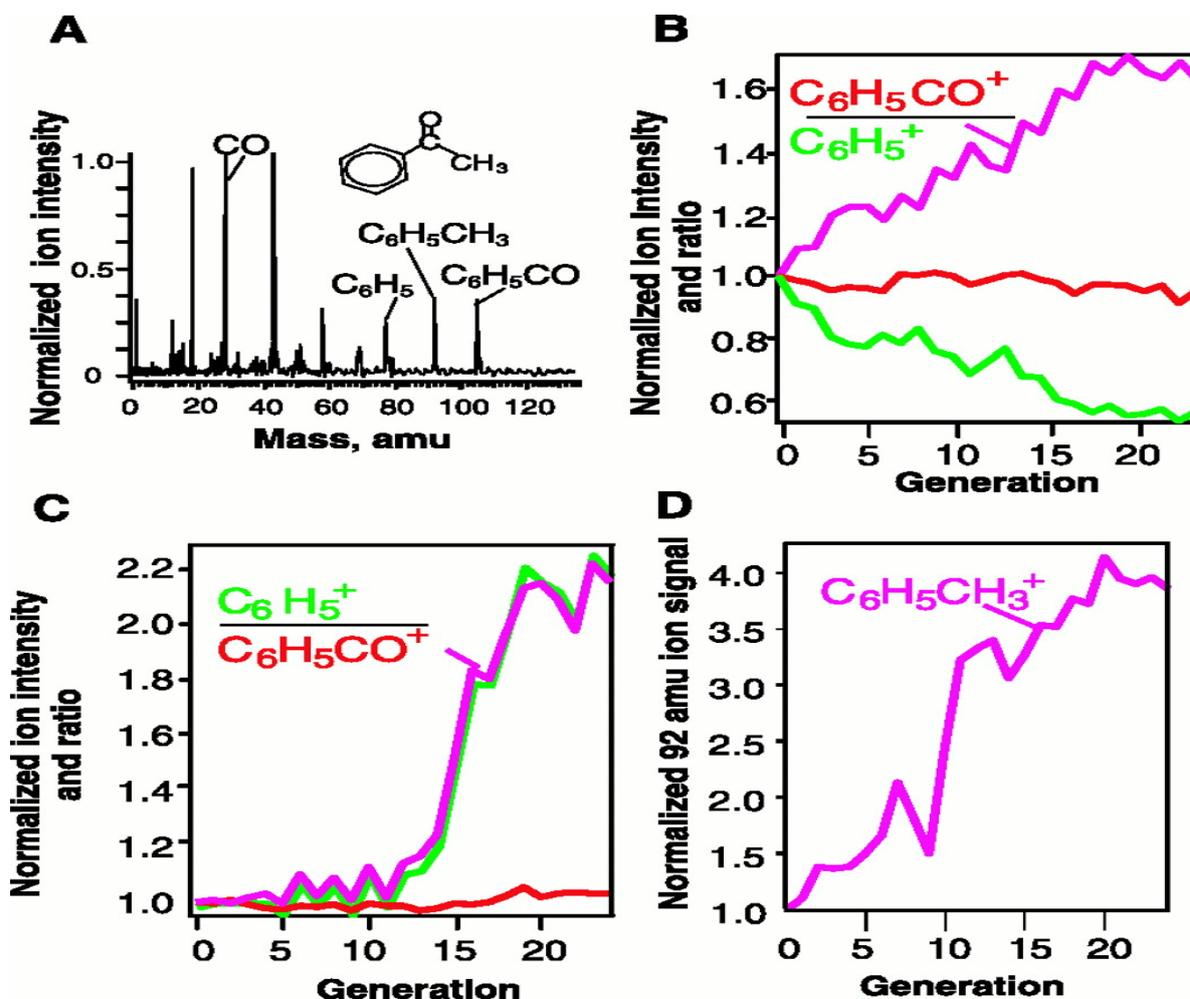


Figura I.8: Resultados dos sinais dos produtos pela geração da modelagem do pulso. Figura original extraída de [7].

Shapiro e outros [8] propuseram o controle coerente para transpor uma barreira de potencial através de uma excitação virtual para um estado eletrônico. Um pulso de frequência  $\omega_L$  induz a excitação para um estado virtual. Depois o sistema emite um pulso de mesma frequência.

O pulso de laser age como se fosse um catalisador da transposição sem ser consumido, sendo absorvido e depois emitido.

Este processo tem outra particularidade: é que a velocidade de grupo do pulso de luz é reduzida por um fator de  $10^6$ . Este efeito é similar à transparência eletromagnética induzida (EIT). Na EIT, um material opaco em certa frequência de onda eletromagnética torna-se transparente pela ação de outra onda eletromagnética acompanhada da mudança da velocidade do grupo da onda da luz em muitas ordens de grandeza e uma mudança no índice de refração; mas ao contrário da EIT, apenas um pulso participa do processo; ele induz sua própria transparência. Pode-se também suprimir o tunelamento através do controle da superposição de auto-estados da molécula, figura I.9.

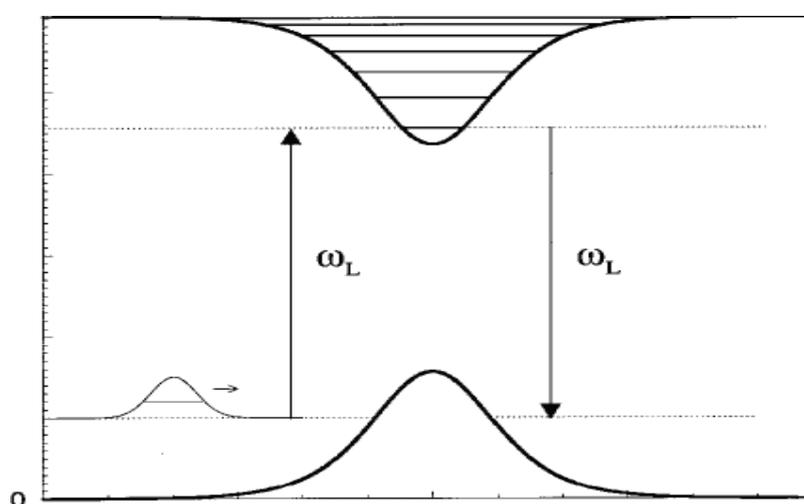


Figura I.9: O potencial e a função de onda não estão em escala.

O controle coerente foi recentemente estendido para as biomoléculas [9]. O fluxo de energia em um fragmento responsável pela fotossíntese é descrito a seguir. O complexo LH2 da *Rhodospseudomonas acidophila*, figura I.10, é controlado pelo modelamento de pulsos de lasers ultracurtos e a transferência de energia pode ser maximizada ou minimizada dependendo dos parâmetros do laser. As biomoléculas são os sistemas químicos mais eficientes para produção de trabalho, sendo que, produzem as menores perdas conhecidas em sistemas químicos. No entanto, o controle coerente permite que as perdas na transferência de energia sejam ainda menores.

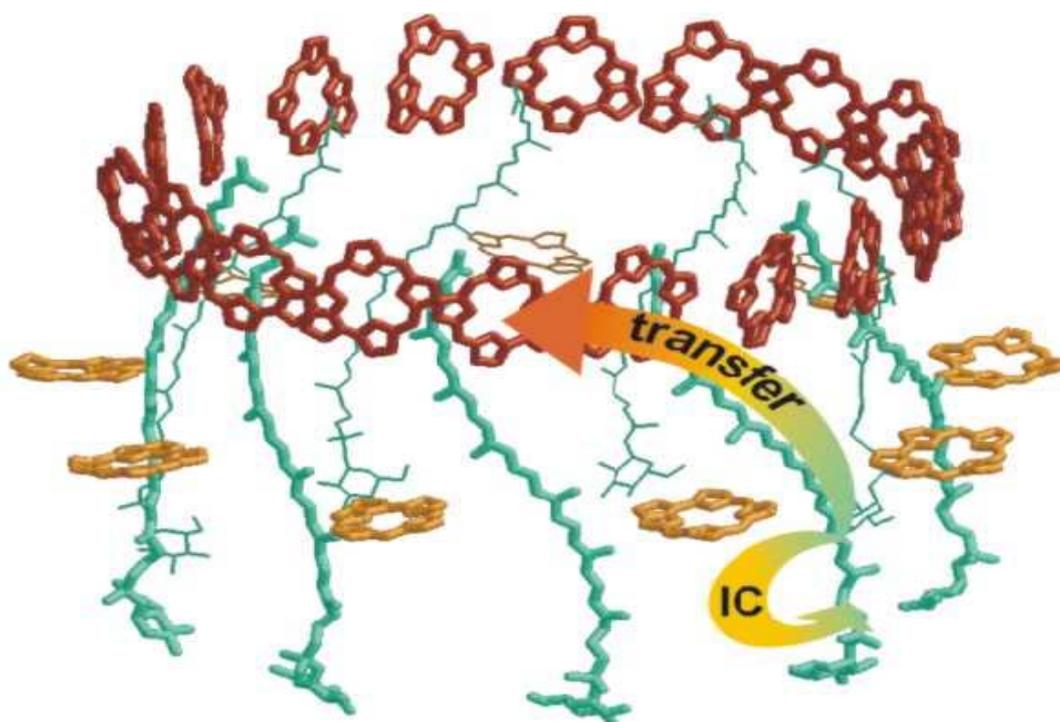


Figura I.10: Molécula do complexo LH2 da *Rhodospseudomonas acidophila*. Figura original extraída de [9].

Se por um lado existem vários êxitos do controle de sistemas quânticos existem dois problemas que são plagas. O primeiro é o custo computacional do cálculo de dinâmica quântica que faz com que apenas sejam possíveis cálculos quânticos para sistemas com baixas dimensões matemáticas. O segundo é a elaboração de estratégias para melhorar o controle dos sistemas quânticos já que o controle o hamiltoniano de interação, a radiação eletromagnética é complicada e tem rendimentos pequenos até mesmos com a tecnologia atual. Este trabalho é dividido em duas partes.

Na primeira será tratado o controle da dinâmica da transferência de próton e transição de dois fótons no nitro-2-(2'-hidroxifenil) benzoxazol, figura I.11, usando uma teoria de dois estados acoplados com o resto dos estados da molécula via teoria de perturbação. Esta molécula pode ser um possível protótipo de controle de reações químicas. A teoria de redução de dimensão de sistema, separa o sistema em uma parte “mais relevante” que tem a dinâmica muito próxima do sistema total e o resto, parte “menos relevante”, foi proposta durante as

décadas de 50 e 60 por, principalmente: H. Feshbach, P. O. Löwdin, S. Nakajima, R. Zwanzig e R. Kubo [10-15]. H. Feshbach, P. O. Löwdin, para essa teoria, usam o formalismo de função de onda. Este formalismo classifica o sistema em duas partes: num subespaço onde os estados são fortemente acoplados com a interação e os termos de são calculados de maneira explícita. Já os termos de acoplamento entre os estados do subespaço e os estados fora do subespaço e os termos de interação entre os estados fora do subespaço são tratados via teoria de perturbação. Este tratamento dá origem a um potencial imaginário que descreve a interação do subespaço e com os estados fora do subespaço em um sistema de dimensão reduzida.

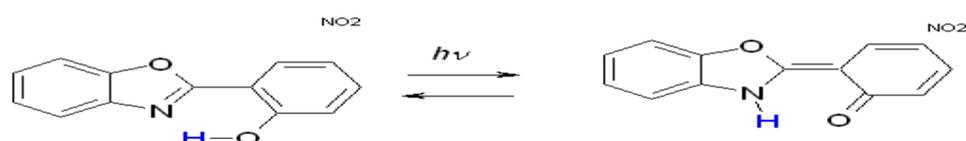


Figura I.11: Existem duas formas para a molécula de nitro-2-(2'-hidroxifenil) benzoxazol (HBO): à direita a forma cetônica e à esquerda a forma enólica.

S. Nakajima e R. Zwanzig usam o formalismo de matriz de densidade para obter a divisão do sistema em um subsistema e o banho. Onde o subsistema possui apenas as coordenadas da parte fortemente acoplada enquanto no banho estão as coordenadas do ambiente em que ela está envolvida.

R. Kubo, por sua vez, desenvolveu um tratamento estocástico para os processos dinâmicos que é uma teoria de perturbação para a dinâmica de sistemas sem a expansão nos auto-estados. Esta abordagem é usada hoje nos códigos de estrutura eletrônica para o cálculo de propriedades ópticas de moléculas.

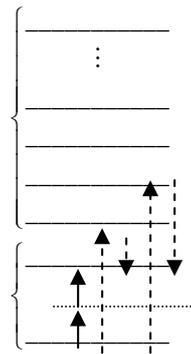
Uma aplicação desta metodologia é o cálculo da dinâmica da molécula de porfirina quando incide sobre ela um laser de comprimento de onda de 800 nanômetros. Nesta região, transições por absorção de um fóton são desprezíveis comparados à absorção de dois fótons, já que existe uma transição de dois fótons para um estado, nesta molécula, em que há uma energia de transição com comprimento de onda de 400 nanômetros. Este tipo de processo recebe especial importância porque tem aplicações em microscopia de absorção de dois fótons e no tratamento contra o câncer, por fototerapia dinâmica [1].

Nesta tese, foi proposto um tratamento via função de onda. A principal contribuição desta tese foi mostrar que os termos de acoplamento do potencial imaginário da teoria de H. Feshbach e P. O. Löwdin estão relacionados com propriedades ópticas das moléculas, ou seja, conectar o potencial imaginário com a função resposta de Kubo. Através de aproximações conhecidas na literatura [10-15].

Apesar da teoria de S. Nakajima e R. Zwanzig é aplicada no formalismo de matriz de densidade com o propósito de reduzir sistema, originalmente, sua aplicação à função de onda é feita usando adaptações e entendida para redução de espaços, [10-15], então a teoria desenvolvida nesta tese pode ser utilizada no formalismo de matriz de densidade com adaptações.

A complexidade do problema de calcular a dinâmica de uma molécula com excitações não ressonantes pode ser avaliada com exemplo da transição de dois fótons não ressonantes na molécula de nitro-2-(2'-hidroxifenil) benzoxazol. O cálculo da dinâmica deste processo é feito em um espaço de dimensão infinita onde estão englobados os estados discretos mais os estados do contínuo, o esquema está representado na figura I.12. Nesta tese, reduz-se o problema a dois estados eletrônicos ressonantes mais os termos de

interação entre estes e os estados não ressonantes. Estes termos são identificados como parte da função resposta. Para o caso de interação eletromagnética, estes termos foram relacionados com a polarizabilidade e o efeito de espalhamento Raman em primeira ordem, hyperpolarizabilidade e o efeito de espalhamento hiper-Raman em segunda ordem e assim por diante. Estes parâmetros podem ser obtidos de cálculos de estruturas eletrônicas, com pequenas mudanças nos códigos existentes. O mérito deste trabalho é a redução do espaço do sistema original para um subespaço onde os parâmetros de acoplamento entre subespaço e o resto do espaço é obtido como a função resposta do campo eletromagnético, de modo que a equação derivada é computável.



**Figura I.12:** Esquema mostrando os estados intermediários na absorção de dois fótons e em tracejado, o estado virtual.

Na segunda parte, estende-se o estudo de absorção de dois fótons para o caso onde estes são emaranhados. Verificou-se que a seção de choque depende da dimensão do estado quântico da luz. Nesta parte a contribuição desta tese foi mostrar a dependência da absorção de dois fótons com a dimensão do estado quântico da luz e como consequência generalizando as equações existentes na literatura e propondo uma estratégia de aumentar a absorção de dois fótons.

## **CAPÍTULO II - TEORIA**

### **II.1: Introdução**

Neste capítulo serão mostradas as metodologias empregadas para descrever os processos químicos. A equação de Schrödinger independente do tempo é usada preferencialmente para estudos de processos nos quais os estados estacionários descrevem o problema, satisfatoriamente, como a determinação da estrutura eletrônica. No caso de problemas que envolvam a dinâmica do processo, tais como nos processos envolvendo interação entre radiação eletromagnética e matéria, a absorção e a emissão de luz, o espalhamento de luz, a ativação de reações químicas e os processos de transferência de energia; Schrödinger dependente do tempo pode ser mais apropriada. O emprego da teoria quântica dependente do tempo mostra-se mais adequada nesses processos por simplificar o tratamento dos termos de interação entre a radiação e a matéria.

Aqui, será descrita a teoria da interação entre o campo eletromagnético e uma molécula. Este capítulo tem a finalidade de fazer uma revisão das teorias usadas para o estudo de processos químicos. Será utilizada a aproximação semiclássica onde o campo eletromagnético não é quantizado. Os decaimentos dos estados excitados não são previstos nesta aproximação, mas este efeito pode ser introduzido de uma maneira fenomenológica.

### **II. 2: Interação da radiação com a matéria**

#### **II.2-1: As equações de Maxwell para radiação eletromagnética.**

Os potenciais escalar  $\Phi'$  e vetorial  $\vec{A}'$  estão relacionados com campos elétricos  $\vec{E}$  e magnéticos  $\vec{B}$  da radiação eletromagnética no vácuo através das equações de Maxwell [16].

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{B} = 0 \quad \vec{\nabla} \times \vec{B} - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{E} = \frac{4\pi J}{c} \quad (\text{II.1})$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 4\pi\rho \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0$$

Onde  $\rho$  é a densidade de carga e  $J$  é a densidade de corrente.

O divergente da segunda equação, combinado com a derivada temporal da terceira, gera a equação de continuidade:

$$\vec{\nabla} \cdot J + \frac{\partial}{\partial t} \rho = 0 \quad (\text{II.2})$$

e substituindo na primeira equação de II.1, pode-se determinar o valor de  $\vec{E}$  através da equação:

$$\vec{\nabla} \times \left( \vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{A}' \right) = 0 \quad (\text{II.3})$$

Para os potenciais definidos:

$$\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{A}' + \vec{\nabla} \Phi' \quad (\text{II.4})$$

e

$$\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}' \quad (\text{II.5})$$

Os potenciais  $\vec{A}'$  e  $\Phi'$  não são definidos unicamente pela equação. Se for feita a transformação conhecida como transformação de escala:

$$\vec{A} = \vec{A}' + \vec{\nabla}g \quad \Phi = \Phi' - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} g \quad (\text{II.6})$$

Onde  $g$  é uma função arbitrária. Os novos valores de  $\vec{A}$  e  $\Phi$  geram os mesmos valores de  $\vec{E}$  e  $\vec{B}$ , ou seja, o potencial varia mantendo os mesmos valores dos campos elétricos e magnéticos da radiação.

Combinando as equações de Maxwell com as expressões II.4 para  $\vec{B}$  e II.5 para  $\vec{E}$ , e realizando a transformação de  $\vec{A} \rightarrow \vec{A}'$  e  $\Phi \rightarrow \Phi'$ , obtém-se a “condição de Lorentz”:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A} + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \Phi = 0 \quad (\text{II.7})$$

E a função de escala  $g$  que satisfaz esta condição é obtida de:

$$\vec{\nabla}^2 g - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} g = - \left( \vec{\nabla} \cdot \vec{A} + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \Phi \right) \quad (\text{II.8})$$

$$\vec{\nabla}^2 \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{A} = - \frac{4\pi J}{c} \quad (\text{II.9})$$

$$\vec{\nabla}^2 \Phi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \Phi = -4\pi\rho \quad (\text{II.10})$$

Se  $\rho = 0$  e  $J = 0$  é possível encontrar uma função de escala  $g$  tal que  $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$  e  $\Phi = 0$  para qualquer valor de coordenada e tempo. Nesse caso,

$\vec{A}$  e  $g$  têm solução do tipo onda plana que satisfaz as equações:

$$\vec{\nabla}^2 g - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} g = 0 \quad (\text{II.11})$$

$$\vec{\nabla}^2 \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{A} = 0 \quad (\text{II.12})$$

Esta solução para  $\vec{A}(r, t)$  é [16]:

$$\vec{A}(r, t) = 2\vec{A}_0 \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \phi) = \vec{A}_0 e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t + \phi)} + \vec{A}_0 e^{-i(\vec{k}\vec{r} - \omega t + \phi)} \quad (\text{II.13})$$

Sendo que  $\vec{k}$  é o vetor propagação,  $\vec{A}_0$  é o vetor de polarização (real) tal que  $\omega = |\vec{k}|c$  é a frequência da radiação,  $\phi$  é a fase da onda eletromagnética e  $\vec{A}_0$  é perpendicular a  $\vec{k}$ . Os vetores  $\vec{E}$  e  $\vec{B}$  são obtidos substituindo  $\vec{A}(r, t)$ , dado pela equação II.13 nas equações II.4 e II.5

$$\vec{E} = -2\vec{k} |\vec{A}_0| \text{sen}(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \phi) \quad (\text{II.14})$$

$$\vec{B} = -2\vec{k} \times |\vec{A}_0| \text{sen}(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \phi) \quad (\text{II.15})$$

E a intensidade associada a ondas planas é definida por:

$$I(\omega) = \frac{\omega^2}{2\pi c} |\vec{A}_0|^2 \quad (\text{II.16})$$

## II. 2-2: O hamiltoniano clássico

Por simplificação, serão deduzidas as expressões para uma carga genérica  $q$  com velocidade  $\vec{v}$  que sob a ação de  $\vec{E}$  e  $\vec{B}$  sofre a força Lorentz  $\vec{F}$ . Aqui  $c$  é a velocidade da luz. A generalização deste caso é feita somando a contribuição de cada carga.

$$\vec{F} = q \left( \vec{E} + \frac{\vec{v} \times \vec{B}}{c} \right) \quad (\text{II. 17})$$

O lagrangiano clássico  $L$  de um sistema molecular sob a ação da radiação eletromagnética é dado por [17]:

$$L = E_{\text{cinética}} - U \quad (\text{II.18})$$

Na equação II.18 onde  $U$  é o potencial generalizado, que inclui o potencial  $V$  independente do tempo e os potenciais de interação da partícula com os potenciais escalar  $\Phi$  e vetorial  $\vec{A}$ , desta forma  $U$  é dado por [18]:

$$U = q\Phi - \frac{q}{c} (\vec{v} \cdot \vec{A}) - V \quad (\text{II.19})$$

O lagrangiano fica:

$$L = \frac{1}{2} m \vec{v}^2 - q\Phi + \frac{q}{c} (\vec{v} \cdot \vec{A}) + V \quad (\text{II.20})$$

A obtenção das forças generalizadas é feita através da expressão para uma coordenada generalizada  $r_k$ , isto é:

$$Q_k = -\frac{\partial U}{\partial r_k} + \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial U}{\partial \dot{r}_k} \right) \quad (\text{II.21})$$

A dedução da força da componente x é:

$$m\ddot{x} = \frac{q}{c} \left( v_x \frac{\partial A_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial A_y}{\partial x} + v_z \frac{\partial A_z}{\partial x} \right) - q \left( \frac{\partial \phi}{\partial x} + \frac{1}{c} \frac{dA_x}{dt} \right) \quad (\text{II.22})$$

A derivada temporal total de  $A_x$  é:

$$\frac{dA_x}{dt} = \left( v_x \frac{\partial A_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial A_y}{\partial x} + v_z \frac{\partial A_z}{\partial x} \right) - q \left( \frac{\partial \phi}{\partial x} + \frac{\partial A_x}{\partial t} \right) \quad (\text{II.23})$$

As equações II.4 e II.5 são identificadas por:

$$(\mathbf{v} \times \mathbf{B})_x = v_y \left( \frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} \right) + v_z \left( \frac{\partial A_z}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial z} \right) \quad (\text{II.24})$$

Combinando estas expressões temos a força na direção x tal que:

$$m\ddot{x} = q \left( E_x + \frac{(\mathbf{v} \times \mathbf{B})_x}{c} \right) \quad (\text{II.25})$$

Todas as outras componentes do sistema podem ser obtidas da mesma forma.

O momento canônico generalizado da partícula  $\vec{\phi}$  está associado à coordenada generalizada  $r$  e  $\vec{v} = \dot{r}$ , dado por:

$$\vec{\phi} = \frac{\partial L}{\partial \dot{r}} = m\vec{v} - \frac{q}{c} \vec{A} \quad (\text{II.26})$$

O hamiltoniano clássico do sistema, em termos de momento canônico generalizado, fica:

$$\mathbf{H} = \frac{\vec{\phi}^2}{2m} + V \quad (\text{II.27})$$

E, em termos de potenciais  $\Phi$  e  $\vec{A}$ , a equação fica:

$$\mathbf{H} = \frac{1}{2m} \left( \vec{p} + \frac{q}{c} \vec{A} \right)^2 + V \quad (\text{II.28})$$

### II.2-3: A equação de Schrödinger

O operador Hamiltoniano quântico, do sistema anterior, é obtido identificando os operadores momento  $\mathbf{p}$  e hamiltoniano  $\mathbf{H}$  através de suas definições [19]:

$$\mathbf{p} \rightarrow -i\hbar \vec{\nabla} \quad \text{e} \quad \mathbf{H} \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad (\text{II.29})$$

Onde  $\hbar$  é a constante de Planck. O hamiltoniano tem a seguinte forma:

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V - \frac{q}{mc} \vec{A} \cdot \mathbf{p} + \frac{q^2}{2mc^2} \vec{A}^2 \quad (\text{II.30})$$

E a equação de Schrödinger correspondente a [20] fica:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t, r) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 - \frac{qi\hbar}{cm} (\vec{A} \cdot \vec{\nabla}) + \frac{q^2}{2mc^2} \vec{A}^2 + V \right] \Psi(t, r) \quad (\text{II.31})$$

Mesmo para radiação de alta intensidade, obtida por lasers, os termos em  $\vec{A}^2$  podem ser desprezados na equação acima quando comparados com o termo em  $\frac{q}{mc} \vec{A} \cdot p$  do Hamiltoniano. Calculando a razão entre esses dois termos da equação II.31:

$$\frac{q^2}{2mc^2} \vec{A}^2 \div \frac{q}{2mc} \vec{A} \cdot \vec{p} \cong \frac{qA}{cp} \quad (\text{II.32})$$

pode-se estimar o valor de  $A$  para o qual os dois termos seriam da mesma ordem de grandeza. Fazendo a equação II.32 igual à unidade, e considerando  $p = L/r \approx \hbar/a_0$ , temos:

$$A \approx \frac{c\hbar}{qa_0} \quad (\text{II.33})$$

Substituindo este valor de  $A$  na equação II.32, determina-se a intensidade do laser abaixo, da qual poderia-se desprezar o termo em  $\vec{A}^2$ .

$$I(\omega) = \frac{\omega^2}{2\pi c} \bullet \frac{c^2 \hbar^2}{q^2 a_0^2} = \frac{c(\omega \hbar)^2}{2\pi q^2 a_0^2} \quad (\text{II.34})$$

Usando para  $\hbar\omega$  o valor da energia de ionização do átomo de hidrogênio,  $\hbar\omega = 13,6\text{ev}$ , e para  $q$  a carga do elétron, determina-se então:

$$\begin{aligned} I(\omega) &= \frac{3 \times 10^{10}}{2\pi} \left( \frac{13,6 \times 1.16022 \times 10^{-12}}{4,8 \times 10^{-10} \times 0,529 \times 10^{-8}} \right)^2 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2 \text{s}} \\ &= 3,5 \times 10^{23} \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2 \text{s}} = 3,5 \times 10^{16} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2} = 5,3 \times 10^{13} \text{V/m} \\ &= 5,3 \times 10^4 \text{GV/m} \end{aligned} \quad (\text{II.35})$$

Esta intensidade de laser é muito maior do que as utilizadas neste trabalho. Portanto, o termo em  $\vec{A}^2$  não será considerado na equação II.35. Para os processos de absorção e emissão, o Hamiltoniano pode ser separado.

$$\mathbf{H} = \left[ \frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 + V \right] - \frac{e}{mc} \vec{A} \bullet \mathbf{p} \quad (\text{II.36})$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}' \quad \text{onde} \quad \mathbf{H}_0 \varphi_i = E_i \varphi_i$$

$\mathbf{H}_0$  é o Hamiltoniano independente do tempo  $\left[ \frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 + V \right]$ ,  $E_i$  é a

energia do auto-estado  $i$  com suas respectivas autofunções  $\varphi_i$  e

$\vec{\mathbf{H}}' = -\frac{e}{mc} \vec{\mathbf{A}} \cdot \vec{\mathbf{p}}$  é a perturbação causada pela radiação eletromagnética

que pode ser escrita como:

$$\mathbf{H}' = -\frac{q}{mc} \left[ \vec{\mathbf{A}}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \cdot \mathbf{p} + \vec{\mathbf{A}}_0^* e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \cdot \mathbf{p} \right] \quad (\text{II.37})$$

Onde se substitui  $\vec{\mathbf{A}}$  pela equação II.13. O primeiro termo corresponde ao processo de absorção e o segundo ao processo de emissão.

Usando a teoria de perturbação em primeira ordem, a probabilidade da molécula sofrer uma transição do nível inicial  $i$  para o nível final  $f$  pode ser calculada escrevendo a função de onda total  $\Psi(r, t)$  em termos dos auto-estados do potencial independente do tempo  $\varphi_n(r)$ .

$$\Psi(r, t) = \sum_n a_n(t) \varphi_n(r) \quad (\text{II.38})$$

Os coeficientes da expansão,  $a_n(t)$ , podem ser determinados por [21]:

$$a_{if}(t) = -\frac{qA_0}{2m\hbar} \left[ \frac{\langle \varphi_f(r) | e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})} \vec{\mathbf{A}}_0 \cdot \vec{\mathbf{p}} | \varphi_i(r) \rangle (e^{i(\omega_f - \omega)t} - 1)}{((E_f - E_i) - \hbar\omega)} + \frac{\langle \varphi_f(r) | e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})} \vec{\mathbf{A}}_0^* \cdot \vec{\mathbf{p}} | \varphi_i(r) \rangle (e^{i(\omega_f + \omega)t} - 1)}{((E_f - E_i) + \hbar\omega)} \right] \quad (\text{II.39})$$

Onde

$$\langle \varphi_f(r) | e^{(i\vec{k}\cdot\vec{r})} \vec{A}_0 \cdot \vec{p} | \varphi_i(r) \rangle = \int \varphi_f^*(r) e^{(i\vec{k}\cdot\vec{r})} \vec{A}_0 \cdot \vec{p} \varphi_i(r) dr \quad (\text{II.40})$$

e

$$\langle \varphi_f(r) | e^{-(i\vec{k}\cdot\vec{r})} \vec{A}_0^* \cdot \vec{p} | \varphi_i(r) \rangle = \int \varphi_f^*(r) e^{-(i\vec{k}\cdot\vec{r})} \vec{A}_0^* \cdot \vec{p} \varphi_i(r) dr \quad (\text{II.41})$$

$dr$  é o elemento de volume e  $a_{if}(t)$  é um coeficiente  $a_n(t)$  qualquer. A probabilidade de excitação molecular de estado  $i$  para o estado  $f$  é proporcional a  $|a_{if}(t)|^2$ .

Na equação II.38, quando  $\hbar\omega \sim |E_f - E_i| = \hbar\omega_{fi}$  e  $E_f > E_i$ , o primeiro termo é consideravelmente maior que o segundo, que pode ser desprezado. Quando  $\hbar\omega \sim |E_f - E_i| = \hbar\omega_{fi}$  e  $E_f < E_i$ , o segundo termo é consideravelmente maior que o primeiro que pode então ser desprezado.

Portanto, para o processo de absorção de radiação,  $E_f > E_i$ , a probabilidade de transição é obtida calculando o módulo ao quadrado da equação II.36, após desprezar o segundo termo.

$$P_{f \leftarrow i} = |a_f(t)|^2 = \frac{q^2 |A_0|^2}{4m^2 c^2 \hbar^2} \frac{\left| \langle f | e^{-(i\vec{k}\cdot\vec{r})} \vec{A}_0 \cdot \vec{p} | i \rangle \right|^2 \left| e^{i(\omega_{fi}-\omega)t} - 1 \right|^2}{(\omega_{fi} - \omega)^2} \quad (\text{II.42})$$

E para o processo de emissão de radiação,  $E_f < E_i$ , a probabilidade de transição é:

$$P_{f \leftarrow i} = |a_f(t)|^2 = \frac{q^2 |A_0|^2}{4m^2 c^2 \hbar^2} \frac{\left| \left\langle f \left| e^{-(i\vec{k} \cdot \vec{r})} \vec{A}_0^* \cdot \vec{p} \right| i \right\rangle \right|^2}{\hbar^2 (\omega_{fi} + \omega)^2} \quad (\text{II.43})$$

Substituindo  $\left\langle f \left| e^{-(i\vec{k} \cdot \vec{r})} \vec{A}_0 \cdot \vec{p} \right| i \right\rangle$  e  $\left\langle f \left| e^{-(i\vec{k} \cdot \vec{r})} \vec{A}_0^* \cdot \vec{p} \right| i \right\rangle$  da equação II.42 e II.43, obtém-se para o processo de absorção:

$$P_{f \leftarrow i} = \frac{q^2}{4m^2 c^2 \hbar^2} \left| \int \varphi_f^*(r) e^{(i\vec{k} \cdot \vec{r})} \vec{A}_0 \cdot \vec{p} \varphi_i(r) dr \right|^2 \frac{\left| e^{i(\omega_{fi} + \omega)t} - 1 \right|^2}{(\omega_{fi} + \omega)^2} \quad (\text{II.44})$$

E para o processo de emissão, obtém-se uma expressão análoga. Para um intervalo pequeno de frequência  $\Delta\omega$ , em torno da frequência de ressonância  $\omega_{fi}$ , a intensidade da radiação pode ser escrita como:

$$\sum_{\omega} I(\omega) \Delta\omega = \frac{\omega_{fi}^2}{2\pi c} |A_0|^2 \quad (\text{II.45})$$

Substituindo  $|A_0|$  da equação II.45 na equação II.44, obtém-se:

$$P_{f \leftarrow i} = \sum_{\omega} \frac{2\pi I(\omega) \Delta\omega q^2}{\omega_{fi} m^2 c \hbar^2} \left| \int \varphi_f^*(r) e^{(i\vec{k} \cdot \vec{r})} \cdot \mathbf{p}_A \varphi_i(r) dr \right|^2 \frac{\text{sen}^2 \left( \frac{(\omega_{fi} - \omega)}{2} t \right)}{(\omega_{fi} - \omega)^2} \quad (\text{II.46})$$

Onde  $\left| e^{i(\omega_{fi} - \omega)t} - 1 \right|^2 = 4 \text{sen}^2 \frac{(\omega_{fi} - \omega)}{2} t = 2 \frac{\pi t}{\hbar} \delta(\omega_{fi} - \omega)$  e  $\mathbf{p}_A$  é a componente de  $\mathbf{p}$  ao longo de  $\vec{A}_0$ , paralelo à direção de polarização.

No limite, quando  $\Delta\omega = d\omega$ , o somatório pode ser transformado na integral em  $\omega$  e a função  $a_{if}(t)$  tem o valor máximo quando  $\omega = \omega_{fi}$ .

Fazendo  $\omega = \omega_{fi}$  e integrando em  $\omega$ , a probabilidade máxima por unidade de tempo pode ser calculada como:

$$\frac{P_{f \leftarrow i}}{t} = \frac{\pi q^2}{m^2 c \omega_{fi}^2 \hbar^2} \left| \int \varphi_f^*(r) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \cdot \mathbf{p}_A \varphi_i(r) d^3 r \right|^2 \int \delta(\omega_{fi} - \omega) I(\omega) d\omega \quad (\text{II.47})$$

$$\frac{P_{f \leftarrow i}}{t} = \frac{\pi^2 q^2 I(\omega_{fi})}{m^2 c \omega_{fi}^2 \hbar^2} \left| \int \varphi_f^*(r) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \cdot \mathbf{p}_A \varphi_i(r) d^3 r \right|^2 \quad (\text{II.48})$$

Onde agora  $|\vec{k}| = \frac{\omega_{fi}}{c}$ .

### II.3: Aproximação dipolo

Quando o comprimento de onda da radiação eletromagnética  $\lambda$ , é muito maior do que a dimensão da função de onda que descreve a partícula,  $\vec{k} \cdot \vec{r} \ll 1$ , então pode-se escrever [19]:

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \cong 1 + i\vec{k} \cdot \vec{r} - \frac{1}{2} |\vec{k} \cdot \vec{r}|^2 + \dots \cong 1 \quad (\text{II.49})$$

E o cálculo da integral II.48, é feito usando a aproximação II.49,  $\langle \varphi_f(r) | \mathbf{p}_A | \varphi_i(r) \rangle^2 = \left| \int \varphi_f^*(r) \mathbf{p}_A \varphi_i(r) d^3 r \right|^2$  e a relação de comutação abaixo:

$$\left[ r, \frac{\mathbf{p}_A^2}{2m} \right] = \frac{i\hbar \mathbf{p}_A}{m} = \frac{r \mathbf{p}_A^2}{2m} - \frac{\mathbf{p}_A^2 r}{2m} \quad (\text{II.50})$$

A equação

$$\mathbf{H}_0 \varphi_n(r) = \left[ \frac{\mathbf{p}_A^2}{2m} + V \right] \varphi_n(r) = E_n \varphi_n(r) \quad (\text{II.51})$$

e a propriedade de hermiticidade de  $\mathbf{p}_A$ , em

$$\begin{aligned} \langle \varphi_f(r) | \left[ \frac{\mathbf{p}_A^2}{2m}, r \right] | \varphi_i(r) \rangle &= i\hbar \langle \varphi_f(r) | \frac{\mathbf{p}_A^2}{2m} r | \varphi_i(r) \rangle - \langle \varphi_f(r) | r \frac{\mathbf{p}_A^2}{2m} | \varphi_i(r) \rangle \\ &= \langle \varphi_f(r) | r | \varphi_i(r) \rangle (E_i - V) - \langle \varphi_f(r) | r | \varphi_i(r) \rangle (E_f - V) \end{aligned} \quad (\text{II.52})$$

logo, a integral II.48 toma a forma:

$$\begin{aligned} \left| \int \varphi_f(r) \frac{\mathbf{p}_A}{m} \varphi_i(r) d^3r \right|^2 &= \left| \frac{\omega_{fi}}{e} \right|^2 \left| \langle \varphi_f(r) | e r_A | \varphi_i(r) \rangle \right|^2 \\ &= \left| \frac{\omega_{fi}}{e} \right|^2 \left| \langle \varphi_f(r) | \mu_A | \varphi_i(r) \rangle \right|^2 \end{aligned} \quad (\text{II.53})$$

$e$  é carga do elétron. E a probabilidade de absorção ou emissão induzida por unidade de tempo é determinada por:

$$\frac{P_{f \leftarrow i}}{t} = \frac{|a_f(t)|^2}{t} = \frac{\pi^2 I(\omega_{fi})}{\hbar^2 c} \left| \langle \varphi_f(r) | \mu_A | \varphi_i(r) \rangle \right|^2 \quad (\text{II.54})$$

Onde  $\mu_A = \vec{\mu} \cos \theta$  e  $\theta$  é o ângulo entre  $\vec{\mu}$  e a direção de polarização do vetor  $\vec{A}_0$  da radiação incidente. Generalizando para qualquer direção de propagação da radiação, a probabilidade de absorção e emissão induzida por unidade de tempo é:

$$\frac{P_{i \leftarrow f}}{t} = \frac{|a_f(t)|^2}{t} = \frac{\pi^2 I(\omega_{fi})}{3\hbar^2 c} \left| \langle \varphi_f(r) | \mu_A | \varphi_i(r) \rangle \right|^2 \quad (\text{II.55})$$

O cálculo do espectro de absorção eletrônico, ou Raman de uma molécula, implica na determinação de todos os estados rotacionais e vibracionais de cada superfície de Born-Oppenheimer da molécula, que permitiria o cálculo dos elementos de matriz  $\left| \langle \varphi_f(r) | \mu_A | \varphi_i(r) \rangle \right|^2$  [19].

A densidade de estados moleculares é da ordem de  $10^5$  a  $10^{14} \text{ cm}^{-1}$  [22] tornando impraticável, computacionalmente, este cálculo. A abordagem dependente do tempo permite a solução desse espectro computacionalmente, porque não serão calculados esses elementos de matrizes.

#### II.4: O operador evolução temporal

Na formulação dependente do tempo, qualquer operador,  $\mathbf{O}(\mathbf{t})$ , é obtido da transformação unitária [21]:

$$\mathbf{O}(\mathbf{t}) = \mathbf{U}^\dagger(\mathbf{t}, \mathbf{t}_0) \mathbf{O}(\mathbf{t}_0) \mathbf{U}(\mathbf{t}, \mathbf{t}_0) \quad (\text{II.56})$$

Onde  $\mathbf{U}(\mathbf{t}, \mathbf{t}_0)$  é o operador de evolução temporal e  $\mathbf{O}(\mathbf{t}_0)$  é um operador qualquer no tempo inicial  $t_0$ . A dependência temporal das autofunções de um Hamiltoniano,  $\mathbf{H}$ , é determinada pela equação:

$$|\Psi(t)\rangle = \mathbf{U}(\mathbf{t}, \mathbf{t}_0) |\Psi(t=t_0)\rangle \quad (\text{II.57})$$

A equação de Schrödinger dependente do tempo

$$\frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = -\frac{i}{\hbar} \mathbf{H} |\Psi(t)\rangle \quad (\text{II.58})$$

fornece uma fórmula para  $\mathbf{U}(\mathbf{t}, \mathbf{t}_0)$  se o Hamiltoniano  $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0$ , não for dependente do tempo, dado por:

$$\mathbf{U}(\mathbf{t}, \mathbf{t}_0) = e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{H}_0 (\mathbf{t} - \mathbf{t}_0)} \quad (\text{II.59})$$

Para  $\mathbf{H}(\mathbf{t})$ , a dependência temporal pode ser separada fazendo:

$$\mathbf{H}(\mathbf{t}) = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}'(\mathbf{t}) \quad (\text{II.60})$$

Substituindo II.60 e II.57 na equação II.58, obtém-se a equação para o operador evolução temporal:

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{t}} \mathbf{U}(\mathbf{t}, \mathbf{t}_0) = -\frac{i}{\hbar} \mathbf{H}(\mathbf{t}) \mathbf{U}(\mathbf{t}, \mathbf{t}_0) \quad (\text{II.61})$$

Não existe uma solução simples para esta equação. Transformando a equação II.61 em integral:

$$\mathbf{U}(\mathbf{t}, \mathbf{t}_0) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{\mathbf{t}_0}^{\mathbf{t}} \mathbf{H}(\mathbf{t}_1) \mathbf{U}(\mathbf{t}, \mathbf{t}_0) d\mathbf{t}_1 \quad (\text{II.62})$$

com a seguinte condição inicial:

$$\mathbf{U}(\mathbf{t}, \mathbf{t}_0) |_{\mathbf{t}=\mathbf{t}_0} = 1 \quad (\text{II.63})$$

pode-se obter uma solução aproximada para  $\mathbf{U}(\mathbf{t}, \mathbf{t}_0)$  na equação II.62, através da série de Dyson [21].

$$\begin{aligned}
\mathbf{U}(\mathbf{t}, \mathbf{t}_0) &= \left\{ 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \mathbf{H}'(\mathbf{t}_1) \left[ 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t_1} \mathbf{H}'(\mathbf{t}_2) \mathbf{U}(\mathbf{t}, \mathbf{t}_0) dt_2 \right] dt_1 \right\} \\
&= \left\{ 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \mathbf{H}'(\mathbf{t}_1) + \left( -\frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \mathbf{H}'(\mathbf{t}_1) \mathbf{H}'(\mathbf{t}_2) + \dots + \right. \\
&\quad \left. \left( -\frac{i}{\hbar} \right)^n \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \dots \times \int_{t_0}^{t_1} dt^{(n-1)} \mathbf{H}'(\mathbf{t}_1) \mathbf{H}'(\mathbf{t}_2) \dots \mathbf{H}'(\mathbf{t}_n) + \dots \right\} \quad (\text{II.64}) \\
&= \left\{ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{-i}{\hbar} \right)^n \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \dots \int_0^{t_{n-1}} dt_n \mathbf{H}'(\mathbf{t}_1) \mathbf{H}'(\mathbf{t}_2) \dots \mathbf{H}'(\mathbf{t}_n) \right\}
\end{aligned}$$

Escrevendo apenas os dois primeiros termos do somatório, obtém-se uma solução aproximada de  $\mathbf{U}(\mathbf{t}, 0)$ .

$$\mathbf{U}(t, 0) = \left\{ 1 - \frac{i}{\hbar} \int_0^t \mathbf{H}'(\mathbf{t}_1) dt_1 + \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t \int_0^{t_1} \mathbf{H}'(\mathbf{t}_1) \mathbf{H}'(\mathbf{t}_2) dt_2 dt_1 + \dots \right\} \quad (\text{II.65})$$

#### II.4-1: A probabilidade de transição

A probabilidade de transição do sistema descrito pela autofunção  $|\Psi(t)\rangle$  para o estado final  $\varphi_f(t_0)$ , um dos auto-estados do Hamiltoniano  $\mathbf{H}_0$ , é dada por:

$$P_{f \leftarrow i}(t) = \left| \langle \varphi_f(t_0) | \Psi(t) \rangle \right|^2 \quad (\text{II.66})$$

Mas, de acordo com a equação II.57:

$$|\Psi_f(t)\rangle = \mathbf{U}(\mathbf{t}, \mathbf{0}) |\Psi(t=0)\rangle \quad (\text{II.67})$$

para

$$\Psi(t=0) = \varphi_i(0) \quad (\text{II.68})$$

Logo, se o sistema em  $t=0$  está no estado  $i$  do Hamiltoniano  $\mathbf{H}_0$ , a probabilidade de transição do estado  $\varphi_i(0)$  para o estado  $\Psi_f(t)$  é dada por:

$$P_{f \leftarrow i}(t) = \left| \langle \varphi_f(0) | e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{H}_0 t} \mathbf{U}(\mathbf{t}, \mathbf{0}) e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{H}_0 t} | \varphi_i(0) \rangle \right|^2 \quad (\text{II.69})$$

Substituindo  $\mathbf{U}(\mathbf{t}, \mathbf{0})$  por II.64, tem-se:

$$P_{f \leftarrow i}(t) = \left| \langle \varphi_f(0) | \left[ 1 - \frac{i}{\hbar} \int_0^t e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{H}_0 t_1} \mathbf{H}'(\mathbf{t}_1) e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{H}_0 t_1} dt_1 - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t \int_0^{t_1} e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{H}_0 t_1} \mathbf{H}'(\mathbf{t}_1) e^{-\frac{i}{\hbar} (\mathbf{t}_1 - t_2) \mathbf{H}_0} \mathbf{H}'(\mathbf{t}_2) e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{H}_0 t_2} dt_2 dt_1 + \dots \right] | \varphi_i(0) \rangle \right|^2 \quad (\text{II.70})$$

Calculando as operações:

$$\langle \varphi_f(0) | e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{H}_0 t} = \langle \varphi_f(0) | e^{\frac{i}{\hbar} E_f t} = e^{\frac{i}{\hbar} E_f t} \langle \varphi_f(0) | \quad (\text{II.71})$$

com a condição:

$$\langle \varphi_f(0) | \varphi_i(0) \rangle = \delta_{fi} \quad (\text{II.72})$$

Obtêm-se os termos da equação II.70.

O primeiro termo da equação II.70 é zero se  $i \neq f$ . Calculando o segundo termo, obtêm-se:

$$\int_0^t \langle \varphi_f(0) | e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{H}_0 t_1} \mathbf{H}'(\mathbf{t}_1) e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{H}_0 t_1} | \varphi_i(0) \rangle dt_1 = \int_0^t \langle \varphi_f(0) | \mathbf{H}'(\mathbf{t}_1) | \varphi_i(0) \rangle e^{\frac{i}{\hbar} (E_f - E_i) t_1} dt_1 \quad (\text{II.73})$$

e o cálculo do terceiro termo fica:

$$-\frac{1}{\hbar^2} \sum_m \int_0^t \int_0^{t_1} \left\langle \varphi_f(0) \left| e^{\frac{i}{\hbar} E_f t_1} \mathbf{H}'(\mathbf{t}_1) e^{-\frac{i}{\hbar} E_m t_1} \right| \varphi_m(0) \right\rangle \left\langle \varphi_m(0) \left| e^{\frac{i}{\hbar} E_m t_2} \mathbf{H}'(\mathbf{t}_2) e^{-\frac{i}{\hbar} E_i t_2} \right| \varphi_i(0) \right\rangle dt_1 dt_2 \quad (\text{II.74})$$

Lembrando da relação de completeza do operador:

$$\sum_k |\varphi_k\rangle \langle \varphi_k| = 1 \quad (\text{II.75})$$

a equação para o terceiro termo reduz-se a:

$$-\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t \int_0^{t_1} \sum_m \left\langle \varphi_f(0) | \mathbf{H}'(\mathbf{t}_1) | \varphi_m(0) \right\rangle e^{\frac{i}{\hbar}(E_f - E_m)t_1} \left\langle \varphi_m(0) | \mathbf{H}'(\mathbf{t}_2) | \varphi_i(0) \right\rangle e^{\frac{i}{\hbar}(E_m - E_i)t_2} dt_2 dt_1 \quad (\text{II.76})$$

Desprezando os termos de ordens superiores, a probabilidade de transição de um estado  $\varphi_i(t=0)$  para o estado  $\varphi_f(t)$ , em primeira ordem, é:

$$P_{f \leftarrow i}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t \left\langle \varphi_f(0) | \mathbf{H}'(\mathbf{t}_1) | \varphi_i(0) \right\rangle e^{i\omega_{fi}t_1} dt_1 \right|^2 \quad (\text{II.77})$$

onde

$$\omega_{fi} = \left( \frac{E_f - E_i}{\hbar} \right) \quad (\text{II.78})$$

Resolvendo a integral:

$$I = \int_0^t \left\langle \varphi_f(0) | \mathbf{H}'(\mathbf{t}_1) | \varphi_i(0) \right\rangle e^{i\omega_{fi}t_1} dt_1 \quad (\text{II.79})$$

Após a substituição do operador  $\mathbf{H}'$ , que descreve a interação da molécula com a radiação, de acordo com a equação II.36 e a aproximação dipolo II.49, obtêm-se:

$$\begin{aligned}
& \int_0^t \left[ -\frac{i}{c} A_0 \omega_{fi} \langle \phi_f(0) | \mu | \phi_i(0) \rangle e^{i \frac{(E_f - E_i)}{\hbar} t_1} e^{-i \omega t_1} dt_1 - \frac{i}{c} A_0^* \omega_{fi} \langle \phi_f(0) | \mu | \phi_i(0) \rangle e^{i \frac{(E_f - E_i)}{\hbar} t_1} e^{i \omega t_1} \right] dt \\
&= -\frac{i}{c} \langle \phi_f(0) | \mu | \phi_i(0) \rangle \left[ A_0 \omega_{fi} \underbrace{\int_0^t e^{i \left( \frac{E_f - E_i}{\hbar} - \omega_a \right) t_1} dt_1}_{I_1} + A_0^* \omega_{fi} \underbrace{\int_0^t e^{i \left( \frac{E_f - E_i}{\hbar} + \omega_e \right) t_1} dt_1}_{I_2} \right] \quad (\text{II.80})
\end{aligned}$$

Resolvendo as duas integrais:

$$I_1 = \int_0^t e^{i(\omega_{fi} - \omega_a)t_1} dt_1 = \left. \frac{e^{i(\omega_{fi} - \omega_a)t_1}}{i(\omega_{fi} - \omega_a)} \right]_0^t \quad (\text{II.81})$$

$$I_2 = \int_0^t e^{i(\omega_{fi} + \omega_e)t_1} dt_1 = \left. \frac{e^{i(\omega_{fi} + \omega_e)t_1}}{i(\omega_{fi} + \omega_e)} \right]_0^t \quad (\text{II.82})$$

$$I_1 = \left[ \frac{e^{i(\omega_{fi} - \omega_a)t}}{i(\omega_{fi} - \omega_a)} - \frac{1}{i(\omega_{fi} - \omega_a)} \right] \quad (\text{II.83})$$

$$I_2 = \left[ \frac{e^{i(\omega_{fi} + \omega_e)t}}{i(\omega_{fi} + \omega_e)} - \frac{1}{i(\omega_{fi} + \omega_e)} \right] \quad (\text{II.84})$$

E substituindo o resultado das integrais  $I_1$  e  $I_2$  na equação II.77, a probabilidade de transição em primeira ordem é obtida nesta. E usando a equação II.34:

$$\frac{P_{i \leftarrow f}}{t} = \frac{|a_f(t)|^2}{t} = \frac{\pi^2 I(\omega_{fi})}{3\hbar^2 c} \langle \phi_f(r) | \mu_A | \phi_i(r) \rangle^2 \quad (\text{II.85})$$

O primeiro termo  $I_1$  corresponde à absorção de 1 fóton induzido pela radiação de frequência  $\omega_a$ , e o segundo  $I_2$  termo à emissão de 1 fóton induzido pela radiação de frequência  $\omega_e$  em II.80.

A expressão final para a probabilidade de absorção ou emissão induzida pela radiação, derivada desta metodologia, é correspondente ao resultado da metodologia anterior derivada da equação II.39.

O terceiro termo da expressão II.70 corresponde aos processos de dois fótons [21], como será mostrado a seguir.

Considerando apenas o terceiro termo no cálculo de  $P_{f \leftarrow i}(t)$ :

$$P_{f \leftarrow i}(t) = \left| -\frac{1}{\hbar^2} \sum_m \int_0^t \int_0^{t_1} e^{i\omega_m t_1} \langle \varphi_f(0) | \mathbf{H}'(\mathbf{t}_1) | \varphi_m(0) \rangle \langle \varphi_m(0) | \mathbf{H}'(\mathbf{t}_2) | \varphi_i(0) \rangle e^{i\omega_m t_2} dt_2 dt_1 \right|^2 \quad (\text{II.86})$$

Substituindo  $\mathbf{H}'(\mathbf{t}_2)$  pela equação II.13 para absorção de um fóton de frequência  $\omega_1$  e  $\mathbf{H}'(\mathbf{t}_1)$  pela equação II.13 para absorção de um fóton de frequência  $\omega_2$ , obtém-se:

$$P_{f \leftarrow i}(t) = \left| -\frac{1}{\hbar^2} \sum_m \langle \varphi_f(0) | e^{(i\vec{k} \cdot \vec{r})} \vec{A}_0 \cdot \mathbf{p} | \varphi_m(0) \rangle \langle \varphi_m(0) | e^{(i\vec{k} \cdot \vec{r})} \vec{A}_0 \cdot \mathbf{p} | \varphi_i(0) \rangle \int_0^t \int_0^{t_1} \left( e^{i(\omega_m + \omega_1)t_1} e^{i(\omega_m + \omega_2)t_2} + e^{i(\omega_m - \omega_1)t_1} e^{i(\omega_m - \omega_2)t_2} \right) dt_2 dt_1 \right|^2 \quad (\text{II.87})$$

$P_{f \leftarrow i}(t)$  corresponde à probabilidade de transição do estado inicial  $i$  para um estado final  $f$ , através de um processo de dois fótons.

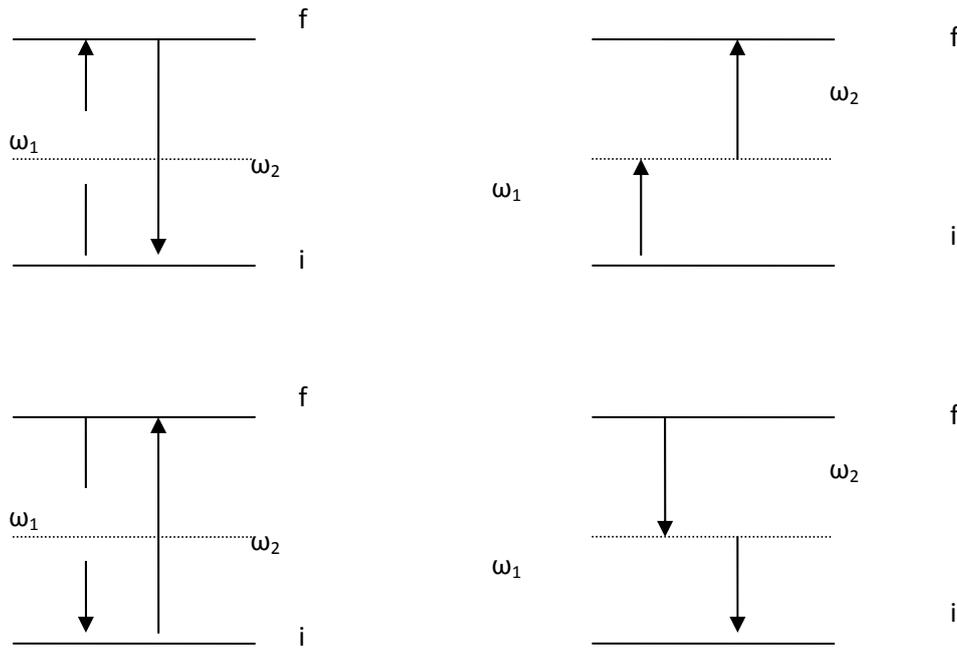


Diagrama I: Processo de dois fótons para transição de um estado  $i$  para um estado  $f$ .

O processo de dois fótons é descrito por quatro processos: a absorção de dois fótons, a emissão de dois fótons, o espalhamento elástico de fótons e o espalhamento inelástico. Cada termo entre colchetes na equação II.88 representa um destes termos. Os termos cujos denominadores possuem o sinal negativo para as frequências  $\omega_1$  e  $\omega_2$  dão origem aos processos de absorção de dois fótons. Os termos que possuem o sinal positivo para  $\omega_1$  e  $\omega_2$  dão origem aos processos de emissão de dois fótons e os termos que possuem o sinal contrário de  $\omega_1$  e  $\omega_2$  são termos de espalhamento. Se  $\omega_1 = \omega_2$  os termos dão origem aos processos de espalhamento elástico ou Rayleigh. E se  $\omega_1 \neq \omega_2$  os termos dão origem aos processos de espalhamento inelástico. Resolvendo as integrais conforme a equação II.87 e substituindo, obtém-se:

$$\begin{aligned}
P_{f \leftarrow i}(t) = & \left[ \left( \frac{iq}{2m c \hbar} \right)^2 \sum_m \langle \varphi_f(0) | \mathbf{p}_A | \varphi_m(0) \rangle \langle \varphi_m(0) | \mathbf{p}_A | \varphi_i(0) \rangle \right. \\
& \left\{ \frac{A_0(\omega_2) A_0(\omega_1)}{i(\omega_{fm} + \omega_1)} \left[ \frac{e^{i(\omega_{fi} + \omega_1 + \omega_2)t} - 1}{i(\omega_{fi} + \omega_1 + \omega_2)} - \frac{e^{i(\omega_{fi} + \omega_2)t} - 1}{i(\omega_{fm} + \omega_2)} \right] \right. \\
& + \frac{A_0^*(\omega_2) A_0(\omega_1)}{i(\omega_{fm} + \omega_1)} \left[ \frac{e^{i(\omega_{fi} + \omega_1 - \omega_2)t} - 1}{i(\omega_{fi} + \omega_1 - \omega_2)} - \frac{e^{i(\omega_{fi} - \omega_2)t} - 1}{i(\omega_{fm} - \omega_2)} \right] \\
& + \frac{A_0(\omega_2) A_0^*(\omega_1)}{i(\omega_{fm} - \omega_1)} \left[ \frac{e^{i(\omega_{fi} - \omega_1 + \omega_2)t} - 1}{i(\omega_{fi} - \omega_1 + \omega_2)} - \frac{e^{i(\omega_{fi} + \omega_2)t} - 1}{i(\omega_{fm} + \omega_2)} \right] \\
& + \left. \frac{A_0^*(\omega_2) A_0^*(\omega_1)}{i(\omega_{fm} - \omega_1)} \left[ \frac{e^{i(\omega_{fi} - \omega_1 - \omega_2)t} - 1}{i(\omega_{fi} - \omega_1 - \omega_2)} - \frac{e^{i(\omega_{fi} - \omega_2)t} - 1}{i(\omega_{fm} - \omega_2)} \right] \right\} \\
& + \left( \frac{iq}{2m c \hbar} \right)^2 \sum_m \langle \varphi_f(0) | \mathbf{p}_A | \varphi_m(0) \rangle \langle \varphi_m(0) | \mathbf{p}_A | \varphi_i(0) \rangle \\
& \left\{ \frac{A_0(\omega_1) A_0(\omega_2)}{i(\omega_{fm} + \omega_2)} \left[ \frac{e^{i(\omega_{fi} + \omega_2 + \omega_1)t} - 1}{i(\omega_{fi} + \omega_1 + \omega_2)} - \frac{e^{i(\omega_{fi} + \omega_1)t} - 1}{i(\omega_{fm} + \omega_1)} \right] \right. \\
& + \frac{A_0^*(\omega_2) A_0(\omega_1)}{i(\omega_{fm} + \omega_2)} \left[ \frac{e^{i(\omega_{fi} + \omega_2 - \omega_1)t} - 1}{i(\omega_{fi} + \omega_1 - \omega_2)} - \frac{e^{i(\omega_{fi} - \omega_1)t} - 1}{i(\omega_{fm} - \omega_1)} \right] \\
& + \frac{A_0^*(\omega_2) A_0(\omega_1)}{i(\omega_{fm} + \omega_2)} \left[ \frac{e^{i(\omega_{fi} + \omega_2 - \omega_1)t} - 1}{i(\omega_{fi} + \omega_2 - \omega_1)} - \frac{e^{i(\omega_{fi} + \omega_1)t} - 1}{i(\omega_{fm} + \omega_1)} \right] \\
& + \left. \frac{A_0^*(\omega_2) A_0^*(\omega_1)}{i(\omega_{fm} - \omega_2)} \left[ \frac{e^{i(\omega_{fi} - \omega_2 - \omega_1)t} - 1}{i(\omega_{fi} - \omega_2 - \omega_1)} - \frac{e^{i(\omega_{fi} - \omega_1)t} - 1}{i(\omega_{fm} - \omega_1)} \right] \right\} \Bigg]^2
\end{aligned} \tag{II.88}$$

## II-5: Conclusão.

Demonstrou-se que as mesmas expressões finais são obtidas para a probabilidade de transição  $P_{f \leftarrow i}(t)$  do sistema do estado  $\Psi_i(t=0)$  para o estado  $\Psi_f(t)$  sob ação da radiação eletromagnética pelas abordagens existentes, para processos envolvendo um ou dois fótons. O

cálculo da expressão final para a probabilidade de transição  $P_{f \leftarrow i}(t)$ , requer a determinação das integrais das componentes do dipolo da transição  $\langle \Psi_f(0) | \mu | \Psi_i(0) \rangle = \mu_{fi}$ . No método empregado neste trabalho, não será necessário o cálculo dessas integrais. A equação Schrödinger II.55 será resolvida por técnica de propagação para a molécula após a aplicação de pulsos de laser, e as projeções da função de onda  $\Psi(t)$  nos auto-estados moleculares serão calculadas após cada valor de tempo. No tempo  $t \rightarrow \infty$ , o sistema pode ser descrito como um ou mais estados estacionários moleculares. Os detalhes da metodologia empregada estão descritos no capítulo VI.

### **CAPÍTULO III - REDUÇÃO DE ESPAÇO**

Apesar de ser ideal resolver a equação Schrödinger exata, raramente isto é possível. Neste capítulo é mostrada a teoria de redução da dimensão de sistema, desenvolvida nesta tese.

No início deste capítulo, a equação de Schrödinger exata para um sistema molecular interagindo com a radiação eletromagnética na aproximação semiclássica. Esta equação pode ter dimensão arbitrária.

Aqui, se deduz uma equação reduzida possível de ser utilizada com os códigos existentes. Os parâmetros de interação do subespaço com os estados menos importantes podem ser obtidos a partir dos cálculos de primeiros princípios.

Nesta aproximação, todos os termos de acoplamento, ordem após ordem, para os estados que estão fora do subespaço são obtidos e interpretados fisicamente através da teoria de perturbação de soma sobre estado. Desta forma, pode-se introduzir uma quantidade arbitrária de estados fora do subespaço usando a teoria de perturbação. O que se procura nesta dedução são os termos acoplados para uma equação de Schrödinger efetiva, onde os estados do subespaço podem sofrer transições arbitrárias e os estados remanescentes podem contribuir apenas com as transições de ordem finita.

Foi demonstrada uma conexão entre os termos da função resposta com os termos de acoplamento da equação de Schrödinger efetiva. Para o caso da radiação eletromagnética, os termos são termos das propriedades de óptica não linear.

### III.1: Propriedades ópticas lineares e não lineares

O dipolo elétrico de uma molécula,  $\mu$ , pode ser expandido em:

$$\mu = \mu_0 + \alpha_{ij} E_j(r,t) + \beta_{ijk} E_j(r,t) E_k(r,t) + \gamma_{ijkl} E_j(r,t) E_k(r,t) E_l(r,t) + \dots \quad (\text{III.1})$$

Onde  $\mu_0$  é o dipolo permanente,  $\alpha_{ij}$  a polarizabilidade,  $\beta_{ijk}$  a primeira hiperpolarizabilidade,  $\gamma_{ijkl}$  a segunda hiperpolarizabilidade e  $E_i(r,t)$  o campo eletromagnético com polarização  $i$ . Uma forma de se calcular os termos desta expansão é fazer derivadas sucessivas de  $\mu$  em relação ao campo eletromagnético. Sendo o termo independente do campo da primeira derivada do dipolo elétrico do material a polarizabilidade.

$$\frac{d\mu}{dE_j(r,t)} = \alpha_{ij} + \beta_{ijk} E_k(r,t) + \gamma_{ijkl} E_k(r,t) E_l(r,t) + \dots \quad (\text{III.2})$$

A segunda derivada permite o cálculo da primeira hiperpolarizabilidade e a terceira, o cálculo da segunda hiperpolarizabilidade. Seguindo este processo, pode-se extrair todos os coeficientes da série da equação III.2.

Outra forma de se obter os coeficientes da serie III.2 é através da teoria de perturbação. Na presença da perturbação  $V(r,t)$ , o valor esperado dos operadores na mecânica quântica será dado pela teoria dependente do tempo.

$$\begin{aligned} \langle \Psi(t) | \mathbf{A} | \Psi(t) \rangle &= \langle \Psi^{(0)} | \mathbf{A} | \Psi^{(0)} \rangle + \langle \Psi^{(0)} | \mathbf{A} | \Psi^{(1)} \rangle + \langle \Psi^{(1)} | \mathbf{A} | \Psi^{(0)} \rangle \\ &+ \langle \Psi^{(2)} | \mathbf{A} | \Psi^{(0)} \rangle + \langle \Psi^{(1)} | \mathbf{A} | \Psi^{(1)} \rangle + \langle \Psi^{(0)} | \mathbf{A} | \Psi^{(2)} \rangle + \dots \end{aligned} \quad (\text{III.3})$$

Onde  $|\Psi^{(n)}\rangle$  é a função perturbada de ordem n. Sendo  $\mathbf{A} = \mu$ ,  $\mu_{k,m}$  o momento de transição do estado k para o estado m.  $E_k$  é a energia do estado k.  $\vec{E}(t,r) = \frac{1}{2i\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega_L t} \vec{E}(\omega_L, r) d\omega_L$  é o vetor do campo elétrico da radiação,  $\mu(R,r)$  é o vetor dipolo elétrico, r é a coordenada eletrônica, R é a coordenada nuclear e o hamiltoniano de interação é  $V(R,r,t) = E(t)\mu(R,r) = \frac{1}{2i\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega_L t} V(\omega_L) d\omega_L \mu(R,r)$ , onde  $V(R,r,t)$  é a perturbação e  $E(t)$  é a parte depende do tempo do vetor do campo eletromagnético. Para uma onda Plana:

$$\langle \Psi^{(0)} | \mathbf{A} | \Psi^{(0)} \rangle = \mu_0 \quad (\text{III.4})$$

E o valor de:

$$\alpha_{ij} = \sum_k \left( \frac{\mu_{0k} \mu_{k0}}{E_0 - E_k + \hbar\omega_L + i\varepsilon} + \frac{\mu_{0k} \mu_{k0}}{E_0 - E_k - \hbar\omega_L - i\varepsilon} \right) \quad (\text{III.5})$$

Há duas possibilidades de absorção e emissão de fótons na dinâmica do processo da polarizabilidade. No primeiro, um fóton é absorvido levando o sistema a um estado intermediário, figura III.1(a), e um segundo é emitido levando o sistema ao estado inicial. Na segunda

possibilidade, um fóton é emitido e outro, logo em seguida, é absorvido.

Figura III.1(b).



Figura III.1. Diagrama da dinâmica do processo da polarizabilidade.

O processo na figura III.1 é descrito pela soma do termo correspondente a absorção seguida de uma emissão de um fóton com

freqüência  $\omega_L$ ,  $\sum_k \frac{\mu_{0k}\mu_{k0}}{E_0 - E_k + \hbar\omega_L + i\varepsilon}$ , com o termo correspondente a uma

emissão seguida de uma absorção de um fóton com freqüência  $\omega_L$ .

$\sum_k \frac{\mu_{0,k}\mu_{k,0}}{E_0 - E_k - \hbar\omega_L - i\varepsilon}$ . A função Resposta  $\langle\langle \boldsymbol{\mu}, \mathbf{V}(\boldsymbol{\omega}_L) \rangle\rangle_{m,n}$  concorda com a

expressão da teoria de perturbação de soma sobre estados [23] para

$\mathbf{V}(\boldsymbol{\omega}_L)$ , em primeira ordem:

$$\langle\langle \boldsymbol{\mu}, \mathbf{V}(\boldsymbol{\omega}_L) \rangle\rangle_{m,n} = \sum_{m \neq k} \left( \frac{\langle m | \boldsymbol{\mu} | k \rangle \langle k | \mathbf{V}(\boldsymbol{\omega}_L) | n \rangle}{E_m - E_k - \hbar\omega_L - i\varepsilon} + \frac{\langle m | \mathbf{V}(\boldsymbol{\omega}_L) | k \rangle \langle k | \boldsymbol{\mu} | n \rangle}{E_m - E_k + \hbar\omega_L + i\varepsilon} \right) \quad (\text{III.6})$$

A equação III.6 pode explicar dois fenômenos: Se  $m=n$ , polarizabilidade,

e  $m \neq n$ , espalhamento Raman.

Apesar da teoria de perturbação oferecer a contribuição de cada estado nos processos de óptico não linear o que representa uma enorme contribuição para compreensão do mecanismo envolvido, ela representa um enorme gasto computacional.

### III.2: Teoria

Inicia-se com a equação de Schrödinger que descreve a interação de uma molécula com um campo eletromagnético [24]:

$$\mathbf{H}(\mathbf{t}) = \mathbf{H}_0 + \mathbf{V}(\mathbf{t}) \quad (\text{III.7})$$

Onde,  $\mathbf{H}_0$  é o hamiltoniano independente do tempo,  $R$  são as coordenadas dos núcleos,  $r$  são as coordenadas dos elétrons  $\mathbf{V}(\mathbf{t})$  é a perturbação dependente do tempo. Considere inicialmente o sistema no estado zero do hamiltoniano  $\mathbf{H}_0$  até o tempo  $t=0$ , onde uma perturbação dependente do tempo começa a ocorrer [24]. Na ausência de radiação eletromagnética, a função de onda da molécula  $\Psi(R, r, 0)$  pode ser escrita como:

$$\Psi(R, r, 0) = \sum_{m=0} c_m(0) \Psi_m(R, r) \quad (\text{III.8})$$

$\Psi_m(R, r)$  é a autofunção do Hamiltoniano  $\mathbf{H}_0$  do estado  $m$ ,  $c_m(0)$  é o coeficiente do auto-estado,  $c_m(t)$ , no tempo 0. Na presença da radiação eletromagnética, a função de onda pode ser escrita como:

$$\Psi(R, r, t) = \sum_{m=0} c_m(t) \Psi_m(R, r) \quad (\text{III.9})$$

Assumindo que os espectros de autovalores de  $\mathbf{H}_0$  podem ser:

$$\mathbf{H}_0 \Psi_m(R, r) = E_m \Psi_m(R, r) \quad (\text{III.10})$$

### III.3: A Equação de Schrödinger dependente do tempo

Na presença da radiação eletromagnética, a equação Schrödinger dependente do tempo é [24]:

$$\partial \frac{\Psi(R, r, t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \left\{ \mathbf{H}_0 \Psi(R, r, t) + \sum_k V(R, r, t) \Psi(R, r, t) \right\} \quad (\text{III.11})$$

Escreve-se a função de onda total como uma multiplicação da função de onda dos núcleos  $\chi(R, t)$  pela função de onda dos elétrons  $\varphi(R, r)$ .

$$\Psi(R, r, t) = \chi(R, t) \varphi(R, r) \quad (\text{III.12})$$

Assumido que a parte nuclear vai carregar a dependência temporal. Assim sendo, projetando a equação III.11 sobre os auto-estados de cada estado eletrônico temos a equação de Schrödinger para o movimento dos núcleos:

$$\partial \frac{\chi_m(R,t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \left\{ H_m(R) \chi_m(R,t) + \sum_k V_{mk}(R,t) \chi_k(R,t) \right\} \quad (\text{III.13})$$

Aqui, pode-se identificar o hamiltoniano independente do tempo:

$$\mathbf{H}_m = \mathbf{H}_0^{\text{elet}} + \mathbf{T}_n \quad (\text{III.14})$$

que é formado pelo operador de energia cinética dos núcleos

$\mathbf{T}_n = -\sum_n \frac{\nabla_n^2}{2m_n}$ , e pelo operador  $\mathbf{H}_0^{\text{elet}}$  da energia eletrônica.

$$\mathbf{H}_0^{\text{elet}} = \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_e + \mathbf{J} + \mathbf{K} \quad (\text{III.15})$$

$\mathbf{H}_0^{\text{elet}}$  é formado pela energia potencial referente à repulsão elétron-elétron e atração elétron-núcleo  $\mathbf{V}_e$ , energia cinética dos elétrons

$\mathbf{T}_e = -\sum_k \frac{\nabla_e^2}{2m_e}$ , as constantes de acoplamento adiabático

$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = \langle \varphi_l(R,r) | \mathbf{T}_N | \varphi_l(R,r) \rangle$  e as constantes de acoplamento não

adiabático  $\mathbf{K}(\mathbf{r}) = \sum_{k \neq l} \langle \varphi_l(R,r) | \mathbf{T}_N | \varphi_k(R,r) \rangle$ . Na aproximação Born-

Oppenheimer, os acoplamentos entre os núcleos e elétrons são desprezados  $\langle \varphi_l(R, r) | T_N | \varphi_l(R, r) \rangle = \sum_{k \neq l} \langle \varphi_l(R, r) | T_N | \varphi_k(R, r) \rangle = 0$ .

A função de onda dos elétrons  $\varphi_l(R, r)$  satisfaz a equação de Schrödinger independente do tempo para o Hamiltoniano eletrônico,  $\mathbf{H}_0^{\text{elet}}$ . Assumindo que os autovalores de  $\mathbf{H}_0^{\text{elet}}$  são discretos:

$$\mathbf{H}_0^{\text{elet}} \varphi_l(R, r) = E_0^{\text{elet}}(R) \varphi_l(R, r) \quad (\text{III.16})$$

O autovalor  $E_0^{\text{elet}}(R)$  da equação de Schrödinger do estado  $m$  depende das configurações dos núcleos. O fato de se existir uma dependência da energia com  $R$  é devido ao fato de que apesar do hamiltoniano original ser hermitiano, o hamiltoniano  $\mathbf{H}_0^{\text{elet}}$  não tem a componente de momento nuclear. Projetando as autofunções nucleares na equação dos núcleos [24] obtemos a equação que só depende dos coeficientes  $c_m(t)$ :

$$\partial \frac{c_m(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \left\{ \sum_k e^{\frac{i(E_m - E_k)t}{\hbar}} V_{mk}(t) c_k(t) \right\} \quad (\text{III.17})$$

Onde a parte temporal do campo elétrico  $\vec{E}(t) = \frac{1}{2i\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega_L t} E(\omega_L) d\omega_L$  pode ser expressa por uma integral de Fourier:

$$c_m(t) = \frac{1}{2i\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{i(E_k - E)t}{\hbar}} G_m(E) dE \quad (\text{III.18})$$

$$V(t) = \frac{1}{2i\pi} \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega_L) \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{Et}{\hbar}} \delta(E - \hbar\omega_L) dE d\omega_L \quad (\text{III.19})$$

Esta forma de representar a interação eletromagnética será útil no processo de dedução que vem a seguir. Substituindo III.19 e III.18 na expressão III.13, resulta a equação III.20 [24].

$$\frac{\int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{(E_m-E)t}{\hbar}} G_m(E) dE}{\partial^{\infty}} = \frac{i}{\hbar} \left[ \sum_k \mu_{m,k} e^{\frac{(E_m-E_k)t}{\hbar}} \left( \frac{1}{2i\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega_L t} E(\omega_L) \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{-Et}{\hbar}} \delta(E - \omega_L \hbar) dE \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{(E_k-E)t}{\hbar}} G_k(E) dE d\omega_L \right) \right] \quad (\text{III.20})$$

Identifica-se uma convolução na equação III.21.

$$\int_{-\infty}^{\infty} E(\omega_L) \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{-Et}{\hbar}} \delta(E - \omega_L \hbar) dE \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{(E_k-E)t}{\hbar}} G_k(E) dE d\omega_L = \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{(E_k-E)t}{\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega_L) \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E - E^* + \omega_L \hbar) G_k(E^*) dE^* d\omega_L dE \quad (\text{III.21})$$

Apenas  $e^{\frac{-Et}{\hbar}}$  é dependente do tempo.

$$\frac{\int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{(E_m-E)t}{\hbar}} G_m(E) dE}{\partial^{\infty}} = \frac{i}{\hbar} \left[ \sum_k \mu_{m,k} \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{(E_m-E)t}{\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega_L) \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E - E^* + \omega_L \hbar) G_k(E^*) dE^* d\omega_L dE \right] \quad (\text{III.22})$$

Mudando a posição dos termos é possível obter III.23.

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{i\frac{(E_m-E)t}{\hbar}} \left[ [E-E_m]G_m(E) - \sum_k \mu_{m,k} \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega_L) \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E-E^* + \omega_L \hbar) G_k(E^*) d\omega_L dE^* \right] dE = 0 \quad (\text{III.23})$$

A função  $G_m(E)$  é determinada pela equação:

$$[E-E_m]G_m(E) - \sum_k \mu_{m,k} \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega_L) \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E-E^* + \omega_L \hbar) G_k(E^*) dE^* d\omega_L = 0 \quad (\text{III.24})$$

Por razões didáticas escolhe-se dois estados de referência: 0 e 1, descrito pela equação III.25 e III.26, respectivamente.

$$\begin{aligned} [E-E_0]G_0(E) &= \mu_{0,0} \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega_L) \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E-E^* + \omega_L \hbar) G_0(E^*) dE^* d\omega_L \\ &+ \mu_{0,1} \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega_L) \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E-E^* + \omega_L \hbar) G_1(E^*) dE^* d\omega_L + \sum_{k \neq 0,1} \mu_{0,k} \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega_L) \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E-E^* + \omega_L \hbar) G_k(E^*) dE^* d\omega_L \quad (\text{III.25}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [E-E_1]G_1(E) &= \mu_{1,0} \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega_L) \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E-E^* + \omega_L \hbar) G_0(E^*) dE^* d\omega_L + \\ &\mu_{1,1} \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega_L) \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E-E^* + \omega_L \hbar) G_1(E^*) dE^* d\omega_L + \sum_{k \neq 0,1} \mu_{1,k} \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega_L) \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E-E^* + \omega_L \hbar) G_k(E^*) dE^* d\omega_L \quad (\text{III.26}) \end{aligned}$$

A equação III.27 descreve os outros estados, onde  $m \neq 0,1$ .

$$\begin{aligned}
[E-E_m]G_m(E) &= \mu_{m0} \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega_L) \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E-E^* + \omega_L \hbar) G_0(E^*) dE^* d\omega_L + \\
\mu_{m1} \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega_L) \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E-E^* + \omega_L \hbar) G_1(E^*) dE^* d\omega_L &+ \sum_{k \neq 0,1} \mu_{mk} \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega_L) \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E-E^* + \omega_L \hbar) G_k(E^*) dE^* d\omega_L \quad (\text{III.27})
\end{aligned}$$

Esta equação é simplificada pela introdução da distribuição zeta de Dirac  $\zeta(E-E_m)$  [24].

$$\begin{aligned}
G_m(E) &= \left[ \mu_{m,0} \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega_L) \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E-E^* + \omega_L \hbar) G_0(E^*) dE^* d\omega_L \right. \\
&+ \mu_{m,1} \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega_L) \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E-E^* + \omega_L \hbar) G_1(E^*) dE^* d\omega_L + \\
&\left. \sum_{k \neq 0,1} \mu_{m,k} \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega_L) \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E-E^* + \omega_L \hbar) G_k(E^*) dE^* d\omega_L \right] \zeta(E-E_m) \quad (\text{III.28})
\end{aligned}$$

Há diferentes formas de representar  $\zeta(E-E_k)$  [24];

$$\zeta(E-E_k) = \frac{\text{Valor principal}}{E-E_k} - \pi i \delta(E-E_k) \quad (\text{III.29})$$

$$\zeta(E-E_k) = -i \lim_{\tau \rightarrow \infty} \int_0^{\infty} e^{i(E-E_k)\tau} d\tau \quad (\text{III.30})$$

$$\zeta(E-E_k) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1-e^{i(E-E_k)\tau}}{E-E_k} \quad (\text{III.31})$$

$$\zeta(E - E_k) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{E - E_k + i\varepsilon} \quad (\text{III.32})$$

$\zeta(E - E_m)$  não depende de  $\omega_L$ , então pode-se introduzi-la na integral  $\omega_L$ .

Aplicando a identidade matemática:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(E - E^* + \omega_L \hbar) G_k(E^*) \zeta(E - E_m) dE^* = \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E^* - E - \omega_L \hbar) \zeta(E^* - E_m - \omega_L \hbar) G_k(E^*) dE^* \quad (\text{III.33})$$

Para provar a identidade, duas propriedades do delta de Dirac,  $\delta(x)$ , são usadas. A primeira [24]:

$$\delta(cx) = |c|^{-1} \delta(x) \quad (\text{III.34})$$

Aplicada na equação III.34, o termo esquerdo fica:

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E - E^* + \omega_L \hbar) G_k(E^*) \zeta(E - E_m) dE^* = \\ & \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E^* - E - \omega_L \hbar) G_k(E^*) \zeta(E - E_m) dE^* \end{aligned} \quad (\text{III.35})$$

O termo direito fica:

$$\begin{aligned}
& \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E - E^* + \omega_L \hbar) \zeta(E^* - E_m - \omega_L \hbar) G_k(E^*) dE^* = \\
& \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E^* - E - \omega_L \hbar) \zeta(E^* - E_m - \omega_L \hbar) G_k(E^*) dE^* \quad (III.36)
\end{aligned}$$

Para prosseguir, usa-se a propriedade [24]:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(E - E_0) f(E) dE = f(E_0) \quad (III.37)$$

A distribuição  $\zeta(E^* - E_m - \omega_L \hbar)$  não tem todas as propriedades de uma função, isso faz com que a relação III.37 não tenha sentido em um primeiro momento para o caso onde  $f(E^*) = \zeta(E^* - E_m - \omega_L \hbar)$ . Mas, se usa a relação III.30, esta propriedade pode ser aplicada.

$$\begin{aligned}
& \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E^* - E - \omega_L \hbar) \zeta(E^* - E_m - \omega_L \hbar) G_k(E^*) dE^* = \\
& \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E^* - E - \omega_L \hbar) i \lim_{\tau \rightarrow \infty} \int_0^{\infty} e^{i(E^* - E_m - \omega_L \hbar)\tau} d\tau G_k(E^*) dE^* = \\
& G_k(E + \omega_L \hbar) i \lim_{\tau \rightarrow \infty} \int_0^{\infty} e^{i(E - E_m)\tau} d\tau = G_k(E + \omega_L \hbar) \zeta(E - E_m) \quad (III.38)
\end{aligned}$$

Como as integrais são de variáveis independentes, elas podem ser feitas em qualquer ordem. Deste modo, a equação III.28 fica:

$$G_m(E) = \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega_L) \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E - E^* + \omega_L \hbar) d\omega_L \zeta(E^* - E_m - \omega_L \hbar) \quad (III.39)$$

$$\left[ \mu_{m,0} G_0(E^*) + \mu_{m,1} G_1(E^*) + \sum_{k \neq 0,1} \mu_{m,k} G_k(E^*) \right] dE^*$$

Inicia-se a solução iterativa da equação III.33. A primeira iteração resulta em:

$$G_m(E) = \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega_L) \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E - E^* + \omega_L \hbar) \zeta(E^* - E_m - \omega_L \hbar) \right.$$

$$\left. \left[ \mu_{m,0} G_0(E^*) + \mu_{m,1} G_1(E^*) \right] dE^* d\omega_L + \right.$$

$$\left. \sum_{k \neq 0,1} \int_{-\infty}^{\infty} \mu_{m,k} E(\omega_L) \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E - E^* + \omega_L \hbar) \zeta(E^* - E_m - \omega_L \hbar) \right. \right. \quad (III.40)$$

$$\left. \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega_L^*) \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E^{**} - E^{***} + \omega_L \hbar) \zeta(E^{**} - E_k - \omega_L \hbar) \right.$$

$$\left. \left[ \mu_{k,0} G_0(E^{**}) + \mu_{k,1} G_1(E^{**}) + \sum_L \mu_{k,L} G_k(E^{**}) \right] dE^{***} d\omega_L^* dE^{**} d\omega_L \right.$$

Os termos que multiplicados por  $\mu_{m,k}$  representa a transição do estado k para m,  $\mu_{m,k} \mu_{k,L}$  representa a transição do estado L para o k e deste para o m e os termos de ordem maiores seguem o mesmo raciocínio. Foram consideradas apenas diferentes partes da equação III.40 que dependem de  $G_0(E)$  e  $G_1(E)$  em primeira ordem com o campo eletromagnético.

$$G_m(E) = \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega_L) \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E - E^* + \omega_L \hbar) \zeta(E^* - E_m - \omega_L \hbar) d\omega_L \left[ \mu_{m,0} G_0(E^*) + \mu_{m,1} G_1(E^*) \right] dE^* + \sigma^2 \quad (\text{III.41})$$

Os termos de ordens maiores foram representados por  $\sigma^2$ . Agora, usando a identidade III.42 na equação III.43:

$$\zeta(E^* - E_k)(E^* - E_k) = 1 \quad (\text{III.42})$$

A equação III.41 fica:

$$G_m(E) = \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega_L) \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E - E^* + \omega_L \hbar) \zeta(E^* - E_m - \omega_L \hbar) \left[ \zeta(E^* - E_0)(E^* - E_0) \mu_{m,0} G_0(E^*) + \zeta(E^* - E_1)(E^* - E_1) \mu_{m,1} G_1(E^*) \right] dE^* d\omega_L + \sigma^2 \quad (\text{III.43})$$

Para continuar a manipulação matemática, na equação III.43 é usada a identidade III.44 [24].

$$\zeta(E^* - E_k) \zeta(E^* - E_m) = \left[ \zeta(E^* - E_m) - \zeta(E^* - E_k) \right] \zeta(E_k - E_m) \quad (\text{III.44})$$

Como conseqüência da equação III.44:

$$\zeta(E^* - E_k) \zeta(E^* - E_m)(E^* - E_m) = \left[ 1 - \zeta(E^* - E_k)(E^* - E_m) \right] \zeta(E_k - E_m) \quad (\text{III.45})$$

Substituindo a equação III.45 na equação III.43, obtém-se a equação III.46.

$$\begin{aligned}
G_m(E) = & \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega_L) \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E - E^* + \omega_L \hbar) \{ [1 - \\
& \zeta(E^* - E_m - \omega_L \hbar)(E^* - E_0)] \zeta(E_0 - E_m - \omega_L \hbar) \mu_{m,0} G_0(E^*) + \\
& [1 - \zeta(E^* - E_m - \omega_L \hbar)(E^* - E_1)] \zeta(E_1 - E_m - \omega_L \hbar) \mu_{m,1} G_1(E^*) \} dE^* d\omega_L + \sigma^2
\end{aligned} \tag{III.46}$$

e conseqüentemente:

$$\begin{aligned}
G_m(E) = & \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega_L) \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E - E^* + \omega_L \hbar) \zeta(E_0 - E_m - \omega_L \hbar) \right. \\
& \left[ \mu_{m,0} G_0(E^*) - \zeta(E^* - E_m - \omega_L \hbar) \mu_{m,0} (E^* - E_0) G_0(E^*) \right] \Big\} \\
& \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega_L) \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E - E^* + \omega_L \hbar) \zeta(E_1 - E_m - \omega_L \hbar) \right. \\
& \left. \left[ \mu_{m,1} G_1(E^*) - \zeta(E^* - E_m - \omega_L \hbar) \mu_{m,1} (E^* - E_1) G_1(E^*) \right] \right\} dE^* d\omega_L + \sigma^2
\end{aligned} \tag{III.47}$$

Substituindo os valores de  $(E^* - E_1)G_1(E^*)$  e  $(E^* - E_0)G_0(E^*)$  dados pelas equações III.25 e III.26:

$$\begin{aligned}
G_m(E) = & \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega_L) \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E - E^* + \omega_L \hbar) \zeta(E_0 - E_m - \omega_L \hbar) \right. \\
& \mu_{m,0} G_0(E^*) + \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega_L) \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E - E^* + \omega_L \hbar) \\
& \left. \zeta(E_1 - E_m - \omega_L \hbar) \mu_{m,1} G_1(E^*) \right\} dE^* d\omega_L + \sigma^2
\end{aligned} \tag{III.48}$$

Os termos que dependem do campo ao quadrado serão desprezados, substituindo os valores de  $G_m(E)$  nas equações III.25 e III.26. Para o estado de referência 0:

$$\begin{aligned}
& [E - E_0]G_0(E) = \\
& \mu_{0,0} \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega_L) \int_{-\infty}^{\infty} dE^* \delta(E - E^* + \omega_L \hbar) d\omega_L G_0(E^*) + \\
& \mu_{0,1} \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega_L) \int_{-\infty}^{\infty} dE^* \delta(E - E^* + \omega_L \hbar) d\omega_L G_1(E^*) + \\
& \sum_{k \neq 0,1} \mu_{0,k} \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega_L) \int_{-\infty}^{\infty} dE^* \delta(E - E^* + \omega_L \hbar) d\omega_L \\
& \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega_L^*) \zeta(E_0 - E_m - \omega_L^* \hbar) d\omega_L^* + \\
& \mu_{k,0} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E - E^* + \omega_L^* \hbar) G_0(E^*) dE^* + \\
& \sum_{k \neq 0,1} \mu_{0,k}(R, r) \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega_L) \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E - E^* + \omega_L \hbar) dE^* d\omega_L \\
& \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega_L^*) \zeta(E_1 - E_m - \omega_L^* \hbar) \mu_{k,1} \\
& \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E - E^* + \omega_L^* \hbar) d\omega_L^* G_1(E^*) dE^* + \sigma^2
\end{aligned} \tag{III.49}$$

Para o estado de referência 1:

$$\begin{aligned}
[E-E_1]G_1(E) &= \mu_{1,0} \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega_L) \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E-E^* + \omega_L \hbar) G_0(E^*) dE^* d\omega_L \\
&+ \mu_{1,1} \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega_L) \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E-E^* + \omega_L \hbar) G_1(E^*) dE^* d\omega_L + \\
&\sum_{k \neq 0,1} \mu_{1,k} \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega_L) \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E-E^* + \omega_L \hbar) \\
&\int_{-\infty}^{\infty} E(\omega_L^*) \zeta(E_0 - E_m - \omega_L^* \hbar) \mu_{k,0} \\
&\int_{-\infty}^{\infty} dE^* \delta(E-E^* + \omega_L^* \hbar) G_0(E^*) d\omega_L dE^* d\omega_L^* + \\
&\sum_{k \neq 0,1} \mu_{1,k} \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega_L) \int_{-\infty}^{\infty} dE^* \delta(E-E^* + \omega_L \hbar) \\
&\int_{-\infty}^{\infty} E(\omega_L^*) \zeta(E_1 - E_m - \omega_L^* \hbar) \mu_{k,1} \\
&\int_{-\infty}^{\infty} \delta(E-E^* + \omega_L^* \hbar) G_1(E^*) dE^* d\omega_L^* d\omega_L + \sigma^2
\end{aligned} \tag{III.50}$$

A substituição III.48 origina os termos desprezados que dependem do campo ao quadrado. Um destes termos é:

$$\begin{aligned}
&\int_{-\infty}^{\infty} E(\omega) \delta(E-E^* + \omega \hbar) \int_{-\infty}^{\infty} \zeta(E_0 - E_m - \omega \hbar) \zeta(E^* - E_m - \omega \hbar) \mu_{n,0} \\
&\int_{-\infty}^{\infty} E(\omega^*) \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E^* - E^* + \omega \hbar) \mu_{n,0} G_0(E^*) dE^* d\omega^* dE^* d\omega
\end{aligned} \tag{III.51}$$

Nas duas equações, III.49 e III.50, pode-se verificar os primeiros acoplamentos entre os estados fora do subsistema, que é parte da

polarizabilidade e do espalhamento Raman. Voltando ao domínio de tempo e analisando a equação III.50, temos:

$$\begin{aligned} \partial \frac{c_0(t)}{dt} = & -\frac{i}{\hbar} \left\{ E(t) \mu_{0,0} c_0(t) + \mu_{0,k} \mu_{k,0} E(t) \int_{-\infty}^{\infty} U(\tau) e^{\frac{(E_0-E_k)\tau}{\hbar}} E(t-\tau) d\tau c_0(t) \right. \\ & \left. + e^{\frac{(E_0-E_1)t}{\hbar}} E(t) \mu_{0,1} c_1(t) + e^{\frac{i(E_0-E_1)t}{\hbar}} \mu_{0,k} \mu_{k,1} E(t) \int_{-\infty}^{\infty} U(\tau) e^{\frac{(E_0-E_1)\tau}{\hbar}} E(t-\tau) d\tau c_1(t) \right\} \end{aligned} \quad (\text{III.52})$$

Onde:

$$\begin{aligned} U(\tau) &= 0 \quad \tau < 0 \\ U(\tau) &= 1 \quad 0 > \tau \end{aligned} \quad (\text{III.53})$$

E a equação III.53 fica:

$$\begin{aligned} \partial \frac{c_0(t)}{dt} = & -\frac{i}{\hbar} \left\{ E(t) \mu_{0,0} c_0(t) + E(t) e^{\frac{i(E_0-E_1)t}{\hbar}} \mu_{0,1} c_1(t) \right. \\ & + \mu_{0,k} \mu_{k,0} E(t) \int_0^{\infty} e^{\frac{i(E_1-E_k)\tau}{\hbar}} E(t-\tau) d\tau c_0(t) + \\ & \left. \mu_{0,k} \mu_{k,1} e^{\frac{i(E_0-E_1)t}{\hbar}} E(t) \int_0^{\infty} E(t-\tau) e^{\frac{i(E_1-E_k)\tau}{\hbar}} d\tau c_1(t) \right\} \end{aligned} \quad (\text{III.54})$$

Para uma discussão,

$$E(t) = \text{Re tângulo}(\tau_1) \cos(\omega_L t) \quad (\text{III.55})$$

Como conseqüência:

$$\begin{aligned} E(t - \tau) &= \text{Re tângulo}(\tau_1) \cos(\omega_L t - \omega_L \tau) = \\ &\text{Re tângulo}(\tau_1) [\cos(\omega_L t) \cos(\omega_L \tau) - \sin(\omega_L t) \sin(\omega_L \tau)] \end{aligned} \quad (\text{III.56})$$

onde

$$\text{Re tângulo}(\tau_1) = E^0 \quad 0 \leq \tau \leq \tau_1 \quad (\text{III.57})$$

$$\text{Re tângulo}(\tau_1) = 0 \quad \tau_1 < t \text{ e } \tau_1 < 0$$

Para a condição onde  $\tau_1 \rightarrow \infty$ ,  $\omega_L = 0$  e apenas um estado de referência 0, o termo de acoplamento é a polarizabilidade estática.

$$\partial \frac{c_0(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \left\{ E^0 \mu_{0,0} c_0(t) + (E^0)^2 \sum_{k \neq 0} \frac{\mu_{0,k} \mu_{k,0}}{E_0 - E_k + i\varepsilon} c_0(t) \right\} \quad (\text{III.58})$$

Para condição  $\tau_1 \rightarrow \infty$ ,  $\omega_L = 0$  e dois estados de referência, os termos de acoplamentos do estado de referência e os outros estados são a polarizabilidade estática menos o termo  $\frac{\mu_{0,1} \mu_{1,0}}{E_0 - E_1 - i\varepsilon}$  e o efeito Raman.

Estes termos podem ser verificados na equação III.59.

$$\begin{aligned} \partial \frac{c_0(R, r, t)}{dt} = & -\frac{i}{\hbar} \left\{ E^0 \mu_{0,0} c_0(t) + (E^0)^2 \sum_{K \neq 0,1} \frac{\mu_{0,k} \mu_{k,0}}{E_0 - E_k + i\varepsilon} c_0(t) + \right. \\ & \left. (E^0)^2 e^{\frac{i(E_0 - E_1)t}{\hbar}} \sum_{K \neq 0,1} \frac{\mu_{0,k} \mu_{k,1}}{E_1 - E_k + i\varepsilon} \Psi_1(t) \right\} \end{aligned} \quad (\text{III.59})$$

Para a condição onde  $\tau_1 \rightarrow \infty$ ,  $\omega_L \neq 0$  e dois estados de referência (0 e 1), identifica-se as seguintes soluções em primeira ordem para o estado 0:

$$\begin{aligned} \partial \frac{c_0(t)}{dt} = & -\frac{i}{\hbar} \left\{ \mu_{0,0} E^0 \cos(\alpha t) \Psi_0(t) + \mu_{0,1} E^0 \cos(\alpha t) \Psi_1(t) + \right. \\ & (E^0)^2 \cos(\alpha t) \frac{1}{2} \left[ \cos(\alpha t) \sum_{k>1} \left( \frac{\mu_{0,k} \mu_{k,0}}{E_0 - E_k + \hbar\omega_L + i\varepsilon} + \frac{\mu_{0,k} \mu_{k,0}}{E_0 - E_k - \hbar\omega_L - i\varepsilon} \right) \right. \\ & \left. + i \sin(\alpha t) \sum_{k>1} \left( \frac{\mu_{0,k} \mu_{k,0}}{E_0 - E_k - \hbar\omega_L - i\varepsilon} - \frac{\mu_{0,k} \mu_{k,0}}{E_0 - E_k + \hbar\omega_L + i\varepsilon} \right) \right] c_0(t) \\ & + (E^0)^2 \cos(\alpha t) \frac{1}{2} \left[ \cos(\alpha t) \sum_{k>1} \left( \frac{\mu_{0,k} \mu_{k,1}}{E_1 - E_k + \hbar\omega_L + i\varepsilon} + \frac{\mu_{0,k} \mu_{k,1}}{E_1 - E_k - \hbar\omega_L - i\varepsilon} \right) \right. \\ & \left. + i \sin(\alpha t) \sum_{k>1} \left( \frac{\mu_{0,k} \mu_{k,1}}{E_1 - E_k - \hbar\omega_L - i\varepsilon} - \frac{\mu_{0,k} \mu_{k,1}}{E_1 - E_k + \hbar\omega_L + i\varepsilon} \right) \right] c_1(t) \left. \right\} \end{aligned} \quad (\text{III.60})$$

Para o estado 1, temos:

$$\begin{aligned}
\partial \frac{c_1(t)}{dt} = & -\frac{i}{\hbar} \left\{ \mu_{1,0} E^0 \cos(\alpha t) c_0(t) + \mu_{1,1} E^0 \cos(\alpha t) c_1(t) + \right. \\
& (E^0)^2 \cos(\alpha t) \frac{1}{2} \left[ \cos(\alpha t) \sum_{k>1} \left( \frac{\mu_{1,k} \mu_{k,1}}{E_1 - E_k + \hbar \omega_L + i\varepsilon} + \frac{\mu_{1,k} \mu_{k,1}}{E_1 - E_k - \hbar \omega_L - i\varepsilon} \right) \right. \\
& \left. \left. + i \sin(\alpha t) \sum_{k>1} \left( \frac{\mu_{1,k} \mu_{k,1}}{E_1 - E_k - \hbar \omega_L - i\varepsilon} - \frac{\mu_{1,k} \mu_{k,1}}{E_1 - E_k + \hbar \omega_L + i\varepsilon} \right) \right] c_1(t) \right. \\
& \left. + (E^0)^2 \cos(\alpha t) \frac{1}{2} \left[ \cos(\alpha t) \sum_{k>1} \left( \frac{\mu_{1k} \mu_{k0}}{E_0 - E_k + \hbar \omega_L + i\varepsilon} + \frac{\mu_{0k} \mu_{k1}}{E_1 - E_k - \hbar \omega_L - i\varepsilon} \right) \right. \right. \\
& \left. \left. + i \sin(\alpha t) \sum_{k>1} \left( \frac{\mu_{1,k} \mu_{k,0}}{E_0 - E_k - \hbar \omega_L - i\varepsilon} - \frac{\mu_{1,k} \mu_{k,0}}{E_0 - E_k + \hbar \omega_L + i\varepsilon} \right) \right] c_0(t) \right\} \quad (III.61)
\end{aligned}$$

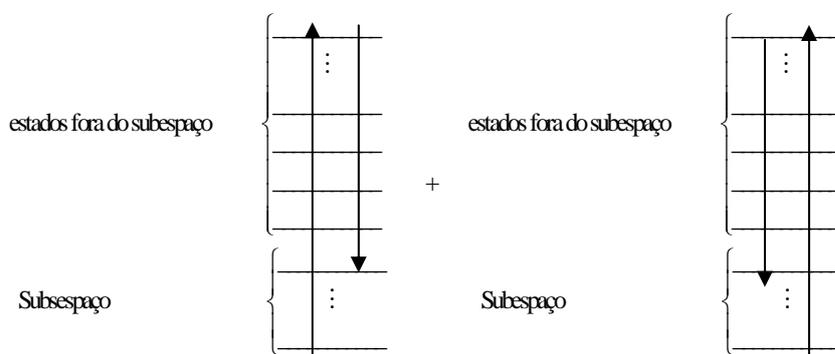
Aqui, verifica-se o aparecimento de dois termos imaginários fora de fase. Para a condição  $\omega_L \neq 0$  e  $\tau = \tau_1$  dos dois estados de referência, a solução em primeira ordem é:

$$\begin{aligned}
\partial \frac{c_0(t)}{dt} = & -\frac{i}{\hbar} \left\{ \mu_{0,0} E^0 \cos(\alpha t) c_0(t) + \right. \\
& E^0 \cos(\alpha t) \frac{1}{2} \left[ \cos(\alpha t) \mu_{0,k} \mu_{k,0} \sum_{k>1} \left( \frac{1 - e^{(E_0 - E_k - \hbar \omega_L) \tau_1}}{E_0 - E_k - \hbar \omega_L} + \frac{1 - e^{(E_0 - E_k + \hbar \omega_L) \tau_1}}{E_0 - E_k + \hbar \omega_L} \right) + \right. \\
& \left. \left. + i \sin(\alpha t) \mu_{0,k} \mu_{k,0} \sum_{k>1} \left( \frac{1 - e^{(E_0 - E_k - \hbar \omega_L) \tau_1}}{E_0 - E_k - \hbar \omega_L} - \frac{1 - e^{(E_0 - E_k + \hbar \omega_L) \tau_1}}{E_0 - E_k + \hbar \omega_L} \right) \right] c_0(t) \right. \\
& \left. + E^0 \cos(\alpha t) \frac{1}{2} \left[ \cos(\alpha t) \mu_{0,k} \mu_{k,1} \sum_{k>1} \left( \frac{1 - e^{(E_1 - E_k - \hbar \omega_L) \tau_1}}{E_1 - E_k - \hbar \omega_L} + \frac{1 - e^{(E_1 - E_k + \hbar \omega_L) \tau_1}}{E_1 - E_k + \hbar \omega_L} \right) + \right. \right. \\
& \left. \left. + i \sin(\alpha t) \mu_{0,k} \mu_{k,1} \sum_{k>1} \left( \frac{1 - e^{(E_1 - E_k - \hbar \omega_L) \tau_1}}{E_1 - E_k - \hbar \omega_L} - \frac{1 - e^{(E_1 - E_k + \hbar \omega_L) \tau_1}}{E_1 - E_k + \hbar \omega_L} \right) \right] c_1(t) \right\} \quad (III.62)
\end{aligned}$$

### III.4: Reconhecendo os termos em primeira ordem para onda plana

O termo  $\sum_{k>1} [\mu_{1,k}\mu_{k,0}\zeta(E_0 - E_k + \hbar\omega_L) + \mu_{1,k}\mu_{k,0}\zeta(E_0 - E_k - \hbar\omega_L)] = \sum_{k>1} \left( \frac{\mu_{1,k}\mu_{k,0}}{E_0 - E_k + \hbar\omega_L + i\varepsilon} + \frac{\mu_{1,k}\mu_{k,0}}{E_0 - E_k - \hbar\omega_L + i\varepsilon} \right)$ ,

descreve o efeito de espalhamento Raman do estado inicial, 0, para o final, 1.

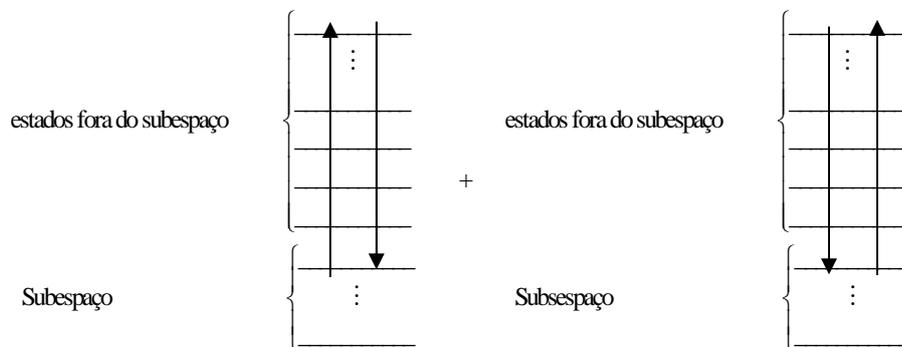


**Figura 13:** Esquema do efeito do espalhamento Raman  $0 \rightarrow 1$ .

$$\sum_{k>1} \mu_{1,k}\mu_{k,1}\zeta(E_1 - E_k - \hbar\omega_L) + \sum_{k>1} \mu_{1,k}\mu_{k,1}\zeta(E_1 - E_k + \hbar\omega_L) = \sum_{k \neq 1} \left( \frac{\mu_{1,k}\mu_{k,1}}{E_1 - E_k + \hbar\omega_L + i\varepsilon} + \frac{\mu_{1,k}\mu_{k,1}}{E_1 - E_k + \hbar\omega_L + i\varepsilon} \right) - \frac{\mu_{1,0}\mu_{0,1}}{E_1 - E_0 + \hbar\omega_L + i\varepsilon} - \frac{\mu_{1,0}\mu_{0,1}}{E_1 - E_0 + \hbar\omega_L + i\varepsilon}$$

é a polarizabilidade do estado 1 menos o termo

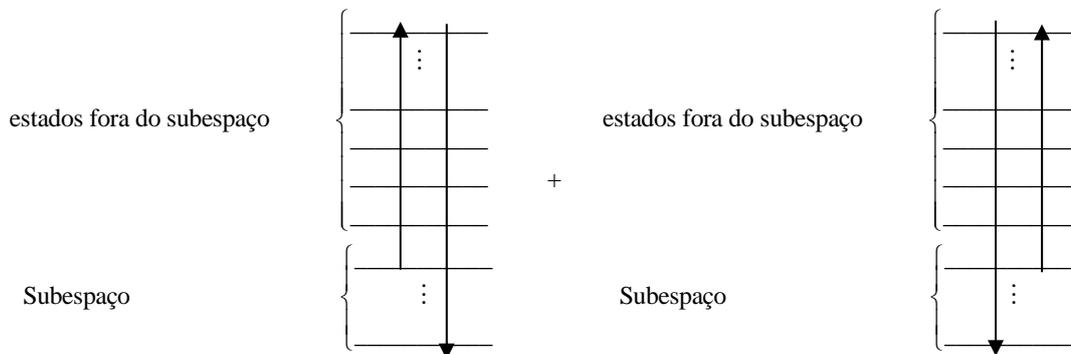
$$\frac{\mu_{1,0}\mu_{0,1}}{E_1 - E_0 + \hbar\omega_L + i\varepsilon} + \frac{\mu_{1,0}\mu_{0,1}}{E_1 - E_0 + \hbar\omega_L + i\varepsilon}.$$



**Figura 14:** Esquema do efeito da polarizabilidade do estado 1.

$$\sum_{k>1} \left[ \mu_{0,k} \mu_{k,1} \zeta(E_1 - E_k + \hbar\omega_L) + \mu_{0,k} \mu_{k,1} \zeta(E_1 - E_k - \hbar\omega_L) \right] = \sum_{k>1} \left( \frac{\mu_{0,k} \mu_{k,1}}{E_1 - E_k + \hbar\omega_L + i\varepsilon} + \frac{\mu_{0,k} \mu_{k,1}}{E_1 - E_k - \hbar\omega_L + i\varepsilon} \right) \quad \text{é o}$$

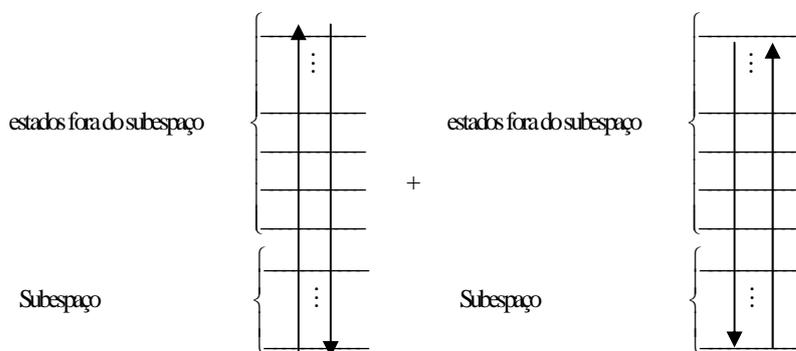
efeito do espalhamento Raman onde do estado inicial, 0, para estado final, 1.



**Figura 15:** Esquema do efeito Raman  $1 \rightarrow 0$ .

$$\sum_{k>1} \left[ \mu_{0,k} \mu_{k,0} \zeta(E_0 - E_k - \hbar\omega_L) + \mu_{0,k} \mu_{k,0} \zeta(E_0 - E_k + \hbar\omega_L) \right] = \sum_{k \neq 1} \left( \frac{\mu_{0,k} \mu_{k,0}}{E_0 - E_k + \hbar\omega_L + i\varepsilon} + \frac{\mu_{0,k} \mu_{k,0}}{E_0 - E_k + \hbar\omega_L + i\varepsilon} \right) - \frac{\mu_{0,1} \mu_{1,0}}{E_0 - E_1 + \hbar\omega_L + i\varepsilon} - \frac{\mu_{0,1} \mu_{1,0}}{E_0 - E_1 + \hbar\omega_L + i\varepsilon} \quad \text{é a}$$

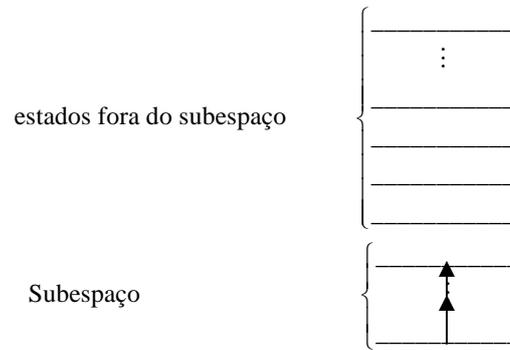
polarizabilidade do estado 0 menos o termo  $\frac{\mu_{0,1} \mu_{1,0}}{E_0 - E_1 + \hbar\omega_L + i\varepsilon} + \frac{\mu_{0,1} \mu_{1,0}}{E_0 - E_1 + \hbar\omega_L + i\varepsilon}$ .



**Figura 16:** Esquema da polarizabilidade estado 0.

$$\sum_{k>1} \left[ \mu_{0,k} \mu_{k,1} \zeta \left( E_0 - \frac{E_1}{2} \right) \right] = \sum_{k \neq 1} \left( \frac{\mu_{0,k} \mu_{k,1}}{E_0 - \frac{E_1}{2} + i\varepsilon} \right)$$

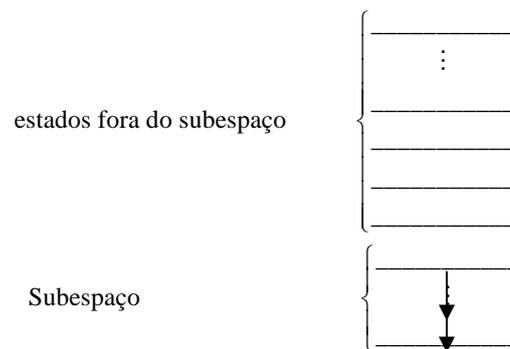
é a absorção de dois fótons do estado 0 para o estado 1.



**Figura 17:** Esquema da absorção de dois fótons.

$$\sum_{k>1} \left[ \mu_{1,k} \mu_{k,0} \zeta \left( E_1 + \frac{E_0}{2} \right) \right] = \sum_{k \neq 1} \left( \frac{\mu_{1,k} \mu_{k,0}}{E_1 - \frac{E_0}{2} + i\varepsilon} \right)$$

é a emissão de dois fótons do estado 1 para o estado 0.



**Figura 18:** Esquema da emissão de dois fótons.

Normalmente este termo não é calculado por métodos de primeiros princípios nos programas de estrutura eletrônica porque é necessário o cálculo dos valores de dois termos separadamente. O termo responsável pela contribuição da frequência negativa  $-\omega$  e positiva  $+\omega$  no denominador. Entretanto, este cálculo é possível considerando pequenas modificações no código Dalton para o caso de átomos [25]. Já para o caso de moléculas, são necessárias mudanças mais profundas nos códigos porque estes levam apenas em conta o movimento dos elétrons no atual estágio. Neste último caso deveria introduzir explicitamente o movimento nuclear.

Assim, logo nestas pequenas modificações será possível usar as equações aqui desenvolvidas, abrindo novas possibilidades para simulação de processos como o Raman dependente do tempo. Estes processos, até o momento, são impossíveis de serem calculados pelos métodos existentes. Outra observação é que este método não está limitado a sistemas moleculares, podendo ser aplicado em qualquer sistema.

Uma vantagem desta aproximação é que ela não requer um grande esforço computacional, em primeira ordem podem-se introduzir todos os estados fora do subespaço sem aumentar o tempo do cálculo na propagação dos estados, já que os termos de acoplamentos entre o subespaço e os estados fora do subespaço são apenas somados como se fossem um ‘dipolo de transição efetivo extra’. O efeito de espalhamento Raman tem, provavelmente, o esforço computacional equivalente à

polarizabilidade. As modificações são muito pequenas nos códigos de propagação que agora terão termos extras, semelhantes aos do momento de transição. Para o caso dos códigos de cálculos de estrutura eletrônica, apenas é necessária a separação dos termos dos dois somatórios referentes à polarizabilidade.

Assim, neste capítulo, desenvolve-se uma teoria que mostra os termos corretos e computáveis para o acoplamento do subespaço e o resto do sistema. Talvez as idéias mais importantes desta dedução sejam, primeiro, introduzir uma interação combinada ao valor dos estados fora do subespaço e depois uma interação no valor da derivada dos estados do mesmo e a utilização das propriedades de distribuições do Delta e Zeta de Dirac. Em ordens maiores, o raciocínio é o mesmo.

### **III.5: Programa de dinâmica quântica**

Esquema de funcionamento do programa que faz o cálculo da dinâmica dos núcleos desenvolvido pelo grupo do professor Manz da Freie Universität Berlin:

1. Introdução do potencial eletrônico como entrada do programa com ou sem correções Born-Oppenheimer.

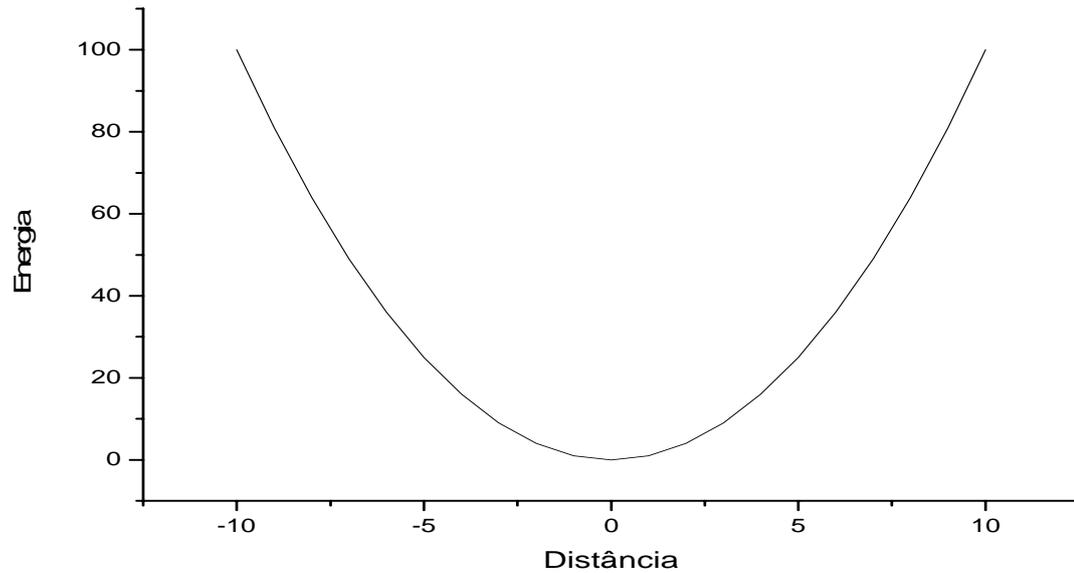


Figura III.2: Potencial independente do tempo.

2. Cálculo dos auto-estados dos núcleos através da diagonalização da matriz.

$$E_m \Psi(R) = -\frac{i}{\hbar} H_0(R) \Psi(R) \quad (\text{III.63})$$

$\Psi(R)$  são os auto-estados,  $H_0(R)$  o Hamiltoniano independente do tempo,  $E_m$  as

auto-energias e  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  sendo  $h$  a constante de Planck.

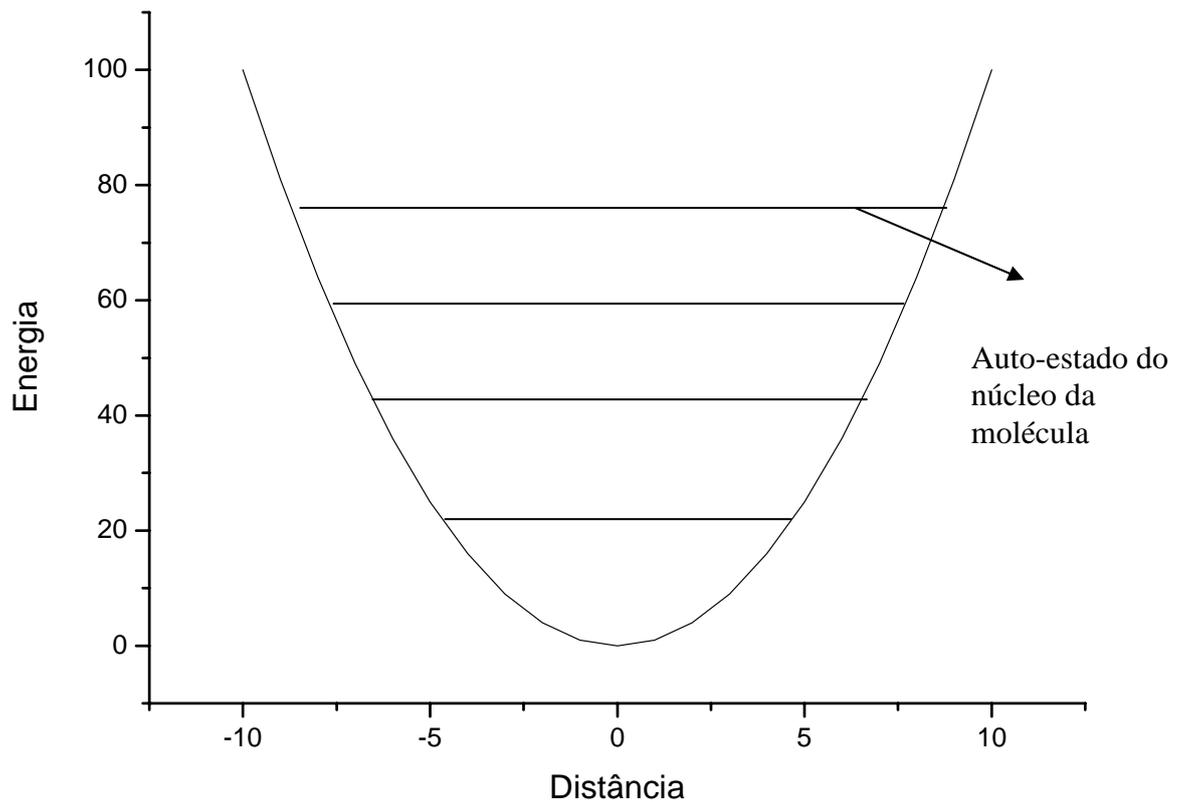


Figura III.3: Potencial independente do tempo com os auto-estados.

3. Depois de determinado os auto-estados, inicia-se a propagação através da solução da equação de Schrödinger dependente do tempo discretizando o operador  $H(R)$ .

$$X_{jm} = X_{0m} + (jm-1) X_m \quad (\text{III.64})$$

$$t_{jm} = t_0 + (jm-1) t_m \quad (\text{III.65})$$

$X_{jm}$  é a enésima coordenada no espaço de  $M$  coordenadas;  $t_{jm}$  é o enésimo tempo,  $X_m$  é o incremento na coordenada e  $t_m$  é o incremento no tempo.

$$\partial \frac{\Psi(X_{j1}, X_{j2}, X_{j3}, X_{j4}, X_{j5}, t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \{H\Psi(X_{j1}, X_{j2}, X_{j3}, X_{j4}, X_{j5}, t)\} \quad (\text{III.66})$$

4. A cada tempo, a contribuição,  $c(t)$ , de cada auto-estado,  $\Psi_0(R, 0)$ , pode ser calculada através da projeção do pacote de onda  $\Psi(R, t)$ .

$$c(t) = \langle \Psi_0(R, 0) | \Psi(R, t) \rangle \quad (\text{III.67})$$

### III.6 MODELO

A molécula de 2-(2'-hidroxifenil) 6-nitro-benzoxazol foi usada como modelo para elaboração de estratégias teóricas de controle da isomerização entre a espécie cetônica e a espécie enólica.

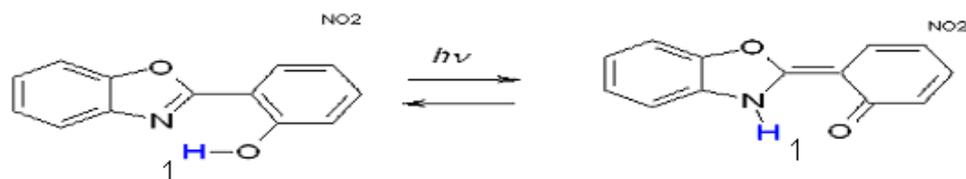


Figura III.4: Reação de transferência de próton na molécula de 2-(2'-hidroxifenil) 6-nitro-benzoxazol.

Neste modelo, a isomerização entre as duas espécies ocorre através do movimento do átomo de hidrogênio ligado ao oxigênio em duas superfícies de potencial. Assume-se que neste modelo a molécula esteja isolada porque em solução de solvente que possuem capacidade de gera

prótons, os prótons do solvente participam da reação de modo que a transferência pode ocorrer de soluto para solvente e solvente para soluto. As superfícies de energia potencial dos estados eletrônicos, fundamental e primeiro excitado, foram calculados [25-28] por métodos de primeiros princípios. Foram usados os conjuntos de bases 6-31G(2d, p) e a correlação eletrônica foi calculada usando a Teoria Multiconfiguracional CASSCF(8,8) com 4 orbitais ocupados e 4 orbitais vazios. Foi permitido apenas o movimento do próton do grupo fenol,  $H_1$ , ao longo do caminho de reação da transferência do próton para o nitrogênio. Não foi utilizada simetria nenhum tipo de simetria apesar de que tanto o estado fundamental e excitado de acordo com os cálculos estão bem próximos da simetria  $C_s$ . O potencial é constituído de mínimos duplos assimétricos, definidos por uma barreira de energia de 11,5 KJ/mol para o estado fundamental, e 6,0 KJ/mol para o primeiro estado eletrônico excitado. Um aspecto que deve ser enfatizado é que estes cálculos são apenas para mostrar a influência da introdução dos estados não fora do subespaço que neste caso são os estados não ressonantes com o laser. Este cálculo é para ilustrar a dinâmica de absorção de fótons sob ação de um potencial imaginário deduzido no capítulo III, não tem a pretensão de descrever o processo experimental, para isto uma melhoria do método computacional de cálculo da superfície de potencial de CASSCF(8,8) para CASPT2/CASSCF(8,8), aumentar o número de dimensões do problema e por fim fazer as modificações necessárias nos programas de estrutura eletrônica para obter os termos de acoplamento entre o subespaço e os estados fora do subespaço. A figura III.5 mostra as coordenadas empregadas na descrição deste movimento,  $R$ , à distância do hidrogênio 1 ao átomo de oxigênio do fenol.

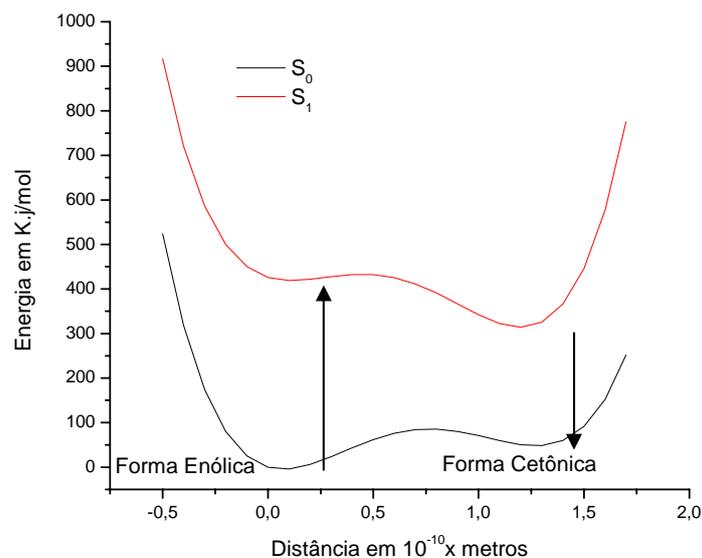


Figura III.5: Esquema indicando o pulso de excitação do sistema a partir do estado fundamental da forma enólica, e pulso de decaimento para a molécula num estado fundamental da forma cetônica.

A tabela III.6 mostra o cálculo do valor dos mínimos das duas curvas de potencial usando diferentes métodos de cálculos *ab initio*, Hartree-Fock HF, Mistura de Configurações CI, Completo Espaço Ativado CASCF e Método Perturbativo de Segunda Ordem MP2.

Tabela III.6: Nesta tabela, são mostrados os diferentes níveis de cálculos para o estado fundamental da forma enol e ceto da molécula de HBO utilizando a base 6-31G(2d, p).

\* Cálculo feito no ponto usando a geometria do cálculo HF em KJ/mol.

Teórica	Forma enólica fundamental	Forma Cetônica fundamental	Forma enólica excitada	Forma cetônica excitada
HF	0	59,8	-	-
CI*	0	67,0	521,9	415,8
MP2*	0	82,3	-	-
CASSCF	0	53,0	426,0	316,6

Os auto-estados dos núcleos de energia  $E_v$  desse potencial são obtidos após resolver a equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\mathbf{H}\varphi_\nu(R) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dR^2} \varphi_\nu(R) + V(R)\varphi_\nu(R) = E_\nu \varphi_\nu(R) \quad (\text{III.68})$$

Onde  $\varphi_\nu(R)$  são as autofunções desse potencial o potencial  $V(R)$  contém toda contribuição dos elétrons na aproximação Born-Oppenheimer.

$$\chi(R,t) = \sum_\nu c_\nu(t) \varphi_\nu(R) \quad (\text{III.69})$$

A probabilidade de a molécula estar em um auto-estado no tempo  $t$  é expressa por:

$$\rho_\nu(t) = |c_\nu(t)|^2 \quad (\text{III.70})$$

Neste trabalho, considera-se que o sistema molecular está inicialmente no auto-estado fundamental  $\nu = 0$ , descrito pela função de onda  $\varphi_0(R,t)$ , sendo esta situação válida para o limite de baixa temperatura.

### III.7 METODOLOGIA

A dinâmica do movimento do átomo de hidrogênio nas superfícies de potencial relevante é obtida da solução da equação 5, para a evolução temporal do sistema sob ação da radiação eletromagnética. O operador de evolução temporal  $\mathbf{U}(t)$  obedece à equação [21]:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \mathbf{U}(t) = \mathbf{H}(t)\mathbf{U}(t) \quad (\text{III.71})$$

e determina a função de onda no tempo  $t$ , a partir da função no tempo  $t_0$ .

$$\Psi(R, t) = U(t) \Psi(R, t_0) \quad (\text{III.72})$$

O hamiltoniano  $\mathbf{H}(t)$ , na presença da radiação e na aproximação do dipolo elétrico é expresso por:

$$\mathbf{H}(t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V(R) - \mu(R) \vec{E}(t) \quad (\text{III.73})$$

Onde  $m$  é a massa reduzida do sistema para o movimento de  $H_1$ . A equação de Schrödinger dependente do tempo pode ser encontrada usando o operador hamiltoniano:

$$\mathbf{H}(t) = \mathbf{H} - \mu \vec{E}(t) \quad (\text{III.74})$$

Aplicando este na função de onda dos núcleos

$$\mathbf{H}(t) \chi(R, t) = \mathbf{H} \chi(R, t) - \mu E(t) \chi(R, t) \quad (\text{III.75})$$

Encontra-se a equação de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi(R, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \chi(R, t) + V(R) \chi(R, t) - \mu \vec{E}(t) \chi(R, t) \quad (\text{III.76})$$

$\mu$  é o operador dipolo molecular,  $E(t)$  é o campo elétrico da radiação descrito por uma função dependente do tempo.

A função de onda molecular no estado fundamental,  $\nu = 0$  com  $E = E_0$  é uma autofunção de  $\mathbf{H}$ , estes termos são soluções para equação de Schrödinger pela equação III.73. No tempo zero a função de onda é

$$\chi(R, 0) = \varphi_0(R) \quad (\text{III.77})$$

na presença do campo eletromagnético  $\vec{E}(t)$ , a molécula é descrita pelo pacote de ondas construído a partir da superposição de funções de onda de vários estados moleculares, como mostra a equação III.78 [29].

$$\chi(R, t) = c_0(t)\varphi_0(R) + \sum_v c_v(t)\varphi_v(R) \quad (\text{III.78})$$

Onde  $\chi(R, t)$  é a função de onda no tempo dada pela autofunção do estado fundamental  $\varphi_0(R)$ , somada com as autofunções dos estados excitados  $\varphi_v(R)$ , onde  $v$  representa o índice dos estados da molécula e os coeficientes  $c_v(t)$  são determinados pela propriedade de ortogonalidade das funções de onda  $\varphi_v(R)$ :

$$c_v(t) = \frac{\sqrt{2\pi}}{i\hbar} \int \varphi_v^*(R) \chi(R, t) dR \quad (\text{III.79})$$

A solução da equação de Schrödinger dependente do tempo é encontrada discretizando em uma malha uniforme de largura  $\Delta t$  o operador  $\mathbf{U}$ ,

$$\mathbf{U}(\Delta t) = e^{-i\mathbf{H}\Delta t/\hbar} \quad (\text{III.80})$$

que permite o cálculo de  $\chi(R, t + \Delta t)$  a partir de  $\chi(R, t)$ , de acordo com

$$\chi(R, t + \Delta t) = \mathbf{U}(\Delta t)\chi(R, t) = \mathbf{T} \exp \left[ (-i) \int_t^{t+\Delta t} \mathbf{H}(\mathbf{t})\chi(R, t)dt \right] \quad (\text{III.81})$$

onde  $\mathbf{T}$  é o operador unitário ordenador do tempo. Se  $\Delta t$  é suficientemente pequeno,  $\mathbf{H}(\mathbf{t})$  é aproximadamente constante no intervalo de tempo  $\Delta t$ , e  $\mathbf{T}$  pode ser desprezado [29].

O operador evolução da equação 13 pode ser expandido em uma série de Taylor:

$$\mathbf{U} = e^{-\frac{i\mathbf{H}\Delta t}{\hbar}} \approx 1 - i\mathbf{H}\frac{\Delta t}{\hbar} + \dots \quad (\text{III.82})$$

Empregando a combinação linear simétrica de funções de ondas calculadas em  $t + \Delta t$  e  $t - \Delta t$ , de acordo com 82, obtém-se:

$$\chi(t + \Delta t) - \chi(t - \Delta t) = \left[ e^{i\mathbf{H}\Delta t/\hbar} - e^{-i\mathbf{H}\Delta t/\hbar} \right] \chi(t) \quad (\text{III.83})$$

e expandindo até a segunda ordem o termo entre colchetes, de acordo com III.82, obtém-se um algoritmo para cálculo de função de onda em  $(t + \Delta t)$  [29].

$$\chi(t + \Delta t) \approx \chi(t - \Delta t) + 2i\frac{\Delta t\mathbf{H}}{\hbar} \chi(t) \quad (\text{III.84})$$

Portanto, para a solução da dependência temporal da função de onda, é necessário conhecer  $\chi(t - \Delta t)$  e  $\chi(t)$ . Resolve-se, portanto, o lado esquerdo da equação III.73.

O lado direito da equação 6 é resolvido numericamente em cada tempo  $t$ , discretizando-se o espaço de coordenadas em uma malha

uniforme de pontos:  $R_i = R_0 + (i-1)\Delta R_1$  onde  $i = 1, 2, \dots, N$  = número de pontos da malha. A técnica de Transformada de Fourier Rápida, FFT, é empregada para resolver a equação III.73 [29]. Isto faz com que as derivadas da função de onda com relação a  $R$ , a coordenada que descreve o processo de isomerização, seja obtida realizando a Transformada de Fourier da função de onda (TF) e multiplicando por  $-\left[2k\pi / (R_N - R_0)\right]^2 / 2m$ , como mostrado no esquema abaixo. Onde  $k_1$  é o número de onda,  $m$  a massa reduzida para o movimento do hidrogênio e  $R_i - R_0$  o tamanho do intervalo usado na discretização do espaço de coordenadas [29].

$$\begin{aligned} \chi(R, t) &\xrightarrow{TFI} a(k) \xrightarrow{* \left\{ -\left[2k\pi / (R_N - R_0)\right]^2 / 2m \right\}} \\ &\left\{ -\left[2k\pi / (R_N - R_0)\right]^2 / 2m \right\} a(k) \\ &\xrightarrow{TF} -\frac{\partial^2}{\partial R^2} \chi(R, t) / 2m \xrightarrow{+V(R)\chi(R, t) - \vec{\mu}(R)\vec{E}(t)\chi(R, t)} \\ &\left( -\frac{\partial^2}{\partial R^2} / 2m + V(R) - \vec{\mu}(R)\vec{E}(t) \right) \chi(R, t) = \mathbf{H}(t) \chi(R, t) \end{aligned}$$

Uma seqüência de dois pulsos de laser foi empregada na estratégia de controle desenvolvido. O primeiro pulso de excitação e o segundo de controle têm a forma senoidal:

$$E(t) = E^0 \cos[\omega_L(t - t_a) + \phi] s(t - t_a) \quad (\text{III.85})$$

onde:

$$s(t) = \text{sen}^2(\pi t / t_p) \quad \text{para } 0 \leq t \leq t_p \quad \text{e } s(t) = 0 \quad \text{para } t \leq 0 \quad \text{e } t_p \leq t$$

$E^0$  é o módulo de cada componente do campo elétrico,  $\omega$  é a frequência correspondente,  $t_a$  é o tempo de atraso com relação à origem de  $t$ ,  $t_p$  é o tempo de duração do pulso e  $\phi$  é o ângulo de fase do pulso de laser.

Neste trabalho definiu o esquema de controle da seguinte forma; o primeiro pulso de excitação leva a molécula, inicialmente na forma enólica, no exemplo, correspondendo a um mínimo na superfície  $S_0$  para um estado excitado na superfície  $S_1$ . O segundo pulso induz a transição desse estado para o estado eletrônico fundamental da forma cetônica, correspondendo segundo o mínimo da superfície  $S_0$ . Ao final da seqüência de pulsos, a molécula estará na forma cetônica.

O acompanhamento da contribuição de cada auto-estado molecular  $\varphi_\nu(R)$  na função de onda em qualquer tempo  $t$ , é obtida calculando a projeção da função de onda  $\chi(R,t)$  nos auto-estados moleculares  $\chi_\nu(R)$ , dada pela equação III.86.

$$P_\nu(t) = |c_\nu(t)|^2 = \left| \int \varphi_\nu^*(R) \chi(R,t) dR \right|^2 \quad (\text{III.86})$$

O cálculo dessas projeções é feito durante o processo de seleção dos parâmetros do pulso de laser, adequando-os para as excitações ou emissões desejadas.

### III.8 ESQUEMA DA METODOLOGIA

Para o cálculo da superfície de potencial da geometria molecular otimizada, no caso de se introduzir excitações multifotônicas, é necessário calcular os termos referentes ao potencial de interação do subespaço e estados fora do subespaço.



Cálculo das autofunções,  $\varphi_\nu(R)$  do potencial  $V(R)$  da molécula, através da resolução da equação de Schrödinger independente do tempo nas coordenadas  $R$  em cada superfície  $S_0$  e  $S_1$ .

Cálculo da dinâmica da molécula  $\chi(R, t)$  pela resolução da equação de Schrödinger dependente do tempo

Otimização dos parâmetros de laser  $\downarrow$  acompanhando as projeções

$$P_\nu(t)$$



Repete esta etapa anterior até conseguir a transferência completa da população de um estado inicial (da forma enólica) para um estado final (na forma cetônica)

### III.9 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos de uma estratégia de controle da produção seletiva de um isômero da molécula de 2-nitro (2'-hidroxifenil) 6-nitro-benzoxazol, na forma cetônica, a partir da molécula no estado fundamental, na forma enólica, empregando uma seqüência de dois pulsos de laser e o incremento no valor da absorção de fótons não ressonantes para o estado  $S_1$ .

### III.10 Controle na transferência do próton

Os gráficos da quantidade,  $|c_\nu(t)|^2$ , permitem acompanhar a dinâmica da evolução do sistema no tempo e determinar os rendimentos finais dos processos de excitação molecular e de isomerização. Eles também permitem acompanhar excitações não desejadas para o contínuo.

No painel superior da figura III.5, as componentes  $E(t)$  do campo elétrico da radiação em função do tempo para os dois pulsos estão mostradas.

O primeiro pulso aplicado tem os seguintes parâmetros:

$$E^0 = 11,170\text{GV/m},$$

$$\omega_L = 36300\text{cm}^{-1},$$

$$t_p = 500\text{fs},$$

$$t_a = 0,$$

$$\varphi = 0^\circ.$$

O segundo pulso tem os seguintes parâmetros:

$$E^0 = 7,450\text{GV/m},$$

$$\omega_L = 33500\text{cm}^{-1},$$

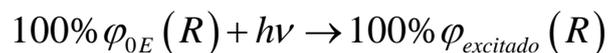
$$t_p = 400\text{fs},$$

$$t_a = 0,$$

$$\varphi = 80^\circ.$$

Onde  $E^0$  é intensidade máxima do campo eletromagnético,  $\omega_L$  a frequência central do pulso,  $t_p$  o tempo de duração do pulso,  $t_a$  o tempo de atraso entre um pulso e outro e  $\varphi$  a fase do pulso.

O primeiro pulso excita a componente  $\varphi_{0E}(R, t)$ , como é mostrado no painel inferior da figura III.7:



O segundo pulso aplicado após o término do primeiro pulso induz o decaimento do primeiro estado eletrônico excitado, levando o sistema a forma cetônica  $\chi_C(R)$ :

## Esquema I

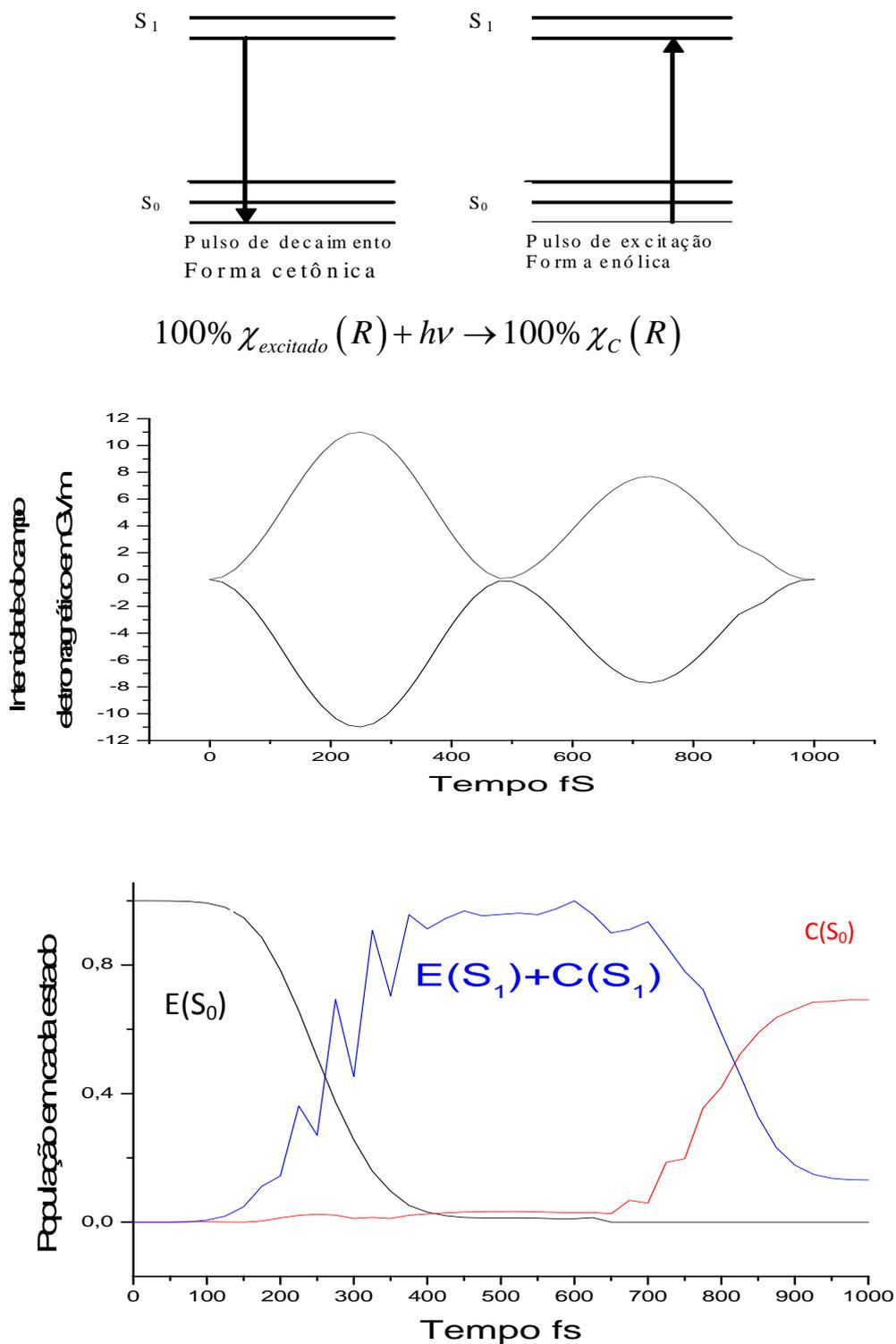


Figura III.7: Preparação seletiva do isômero cetônico do (2'-hidroxifenil) 6-nitrobenzoxazol por pulsos de laser. As componentes do campo elétrico  $E(t)$  em função do tempo estão no painel superior. A evolução temporal da população nos diferentes auto-estados  $C(S_0)$ ,  $E(S_0)$ ,  $C(S_1)$  e  $E(S_1)$ , no painel inferior.

No painel inferior central da figura III.7, é mostrada a projeção do pacote de ondas nos estados  $C(S_0)$ ,  $E(S_0)$ ,  $C(S_1)$  e  $E(S_1)$  do sistema, em função do tempo, determinada pelos coeficientes,  $|c_v(t)|^2$ , que indicam a população desses auto-estados em função do tempo no pacote de ondas.

Após a aplicação dos dois pulsos, 75% da população estará na forma cetônica.

Acompanhou-se o pacote de ondas e determinou-se o tempo de tunelamento do sistema em  $705 \cdot 10^{-15}$  segundos.

### **III.11 O efeito dos estados não ressonantes**

Usando os mesmos parâmetros para as equações III.49 e III.50. A parte real dos termos de acoplamentos,  $0 \rightarrow$  estados fora do subespaço  $\rightarrow 0$ ,  $0 \rightarrow$  estados fora do subespaço  $\rightarrow 1$  e  $1 \rightarrow$  estados fora do subespaço  $\rightarrow 0$ , é um feito aproximadamente como sendo uma curva arbitrária que não respeita regras de seleção. Despreza a componente de momento nuclear da interação entre subespaço e estados fora do subespaço. Não se espera que esta aproximação seja realística, mas serve como uma ilustração para o problema, isto equivalentes a aproximações feitas na literatura [42]. Não se verifica mudanças no resultado anterior da figura III.7. A explicação é que o sistema é dominado por transições de um fóton e os estados não ressonantes não têm contribuições significativas para o processo.

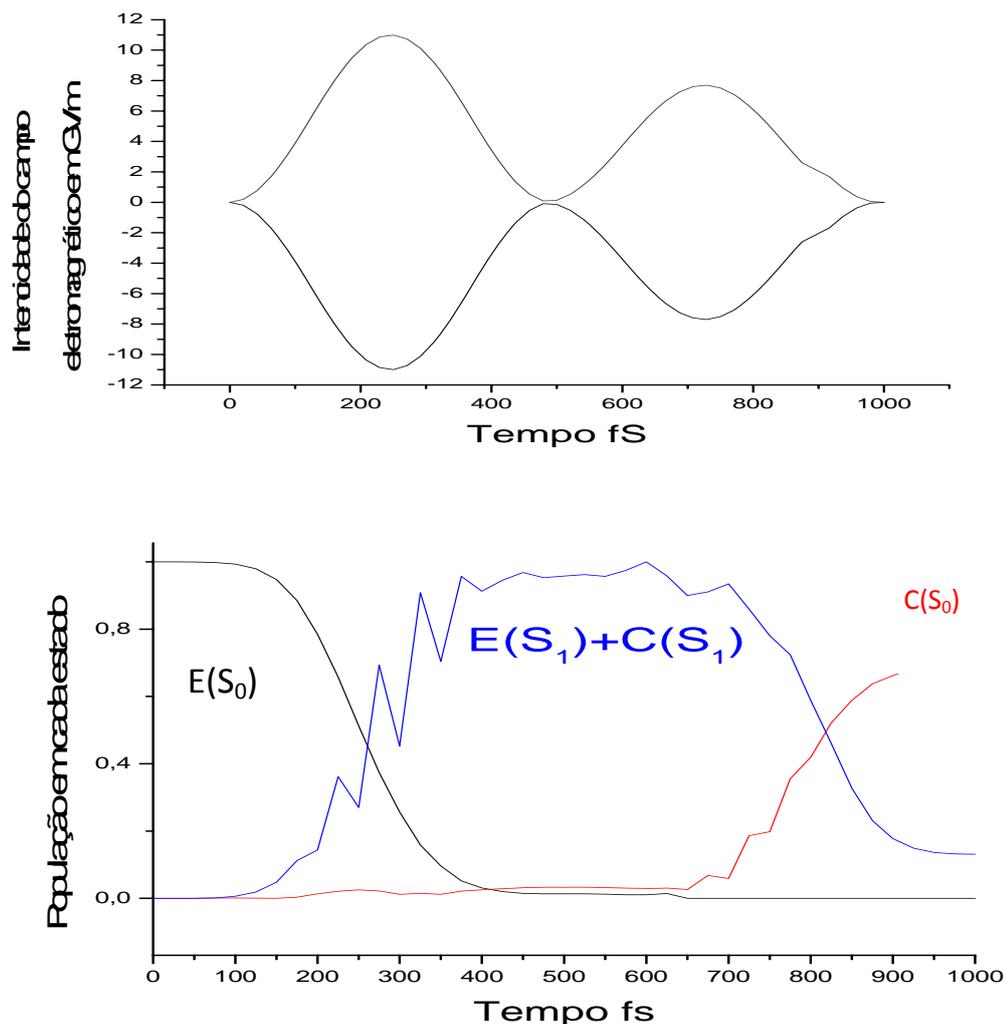


Figura III.8: Preparação seletiva do isômero cetônico do (2'-hidroxifenil) 6-nitrobenzoxazol por pulsos de laser. As componentes do campo elétrico ( $E$ ) em função do tempo estão no painel superior. A evolução temporal da população nos diferentes auto-estados  $C(S_0)$ ,  $E(S_0)$ ,  $C(S_1)$  e  $E(S_1)$ , no painel inferior.

### III.12 Transição de dois fótons

Para ilustrar a equação reduzida III.46 do capítulo III, usou funções parametrizadas que depende da coordenada de reação  $R$ , para simular os termos de acoplamentos,  $0 \rightarrow$  estados fora do subespaço  $\rightarrow 0$   $\alpha_{polefet}$ ,  $0 \rightarrow$  estados fora do subespaço  $\rightarrow 0$   $\alpha_{polefet}$ ,  $0 \rightarrow$  estados fora do subespaço  $\rightarrow 1$   $\alpha_{ramefet}$  e  $1 \rightarrow$  estados fora do subespaço  $\rightarrow 0$   $\alpha_{ramefet}$ . Isto é equivalente a aproximar a III.54 à III.87.

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_0(R,t) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \chi_0(R,t) + V(R) \chi_0(R,t) - \mu_{00}(R) \vec{E}(t) \chi_0(R,t) \\
&- \mu_{01}(R) \vec{E}(t) \chi_1(R,t) - \alpha_{polefet} \vec{E}(t) \vec{E}(t) \chi_0(R,t) - \alpha_{ramefet} \vec{E}(t) \vec{E}(t) \chi_1(R,t)
\end{aligned} \tag{III.87}$$

e sua equivalente para o estado excitado.

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_1(R,t) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \chi_1(R,t) + V(R) \chi_1(R,t) - \mu_{11}(R) \vec{E}(t) \chi_1(R,t) \\
&- \mu_{10}(R) \vec{E}(t) \chi_0(R,t) - \alpha_{polefet} \vec{E}(t) \vec{E}(t) \chi_1(R,t) - \alpha_{ramefet} \vec{E}(t) \vec{E}(t) \chi_0(R,t)
\end{aligned} \tag{III.88}$$

O que implica em calcular o momento dos núcleos nas interações dentro do subespaço e desprezar para interações entre o subespaço.

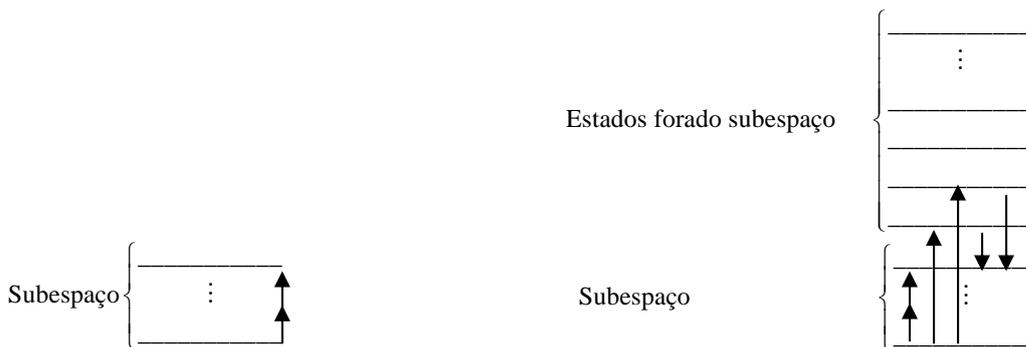


Figura III.9: Transições de dois fótons usando o método tradicional à esquerda. E a direita o método desenvolvido nesta tese.

No entanto, devido impossibilidade de obter estes termos de maneira de primeiros princípios estes cálculos ilustraram o efeito da interação do subespaço e os estados fora deste subespaço parâmetro na dinâmica do sistema. Os parâmetros do pulso figura III.9, são otimizados:

$$\begin{aligned}
E^0 &= 97 \text{ GV/m}, \\
\omega_L &= 20000 \text{ cm}^{-1}, \\
t_p &= 400 \text{ fs}, \\
t_a &= 0, \\
\varphi &= 0^\circ.
\end{aligned}$$

Com estes parâmetros temos um rendimento de 23% de transferência de população do estado  $S_0$  para o estado  $S_1$ . Agora usando a equação de Schrödinger com apenas dois estados acoplados, tem-se apenas 11% de transferência de população como mostra a figura III.10.

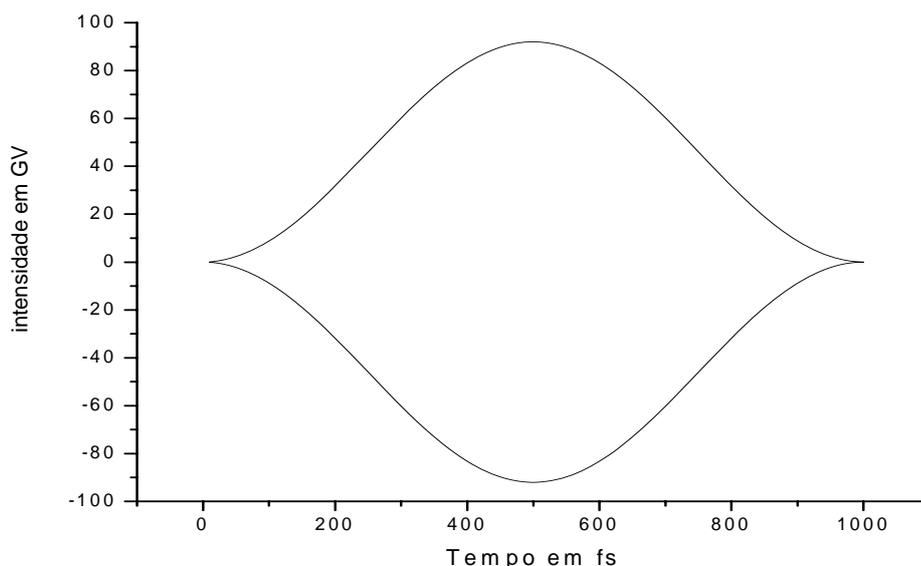


Figura III.10: As componentes do campo elétrico ( $E$ ) em função do tempo estão no painel superior.

A explicação para isto é o fato das frequências que compõem o pulso de laser na sua maior parte está fora da energia de transição dos dois estados. Desta forma, as transições multifotônicas via estados do estados fora do subespaço contribuem de maneira significativa. Com isso, demonstra-se que a equação deduzida no capítulo III tem resultados diferentes para o caso em que os estados de estados fora do subespaço contribuem de maneira significativa e concorda quando os estado do subespaço são suficientes para descrição do sistema. Isto é uma evidência de que no limite em que a contribuição dos estados de estados fora do subespaço é pequena, as equações deduzidas aqui concordam com as equações usadas normalmente na propagação.

O cálculo dos termos corretos está em andamento e provavelmente deve ser feito com uma versão local do programa Dalton [25].

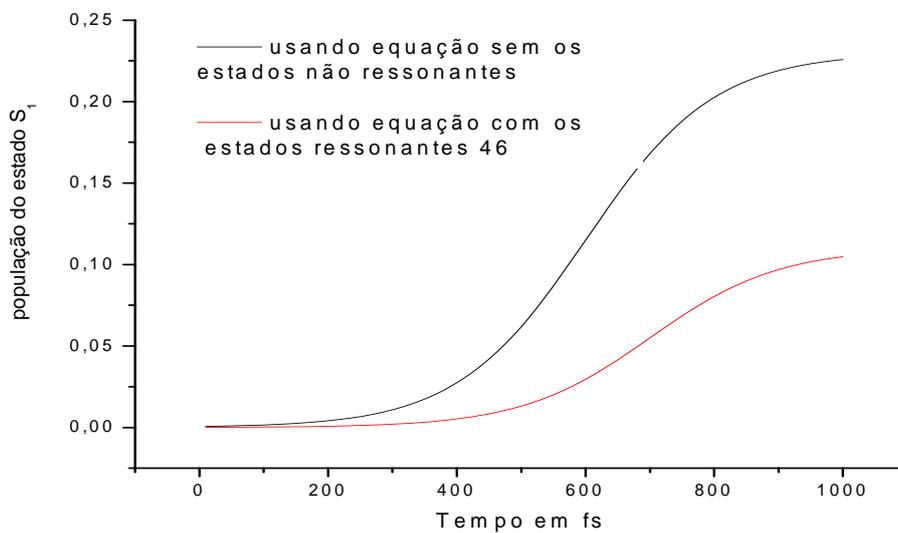


Figura III.11: As componentes do campo elétrico ( $E$ ) em função do tempo estão no painel superior.

## CAPÍTULO IV – Absorção Molecular de Fótons emaranhados

### IV.1: Introdução

Neste capítulo usa-se a mecânica quântica tanto para a molécula quanto para os fótons. Este tratamento é necessário para o estudo de fótons emaranhados, porque tais fótons possuem um comportamento com resultados qualitativamente e quantitativamente diferentes da aproximação semiclássica.

Suponha que existem dois sistemas que são representados pelos espaços vetoriais  $\varepsilon_1$  e  $\varepsilon_2$ .  $|\psi\rangle$  e  $|\phi\rangle$  são vetores que pertencem aos espaços  $\varepsilon_1$  e  $\varepsilon_2$  respectivamente. Os vetores  $|\psi\rangle$  e  $|\phi\rangle$  podem ser expandidos em uma base linearmente independente  $|u_i\rangle$  e  $|\phi_j\rangle$  respectivamente.

$$|\psi\rangle = \sum_i a_i |u_i\rangle \quad (\text{IV.1})$$

$$|\phi\rangle = \sum_j b_j |\phi_j\rangle \quad (\text{IV.2})$$

O espaço  $\varepsilon$  é o produto tensorial do espaço  $\varepsilon_1$  por  $\varepsilon_2$ . Assim sendo, um estado geral,  $|\xi\rangle$ , pode ser representado, nesse espaço, por:

$$|\xi\rangle = \sum_i \sum_j a_i b_j |u_i\rangle |\phi_j\rangle \quad (\text{IV.3})$$

Assim, nem sempre é possível expressar um vetor do espaço  $\varepsilon$  como produto de um vetor  $\varepsilon_2$  por outro de  $\varepsilon_1$ .

$$a_i b_j |u_i\rangle |\phi_j\rangle \text{ Estados não emaranhados} \quad (\text{IV.4})$$

Alguns estados são superposições destes vetores. Estados representados por estas superposições são denominados estados emaranhados.

Estados emaranhados são estados que não podem ser fatorados como produto simples de estados.

Um aspecto que difere a interação entre fótons emaranhados e uma molécula dos fótons não emaranhados é sua dependência linear com a intensidade do campo eletromagnético absorção de fótons, contrariando os fótons não emaranhados que tem a dependência na enésima potencia para absorção de N fótons [31-35]. Nesta tese usou-se o formalismo de *Perina e outros* [35] para se deduzir os elementos de matriz da seção de choque dos estados de altas dimensões. Neste caso apenas foi estudado o efeito da fase dos estados bifótons nos estados emaranhados em polarização.

#### **IV.2 Geração de n fótons emaranhados em frequência**

A propagação da luz em meio dielétrico pode gerar vários tipos de fenômenos. Se a resposta do campo é linear, vale o princípio de superposição dos campos onde o resultado é apenas uma superposição de campos que propagam no cristal. Dependendo da intensidade da origem, existem fenômenos como a geração do segundo harmônico e a conversão paramétrica.

A conversão paramétrica descendente é um processo no qual um fóton de energia  $\hbar\omega_0$  gera dois fótons com energia  $\hbar\omega_1$  e  $\hbar\omega_2$  onde  $\hbar\omega_0 = \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2$ . Assim, existe uma correlação entre a frequência do campo original  $\omega_0$  e as frequências dos pulsos gerados,  $\omega_0 = \omega_1 + \omega_2$ . Também ocorre com conservação de momento  $\vec{p}_0 = \vec{p}_1 + \vec{p}_2$ , onde  $\vec{p}_0$  é o momento do fóton original,  $\vec{p}_1$  e  $\vec{p}_2$  são os momentos dos fótons gerados.

$$\frac{\sqrt{2}(|k_1\rangle|k_2\rangle + |k_2\rangle|k_1\rangle)}{2} \quad (\text{IV.5})$$

Sendo  $\vec{p}_k = \hbar\vec{k}_k$  como consequência  $\hbar\vec{k}_0 = \hbar\vec{k}_1 + \hbar\vec{k}_2$ . Assim, o vetor de onda do campo original  $\vec{k}_0$  está relacionado com os vetores de onda dos dois fótons gerados  $\vec{k}_2$  e  $\vec{k}_1$ , pela relação  $\vec{k}_0 = \vec{k}_1 + \vec{k}_2$ . Além das correlações em energia e momento, existe uma forte correlação no tempo devido ao fato dos fótons emaranhados serem produzidos ao mesmo tempo em que o fóton original é destruído.

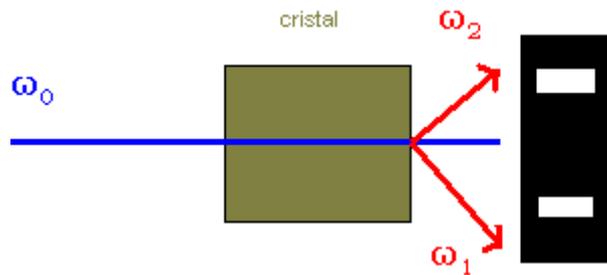


Figura IV.1: Esquema da conversão paramétrica.

Para gerar especificamente estados emaranhados em momento, usa-se primeiro a conversão paramétrica descendente do tipo I onde o cristal é bombeado com um feixe de laser de frequência  $\omega_0$ , gerando dois feixes com polarização perpendicular à sua. Ou seja, serão gerados estados de fótons com polarização vertical  $|\uparrow\rangle$  e horizontal  $|\leftrightarrow\rangle$ . Depois o laser é focalizado no centro de uma fenda que selecionara o estado emaranhado em momento.

$$\frac{\sqrt{2}(|\leftrightarrow\rangle|\leftrightarrow\rangle + |\uparrow\rangle|\uparrow\rangle)}{2} \quad (\text{IV.6})$$

A conversão paramétrica do tipo II permite gerar um feixe com polarização perpendicular e outro com polarização paralela ao feixe de bombeio.

$$\frac{\sqrt{2}(|\leftrightarrow\rangle|\updownarrow\rangle+|\updownarrow\rangle|\leftrightarrow\rangle)}{2} \quad (\text{IV.7})$$

Para deduzir o Hamiltoniano da conversão paramétrica usa-se a energia do campo elétrico para o caso em que o meio não é linear [34].

$$\mathbf{H} = \frac{1}{2m} \int B^2(r,t) d^3r + \frac{1}{2} \int E(r,t) \bullet D(r,t) d^3r \quad (\text{IV.10})$$

Sendo que  $B(r,t)$  é o campo magnético,  $\mathbf{D}(\mathbf{r},t)$  o operador dipolo elétrico,  $E(r,t)$  o campo eletromagnético,  $m$  a massa reduzida, e  $t$  o tempo.

$$\mathbf{D}(\mathbf{r},t) = \mu_0 E(r,t) + \mathbf{P}(\mathbf{r},t) \quad (\text{IV.11})$$

$\mu_0$  é o dipolo permanente e  $\mathbf{P}(\mathbf{r},t)$ , o operador polarização. Polarizabilidade em meios não lineares pode ser dada da seguinte forma [34]:

$$P_i(r,t) = \chi_{ij}^1 E_j(r,t) + \chi_{ijk}^2 E_j(r,t) E_k(r,t) + \chi_{ijkl}^3 E_j(r,t) E_k(r,t) E_l(r,t) + \dots \quad (\text{IV.12})$$

$\chi_{ij\dots}^n$  é a susceptibilidade de ordem  $n$  e com as direções  $ij\dots$  para polarização do campo eletromagnético. O Hamiltoniano pode ser expresso da seguinte forma:

$$\mathbf{H} = \frac{1}{2m} \int B^2(r,t) d^3r + \frac{\mu_0}{2} \int E(r,t) d^3r + X_1 + X_2 + X_3 + \dots \quad (\text{IV.13})$$

onde  $X_2$  é o termo não linear de segunda ordem do campo dado por:

$$X_n = \int d^3r \chi_{ijk}^{(n)} E_i(r, \omega_0) E_j(r, \omega_1) E_k(r, \omega_2) \dots E_n(r, \omega_n) \quad (\text{IV.14})$$

Usando o campo quantizado e considerando o casamento de fases do campo [35].

$$E_n(r, \omega) = E_n(r, t) = \sum_{\mathbf{k}_s} \mathbf{a}_{\mathbf{k}_s} \mathbf{e}_{\mathbf{k}_s} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + \text{complexo conjugado} \quad (\text{IV.15})$$

Onde  $\mathbf{e}_{\mathbf{k}_s}$  é o vetor polarização do campo eletromagnético,  $\mathbf{a}_{\mathbf{k}_s}(\omega_n)$  o operador aniquilação do campo,  $k$  o vetor de onda,  $r$  a coordenada espacial,  $E_n(r, \omega_n)$  é o campo eletromagnético no espaço de frequência,  $\frac{1}{V}$  é a constante de normalização para o volume e  $\omega_n$  a frequência do campo de ordem  $n$ . Assim, a parte não linear da energia do campo é dada por [35]:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}(\mathbf{t}) = & \frac{1}{V} \int d^3 r \sum_{\mathbf{k}_s} \dots \sum_{\mathbf{k}'_s \mathbf{s}'_s} \chi^{(n)}(\omega_0; \omega_1, \dots, \omega_n) \xi_0 \mathbf{a}_{\mathbf{k}_s \mathbf{s}_s}^\dagger(\omega_n) \mathbf{e}_{\mathbf{k}_s \mathbf{s}_s} \\ & \times e^{-i(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1 - \dots - \mathbf{k}_n) \cdot \mathbf{r}} e^{i(\omega_0 - \omega_1 - \dots - \omega_n) t} + H.c. \end{aligned} \quad (\text{IV.16})$$

Aqui tem-se  $n+1$  campos distintos. Um campo de bombeio dado pelo operador aniquilação  $\mathbf{a}_{\mathbf{k}_0 \mathbf{s}_0}(\omega_0)$  com a polarização  $\mathbf{e}_{\mathbf{k}_0 \mathbf{s}_0}$ , os  $n$  campos gerados representados pelos operadores criação  $\mathbf{a}_{\mathbf{k}_s \mathbf{s}_s}^\dagger(\omega_n)$  e pelos respectivos vetor polarização  $\mathbf{e}_{\mathbf{k}_s \mathbf{s}_s}^*$ .

Para dedução do estado de  $n$  fótons emaranhados em momento no limite de fendas largas, usa-se o propagador de estados:

$$|\Psi^{(n)}(t)\rangle = \mathbf{T} e^{\int_0^t H_{\text{int}}(t) dt} |\Psi^{(n)}(0)\rangle \quad (\text{IV.17})$$

Avalie-se inicialmente

$$\int_0^\tau H_{\text{int}}(t) dt = \int_0^\tau \frac{1}{V} \int d^3r \sum_{knsn} \dots \sum_{k'n'sn'} \chi^{(n)}(\omega_0; \omega_1, \dots, \omega_n) \xi_0 \mathbf{a}_{knsn}^\dagger(\boldsymbol{\omega}_n) e_{knsn} \times e^{-i(k_0 - k_1 - \dots - k_n) \cdot \mathbf{r}} e^{i(\omega_0 - \omega_1 - \dots - \omega_n) \cdot t} dt \quad (\text{IV.18})$$

que resulta em [36]

$$\int_0^\tau H_{\text{int}}(t) dt = \sum_{klsl} \dots \sum_{knsn} \chi_{ijk}^{(n)}(\omega_0; \omega_1, \dots, \omega_n) a \times e^{i(k_0 - k_1 - \dots - k_n) \frac{L_z}{2}} \frac{\text{seno}(k_0 - k_1 - \dots - k_n) \frac{\tau}{2}}{(k_0 - k_1 - \dots - k_n)_z} e^{i(\omega_0 - \omega_1 - \dots - \omega_n) \frac{\tau}{2}} \frac{\text{seno}(\omega_0 - \omega_1 - \dots - \omega_n) \frac{\tau}{2}}{(\omega_0 - \omega_1 - \dots - \omega_n)_z} \times \mathbf{a}_{klsl}^\dagger(\boldsymbol{\omega}_1) \dots \mathbf{a}_{knsn}^\dagger(\boldsymbol{\omega}_n) \hat{e}_{klsl}^\dagger(\omega_1) \dots \hat{e}_{knsn}^\dagger(\omega_n) \quad (\text{IV.19})$$

Como  $e^\theta = 1 + \theta + \frac{\theta^2}{2} + \frac{\theta^3}{6} + \dots$  tem-se o estado de dois fótons dado pelo

segundo termo da expansão, ou seja [36]:

$$\begin{aligned} |\Psi^{(n)}(t)\rangle &= |vac\rangle + c \sum \sum \tau e^{-i\frac{\Delta\omega\tau}{2}} \frac{\text{seno}\left(\frac{\Delta\omega\tau}{2}\right)}{\frac{\Delta\omega\tau}{2}} e^{-i\frac{(\Delta k)_z L_z}{2}} \frac{\text{seno}\left(\frac{(\Delta k)_z L_z}{2}\right)}{\frac{(\Delta k)_z L_z}{2}} \\ &\sum_{knsn}^* e^{-i\omega_0 t_n} e^{-i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{R}} |k_1 \dots k_n\rangle + \text{termos de quatro fótons} \end{aligned} \quad (\text{IV.20})$$

Sendo que o estado  $|k_1 \dots k_n\rangle$  contém  $n$  fótons, um em cada modo  $k_n$ ,  $L_z$  a dimensão do cristal,  $c$  a constante de normalização e  $\tau$  é o tempo de interação.

Para avaliar a absorção dos  $n$  fótons, é preciso ser avaliado o seguinte elemento de matriz:

$$\left\langle vac \left| \prod_{j=1}^n \hat{E}_j^{(+)}(t_j) \right| \Psi^{(n)}(0,0) \right\rangle = N \frac{1}{T_{21}} \text{retângulo} \left( \frac{t_2 - t_1}{T_{21}} \right) \times \prod_{j=3}^n \delta \left( (t_j - t_i) - \frac{T_{j1}}{T_{21}} (t_2 - t_1) \right) \quad (\text{IV.21})$$

Assim, a constante de normalização é dada pelo seguinte elemento da matriz que é dado por:

$$\begin{aligned}
& \left\langle \Psi^{(n)}(0,0) \left[ \prod_{j=1}^n \hat{E}_j^{(-)}(t_j) \right] \left[ \prod_{j=1}^n \hat{E}_j^{(+)}(t_j) \right] \Psi^{(n)}(0,0) \right\rangle = \\
& \left\langle \left\langle \text{vácuo} \left| \prod_{j=1}^n \hat{E}_j^{(+)}(t_j) \right| \Psi^{(n)}(0,0) \right\rangle \right\rangle^2 = \quad (IV.22) \\
& \text{retângulo} \left( \frac{t_2 - t_1}{T_{21}} \right) \times \prod_{j=3}^n \delta \left( (t_j - t_i) - \frac{T_{j1}}{T_{21}} (t_2 - t_1) \right)
\end{aligned}$$

Este elemento descreve a probabilidade de se detectar  $n$  fótons de frequência  $\omega_n$ , polarização  $e_{knsn}(t_n)$  no tempo  $t_n$ . Os tempos de atraso são determinados pelas velocidades de grupo do cristal, com velocidade  $T_{ij} = \frac{L_z}{v_i} - \frac{L_z}{v_j}$  com  $v$  velocidade de grupo. A função retangular está

associada às contribuições dos  $n$  fótons gêmeos e origina-se na integração temporal de  $\frac{\text{seno}\left(\frac{\Delta\omega\tau}{2}\right)}{\frac{\Delta\omega\tau}{2}}$ . A função retangular é

$$\text{retângulo} \left( \frac{t_2 - t_1}{T_{21}} \right) = 1 \text{ para } 0 \leq \frac{t_2 - t_1}{T_{21}} \leq 1 \text{ e } \text{retângulo} \left( \frac{t_2 - t_1}{T_{21}} \right) = 0 \text{ para fora deste}$$

intervalo, logo a ela vale 1 no intervalo de  $t_2 \leq t_1 \leq t_2 + T_{21}$  e zero fora deste intervalo.

Até aqui, considera-se a geração ocorrendo em uma região pequena do cristal. Agora, considere-se que o campo pode ser gerado em qualquer lugar no cristal. Deve-se então avaliar [36].

$$\left\langle \text{vac} \left[ \prod_{j=1}^n \hat{E}_j^{(+)}(r_j, t_j) \right] \Psi^{(n)}(0,0) \right\rangle = N \frac{1}{T_{21}} \text{retângulo} \left( \frac{t_2 - t_1}{T_{21}} \right) \\ \sum_{knsn} e_{knsn}^* e^{-i\omega_n^0 t_n} \times \prod_{j=3}^n \frac{1}{\sqrt{\pi\theta_j}} e^{\frac{1}{\theta_j^2} \left( (t_j - t_i) - \frac{T_{j1}}{T_{21}} (t_2 - t_1) \right)^2} \times \prod_{j=2}^n e^{-\left( \frac{x_j - x_1}{\Delta x_j} \right)^2} e^{-\left( \frac{y_j - y_1}{\Delta y_j} \right)^2} \quad (\text{IV.23})$$

Pode-se obter a constante de normalização  $N$  da seguinte expressão:

$$\frac{E_0^n}{\hbar \left( \prod_{j=1}^n \omega_j^0 \right)} \int d^3 r_1 \dots \int d^3 r_n \times \left\langle \Psi^n(R, t) \left| \prod_{j=1}^n \hat{E}_j^{(-)}(r_j, t_j) \prod_{j=1}^n \hat{E}_j^{(+)}(r_j, t_j) \right| \Psi^n(R, t) \right\rangle = 1 \quad (\text{V.24})$$

V.24)

Assim tem-se [36]

$$N^2 = \frac{\hbar^n \left( \prod_{j=1}^n \omega_j^0 \right) T_{21} \left( \prod_{j=3}^n \sqrt{2\pi\theta_j} \right)}{E_0^n c^{n-1} V \left( \prod_{j=2}^n A_{e_j} \right)} \quad (\text{IV.25})$$

### IV.3 Teoria de perturbação dependente do tempo

Pode-se expressar a seção de choque da absorção de n-fótons emaranhados, assumindo que o hamiltoniano de interação tem a forma [35]:

$$\mathbf{H}_{\text{int}}(\mathbf{t}) = \boldsymbol{\mu} E^{(+)}(t) + \text{complexo conjugado} \quad (\text{IV.26})$$

Onde  $\boldsymbol{\mu}$  é o operador momento dipolo da molécula. A probabilidade  $p_{f \rightarrow i}$  de que a molécula faça a transição dos estados moleculares inicial

$|i\rangle$  para  $|f\rangle$  é dado pela teoria de perturbação dependente do tempo de enésima ordem [35].

$$p_{f \rightarrow i} = \left| \frac{1}{\hbar^n} \int_{-\infty}^{\infty} dt_n \int_{-\infty}^{t_n} dt_{n-1} \dots \int_{-\infty}^{t_2} dt_1 \times \langle f | \mu(t_n) \dots \mu(t_1) | i \rangle \right. \\ \left. \times \langle \phi_f | E^{(+)}(t_n) \dots E^{(+)}(t_1) | \phi_i \rangle \right|^2 \quad (\text{IV.27})$$

Onde  $|\phi_i\rangle$  e  $|\phi_f\rangle$  são os estados iniciais e finais do campo eletromagnético respectivamente. Para condição onde  $T_{21} < T_{31} < \dots < T_{n1}$ , o campo eletromagnético descrito por  $E_1^{(+)}(t)$  interage primeiro,  $E_2^{(+)}(t)$  interage segundo,.... Com esta condição, a equação anterior pode ser escrita por:

$$p_{f \rightarrow i} = \left| \frac{1}{\hbar^n} \int_{-\infty}^{\infty} dt_n \int_{-\infty}^{t_n} dt_{n-1} \dots \int_{-\infty}^{t_2} dt_1 \times \langle f | \hat{\mu}(t_n) \dots \hat{\mu}(t_1) | i \rangle \right. \\ \left. \times \langle \text{vac} | E_n^{(+)}(t_n) \dots E_1^{(+)}(t_1) | \psi^n(0,0) \rangle \right|^2 \quad (\text{IV.28})$$

A seção de choque para absorção de n fótons emaranhados  $\sigma(T_{21}, T_{31}, \dots, T_{n1})$  é dada por:

$$\sigma(T_{21}, T_{31}, \dots, T_{n1}) = \sqrt{2\pi} \delta \left( E_f - E_i - \sum_{j=1}^n \hbar \omega_j^0 \right) \times \frac{\left( \prod_{j=1}^n \omega_j^0 \right) T_{21} \left( \prod_{j=3}^n \sqrt{2\pi} \theta_j \right)}{\hbar^n E_0^n c^{n-1} V \left( \prod_{j=2}^n A_{e_j} \right)} \\ \times \left| \sum_{j_{n-1} \dots j_1} e_{k'ns'n}(t_n) \bullet \mu_{j_{n-1}}^n(t_{n-1}) \dots e_{k'1s'1}(t_1) \bullet \mu_{j_1}^1(t_1) \frac{1 - e^{i\Phi}}{\Phi} \right|^2 \quad (\text{IV.29})$$

Onde

$$\Phi = \sum_{l=1}^n (E_{j_l} - E_{j_{l-1}} - \hbar \omega_l^0) k_l \quad (E_{j_0} = E_i, E_{j_n} = E_f) \quad (\text{IV.30})$$

#### IV.4 Estados de dois fótons

O Hamiltoniano de interação para dois fótons gerados é o seguinte:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{\text{int}}(\mathbf{t}) = & \frac{1}{V} \int \sum_{k_1 s_1} \dots \sum_{k_2 s_2} \chi^{(2)}(\omega_0; \omega_1, \omega_2) \mathbf{a}_{k_0 s_0}(\boldsymbol{\omega}_0) \mathbf{a}_{k_1 s_1}^\dagger(\boldsymbol{\omega}_1) \mathbf{a}_{k_2 s_2}^\dagger(\boldsymbol{\omega}_2) \\ & \times e_{k_0 s_0} e_{k_1 s_1}^* e_{k_2 s_2}^* e^{i(k_0 - k_1 - k_2)r} e^{i(\omega_0 - \omega_1 - \omega_2)t} d^3 r \quad (\text{IV.31}) \\ & + \text{complexo conjugado} \end{aligned}$$

Três campos distintos existem na equação. Um campo de bombeio dado pelo operador aniquilação  $\mathbf{a}_{k_0 s_0}(\boldsymbol{\omega}_0)$  e com polarização  $e_{k_0 s_0}$  e dois campos gerados representados pelos operadores criação  $\mathbf{a}_{k_1 s_1}^\dagger(\boldsymbol{\omega}_1)$  e  $\mathbf{a}_{k_2 s_2}^\dagger(\boldsymbol{\omega}_2)$  e vetores de polarização  $e_{k_1 s_1}^*$  e  $e_{k_2 s_2}^*$  respectivamente. Aqui, considera-se o campo de bombeamento monocromático, por isso não se soma em  $k_0 s_0$ .

Assim, os estados de dois fótons são descritos por:

$$\begin{aligned} \left\langle \text{vac} \left| \prod_{j=1}^n \hat{E}_j^{(+)}(t_j) \right| \Psi^{(n)}(0,0) \right\rangle = & N \frac{1}{T_{21}} \text{retângulo} \left( \frac{t_2 - t_1}{T_{21}} \right) \\ & \times \sum_{k_1 s_1} e_{k_1 s_1}^*(t_1) e^{-i\omega_1^0 t_1} \times \dots \times \sum_{k_2 s_2} e_{k_2 s_2}^*(t_2) e^{-i\omega_2^0 t_2} \end{aligned} \quad (\text{IV.32})$$

O estado  $k$  contém dois fótons, um em cada modo  $k_1$  e  $k_2$  respectivamente.

Usando a teoria de perturbação dependente do tempo até segunda ordem.

$$\begin{aligned} p_{f \rightarrow i} = & \left| \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^t dt_2 \dots \int_{-\infty}^{t_2} dt_1 \langle f | \boldsymbol{\mu}(t_2) \boldsymbol{\mu}(t_1) | i \rangle \right. \\ & \times \left. \langle \text{vac} | E_2^{(+)}(t_2) E_1^{(+)}(t_1) | \Psi^2(0,0) \rangle \right|^2 \end{aligned} \quad (\text{IV.33})$$

Sendo  $\omega_{ik} = \frac{E_i - E_f}{\hbar}$  a equação fica.

$$p_{f \rightarrow i} = \left| N \frac{1}{\hbar^2} \sum_{k1s1} \sum_{k2s2} \sum_k \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^{t_2} \langle f | e_{k2s2}^*(t_2) \bullet \boldsymbol{\mu}(t_2) | k \rangle \langle k | e_{k1s1}^*(t_1) \bullet \boldsymbol{\mu}(t_1) | i \rangle \right. \\ \left. \frac{1}{T_{21}} \text{retângulo} \left( \frac{t_2 - t_1}{T_{21}} \right) e^{-i(\omega_k + \omega_1^0)t_1} e^{-i(\omega_f + \omega_2^0)t_2} dt_1 dt_2 \right|^2 \quad (\text{IV.34})$$

a equação IV.34 é diferente de zero no intervalo.

$$p_{f \rightarrow i} = \left| N \frac{1}{\hbar^2} \sum_{k1s1} \sum_{k2s2} \sum_k \int_{-\infty}^t \int_{t_2}^{t_2 + T_{12}} dt_1 \langle f | e_{k2s2}^*(t_2) \bullet \boldsymbol{\mu}(t_2) | k \rangle \right. \\ \left. \langle k | e_{k1s1}^*(t_1) \bullet \boldsymbol{\mu}(t_1) | i \rangle \frac{1}{T_{21}} e^{-i(\omega_k + \omega_1^0)t_1} e^{-i(\omega_f + \omega_2^0)t_2} dt_2 \right|^2 \quad (\text{IV.35})$$

e integrando a equação IV.35 em  $t_1$ .

$$p_{f \rightarrow i} = \left| \frac{1}{\hbar} \sum_{k1s1} \sum_{k2s2} \sum_k \mu_{fk}^*(e_{k2s2}^*) \mu_{ki}(e_{k1s1}^*) N \int_{-\infty}^t e^{-i(\omega_f + \omega_2^0)t} \right. \\ \left. \left[ e^{-i(\omega_k + \omega_1^0)t_2} \left( \frac{1 - e^{-i(\omega_k + \omega_1^0)T_{21}}}{i(E_i - E_k + \hbar\omega_1^0)T_{21}} \right) \right] dt_2 \right|^2 \quad (\text{IV.36})$$

e tirando o termo que apenas depende de  $T_{21}$  de dentro da integral em  $t_2$ .

$$p_{f \rightarrow i} = \left| \frac{1}{\hbar} \sum_{k1s1} \sum_{k2s2} \sum_k \mu(\hat{e}_{k2s2}^*) \mu(\hat{e}_{k1s1}^*) N \left( \frac{1 - e^{-i(\omega_k + \omega_1^0)T_{21}}}{i(E_i - E_k + \hbar\omega_1^0)T_{21}} \right) \int_{-\infty}^t dt_2 e^{-i(\omega_f + \omega_2^0 + \omega_1^0)t_2} \right|^2 \quad (\text{IV.37})$$

Agora fazendo a última integral, a seção de choque para absorção de dois fótons emaranhados  $j$  é dada por:

$$\sigma(T_{21}) = 2\pi\delta(\omega_{fi} - \omega_1^0 - \omega_2^0) \frac{\omega_1^0 \omega_2^0 T_{21}}{\hbar^2 \epsilon_0^2 c^2 A_{e2}} \left| \sum_k \mu_{jk}(e_{k'1s'1}) \mu_{k0}(e_{k'2s'2}) \left[ \frac{1 - e^{-iT_{21}(\omega_k - \omega_1^0)}}{-T_{21}(\omega_k - \hbar\omega_1^0)} + \frac{1 - e^{-iT_{21}(\omega_k - \omega_2^0)}}{-T_{21}(\omega_k - \hbar\omega_2^0)} \right] \right|^2 \quad (\text{IV.38})$$

#### IV. 5: Absorção de dois fótons emaranhados em momento para quidit

Agora, supondo que possamos produzir um estado de dois fótons na base de momento [37,38] temos:

$$|\Psi\rangle = \alpha_1 e^{i\phi_1} |k_1\rangle |k_n\rangle + \alpha_2 e^{i\phi_2} |k_2\rangle |k_{n-1}\rangle + \dots + \alpha_n e^{i\phi_n} |k_n\rangle |k_1\rangle \quad (\text{IV.39})$$

Onde existe um fóton em cada modo  $k_j$ ,  $D$  é a dimensão do estado de quidit de dois fótons,  $\alpha_n$  é uma constante normalizada e  $\phi_m$  é uma fase geral. Inserindo a equação V.39 na equação V.28, obtêm-se a probabilidade de transição  $p_{f \rightarrow i}$  de um estado inicial  $i$  para um estado final  $f$ . Para o caso de um estado de um quibit,  $D = 2$  e  $\omega_1^0 = \omega_2^0$ .

$$|\Psi\rangle = \alpha_1 e^{i\phi_1} |k_1\rangle |k_n\rangle + \alpha_2 e^{i\phi_2} |k_2\rangle |k_1\rangle \quad (\text{IV.40})$$

A probabilidade de transição é:

$$\sigma(T_{21}) = 2*4\pi\delta(\omega_{fi} - \omega_1^0 - \omega_2^0) \frac{\omega_1^0 \omega_2^0 T_{21}}{\hbar^2 \epsilon_0^2 c^2 A_{e2}} \left| \sum_k \mu_{jk}(e_{k'1s'1}) \mu_{k0}(e_{k'2s'2}) \left[ \frac{1 - e^{-iT_{21}(\omega_k - \omega_1^0)}}{-T_{21}(\omega_k - \hbar\omega_1^0)} \right] \right|^2 \quad (\text{IV.41})$$

Aumentada a dimensão para  $D = n$ , temos:

$$|\Psi\rangle = \alpha_1 e^{i\phi_1} |k_1\rangle |k_n\rangle + \alpha_2 e^{i\phi_2} |k_2\rangle |k_{n-1}\rangle + \dots + \alpha_n e^{i\phi_n} |k_n\rangle |k_1\rangle \quad (\text{IV.42})$$

A probabilidade transição é:

$$\sigma(T_{21}) = N * 4\pi\delta(\omega_{fi} - \omega_1^0 - \omega_2^0) \frac{\omega_1^0 \omega_2^0 T_{21}}{\hbar^2 \epsilon_0^2 c^2 A_{e2}} \left| \sum_k \mu_{fk}(e_{k'1s'1}) \mu_{k0}(e_{k'2s'2}) \left[ \frac{1 - e^{-iT_{21}(\omega_k - \omega_1^0)}}{-T_{21}(\omega_k - \hbar\omega_1^0)} \right] \right|^2 \quad (\text{IV.43})$$

Agora, seleccionando  $\alpha_m = \frac{1}{\sqrt{m}}$  e  $\phi_m = 0$ , encontramos uma dependência da probabilidade de absorção com a dimensão do estado.

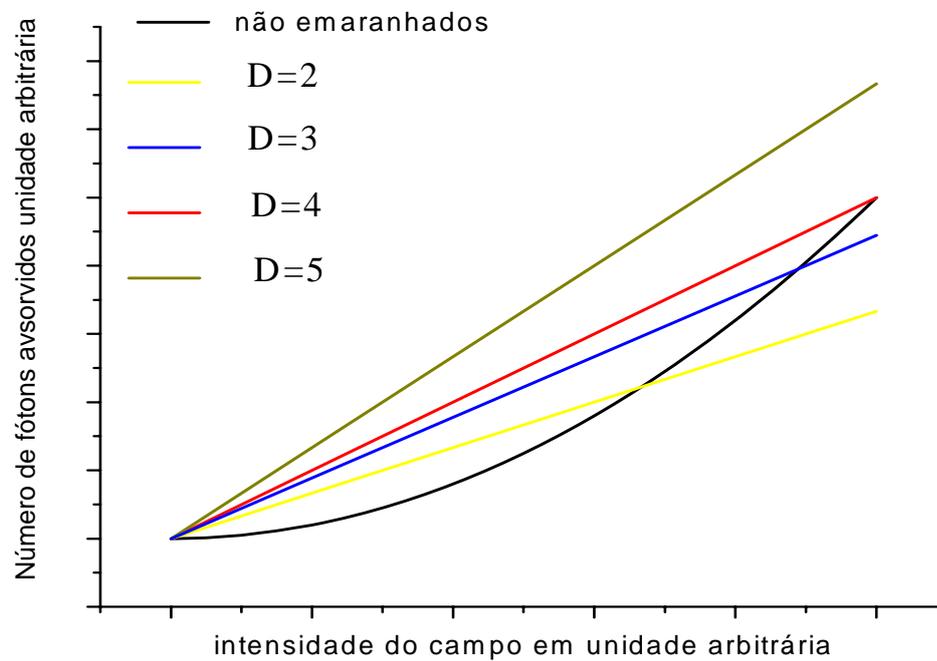


Figura IV.2: Mostra o efeito da dimensão do estado quântico da luz na absorção de dois fótons.

Este resultado mostra que uma dependência direta da dimensão com a probabilidade de transição pode ser facilmente explicado pelo fato de que a teoria quântica é de informação. Então, estados de quidit com dimensão diferente tem informações diferentes. Um importante aspecto é o fato de que a não localidade dos fótons não implica em seu não emaranhamento já que todos os estados são maximamente emaranhados. Este trabalho pode ser visto como a generalização de *M. Teich e at.* [35].

Uma proposta experimental para testar as ideias é mostrada na figura 18. Para produção de estados de quidits de dois fótons, usam-se processos de conversão paramétrica descendente e fendas para criar os caminhos dos fótons. Um cristal não linear é iluminado com um laser no ultravioleta de frequência  $\omega$  para criar dois fótons de frequência  $\omega_1 + \omega_2$ . Diferentes fases são inseridas no estado de dois fótons para variá-los. Um par de luzes é medido diretamente (feixe de referência) e outro é focalizado na amostra. O feixe de referência é obtido com a ajuda de um divisor que os separa dos fótons. Apenas vinte e cinco por cento (25%) dos pares de fótons chegarão à amostra ou irão para o feixe de referência. Cinquenta por cento (50%) dos feixes irão contribuir com um fóton para o ruído de fundo dos detectores. Usamos o feixe de referência para equalizar o número de fótons. A subtração do número de pares de fótons emaranhados do feixe de referência com o feixe que foi transmitido da amostra é o número de absolvição. Este esquema evita erros devido à instabilidade do laser. A proposta experimental é exemplificada na figura abaixo:

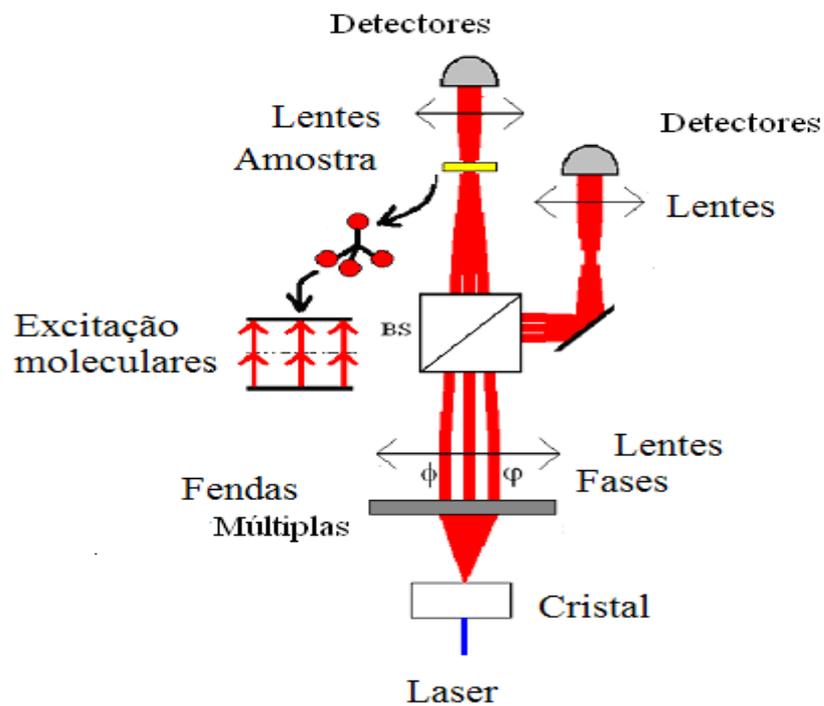


Figura IV.2: A proposta experimental é para um esquema de detecção e absorção de dois fótons emaranhados em estados de quidits. O BS é um cubo divisor de feixe 50/50 para criar um feixe de referência. Apenas vinte e cinco por cento (25%) dos pares de fótons emaranhados refletirão ou chegarão à amostra. Cinquenta por cento (50%) dos pares terão contribuição de um fóton para o ruído dos detectores. Os detectores têm a função de contador de fótons.

## **CAPÍTULO V – Conclusão e perspectivas**

### **V.1: Conclusão**

Neste trabalho, foram exploradas duas formas de alterar as propriedades ópticas de moléculas.

A primeira, através do movimento dos núcleos. Para isto demonstrou-se uma equação para reduzir um sistema de dimensão arbitrária para um sistema de um número reduzido de estados. Neste sistema são otimizados pulsos de laser próximo e fora de ressonância, para uma equação contendo dois estados fortemente acoplados. Nota-se que para sistemas onde a radiação eletromagnética está próxima da ressonância, a teoria desenvolvida nesta tese e a teoria padrão usada na comunidade científica têm resultados semelhantes. Quando a radiação está fora de ressonância, existe uma mudança apreciável no valor de absorção. Desta forma, a equação apresenta resultado diferente onde a influência dos estados fora do subsistema é importante e tem resultados iguais quando os estados dentro do subsistema são dominantes.

Na segunda parte, foi enfatizada a introdução da quantificação do campo eletromagnético onde se demonstrou uma equação que descreve efeitos da introdução da componente de polarização em processos multifotônicos onde os fótons são emaranhados. Tem como resultado, a distinção da seção de choque dos quatro estados de Bell para um meio anisotrópico. Em meio isotrópico, há uma nova transparência de dois fótons devido ao cancelamento dos termos de interação da matéria com o campo eletromagnético de diferentes direções. Isto é causado devido a interferências causadas pela quantificação do campo.

### **V.2: Perspectivas**

Existe um vasto estudo sobre o papel dos núcleos nas propriedades ópticas das moléculas. Entretanto, existem muitos

problemas experimentais e teóricos em aberto. As teorias existentes consideram apenas a dinâmica dos elétrons, enquanto os núcleos são tratados como fixos [39-42].

A teoria desenvolvida no capítulo três pode resolver este problema. Moléculas protótipos para este fim são as moléculas da família das bezoxonas.

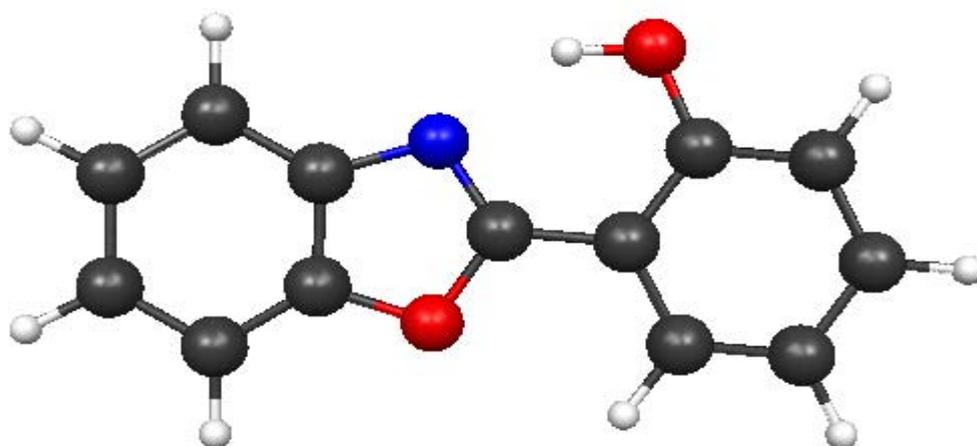
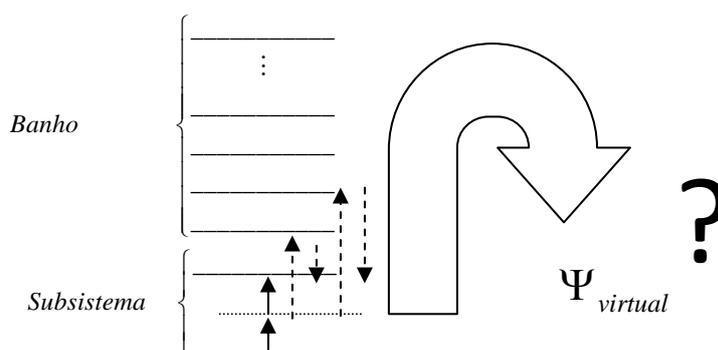


Figura V.1: A moléculas de 2-(2' - hidroxifenil) benzaxol.

A literatura reporta a síntese e o estudo da influência das estruturas destas moléculas nas propriedades ópticas. O experimento de espalhamento Hyper-Rayleigh indica um fator de 5.6 vezes no aumento da geração de segundo harmônico da molécula de 2-(4'-amino-2'-hydroxyfenil)-6-nitrobenzimidazola quando comparada a 2-(2'-hydroxy-4'-aminophenil)-6-nitrobenzoxazola no comprimento de onda de 1064 nanômetros [40]. Este aumento é explicado pelos autores através da transferência de próton que promove uma deslocalização eletrônica maior na molécula de 2-(4'-amino-2'-hydroxyfenil)-6-nitrobenzimidazola. Assim sendo, uma teoria que contempla o movimento dos núcleos pode ser importante para o entendimento das propriedades destas moléculas [40-42].

Outro estudo é a reconstrução de estados virtuais usando fótons emaranhados. Este estudo seria similar ao descrito na introdução, mas agora usa-se o tempo de emaranhamento para reconstruir estados virtuais através da espectroscopia de estados virtuais [43]. Usa-se, nesta espectroscopia, o efeito do tempo de emaranhamento na absorção de dois fótons. Deste modo, poder-se-ia verificar se existe algum estado virtual que contribui de maneira mais significativa para o valor da hiperpolarizabilidade na molécula de HBO. Apesar de estes estados estarem normalmente relacionados com transferência de carga, não são acessíveis com os métodos usando luz não emaranhada. E assim poderá haver um aumento do conhecimento do mecanismo da geração de segundo harmônico ou absorção de dois fótons.



**V-2:** Esquema de absorção de dois fótons e, em tracejado, as excitações virtuais.

Este último trabalho necessita que a teoria de sistemas abertos seja deduzida agora com o campo quantizado e emaranhados. Isto significa mesclar a teoria desenvolvida no capítulo III e no capítulo IV.

**BIBLIOGRAFIA**

1. D. Goswami, *Physics Reports* 374 (2003) 385. G. S. Engel, T. R. Calhoun, E. L. Read, T. Ahn, T. Mancal, Y. Cheng, R. E. Blankenship, G. R. Fleming. *Nature* 446 (2007): 782-786 APR 12 2007. A. Ishizaki, G. R. Fleming, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 106 (2009) 7255.
2. E. Frishman, M. Shapiro, *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001) 253001.
3. I. S. Averbukh, M. Shapiro, C. Leichtle, W. P. Schleich, *Phys. Rev. A* 59 (1999) 2163.
4. B. K. Dey, M. Shapiro, P. Brumer, *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000) 3125.
5. V. S. Batista, P. Brumer, *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002) 249903.
6. K. L. Kompa, R. D. Levine, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 98 (2001) 410.
7. R. J. Levis, G. M. Menkir, H. Rabitz, *Science* 292 (2001) 709.
8. I. Thanopoulos, M. Shapiro, *J Chem. Phys.* 117 (2002) 8404.
9. J. L. Herek, W. Wohlleben, R. J. Cogkell, D. Zeidler & M. Motzkus, *Nature* 417 (1985) 5013.
10. H. Feshbach, *Ann. Phys.* 5 (1958) 357.

11. P. O. Löwdin, *J. Math. Phys.* 3 (1962) 969.
12. P. O. Löwdin, *J. Mol. Spectrosc.* 10 (1963) 12.
13. S. Nakajima, *Prog. Theor. Phys.* 20 (1958) 948.
14. R. Zwanzig, *J. Chem. Phys.* 33 (1960) 1338.
15. R. Zwanzig, *Physical*, 30 (1964) 1109.
16. I. Schiff, *Quantum Mechanics*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1968.
17. H. Goldstein, C. Poole, J. Safko, *Classical Mechanics*, Addison Wesley, San Francisco.
18. P. A. M. Dirac, *The Principles Of Quantum Mechanics*, Oxford University Press, Oxford, 1967.
19. G. C. Schatz, M. A. Ratner, *Quantum Mechanics in Chemistry*, Prentice Hall, New Jersey, 1993.
20. L. E. Ballentine, *Quantum Mechanics: A Modern Development*, Singapore, River Edge, NJ : World Scientific, 1998.
21. J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, Addison McGraw-Hill Book Company, New York, 1968.

22. E. J. Heller, *J. Chem. Phys.* 62 (1975) 1544.
23. P. Norman, D. M. Bishop, H.J.A. Jensen, J. Oddershede, *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 194103.
24. H. F. Hameka, *Advanced quantum chemistry: theory of interactions between a molecules and electromagnetic fields*, Addison – Wesley Publishing Company, Palo Alto (1965).
25. DALTON, a molecular electronic structure program, Release 2.0.  
<<http://www.kjemi.uio.no/software/dalton/dalton.html>>.
26. M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jesen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* 1993, 14, 1347.
27. A. Granovsky, PC GAMESS version 7.0,  
<http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
28. A. V. Nemukhin, B. L. Grigorenko, A. A. Granovsky Molecular modeling by using the PC GAMESS program: From diatomic molecules to enzymes *Moscow University Chemistry Bulletin*. 2004, Vol. 45, No. 2, P. 75.
29. D. Kosloff, R. Kosloff, *J. Comput. Phys.* 52 (1983) 35.
30. N. Ph. Georgiades, E. S. Polzik, K. Edamatsu, H. J. Kimble, A. S. Parkins, *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995) 3426.

31. J. Gea-Banacloche, *Phys. Rev. Lett.* 62 (1989) 1603.
32. J. Javanainen, P. L. Gould, *Phys. Rev. A* 9 (1990) 5088.
33. D. Lee, T. Goodson III, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 25582.
34. L. Mandel, E. Wolf, *Optical coherence and quantum optics*, (Cambridge University Press, 1995).
35. J. Perina, B. E. A. Saleh, M. C. Teich, *Phys. Rev. A* 57 (1998) 3972.
36. F. Lissandrin, B. E. A. Saleh, A. V. Sergienko, M. C. Teich, *Phys. Rev. B* 68 (2004) 165317-1.
37. L. Neves, G. Lima, J. G. Aguirre Gómez, C. H. Monken, C. Saavedra, and S. Pádua, *Phys. Rev. Lett.* 94, (2005) 100501.
38. C. H. Monken, P. H. S. Ribeiro, and S. Pádua, *Phys. Rev. A* 57, 3123 (1998).
39. F. S. Rodembusch, T. Buckup, M. Segala, L. Tavares L, R. R. B. Correia, V. Stefani, *Chem. Phys.* 305 (2004) 115.
40. S. Hillebrand, M. Segala, T. Buckup, R. R. B. Correia, F. Horowitz, V. Stefani, *Chem. Phys.* 273 (2001) 1.
41. J. Seo, S. Kim, S. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc* 126 (2004) 11154.

42. V. M. Huo, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 3407.
  
43. H. Fei, B. M. Jost, S. Popescu, B. E. A. Saleh, M. C. Teich *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 1679.