

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Instituto de Geociências e Ciências Exatas – Câmpus
de Rio Claro

IVAN LUIZ BOLORINO

ESTUDO CLÁSSICO E QUÂNTICO DA
DISSOCIAÇÃO MOLECULAR INDUZIDA POR LASER

Rio Claro

2014

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Instituto de Geociências e Ciências Exatas – Câmpus
de Rio Claro

IVAN LUIZ BOLORINO

ESTUDO CLÁSSICO E QUÂNTICO DA
DISSOCIAÇÃO MOLECULAR INDUZIDA POR LASER

Dissertação de mestrado apresentada
ao Instituto de Geociências e Ciências
Exatas do Câmpus de Rio Claro, da
Universidade Estadual Paulista “Júlio de
Mesquita Filho”, como parte dos
requisitos para obtenção do título de
Mestre em Física.

Área de Concentração: Física Aplicada
Orientador: Emanuel Fernandes de Lima

VERSÃO ORIGINAL

Rio Claro

2014

IVAN LUIZ BOLORINO

Estudo Clássico e Quântico da Dissociação
molecular induzida por laser

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
do Câmpus de Rio Claro, da Universidade
Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”,
como parte dos requisitos para obtenção do
título de Mestre em Física

Comissão Examinadora

Emanuel Fernandes de Lima

Ricardo Egydio de Carvalho

Leonardo Kleber Castelano

VERSÃO ORIGINAL

Rio Claro

2014

Dedico esta dissertação à minha família.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer aos meus pais e meus irmãos pelo apoio e por tudo que fizeram e fazem por mim. Sem vocês nada disso seria possível.

A minha namorada Amabele, por estar ao meu lado e me apoiar incondicionalmente.

Aos amigos da graduação e pós graduação pelos anos de companheirismo e diversão, dentre os quais, reservo agradecimento especial a: Amanda, Analândia, Body, Bonani, Caenga, Carunxo, Empire, Farid, Fazenda, Fortaleza, Galvão, Geo, João, Larissa, Lemão, Martin, Peter, Preco, Riva, Salim, Sassa, Skiter, Torrinha e Zoio.

Ao meu orientador, Emanuel, pelos ensinamentos, pela paciência e pelo tempo investido em mim.

Ao Professor Ricardo Egydio, pelos ensinamentos e por ceder o seu laboratório para que eu pudesse desenvolver o TCC e a dissertação de mestrado.

Aos professores do Departamento de Física, em especial ao Professor Dênis, pelos ensinamentos ao longo dos anos.

Ao programa de pós graduação em Física e a Capes pelo apoio financeiro.

“Um amor, uma carreira, uma revolução: outras tantas coisas que se começam sem saber como acabarão.”

Jean-Paul Sartre, filósofo francês.

“Ver aquilo que temos diante do nariz requer uma luta constante.”

George Orwell, escritor britânico.

Resumo

Na presente dissertação investigamos a dissociação de moléculas diatômicas heteronucleares sujeitas a pulsos de laser. O estudo foi realizado utilizando o modelo do oscilador de Morse forçado unidimensional. O modelo foi investigado tanto por meio de uma abordagem da mecânica clássica quanto da mecânica quântica. Sob o ponto de vista da mecânica clássica, o modelo apresenta dinâmica caótica associada à anarmonicidade do potencial internuclear e ao acoplamento do dipolo permanente da molécula com o campo elétrico oscilante do laser. A solução das equações de movimento da mecânica quântica foram obtidas combinando a solução em uma grade de pontos com a expansão na base dos auto-estados do oscilador. Consideramos os parâmetros referentes às moléculas de Óxido Nítrico (NO) e Brometo de Iodo (IBr) e estudamos o efeito de diferentes momentos de dipolo na dissociação clássica. Além disso, investigamos o impacto da variação da temperatura na dissociação molecular, fazendo um estudo comparativo entre os resultados clássicos e quânticos. Encontramos algumas situações em que os resultados clássicos e quânticos mostram concordância no comportamento do limiar da dissociação.

Palavras-chave: fotodissociação, correspondência clássico-quântica, momento de dipolo.

Abstract

In this work we investigate the dissociation of heteronuclear diatomic molecules subjected to laser pulses. The study was performed using the one-dimensional driven Morse oscillator model. The investigation was carried out by both classical and quantum mechanics. In the classical point of view, the model presents chaotic dynamics associated with the internuclear potential anharmonicity and with the permanent dipole coupling with the laser electrical field. The solutions for the quantum equations of motion were obtained combining the solution on a spatial grid along with an expansion in the oscillator eigenstate basis. We consider the parameters relative to Nitric Oxide (NO) and Iodine Bromide (IBr) molecules and we study the effect of distinct dipole moment in the classical dissociation. Furthermore, we investigate the dependence of the dissociation probability on the temperature, making a comparative study between classical and quantum results. We found some situation where the classical and quantum results exhibit certain agreement in the behavior of the dissociation threshold.

Keywords: photodissociation, classical-quantum correspondence, dipole moment.

LISTA DE FIGURAS

2.1: Representação do problema de dois corpos em coordenadas cartesianas	10
2.2: Potencial de Morse com $De = 0,5$, $\alpha = 1,0$ e $re = 0$	12
2.3: Solução analítica para o potencial de Morse com $E = 0$, $re = 0$, $De = \alpha = mr = 1$, $ti = 0$ e $yi = 1$	13
2.4: Solução analítica para o potencial de Morse com $E = 0,2$, $re = 0$, $De = \alpha = mr = 1$, $ti = 0$ e $yi = 1$	14
2.5: Solução analítica para o potencial de Morse com $E = -0,8$, $re = 0$, $De = \alpha = mr = 1$, $ti = 0$ e $yi = 1$	14
2.6: Potencial de Morse e Momento de Dipolo da molécula de IBr com sua respectiva posição de equilíbrio	Error! Bookmark not defined.
2.7: Potencial de Morse e Momento de Dipolo da molécula de NO com sua respectiva posição de equilíbrio	Error! Bookmark not defined.
2.8: Momento de dipolo das moléculas de IBr e NO com seus respectivos pontos de retorno	17
2.9: Potencial de Morse das moléculas de IBr e NO com seus respectivos pontos de retorno	18
3.1: Condições iniciais distribuídas sobre (x, p_x) com $E = -0,0613 \text{ hartree}$	21
3.2: Condições iniciais distribuídas sobre (l, θ) com $I = 0,65$	21
5.1: Efeito da temperatura na população dos estados vibracionais em relação ao estado fundamental da molécula de IBr	35
5.2: Efeito da temperatura na população dos estados vibracionais em relação ao estado fundamental da molécula de NO.....	35
6.1: Comparação da probabilidade de dissociação das moléculas de IBr e NO com $F = 0,3 \text{ ua}$	38
6.2: Comparação da probabilidade de dissociação das moléculas de IBr e NO com $F = 0,45 \text{ ua}$	38
6.3: Comparação da probabilidade de dissociação das moléculas de IBr e NO com $F = 0,6 \text{ ua}$	39
6.4: Comparação da probabilidade de dissociação das moléculas de IBr e NO com $F = 0,75 \text{ ua}$	39
6.5: Comparação da probabilidade de dissociação das moléculas de IBr e NO com $F = 0,9 \text{ ua}$	39
6.6: Comparação da probabilidade de dissociação das moléculas de IBr e NO com $F = 1,05 \text{ ua}$	40
6.7: Comparação da probabilidade de dissociação das moléculas de IBr e NO com $F = 1,2 \text{ ua}$	40
6.8: Comparação da probabilidade de dissociação das moléculas de IBr e NO com $\omega = 0,3 \text{ ua}$	41
6.9: Comparação da probabilidade de dissociação das moléculas de IBr e NO com $\omega = 0,45 \text{ ua}$	41
6.10: Comparação da probabilidade de dissociação das moléculas de IBr e NO com $\omega = 0,6 \text{ ua}$	41
6.11: Seção de Poincaré para a molécula de IBr com $F = 0,3 \text{ ua}$ e $\omega = 0,06 \text{ ua}$	42
6.12: Seção de Poincaré para a molécula de IBr com $F = 0,3 \text{ ua}$ e $\omega = 1,30 \text{ ua}$	42
6.13: Seção de Poincaré para a molécula de IBr com $F = 0,3 \text{ ua}$ e $\omega = 1,25 \text{ ua}$	43

6.14: Seção de Poincaré para a molécula de IBr com $F = 0,3 \text{ ua}$ e $\omega = 1,20 \text{ ua}$	43
6.15: Seção de Poincaré para a molécula de IBr com $F = 0,3 \text{ ua}$ e $\omega = 1,15 \text{ ua}$	44
6.16: Seção de Poincaré para a molécula de IBr com $F = 0,3 \text{ ua}$ e $\omega = 1,10 \text{ ua}$	44
6.17: Seção de Poincaré para a molécula de NO com $F = 0,9 \text{ ua}$ e $\omega = 0,06 \text{ ua}$	45
6.18: Seção de Poincaré para a molécula de NO com $F = 0,9 \text{ ua}$ e $\omega = 0,09 \text{ ua}$	46
6.19: Seção de Poincaré para a molécula de NO com $F = 0,9 \text{ ua}$ e $\omega = 0,1 \text{ ua}$	46
6.20: Seção de Poincaré para a molécula de NO com $F = 0,9 \text{ ua}$ e $\omega = 0,16 \text{ ua}$	47
6.21: Seção de Poincaré para a molécula de NO com $F = 0,9 \text{ ua}$ e $\omega = 0,20 \text{ ua}$	47
6.22: Seção de Poincaré para a molécula de NO com $F = 0,9 \text{ ua}$ e $\omega = 0,22 \text{ ua}$	48
6.23: Comparação das probabilidades de dissociação clássica e quântica em função da amplitude do laser com temperatura $T = 500 \text{ K}$ para a molécula de NO.	49
6.24: Comparação das probabilidades de dissociação clássica e quântica em função da amplitude do laser com temperatura $T = 1500 \text{ K}$ para a molécula de NO.	50
6.25: Comparação das probabilidades de dissociação clássica e quântica em função da amplitude do laser com temperatura $T = 3000 \text{ K}$ para a molécula de NO.	50
6.26: Comparação das probabilidades de dissociação clássica e quântica em função da amplitude do laser com temperatura $T = 500 \text{ K}$ para a molécula de IBr.	51
6.27: Comparação das probabilidades de dissociação clássica e quântica em função da amplitude do laser com temperatura $T = 1000 \text{ K}$ para a molécula de IBr.	51
6.28: Comparação das probabilidades de dissociação clássica e quântica em função da amplitude do laser com temperatura $T = 1500 \text{ K}$ para a molécula de IBr.	52

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	6
MODELOS E MÉTODOS	9
2.1 Modelo de Morse para a dissociação	9
2.2 Redução do problema de dois corpos a um problema de um corpo	9
2.3 Potencial de Morse	12
2.4 Interação molécula-laser	15
2.5 A escolha das moléculas	17
ABORDAGEM CLÁSSICA	19
3.1. Variáveis adimensionais	19
3.2. Transformação Canônica para variáveis ação ângulo	21
ABORDAGEM QUÂNTICA	23
4.1. O método Fourier Grid Hamiltonian (FGH)	26
4.2. O operador Evolução Temporal	29
OPERADOR DENSIDADE E A TEMPERATURA	33
RESULTADOS	37
6.1 Estudo clássico do momento de dipolo na dissociação molecular	37
6.2 Comparação dos resultados clássicos e quânticos	48
CONCLUSÕES	53
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A investigação da dinâmica de átomos e moléculas sob a ação de campos externos dependentes do tempo tem atraído interesse renovado devido a importantes desenvolvimentos experimentais e teóricos. Pulsos de laser intensos e ultracurtos são agora ferramentas frequentes nos laboratórios que tornam possível o controle da dissociação de moléculas e, de modo mais amplo, o controle de reações químicas [1, 2]. Além disso, a teoria de controle de sistemas microscópicos fornece os meios para se determinar o melhor controle para os diversos processos dinâmicos [3 - 5]. Outra motivação para o estudo de sistemas moleculares dependentes do tempo vem do comportamento intrigante das soluções da mecânica clássica, que são caóticas mesmo para simples modelos não-lineares.

O oscilador de Morse forçado tem sido extensivamente utilizado para estudar a dissociação de moléculas diatômicas heteronucleares sob ação de laser infravermelho [6, 7, 14]. O oscilador de Morse é bastante utilizado para modelar problemas de fotodissociação e fotoassociação molecular, pois consegue simular muito bem os dois processos. No modelo do oscilador de Morse e na ausência de campos externos, a dinâmica do movimento relativo dos átomos de uma molécula diatômica é descrita pela dinâmica de uma partícula no potencial de Morse. Quando a energia da partícula é menor que zero, a situação representa a molécula no estado ligado com movimento vibracional oscilatório em torno de uma posição de equilíbrio. Quando a energia da partícula é maior ou igual a zero, a molécula executa um movimento que não é limitado, podendo escapar para longe da região de atuação do potencial. Essa situação representa os átomos se distanciando indefinidamente, configurando a dissociação da molécula. O oscilador de Morse forçado representa uma molécula diatômica sob a ação de campos externos dependentes do tempo. Nesse caso, a interação com o campo externo permite a transição entre o movimento vibracional limitado para o movimento não limitado, representado assim a dissociação da molécula.

Foram feitos diversos estudos da dinâmica molecular utilizando o oscilador de Morse como modelo. Entre eles podemos dar destaque ao estudo do efeito da função de dipolo na fotodissociação molecular [14], a correspondência quântico-clássica na fotodissociação molecular [12, 16], estudo quântico da fotodissociação molecular [10], problemas de controle de fotoassociação molecular [24, 26].

É reconhecido na literatura que a dissociação clássica no Oscilador de Morse forçado ocorre através de rotas caóticas [8 - 10]. Para campos fracos, o espaço de fases é dominado por *tori* KAM (Kolmogorov-Arnold Moser) e as regiões caóticas relacionadas às órbitas periódicas instáveis das ressonâncias não-lineares cobrem uma área relativamente pequena do espaço de fases (caos local) [11]. Quando a intensidade do campo aumenta, as ilhas de ressonância se alargam e eventualmente se sobrepõem, enquanto a maioria dos *tori* desaparece. O espaço de fases é então dominado por órbitas caóticas (caos global), o que leva à dissociação da molécula. Tal comportamento caótico tem motivado diversos estudos sobre a correspondência quântico-clássica, pois o modelo de Morse permite a comparação direta entre as duas teorias [12, 13].

O espectro do oscilador de Morse quântico possui uma região discreta e uma contínua. Na região discreta, a molécula está ligada e pode assumir apenas alguns valores de energia, que são definidos pela profundidade e alcance do poço de potencial. Na região contínua, a molécula está livre e pode assumir qualquer valor de energia. A transição de uma região para outra é dada pela absorção ou emissão de energia pela atuação de um campo externo, como de um laser.

A interação entre a molécula e o laser se dá pelo acoplamento do momento de dipolo permanente e o campo elétrico do laser, portanto, a função do momento de dipolo tem enorme influência na dinâmica de dissociação molecular.

As moléculas estudadas apresentam momento de dipolo permanente devido à distribuição heterogênea de cargas (elétrons e prótons), o que cria uma ou mais regiões com predominância de cargas positivas, regiões com predominância de cargas negativas e outras regiões com equilíbrio entre cargas positivas e negativas. As funções de momento de dipolo utilizadas no modelo são obtidas através de cálculos semiempíricos e ajuste de curvas (*fitting*) de dados experimentais [17, 18]. Os momentos de dipolo das duas moléculas consideradas no presente trabalho mudam de sinal com a distância internuclear, o que ainda é pouco explorado na literatura.

Investigações recentes têm demonstrado os efeitos da dependência espacial do momento de dipolo na dinâmica de dissociação do oscilador de Morse forçado. Em particular, verificou-se que um comportamento oscilatório da função de dipolo pode causar a supressão da dissociação [14]. Além disso, foi demonstrado que a dissociação pode ser inibida para certas frequências do campo externo dependendo do alcance espacial da função de dipolo [15].

Neste trabalho, investigamos a fotodissociação molecular sob o ponto de vista clássico e quântico. Estudamos o efeito da temperatura na fotodissociação molecular e comparar os resultados clássicos e quânticos, trabalho este que não existe na literatura. Estudamos também o efeito do momento de dipolo na fotodissociação molecular clássica.

No capítulo 2 apresentamos os modelos e métodos utilizados no trabalho. Nos capítulos 3 e 4 discutimos as abordagens clássica e quântica, respectivamente. No capítulo 5 abordamos a inclusão da temperatura. Apresentamos no capítulo 6 os resultados obtidos nas simulações numéricas. As conclusões do trabalho são discutidas no capítulo 7.

CAPÍTULO 2

MODELOS E MÉTODOS

2.1 Modelo de Morse para a dissociação

Neste trabalho, consideramos um gás de moléculas diatômicas e rarefeito, de modo que podemos desprezar as interações intermoleculares, sob temperatura constante. Estamos interessados em estudar a dinâmica de dissociação quando as moléculas interagem com um pulso de laser.

Assumimos que inicialmente as moléculas estejam no estado eletrônico fundamental e consideramos apenas o grau de liberdade vibracional (excitações eletrônicas e rotação são desprezadas).

Nosso problema consiste em dois átomos interagindo sob ação de um potencial. Para tratarmos nosso problema, devemos fazer algumas considerações: os elétrons se movem com velocidade muito maior que os núcleos atômicos, se adaptando assim, rapidamente, a qualquer mudança na posição dos núcleos. Essa consideração é conhecida na literatura como aproximação de *Born-Oppenheimer*. Isso nos permite desacoplar os movimentos eletrônicos dos movimentos nucleares, assim o problema passa a ser descrito pela dinâmica de dois núcleos atômicos sob ação de um potencial internuclear efetivo. Esse problema de dois corpos ainda pode ser reduzido ao estudo do movimento de uma partícula descrevendo o movimento relativo como explicado a seguir.

2.2 Redução do problema de dois corpos a um problema de um corpo

Descrevemos aqui o modelo sob o ponto de vista clássico. O Hamiltoniano quântico equivalente pode ser obtido considerando os operadores quânticos apropriados.

Na figura 2.1 vemos um esquema de dois núcleos distintos, considerados como massas pontuais, em um sistema de coordenadas cartesianas

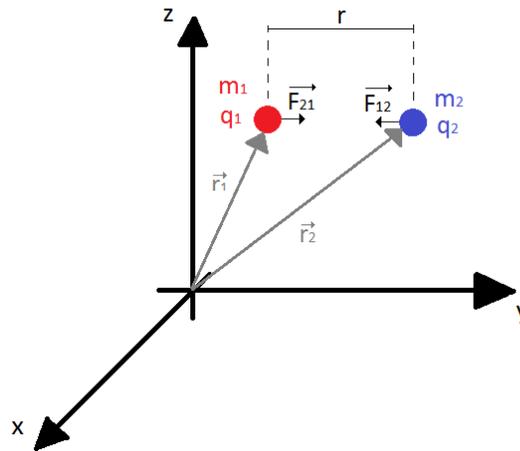


Fig 2.1: Representação do problema de dois corpos em coordenadas cartesianas

Onde: m_1 e m_2 são as massas dos núcleos, q_1 e q_2 são as cargas dos núcleos, \vec{r}_1 e \vec{r}_2 são os vetores que indicam as posições dos núcleos, r é a distância relativa entre os núcleos, \vec{F}_{21} é a força que o núcleo 2 exerce sobre o núcleo 1 e \vec{F}_{12} é a força que o núcleo 1 exerce sobre o núcleo 2.

A Hamiltoniana do sistema é dada por

$$H = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} + V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|), \quad (2.1)$$

onde $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| = r$.

Definimos a posição do centro de massa e o velocidade do centro de massa, respectivamente, como

$$\vec{r}_{CM} = \frac{m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2}{M} \quad (2.2)$$

e

$$\vec{v}_{CM} = \frac{m_1\vec{v}_1 + m_2\vec{v}_2}{M}, \quad (2.3)$$

onde $M = m_1 + m_2$.

E o momento do centro massa

$$\vec{p}_{CM} = M\vec{v}_{CM} = m_1\vec{v}_1 + m_2\vec{v}_2 = \vec{p}_1 + \vec{p}_2. \quad (2.4)$$

Introduzimos ainda a massa reduzida m_r , tal que

$$\vec{p} = m_r\vec{v}, \quad (2.5)$$

onde \vec{p} é o momento relativo e $\vec{v} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2$ é a velocidade relativa.

A massa reduzida é definida pela seguinte equação

$$\frac{1}{m_r} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}. \quad (2.6)$$

Ou ainda

$$m_r = \frac{m_1 m_2}{M}. \quad (2.7)$$

A partir dessas definições, chegamos à Hamiltoniana em relação ao centro de massa e à posição relativa

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m_r} + \frac{\vec{p}_{CM}^2}{2M} + V(\vec{r}). \quad (2.8)$$

Como consideramos que a translação da molécula não influencia nas contas, iremos desprezar o termo do momento do centro de massa. Assim, a Hamiltoniana, sem interação do laser com a molécula, é a seguinte

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m_r} + V(\vec{r}). \quad (2.9)$$

2.3 Potencial de Morse

Em 1929, o físico estadunidense Philip McCord Morse propôs um potencial internuclear que representasse o espectro vibracional de moléculas diatômicas. Esse potencial, mais tarde, ficou conhecido como potencial de Morse. Dado pela equação

$$V(r) = D_e [e^{-2\alpha(r-r_e)} - 2e^{-\alpha(r-r_e)}], \quad (2.10)$$

onde D_e é a profundidade do poço de potencial, o inverso de α está relacionado com o alcance do potencial, r é a distância entre os dois núcleos e r_e é a posição de equilíbrio entre os dois núcleos.

O Potencial de Morse é uma boa aproximação para o potencial intermolecular pois consegue reproduzir os níveis vibracionais moleculares com precisão considerável. Além disso, como veremos adiante, o potencial de Morse fornece um modelo para estudar o processo da quebra da ligação química, ou seja, da dissociação da molécula. No modelo do potencial de Morse, considera-se que a molécula está ligada, ou seja, está na região dos estados ligados, quando tem energia menor que zero e que a molécula está dissociada, ou seja, está na região dos estados contínuos, quando tem energia maior que zero.

A figura 2.2 ilustra o gráfico do Potencial de Morse para alguns parâmetros arbitrários.

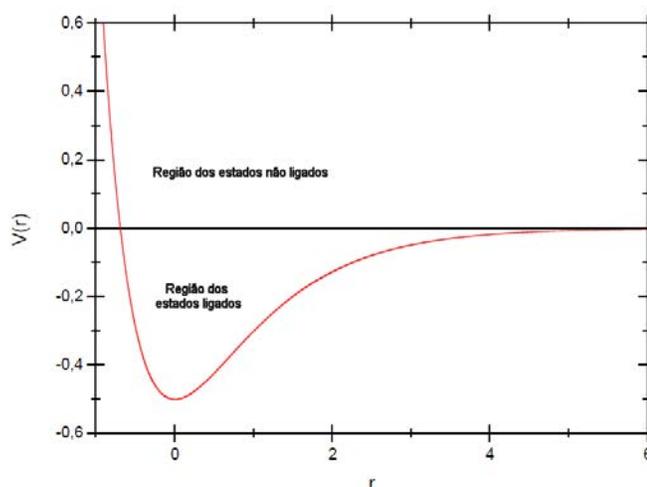


Fig. 2.2: Potencial de Morse com $D_e = 0,5$, $\alpha = 1,0$ e $r_e = 0$.

O potencial de Morse possui também soluções analíticas que podem ser facilmente encontradas a partir de integrações [22]. Seguem as soluções analíticas do potencial de Morse para as energias $E = 0$, $E > 0$ e $E < 0$.

Para energia $E = 0$:

$$r(t) = r_e + \frac{1}{\alpha} \ln \left(\frac{1 + \omega_0^2 (t - t_i')^2}{2} \right) \quad (2.11)$$

onde $\omega_0^2 = \frac{2D_e\alpha}{m_r}$, $t_i' = t_i - \frac{2m_r}{4D_e\alpha} \left(\frac{4D_e}{m_r} y_i - \frac{2D_e}{m_r} \right)^{\frac{1}{2}}$, y_i é a exponencial do potencial de Morse correspondente à posição inicial e t_i é o tempo inicial correspondente à posição inicial.

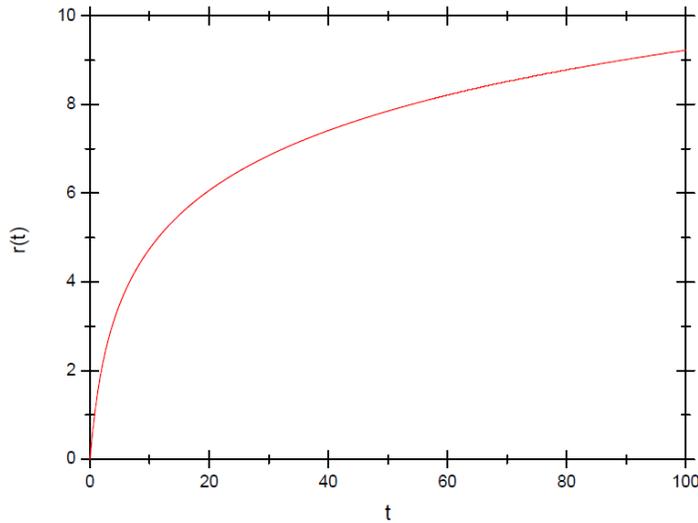


Figura 2.3: Solução analítica para o potencial de Morse com $E = 0$, $r_e = 0$, $D_e = \alpha = m_r = 1$, $t_i = 0$ e $y_i = 1$.

Para $E > 0$:

$$r(t) = r_e + \frac{1}{\alpha} \ln \left\{ \frac{D_e}{E} \left(\sqrt{\frac{E+D_e}{D_e}} \cosh \left[\left(\frac{E}{D_e} \right)^{\frac{1}{2}} \omega_0 (t - t_i') \right] - 1 \right) \right\} \quad (2.12)$$

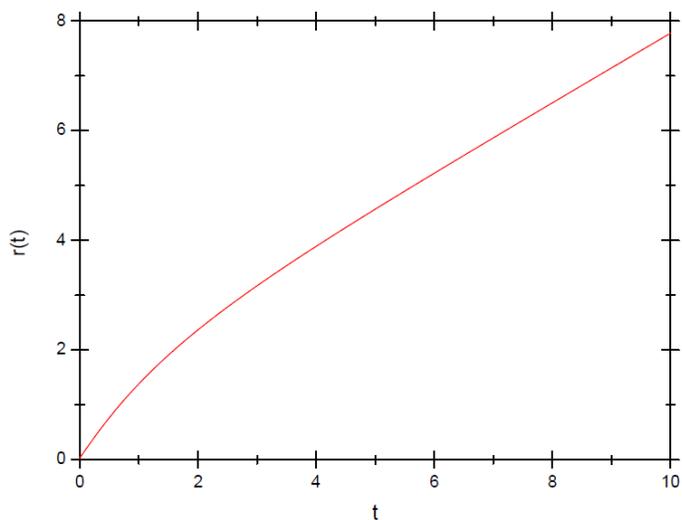


Figura 2.4: Solução analítica para o potencial de Morse com $E = 0,2$, $r_e = 0$, $D_e = \alpha = m_r = 1$, $t_i = 0$ e $y_i = 1$.

Para $E < 0$:

$$r(t) = r_e + \frac{1}{\alpha} \ln \left\{ -\frac{D_e}{E} \left(1 - \sqrt{\frac{E+D_e}{D_e}} \cos \left[\left(\frac{-E}{D_e} \right)^{\frac{1}{2}} \omega_0 (t - t_i') \right] \right) \right\} \quad (2.13)$$

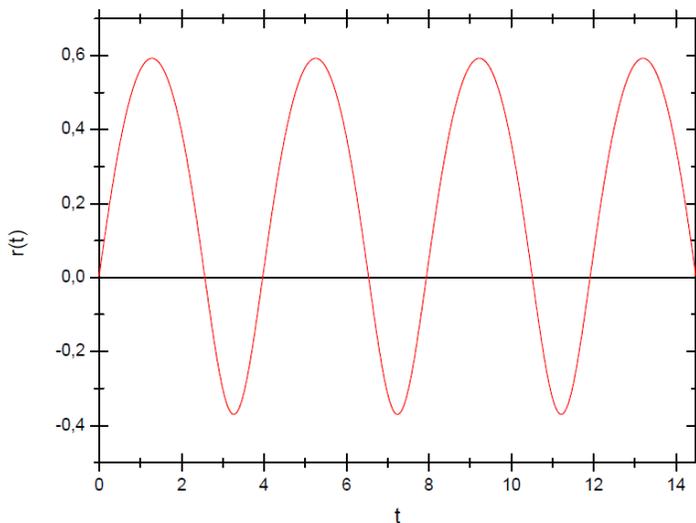


Figura 2.5: Solução analítica para o potencial de Morse com $E = -0,8$, $r_e = 0$, $D_e = \alpha = m_r = 1$, $t_i = 0$ e $y_i = 1$.

2.4 Interação molécula-laser

Em uma molécula diatômica heteronuclear, há um momento de dipolo elétrico devido à distribuição não uniforme de cargas, o chamado momento de dipolo permanente. O momento de dipolo permanente é desprezível em moléculas homonucleares devido à distribuição uniforme de cargas.

O dipolo permanente interage com o campo elétrico do laser, gerando assim um novo termo na Hamiltoniana do sistema. Esse termo é dado pela equação

$$H_1(r, t) = -\mu(r)\varepsilon(t), \quad (2.14)$$

onde $\mu(r)$ representa o momento de dipolo permanente da molécula e $\varepsilon(t)$ representa o campo elétrico do laser.

O campo elétrico do laser é uma função oscilante no tempo que descrevemos por

$$\varepsilon(t) = F\sin(\omega t), \quad (2.15)$$

onde F é a amplitude do laser e ω é a frequência do laser.

A Hamiltoniana total do sistema é dada pela soma da Hamiltoniana livre de interações com o termo dado pela interação, ou seja:

$$H = H_0 + H_1. \quad (2.16)$$

$$H(r, p, t) = \frac{p^2}{2m_r} + D_e[e^{-2\alpha(r-r_e)} - 2e^{-\alpha(r-r_e)}] - \mu(r)F\sin(\omega t). \quad (2.17)$$

O momento de dipolo da molécula de IBr é dado por [18]

$$\mu_{IBr}(r) = a_{17}(r - a_{18})e^{-a_{19}(r-a_{18})^2}. \quad (2.18)$$

E para a molécula de NO [17]

$$\mu_{NO}(r) = \begin{cases} \sum_{i=3}^5 a_i r^i, & 0 \leq r < R_1 \\ \sum_{i=0}^5 b_i r^i, & R_1 \leq r \leq R_2 \\ B_0 r^\delta [-r(\beta_N + \beta_O)] + \frac{C_4}{r^4}, & r > R_2 \end{cases} \quad (2.19)$$

Os parâmetros das equações 2.18 e 2.19 são determinados através de ajuste de curvas (*fitting*) de dados experimentais

As figuras 2.6 e 2.7 mostram os gráficos dos momentos de dipolo e potencial de morse para as moléculas de IBr e NO

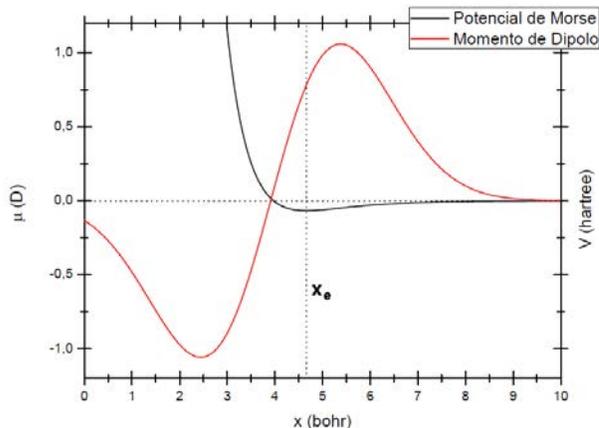


Figura 2.6: Potencial de Morse e Momento de Dipolo da molécula de IBr com sua respectiva posição de equilíbrio.

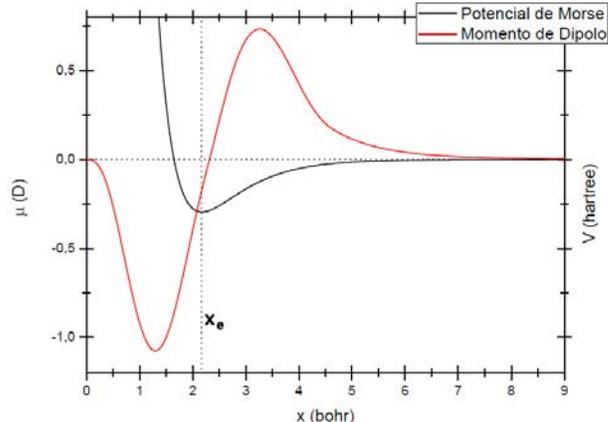


Figura 2.7: Potencial de Morse e Momento de Dipolo da molécula de NO com sua respectiva posição de equilíbrio.

As linhas pontilhadas nas figuras 2.6 e 2.7 marcam as posições de equilíbrio de cada molécula. Podemos ver que os momentos de dipolos tem valores bastante distintos nas respectivas posições de equilíbrio. O momento de dipolo permanente da molécula de IBr na posição de equilíbrio vale aproximadamente $0,787 D$, enquanto o momento de dipolo permanente da molécula de NO na posição de equilíbrio vale aproximadamente $-0,167 D$. Além disso, podemos ver que o momento de dipolo permanente da molécula de IBr tem um maior alcance e maior amplitude em relação ao momento de dipolo permanente da molécula de NO.

2.5 A escolha das moléculas

Escolhemos as moléculas de NO e IBr pois, apesar de terem momento de dipolo parecidos, a interação é completamente diferente. Quando a distância relativa torna-se bem menor que a posição de equilíbrio, o potencial de Morse cresce exponencialmente, o que limita o movimento. Podemos encontrar o ponto de retorno, ou seja, menor distância relativa possível que a molécula pode atingir antes de dissociar, fazendo $V(x) = 0$. Ao fazermos isso, obtemos para o IBr $x_{ret\ IBr} = 3,969\ bohr$ e para o NO $x_{ret\ NO} = 1,647\ bohr$.

Na figura 2.8, vemos os momentos de dipolos das duas moléculas com seus respectivos pontos de retorno:

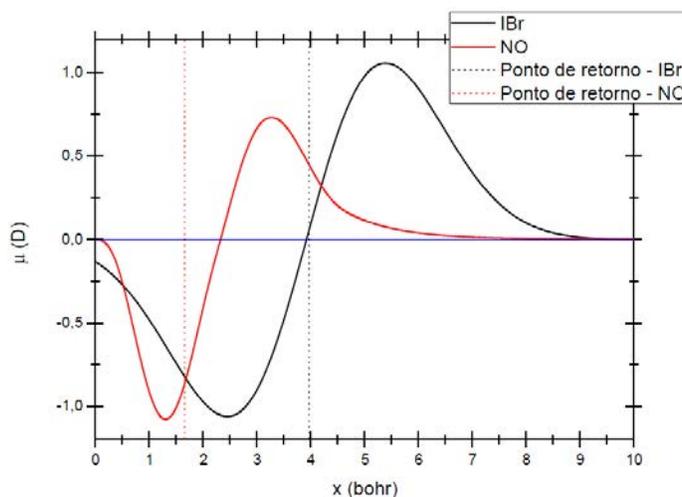


Figura 2.8: Momento de dipolo das moléculas de IBr e NO com seus respectivos pontos de retorno

É possível verificar que a molécula de IBr tem um momento de dipolo apenas positivo, já que não assume distância relativa menor que $3,969\ bohr$. Enquanto isso, vemos que a molécula de NO tem momento de dipolo que troca de sinal conforme a posição relativa da molécula. Assim, nossa comparação leva em conta uma molécula com momento de dipolo efetivo positivo e outra molécula com momento de dipolo efetivo que pode ser positivo ou negativo.

Os parâmetros da molécula estão na Tabela 2.1 [19, 20]:

	IBr	NO
Massa Reduzida (m_e)	88715	13615
D_e (hartree)	0.067	0.296
α ($bohr^{-1}$)	0.996	1.317
R_e (bohr)	4.666	2.175

Tabela 2.1: Parâmetros de Morse para as moléculas de IBr e NO

Essas moléculas também são bastante distintas quanto aos níveis vibracionais: a molécula de IBr tem 108 níveis vibracionais e a diferença de energia entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado é $1,21 \cdot 10^{-3} Eh$ enquanto a molécula de NO tem 67 níveis vibracionais e a diferença de energia entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado é $8,55 \cdot 10^{-3} Eh$, ou seja, precisamos de uma energia cerca de 7 vezes maior para excitarmos a molécula de NO do estado vibracional fundamental para o primeiro estado excitado. Como podemos ver pelo parâmetro D_e , precisamos também de maior energia para dissociarmos a molécula de NO. Na figura 2.9, vemos os gráficos do potencial de Morse para as moléculas de IBr e NO, com seus respectivos ponto de retorno:

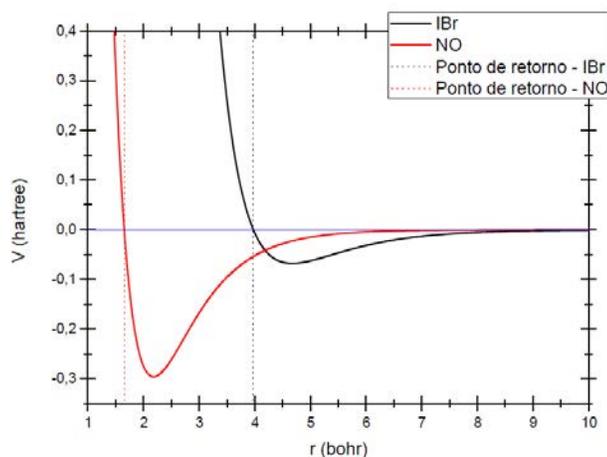


Figura 2.9: Potencial de Morse das moléculas de IBr e NO com seus respectivos pontos de retorno

CAPÍTULO 3

ABORDAGEM CLÁSSICA

Classicamente, a dinâmica de dissociação molecular pode ser estudada considerando o problema de uma partícula no oscilador de Morse forçado. Na ausência de forças ou campos externos, o movimento relativo da molécula livre é descrito pela hamiltoniana não perturbada H_0

A energia da partícula é dada pela soma da energia cinética com a energia potencial, ou seja:

$$E = \frac{p^2}{2m_r} + V(r). \quad (3.1)$$

Se a partícula absorver energia suficiente e conseguir escapar do poço de potencial, ou seja, ter energia final maior que zero, podemos dizer que a ligação molecular foi quebrada.

Para compararmos com os resultados quânticos, definimos uma probabilidade de dissociação clássica que é calculada pela razão entre o número de partículas dissociadas e o número total de partículas do *ensemble*. Assim, a probabilidade de dissociação clássica é dada por

$$P_D = \frac{\text{Trajetórias dissociadas}}{\text{Trajetórias totais}}. \quad (3.2)$$

3.1. Variáveis adimensionais

Para resolvermos essas equações no programa, é conveniente torná-las adimensionais. Para isso, fazemos as seguintes mudanças de variáveis:

$$x = \alpha(r - r_e); \quad (3.3)$$

$$p_x = \frac{p_r}{\sqrt{2mDe}}; \quad (3.4)$$

$$F = \frac{\varepsilon_0 e}{2\alpha D_e}; \quad (3.5)$$

$$\tau = \Omega_0 t; \quad (3.6)$$

$$\omega = \frac{\Omega}{\Omega_0}; \quad (3.7)$$

$$\Omega_0 = \alpha \sqrt{\frac{2D_e}{m}}. \quad (3.8)$$

A Hamiltoniana do sistema é dado por

$$H(r, p_r, t) = \frac{p_r^2}{2\mu} + D_e(e^{-2\alpha(r-r_e)} - 2e^{-\alpha(r-r_e)}) - \mu(r)F\sin(\omega t). \quad (3.9)$$

As equações de Hamilton são dadas por

$$\dot{r} = \frac{\partial H}{\partial p_r} = \frac{p_r}{m} \quad (3.10)$$

E

$$\dot{p}_r = -\frac{\partial H}{\partial r} = 2\alpha D_e[e^{-2\alpha(r-r_e)} - e^{-\alpha(r-r_e)}] + \varepsilon(t)\frac{d\mu}{dr}. \quad (3.11)$$

A partir dessas mudanças, a nova Hamiltoniana será

$$\tilde{H}(x, p_x, \tau) = \frac{p_x^2}{2} + \frac{1}{2}(e^{-2x} - 2e^{-x}) - \mu(x)F\sin(\omega\tau). \quad (3.12)$$

E as novas equações de Hamilton serão

$$\dot{x} = p_x \quad (3.13)$$

e

$$\dot{p}_x = e^{-2x} - e^{-x} + F\sin(\omega\tau)\frac{d\mu}{dx}. \quad (3.14)$$

Estas são as equações de movimento que utilizaremos para calcular a probabilidade de dissociação clássica.

3.2. Transformação Canônica para variáveis ação ângulo

Desejamos distribuir as condições iniciais de maneira homogênea para uma dada energia inicial, para isso fazemos a transformação canônica, que consiste em mudarmos as variáveis x e p_x para variáveis *Ângulo* e *Ação* (θ, I). Essas variáveis são convenientes para tratarmos de problemas de movimentos periódicos, pois simplificamos a Hamiltoniana, que passa a depender apenas da ação I . Além disso, a frequência não perturbada do oscilador de Morse pode ser facilmente obtida por $\omega_0 = \frac{dH(I)}{dI}$. A variável ação correspondente a uma energia E tem valor numérico igual a área de um toro correspondente a mesma energia no plano de fases (x, p_x) [27]. Por ser uma transformação canônica, as equações de Hamilton se conservam, ou seja,

$$\dot{\theta} = \frac{\partial H(\theta, I)}{\partial I} \quad (3.14)$$

e

$$\dot{I} = -\frac{\partial H(\theta, I)}{\partial \theta}. \quad (3.15)$$

Nas figuras 3.1 e 3.2, vemos as condições iniciais distribuídas em (x, p_x) e (I, θ) :

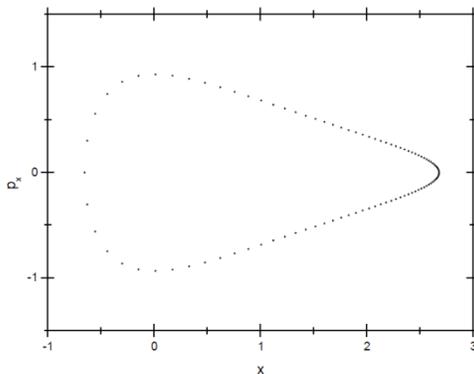


Fig 3.1: Condições iniciais distribuídas sobre (x, p_x) com $E = -0,0613 \text{ hartree}$.

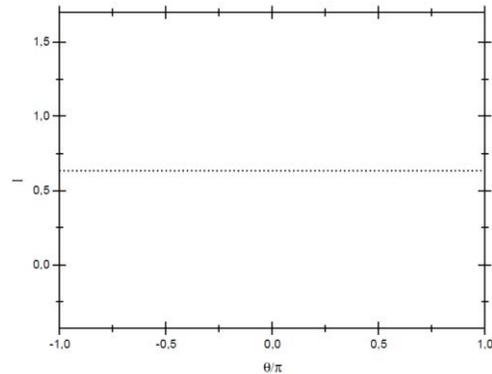


Fig 3.2: Condições iniciais distribuídas sobre (I, θ) com $I = 0,65$.

As relações entre as variáveis x, p_x e I, θ são dadas por [14]

$$x = \ln\left(\frac{1 - \sqrt{1 - \omega^2} \cos\theta}{\omega^2}\right) \quad (3.16)$$

e

$$p_x = \frac{\omega \cdot \sqrt{1 - \omega^2} \sin\theta}{1 - \sqrt{1 - \omega^2} \cos\theta} \quad (3.17)$$

onde: $\omega = 1 - I$

Ao escrevermos a Hamiltoniana livre para essas coordenadas, temos

$$H_0(I, \theta) = -\frac{1}{2}(1 - I)^2 \quad (3.18)$$

Como $H_0 = E_0$, temos a relação de I com a energia inicial E_0

$$I = 1 - \sqrt{-2E_0} \quad (3.19)$$

onde: $E_0 \leq 0$

Assim, vemos que I é constante para uma dada energia inicial, enquanto a n -ésima condição inicial em θ é dada por

$$\theta_n = \frac{2\pi}{N_{traj}} n - \pi \quad (3.20)$$

onde N_{traj} é o número total de trajetórias.

No instante inicial, a molécula está em um estado ligado, portanto a ação pode variar entre $I = 0$ e $I = 1$. Em $I = 0$ a molécula está no fundo do poço de potencial enquanto que em $I = 1$ a molécula está no limiar entre a região dos estados ligados e a região dos estados contínuos ($E = 0$). O ângulo varia entre $\theta = -\pi$ e $\theta = \pi$, sendo que $\theta = 0$ representa a posição de equilíbrio.

CAPÍTULO 4

ABORDAGEM QUÂNTICA

Quanticamente, esse problema é equivalente ao problema de uma partícula em um poço de potencial unidimensional. A partícula é representada por uma função de onda dependente do tempo, $|\psi(t)\rangle$, que satisfaz a equação de Schroedinger:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle \quad (4.1)$$

onde H é o operador Hamiltoniano.

As autofunções do oscilador de morse são dadas pela seguinte equação de autovalores:

$$H_0 |\phi_n\rangle = E_n |\phi_n\rangle \quad (4.2)$$

onde H_0 é o operador Hamiltoniano Livre, E_n são as autoenergias e $|\phi_n\rangle$ são as funções da base das energias.

A função de onda é escrita na base das energias, ou seja:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{v=0}^{v_{\max}} C_v(t) |\phi_v\rangle + \int_0^{\infty} C_\kappa(t) |\phi_\kappa\rangle d\kappa \quad (4.3)$$

onde C_v e ϕ_v são os coeficientes complexos e autofunções dos estados ligados, respectivamente; e C_κ e ϕ_κ são os coeficientes complexos e autofunções dos estados contínuos, respectivamente.

O potencial de Morse livre tem soluções quânticas conhecidas. O espectro discreto é dado por [25]

$$E = -(N - v)^2$$

onde o número quântico v vai de 0 até a parte inteira de N . N é dado pela relação $(N + 1/2)^2 = \frac{2m_r D e}{\hbar \alpha^2}$.

No espectro contínuo, as funções de onda no limite assintótico $x \rightarrow \infty$ são dadas por

$$\phi(\kappa, x \rightarrow \infty) \cong \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sin(\kappa x + \theta(\kappa))$$

onde κ é um número quântico contínuo que vai de 0 até infinito e $\theta(\kappa)$ é o deslocamento de fase (*phase-shift*).

Para resolvermos a equação de Schroedinger dependente do tempo, discretizamos os estados do contínuo e truncamos em certo valor de energia. Também truncamos o potencial em uma posição suficientemente distante da posição de equilíbrio, onde o potencial tende a zero. A função de onda fica representada da seguinte maneira

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{n'=0}^{N_{m\acute{a}x}} C_{n'}(t) |\phi_{n'}(t)\rangle. \quad (4.4)$$

Os estados ligados são representados de $n = 0$ até $n = v_{m\acute{a}x}$ e os estados do contínuo são representados de $n = v_{m\acute{a}x} + 1$ até $n = N_{m\acute{a}x}$.

As autofunções obedecem a seguinte condição de normalização

$$\langle \phi_n | \phi_{n'} \rangle = \delta_{nn'}. \quad (4.5)$$

Consideramos o Hamiltoniano Livre e Hamiltoniano Forçado, ou seja

$$H = H_0 + H_1. \quad (4.6)$$

com

$$H_0 = \frac{p_x^2}{2} + \frac{1}{2}(e^{-2x} - 2e^{-x}) \quad (4.7)$$

e

$$H_1 = -\varepsilon(t)\mu. \quad (4.8)$$

Substituindo a equação (4.6) na equação (4.1) e multiplicando-a por $\langle \phi_n |$, ficamos com:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle \phi_n | \psi \rangle = \langle \phi_n | (H_0 + H_1) | \psi \rangle. \quad (4.9)$$

Substituindo (4.4) em (4.2)

$$i\hbar \frac{d}{dt} \sum_{n'} \langle \phi_n | C_{n'}(t) | \phi_{n'} \rangle = \langle \phi_n | (H_0 + H_1) \sum_{n'} C_{n'}(t) | \phi_{n'} \rangle. \quad (4.10)$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \sum_{n'} C_{n'}(t) \langle \phi_n | \phi_{n'} \rangle = \sum_{n'} C_{n'}(t) \langle \phi_n | H_0 | \phi_{n'} \rangle + \sum_{n'} C_{n'}(t) \langle \phi_n | H_1 | \phi_{n'} \rangle. \quad (4.11)$$

Substituindo as equações (4.5) e (4.2) na equação (4.11)

$$i\hbar \frac{d}{dt} \sum_{n'} C_{n'}(t) \delta_{nn'} = \sum_{n'} C_{n'}(t) E_{n'} \langle \phi_n | \phi_{n'} \rangle + \sum_{n'} C_{n'}(t) \langle \phi_n | H_1 | \phi_{n'} \rangle. \quad (4.12)$$

Substituindo as equações (4.5) e (4.8) na equação (4.12)

$$i\hbar \frac{d}{dt} \sum_{n'} C_{n'}(t) \delta_{nn'} = \sum_{n'} C_{n'}(t) E_{n'} \delta_{nn'} - \varepsilon(t) \sum_{n'} C_{n'} \langle \phi_n | \mu | \phi_{n'} \rangle. \quad (4.13)$$

Escrevendo a equação (4.13) na forma matricial, ficamos com:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi\rangle = [\mathbf{H}_0 - \varepsilon(t) \cdot \boldsymbol{\mu}] |\psi\rangle. \quad (4.14)$$

Onde: \mathbf{H}_0 é uma matriz diagonal na base das energias $|\phi_n\rangle$ com os autovalores $E_{n'}$ da energia e $\boldsymbol{\mu}$ é a matriz do momento de dipolo, cujos componentes são dados pela equação $\mu_{nn'} = \langle \phi_n | \mu | \phi_{n'} \rangle$.

4.1. O método Fourier Grid Hamiltonian (FGH)

Para resolvermos a equação (4.14), necessitamos dos autovalores do Hamiltoniano livre (H_0) e das autofunções (ϕ_n) para encontrarmos a matriz μ . Para encontrarmos os autovalores e autofunções do Hamiltoniano, utilizamos o método *Fourier Grid Hamiltonian* (FGH) [21].

O método FGH é um método para resolver a equação de Schroedinger independente do tempo baseado na discretização da posição em uma malha (ou *grid*) de pontos igualmente espaçados.

Considerando uma partícula de massa m sob ação de um potencial $V(x)$, escrevemos o Hamiltoniano livre como

$$H_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x}). \quad (4.15)$$

Definimos o operador Identidade na base das posições

$$I_x = \int_{-\infty}^{\infty} |x\rangle\langle x| dx. \quad (4.16)$$

Os elementos de matriz do potencial nessa base são dados por

$$\langle x'|V(x)|x\rangle = V(x)\delta(x - x'). \quad (4.17)$$

O operador Energia cinética na base dos momentos

$$\langle k'|T|k\rangle = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \delta(k - k'). \quad (4.18)$$

O operador Identidade na base dos momentos

$$I_k = \int_{-\infty}^{\infty} |k\rangle\langle k| dk. \quad (4.19)$$

E a relação de transformação entre as bases dos momentos e a base das posições

$$\langle k|x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-ikx}. \quad (4.20)$$

Utilizando as equações (4.16), (4.17), (4.18), (4.19) e (4.20) e substituindo na equação (4.15), chegamos a seguinte expressão para o Hamiltoniano livre

$$\langle x|H_0|x'\rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ik(x-x')} T_k dk + V(x)\delta(x-x'). \quad (4.21)$$

As expressões anteriores são para uma base contínua. Passamos agora para a discretização da posição

$$x_i = i\Delta x. \quad (4.22)$$

onde i é um número inteiro que varia de 0 até N_{grid} e Δx é a diferença entre dois subsequentes valores de x , ou seja, $\Delta x = \frac{x_{m\acute{a}x}}{N_{grid}}$. N_{grid} é o número de divisões no *grid* e deve ser ímpar.

E ainda, pelo princípio da incerteza de Heisenberg

$$\Delta k = \frac{2\pi}{x_{m\acute{a}x}}. \quad (4.23)$$

Refazendo os cálculos na base discreta, as integrais serão transformadas em somatórios e os componentes da matriz Hamiltoniana serão dados por

$$H_{0ij} = \frac{1}{\Delta x} \left\{ \frac{2}{N_{grid}} \sum_{l=1}^{N_{grid}} \cos[l2\pi(i-j)/N_{grid}] T_l + V(x_i)\delta_{ij} \right\}. \quad (4.24)$$

onde $T_l = \frac{\hbar^2}{2m} (l\Delta k)^2$.

Como conhecemos o potencial $V(x)$, basta definirmos os valores de $x_{m\acute{a}x}$ e N_{grid} para resolvermos a equação (4.24) e, assim, encontrarmos a matriz do Hamiltoniano.

Para encontrarmos os autovetores e autovalores do Hamiltoniano livre, basta diagonalizarmos a matriz \mathbf{H} . Seja a matriz \mathbf{H} de dimensões $N_{grid} \times N_{grid}$, podemos diagonalizá-la e obter:

$$\mathbf{H} = \mathbf{Z}_H^{-1} \mathbf{D}_H \mathbf{Z}_H \quad (4.25)$$

onde \mathbf{D}_H é a matriz do Hamiltoniano livre diagonalizada e \mathbf{Z}_H é chamada de matriz mudança de base para a diagonalização. \mathbf{Z}_H^{-1} é a matriz inversa da matriz mudança de base. Como a matriz \mathbf{Z}_H é simétrica, a equação 4.25 fica $\mathbf{H} = \mathbf{Z}_H^T \mathbf{D}_H \mathbf{Z}_H$.

A matriz \mathbf{D}_H é uma matriz diagonal preenchida pelos autovalores do Hamiltoniano, ou seja:

$$\mathbf{D}_H = \begin{bmatrix} E_1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & E_{N_{grid}} \end{bmatrix} \quad (4.26)$$

A matriz \mathbf{Z}_H é composta por colunas que representam os autovetores do Hamiltoniano, ou seja:

$$\mathbf{Z}_H = \begin{bmatrix} z_1^1 & z_1^2 & \cdots & z_1^{N_{grid}-1} & z_1^{N_{grid}} \\ z_2^1 & z_2^2 & \cdots & z_2^{N_{grid}-1} & z_2^{N_{grid}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ z_{N_{grid}-1}^1 & z_{N_{grid}-1}^2 & \cdots & z_{N_{grid}-1}^{N_{grid}-1} & z_{N_{grid}-1}^{N_{grid}} \\ z_{N_{grid}}^1 & z_{N_{grid}}^2 & \cdots & z_{N_{grid}}^{N_{grid}-1} & z_{N_{grid}}^{N_{grid}} \end{bmatrix} \quad (4.27)$$

Onde os z_i^j são o i -ésimo coeficiente do j -ésimo autovetor do Hamiltoniano. Assim, a primeira coluna é formada pelos coeficientes do primeiro autovetor, a segunda coluna é formada pelos coeficientes do segundo autovetor, e assim sucessivamente até a coluna N_{grid} . Dada uma autofunção n , o coeficiente z_i^n representa o valor da autofunção em x_i , ou seja: $z_i^n = \phi_n(x_i)$.

Uma vez obtidos os autovetores e autovalores do Hamiltoniano, necessitamos encontrar a matriz $\boldsymbol{\mu}$, que representa o momento de dipolo permanente da molécula. Os coeficientes da matriz $\boldsymbol{\mu}$, conforme a equação (4.13), são definidos por:

$$\mu_{ij} = \langle \phi_i | \mu(x) | \phi_j \rangle \quad (4.28)$$

ou ainda:

$$\mu_{ij} = \int_0^{x_{\text{máx}}} \phi_i^*(x) \cdot \mu(x) \cdot \phi_j(x) dx \quad (4.29)$$

Considerando a discretização das posições, ficamos com

$$\mu_{ij} = \sum_{n=1}^{N_{grid}} \phi_i^*(x_n) \cdot \mu(x_n) \cdot \phi_j(x_n) \cdot \Delta x \quad (4.30)$$

Uma vez resolvida a equação (4.30), temos todos os coeficientes da matriz μ e podemos encontrar a função de onda que representa a partícula em um dado instante t pelo método descrito na próxima seção.

4.2. O operador Evolução Temporal

Dada uma função de onda no tempo t_0 , existe um operador unitário, denominado operador evolução temporal, tal que

$$|\psi(t)\rangle = U(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle, \quad (4.31)$$

com $U(t_0, t_0) = I$.

onde $|\psi(t_0)\rangle$ é a função de onda no tempo t_0 e $U(t, t_0)$ é o operador que leva a função de onda do tempo t_0 para o tempo t . O operador evolução temporal satisfaz a equação de Schroendinger, ou seja,

$$i\hbar \frac{d}{dt} U(t, t_0) = H(t)U(t, t_0). \quad (4.32)$$

Definindo ainda um tempo t_1 , tal que $t_0 < t_1 < t$, temos

$$|\psi(t)\rangle = U(t, t_1)U(t_1, t_0)|\psi(t_0)\rangle. \quad (4.33)$$

Dividindo o intervalo $[t_0, t]$ em n partes, podemos generalizar

$$|\psi(t)\rangle = U(t, t_{n-1})U(t_{n-1}, t_{n-2})\dots U(t_2, t_1)U(t_1, t_0)|\psi(t_0)\rangle. \quad (4.34)$$

No caso em que o Hamiltoniano é independente do tempo, o operador Evolução Temporal é dado por

$$U(t, t_0) = e^{-iH \cdot (t-t_0)/\hbar}. \quad (4.35)$$

Em nosso problema, o Hamiltoniano é dividido em uma parte livre (H_0) e uma parte forçada (H_1). Apenas o campo elétrico é dependente do tempo, porém, se utilizarmos um intervalo $\Delta t = t - t_0$ suficientemente pequeno, podemos aproximar o operador evolução temporal para a equação (4.35), assim

$$U(t, t_0) = \lim_{t-t_0 \rightarrow 0} e^{-iH\Delta t/\hbar}. \quad (4.36)$$

Ou ainda, considerando sempre $\Delta t \rightarrow 0$

$$U(t, t_0) \cong e^{-i(H_0+H_1)\Delta t/\hbar}. \quad (4.37)$$

Essa exponencial pode ser separada por

$$U(t, t_0) \cong e^{(-iH_0\Delta t/2\hbar)} e^{(-iH_1\Delta t/\hbar)} e^{(-iH_0\Delta t/2\hbar)}. \quad (4.38)$$

Esta separação é conhecida como *split-operator*. É conveniente essa separação, pois a matriz H_0 é diagonal e a matriz H_1 será diagonalizada, o que facilita os cálculos conforme visto a seguir.

Dada uma matriz A , diagonalizável, e^A pode ser escrita como

$$e^A = \mathbf{Z}^{-1} e^{\mathbf{D}} \mathbf{Z}, \quad (4.39)$$

onde \mathbf{Z} é a matriz mudança de base e \mathbf{D} é a matriz A diagonalizada.

Assim, a equação (4.38) fica escrita da seguinte maneira

$$U(t, t_0) = e^{(-iH_0\Delta t/2\hbar)} \mathbf{Z}_{H_1}^{-1} e^{\left(-i\mathbf{D}_{H_1}\Delta t/\hbar\right)} \mathbf{Z}_{H_1} e^{(-iH_0\Delta t/2\hbar)} \quad (4.40)$$

onde \mathbf{D}_{H_1} é a matriz H_1 diagonalizada e \mathbf{Z}_{H_1} é a matriz mudança de base.

Como $H_1 = -\varepsilon(t) \cdot \boldsymbol{\mu}$, ficamos com

$$U(t, t_0) = e^{(-iH_0\Delta t/2\hbar)} \mathbf{Z}_{\boldsymbol{\mu}} e^{(i\varepsilon(t)\mathbf{D}_{\boldsymbol{\mu}}\Delta t/\hbar)} \mathbf{Z}_{\boldsymbol{\mu}} e^{(-iH_0\Delta t/2\hbar)}. \quad (4.41)$$

Portanto, a equação que fornece $\psi(t + \Delta t)$ a partir de $\psi(t)$ é

$$\psi(t + \Delta t) = e^{(-iH_0\Delta t/2\hbar)} \mathbf{Z}_{\boldsymbol{\mu}} e^{(i\varepsilon(t)\mathbf{D}_{\boldsymbol{\mu}}\Delta t/\hbar)} \mathbf{Z}_{\boldsymbol{\mu}} e^{(-iH_0\Delta t/2\hbar)} \psi(t). \quad (4.42)$$

Quando o laser está desligado (em $t = 0$), a molécula está em um estado vibracional definido. No cálculo numérico, a equação (4.42) é resolvida várias vezes consecutivas até chegarmos à função de onda ψ logo após o pulso de laser deixar de incidir na molécula. Para os cálculos, é conveniente escrevermos a função de onda ψ na base das energias, ou seja,

$$|\psi\rangle = \sum_{n=1}^{N_{grid}} C_n |\phi_n\rangle, \quad (4.43)$$

onde $|\phi_n\rangle$ é um auto estado do operador H_0 , ou seja, $H_0|\phi_n\rangle = E_n|\phi_n\rangle$.

Ou seja, supondo que a molécula esteja em um estado vibracional inicial $v = 3$, a função de onda que representa a molécula, é escrita pelo seguinte vetor

$$|\psi\rangle_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (4.44)$$

Após a interação do laser, a função de onda fica

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \\ \vdots \\ C_{N_{\text{máx}}} \end{pmatrix}. \quad (4.45)$$

A probabilidade de encontrarmos a partícula em um estado v é dada por

$$P_v = |C_v(t)|^2. \quad (4.46)$$

E a probabilidade de dissociação em um tempo t é dada por

$$P_D(t) = 1 - \sum_{v=1}^{v_{\text{máx}}} |C_v(t)|^2. \quad (4.47)$$

CAPÍTULO 5

OPERADOR DENSIDADE E A TEMPERATURA

Quando estudamos os efeitos da temperatura na dissociação molecular, consideramos que algumas moléculas estão em outros estados vibracionais diferentes do estado fundamental. Conforme aquecemos a molécula, ela absorve energia e tende a ir para estados vibracionais mais altos.

Quando a molécula está em um estado vibracional mais alto, ela está mais próxima do limiar de dissociação, portanto, necessita de uma energia menor para que ocorra a dissociação. Como não podemos determinar exatamente em qual estado vibracional a molécula está, precisamos de uma ferramenta que nos permita fazer cálculos estatísticos sobre o sistema.

Como não dispomos de todas as informações referentes ao sistema, devemos recorrer à probabilidade. Em mecânica quântica esse problema é descrito da seguinte maneira: o sistema pode estar no estado $|\phi_1\rangle$ com probabilidade p_1 , ou no estado $|\phi_2\rangle$ com probabilidade p_2 , e assim por diante até o estado $|\phi_n\rangle$ com probabilidade p_n .

Quando fazemos uma medida no sistema, ele obrigatoriamente está em um dos n estados. Logo:

$$\sum_i p_i = 1 \quad (5.1)$$

Onde p_i é um número real entre 0 e 1.

Nesse caso de superposição de estados, não podemos definir um autovetor médio para o sistema a fim de facilitar os cálculos, mas podemos trabalhar com um “operador médio” que nos permite simplificar o sistema e obtermos os resultados requeridos. Esse operador é denominado *operador densidade*.

Dada uma função de onda $|\psi(t)\rangle$ escrita na base ortonormal $\{|\phi_n\rangle\}$, tal que

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |\phi_n\rangle. \quad (5.2)$$

Com $\sum_n |c_n(t)|^2 = 1$, indicando a normalização da função de onda, o operador densidade é definido da seguinte maneira

$$\rho(t) = |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)| \quad (5.3)$$

Ao representar o operador densidade como uma matriz na base $\{|\phi_n\rangle\}$, seus coeficientes são dados por

$$\rho_{mn}(t) = \langle\phi_m|\rho(t)|\phi_n\rangle = c_n^*(t)c_m(t). \quad (5.4)$$

Os termos diagonais dessa matriz, denominada *Matriz Densidade*, fornecem a probabilidade de encontrar a função de onda em um dado estado. Assim, o termo ρ_{kk} nos dá a probabilidade de, ao fazermos uma medida no sistema, encontrar o mesmo no estado $|\phi_k\rangle$. Por esse motivo, o termo ρ_{kk} é chamado de população do estado $|\phi_k\rangle$.

No nosso problema, consideramos que o gás esteja inicialmente em equilíbrio termodinâmico antes da ação do laser.

Considerando um sistema em equilíbrio termodinâmico com temperatura T , os elementos da diagonal da matriz do operador densidade, no tempo $t = 0$, são dados por

$$\rho_{nn}(t = 0) = \frac{e^{-E_n^0/k_b T}}{Z}. \quad (5.5)$$

onde H é o operador Hamiltoniano do sistema, k_b é a constante de Boltzmann e Z é a função de partição do sistema.

A função de partição Z é dada por

$$Z = \sum_n e^{-E_n^0/k_b T}. \quad (5.6)$$

De modo que

$$\sum_n \rho_{nn} = 1. \quad (5.7)$$

As figuras 5.1 e 5.2 nos mostram como a população dos estados vibracionais, em relação ao estado fundamental, das moléculas de IBr e NO, variam de acordo com a temperatura.

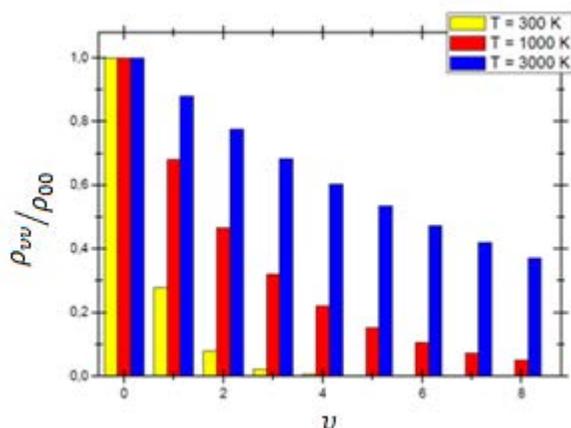


Fig. 5.1: Efeito da temperatura na população dos estados vibracionais em relação ao estado fundamental da molécula de IBr .

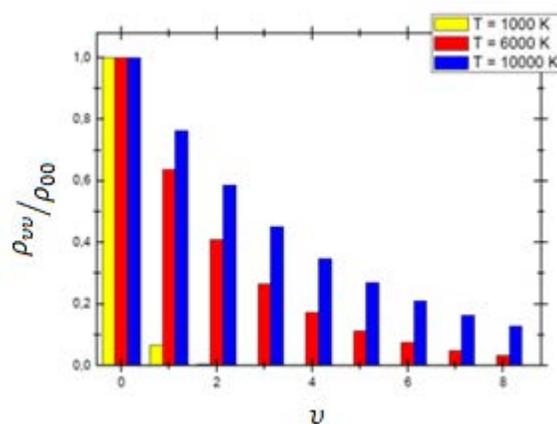


Fig. 5.2: Efeito da temperatura na população dos estados vibracionais em relação ao estado fundamental da molécula de NO.

A partir das figuras 5.1 e 5.2, podemos ver que a molécula de IBr é mais sensível à temperatura, ou seja, a população dos estados excitados aumenta mais rapidamente com a temperatura do que a molécula de NO.

O elemento de matriz ρ_{nn} nos dá a probabilidade de encontrarmos a molécula em um estado vibracional n com autoenergia E_n . Assim, considerando uma partícula em uma temperatura T , ela tem probabilidades distintas de estar em qualquer estado vibracional. Uma vez que desconhecemos o estado vibracional da partícula, a probabilidade de dissociação dessa partícula é dada pela somatória dos produtos entre a probabilidade da partícula dissociar a partir de um dado estado n , pela probabilidade da partícula estar ocupando um dado estado n , ou seja, a probabilidade de dissociação é calculada por

$$P_D = \sum_n^{v_{\text{máx}}} \left(e^{-\beta E_n} / Z \right) P_v, \quad (5.8)$$

onde $\beta = 1/k_B T$, Z é a função de partição do sistema e P_v é a probabilidade de dissociação clássica ou quântica da partícula, partindo do estado inicial v .

Uma vez definido o cálculo da probabilidade de dissociação molecular em função da temperatura, podemos analisar os resultados obtidos.

CAPÍTULO 6

RESULTADOS

6.1 Estudo clássico do momento de dipolo na dissociação molecular

Primeiramente, iremos estudar os efeitos do momento de dipolo na dissociação molecular. Embora as duas moléculas tenham momento de dipolos parecidos, os efeitos sobre cada molécula são bem diferentes. A molécula oscila em torno da posição de equilíbrio, o que significa que, durante a maior parte do tempo, a mesma esteja sob uma intensidade de momento de dipolo próxima da intensidade da posição de equilíbrio. Na molécula de IBr, essa posição de equilíbrio vale $x_e = 4,666 \text{ bohr}$ e o momento de dipolo em x_e é $\mu(4,666) = 0,787 D$, enquanto na molécula de NO, a posição de equilíbrio vale $x_e = 2,175 \text{ bohr}$ e o momento de dipolo em x_e é $\mu(2,175) = -0,167 D$. Os gráficos dos Momentos de Dipolo Permanente para as moléculas de IBr e NO com suas respectivas posições de equilíbrio podem ser vistos na figura 2.6, página 16.

Podemos perceber que, na molécula de IBr, a posição de equilíbrio fica em uma região de momento de dipolo permanente positivo, ou seja, a molécula sofre ação apenas de um momento de dipolo positivo durante toda a interação do laser. Na molécula de NO, a posição de equilíbrio ocupa uma região de transição de momento de dipolo negativo para momento de dipolo positivo, ou seja, durante a interação com o laser, a molécula de NO sofre ação de momento de dipolo que muda de sinal.

Para compararmos o efeito do momento de dipolo na dissociação molecular, utilizamos somente a abordagem clássica, previamente explicada no Capítulo 3. Nesses cálculos, estamos considerando o potencial de Morse com unidades adimensionais, ou seja, o poço de potencial é exatamente o mesmo para as moléculas de IBr e NO. A única diferença aqui é o momento de dipolo, no qual a molécula de NO, sofre uma mudança de sinal no momento de dipolo enquanto a molécula de IBr não sofre essa mudança.

Estudamos a Probabilidade de Dissociação e as Seções de Poincaré para alguns valores de frequência (ω) e amplitude (F) do laser. Para os cálculos, sempre consideramos a molécula partindo da mesma energia no interior do poço de potencial.

Essa energia corresponde a uma ação $I = 1,005 \cdot 10^{-2} \text{ ua}$. Vemos a seguir alguns gráficos comparando a probabilidade de dissociação clássica para as moléculas de IBr e NO.

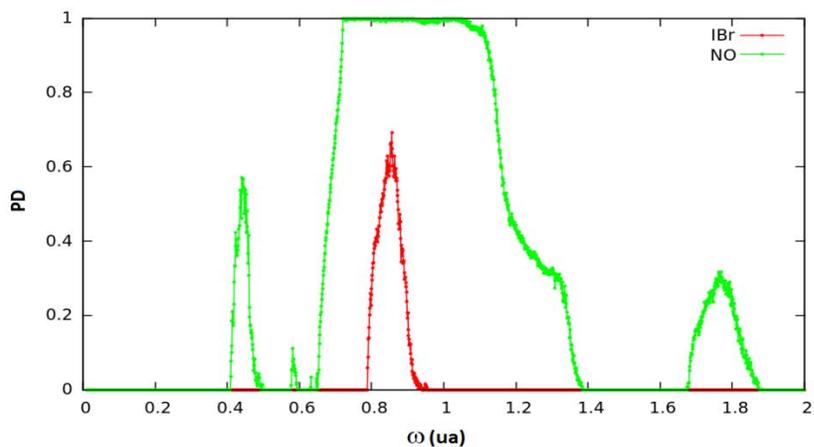


Figura 6.1: Comparação da probabilidade de dissociação clássica das moléculas de IBr e NO com $F = 0,3 \text{ ua}$.

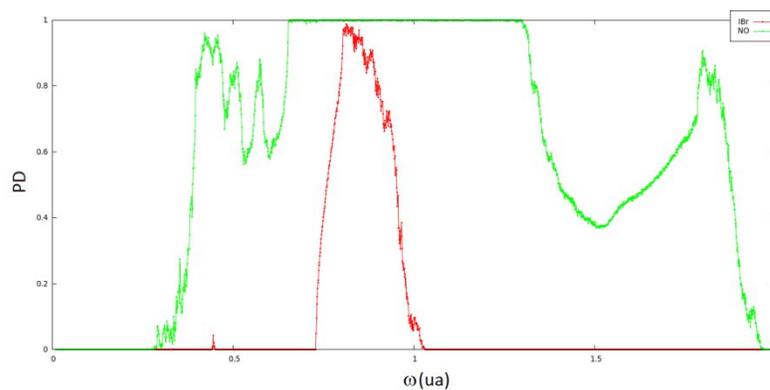


Figura 6.2: Comparação da probabilidade de dissociação clássica das moléculas de IBr e NO com $F = 0,45 \text{ ua}$.

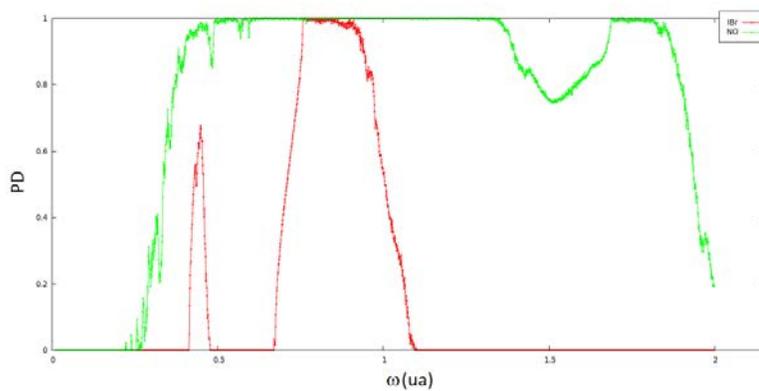


Figura 6.3: Comparação da probabilidade de dissociação clássica das moléculas de IBr e NO com $F = 0,6 \text{ ua}$.

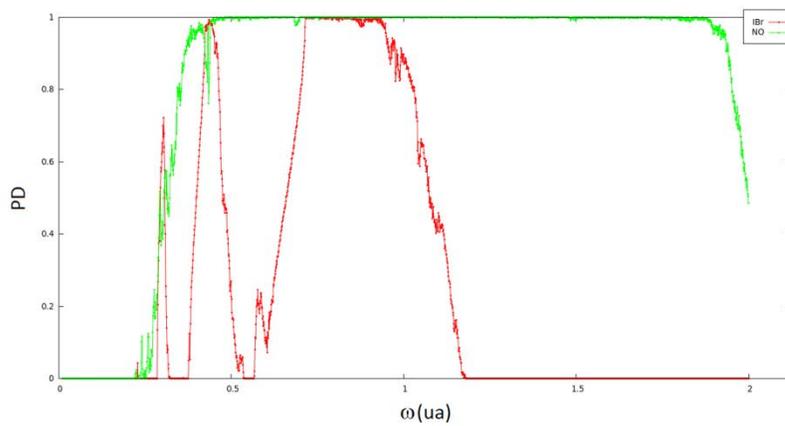


Figura 6.4: Comparação da probabilidade de dissociação clássica das moléculas de IBr e NO com $F = 0,75 \text{ ua}$.

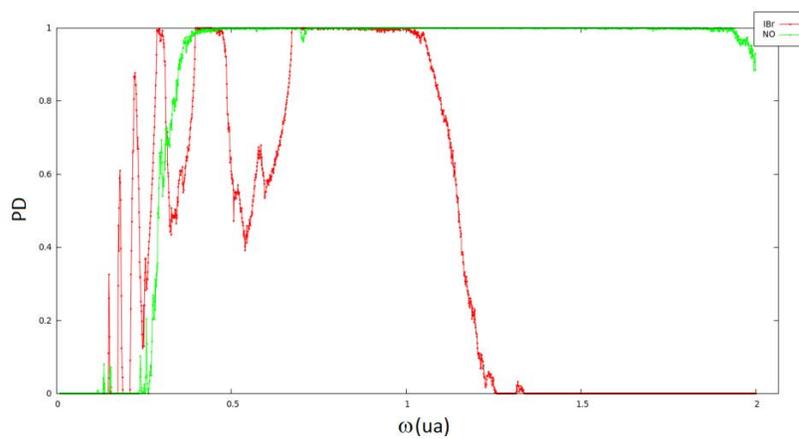


Figura 6.5: Comparação da probabilidade de dissociação clássica das moléculas de IBr e NO com $F = 0,9 \text{ ua}$.

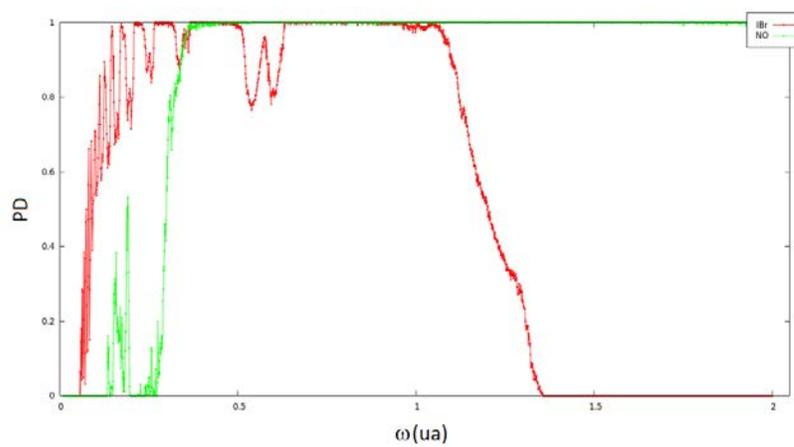


Figura 6.6: Comparação da probabilidade de dissociação clássica das moléculas de IBr e NO com $F = 1,05 \text{ ua}$.

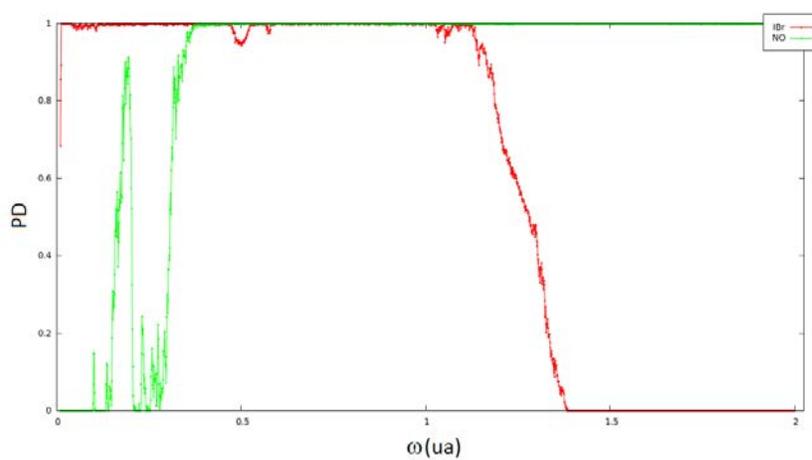


Figura 6.7: Comparação da probabilidade de dissociação clássica das moléculas de IBr e NO com $F = 1,2 \text{ ua}$.

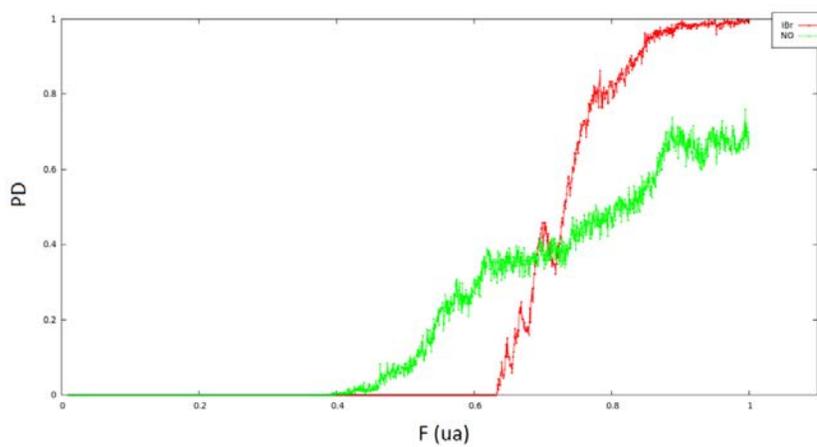


Figura 6.8: Comparação da probabilidade de dissociação clássica das moléculas de IBr e NO com $\omega = 0,3 \text{ ua}$.

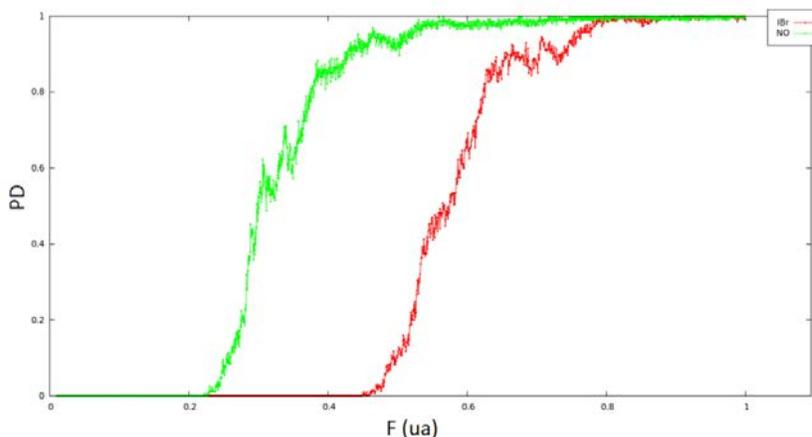


Figura 6.9: Comparação da probabilidade de dissociação clássica das moléculas de IBr e NO com $\omega = 0,45 \text{ ua}$.

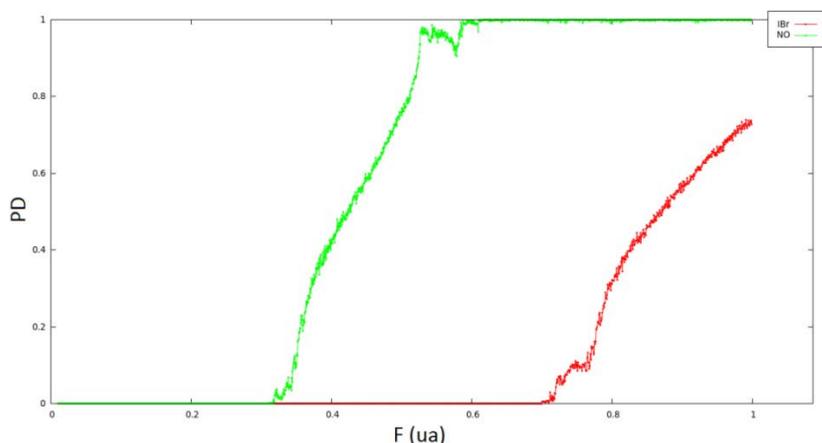


Figura 6.10: Comparação da probabilidade de dissociação clássica das moléculas de IBr e NO com $\omega = 0,6 \text{ ua}$.

Nas figuras 6.5, 6.6 e 6.7, podemos notar que há uma queda abrupta na probabilidade de dissociação da molécula de IBr a partir de $\omega = 1,1 \text{ ua}$.

Para investigarmos a dinâmica de dissociação, utilizamos também os chamados Mapas estroboscópicos. Com eles, deixamos de analisar a dinâmica pelas equações de movimento e passamos a analisar o problema a partir de gráficos das coordenadas $(x, p_x$ ou θ, I) que são plotadas sempre que o pulso de laser completa um período.

Para fazermos os Mapas estroboscópicos, plotamos as coordenadas da molécula (θ, I) toda vez que o pulso de laser completa um período completo. Plotamos somente as trajetórias que não dissociam, pois estamos interessados no limiar de

dissociação molecular. Além disso, a variável ação foi definida apenas para energias menores que zero. A seguir vemos os Mapas estroboscópicos para a molécula de IBr com o par de coordenadas (θ, I) , com pulsos de laser com duração de 20 ps.

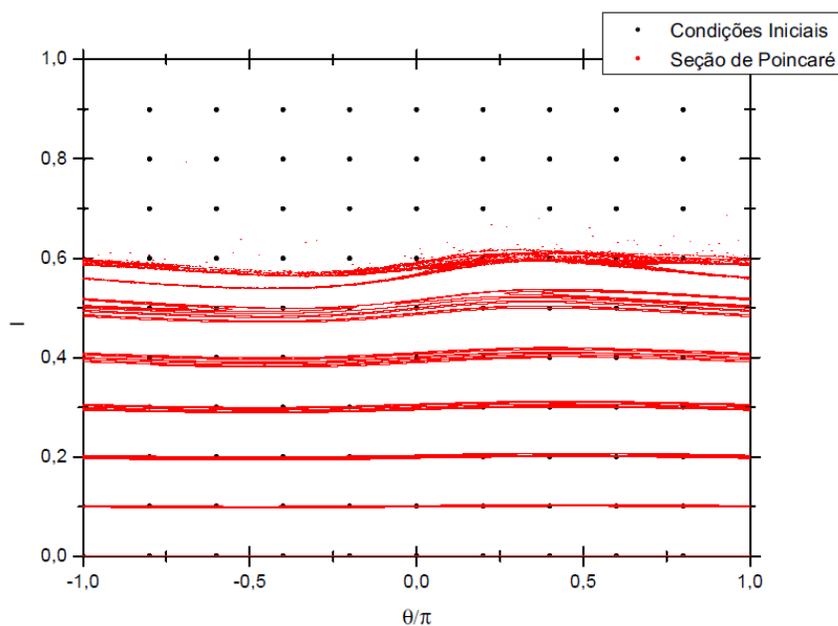


Figura 6.11: Seção de Poincaré para a molécula de IBr com $F = 0,3 \text{ ua}$, $\omega = 0,06 \text{ ua}$.

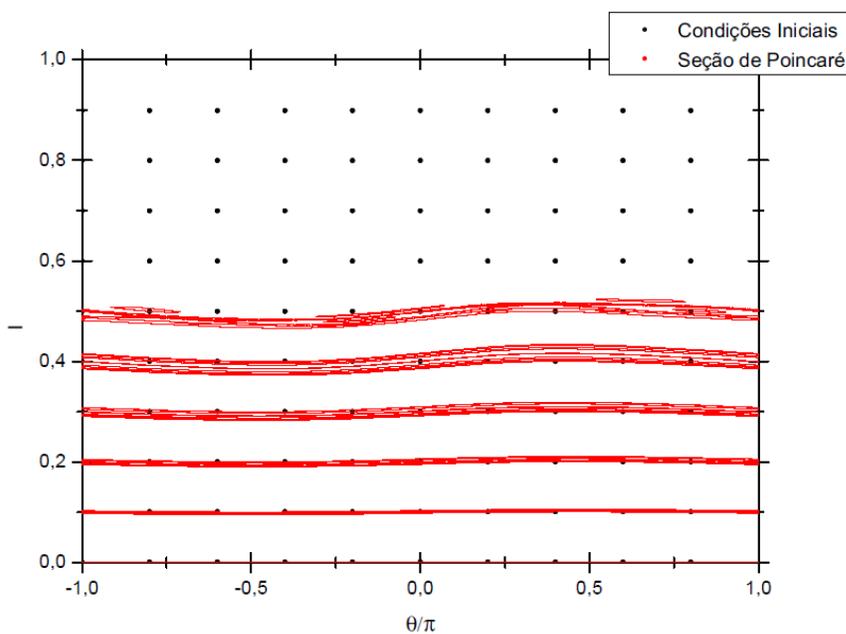


Figura 6.12: Seção de Poincaré para a molécula de IBr com $F = 0,3 \text{ ua}$, $\omega = 0,09 \text{ ua}$.

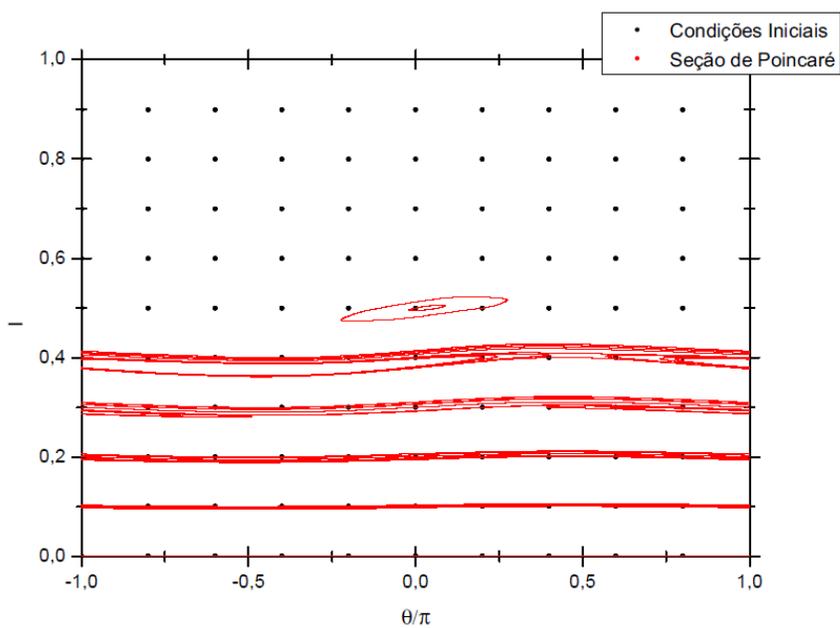


Figura 6.13: Seção de Poincaré para a molécula de IBr com $F = 0,3 \text{ ua}$, $\omega = 0,1 \text{ ua}$.

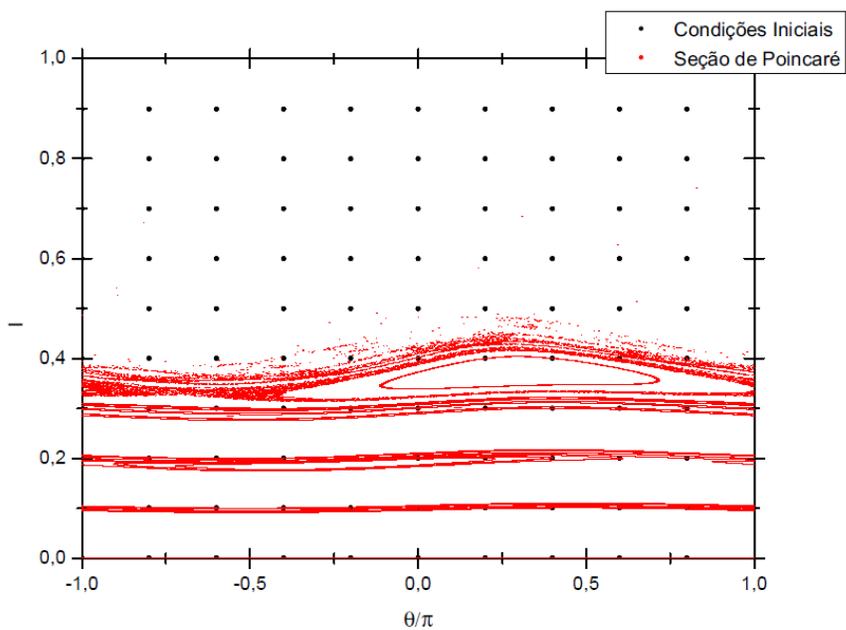


Figura 6.14: Seção de Poincaré para a molécula de IBr com $F = 0,3 \text{ ua}$, $\omega = 0,16 \text{ ua}$.

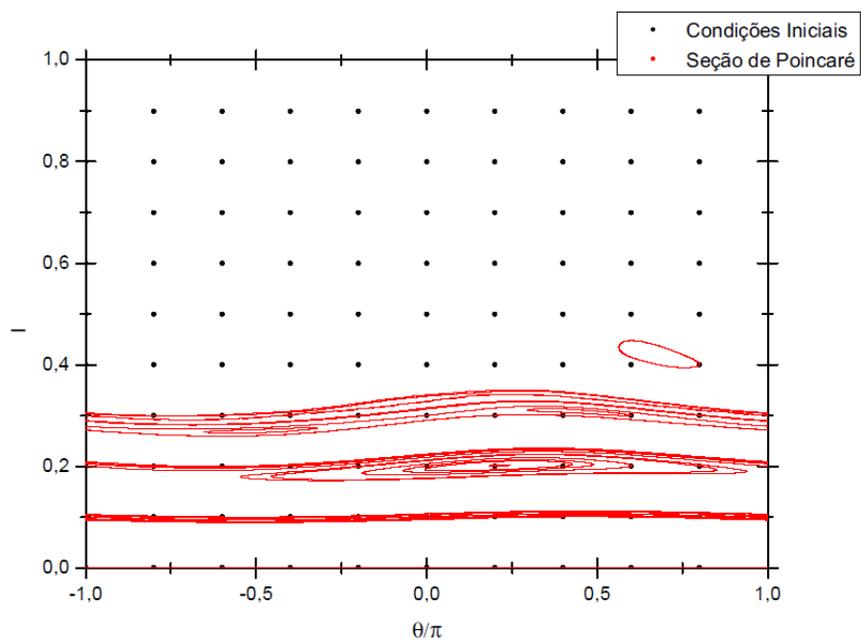


Figura 6.15: Seção de Poincaré para a molécula de IBr com $F = 0,3 \text{ ua}$, $\omega = 0,2 \text{ ua}$.

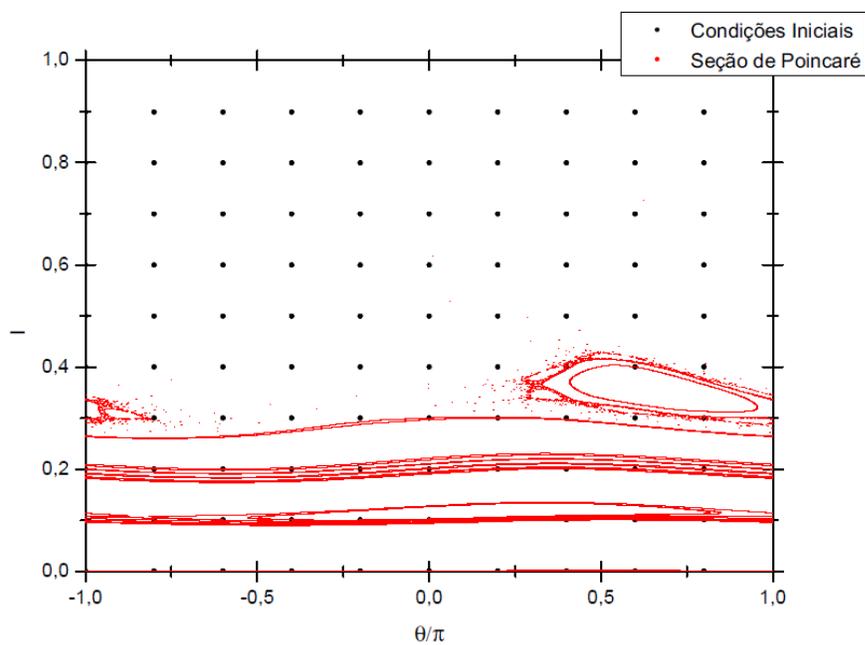


Figura 6.16: Seção de Poincaré para a molécula de IBr com $F = 0,3 \text{ ua}$, $\omega = 0,22 \text{ ua}$.

Na figura 6.11, vemos apenas alguns torus KAM e ilhas de ressonância, não é possível ver nenhuma trajetória caótica. A medida que aumentamos a frequência do laser, percebemos o aumento das ilhas de ressonância (figura 6.13) e o aparecimento de trajetórias caóticas (figura 6.14). Vemos também uma maior quantidade de trajetórias que dissociam.

Vemos a seguir alguns mapas estroboscópicos para a molécula de NO com o par de coordenadas (θ, I) , com pulsos de laser com duração de 20 ps para diversos valores de ω .

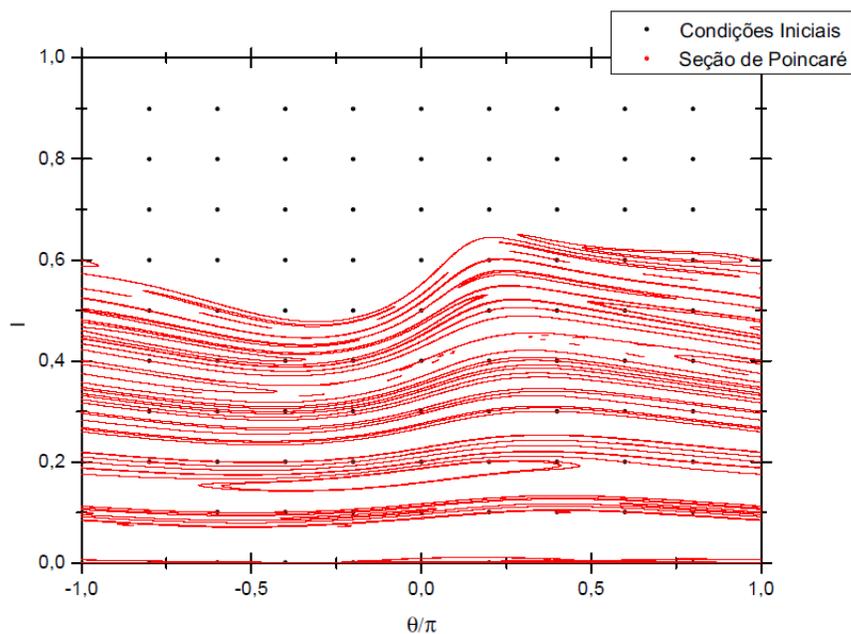


Figura 6.17: Seção de Poincaré para a molécula de NO com $F = 0,9 \text{ ua}$, $\omega = 0,06 \text{ ua}$.

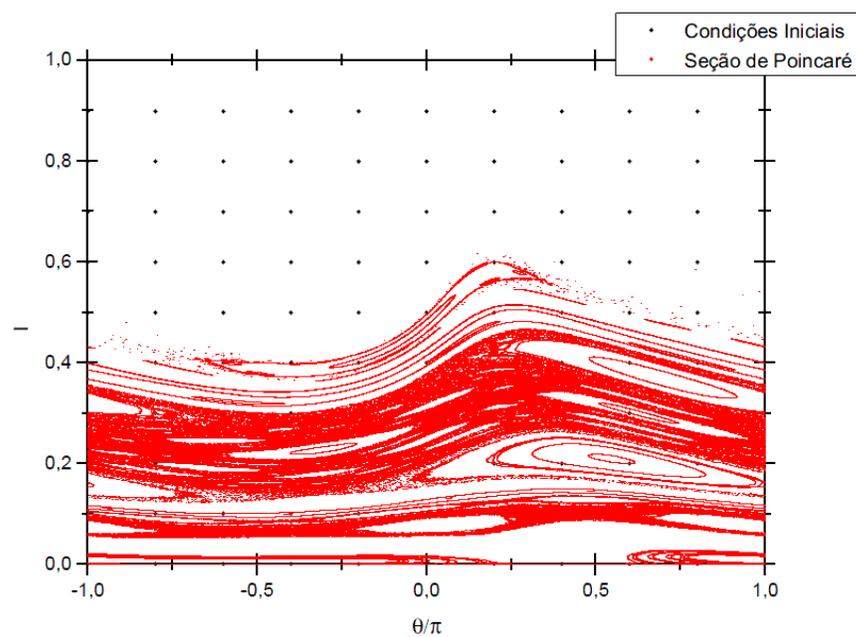


Figura 6.18: Seção de Poincaré para a molécula de NO com $F = 0,9 \text{ ua}$, $\omega = 0,09 \text{ ua}$.

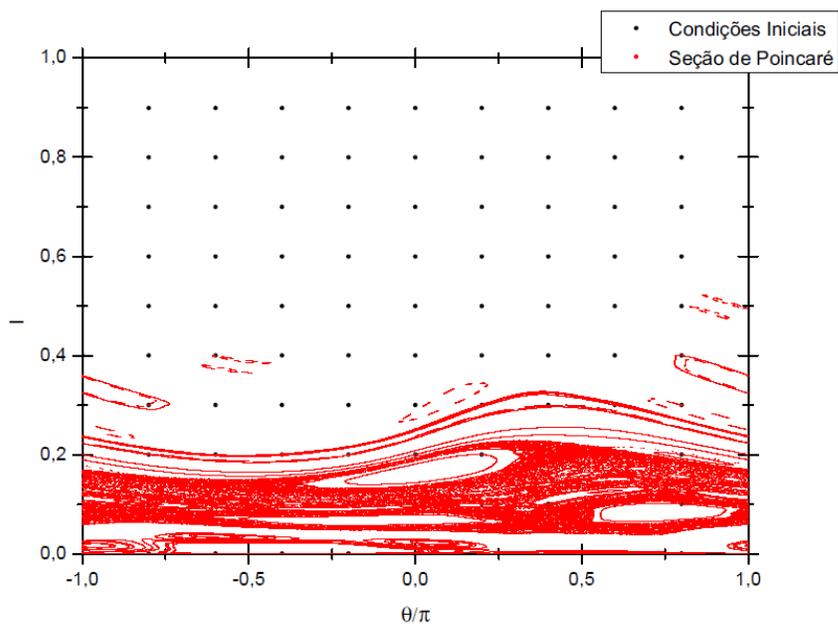


Figura 6.19: Seção de Poincaré para a molécula de NO com $F = 0,9 \text{ ua}$, $\omega = 0,1 \text{ ua}$.

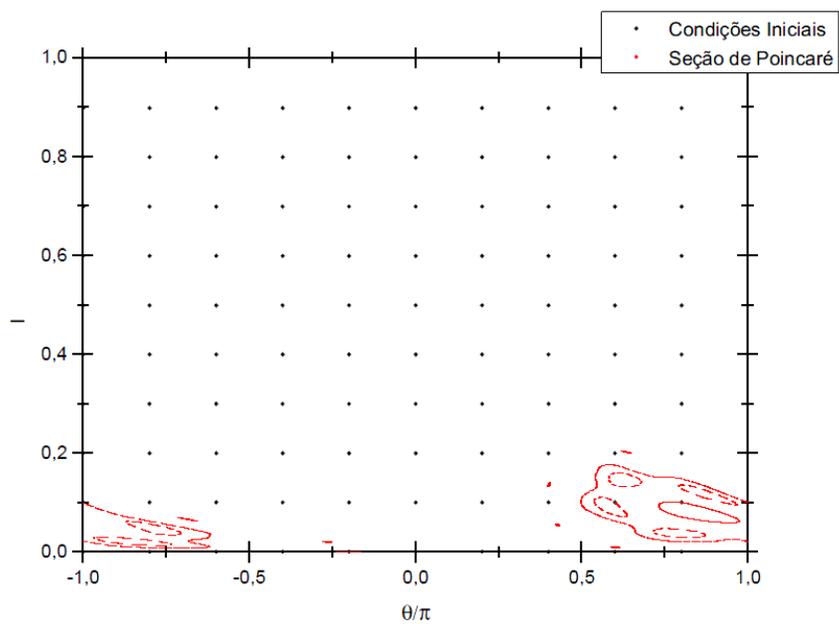


Figura 6.20: Seção de Poincaré para a molécula de NO com $F = 0,9 \text{ ua}$, $\omega = 0,16 \text{ ua}$.

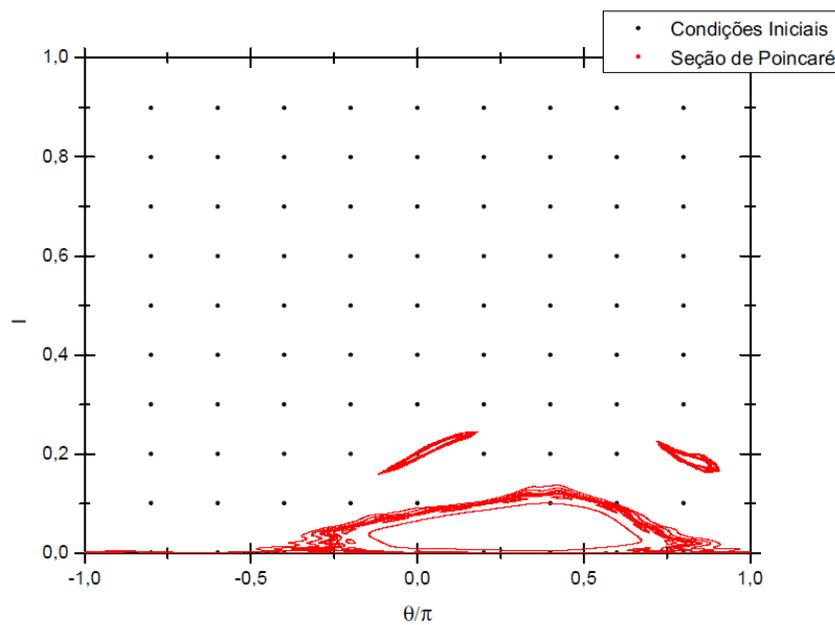


Figura 6.21: Seção de Poincaré para a molécula de NO com $F = 0,9 \text{ ua}$, $\omega = 0,20 \text{ ua}$.

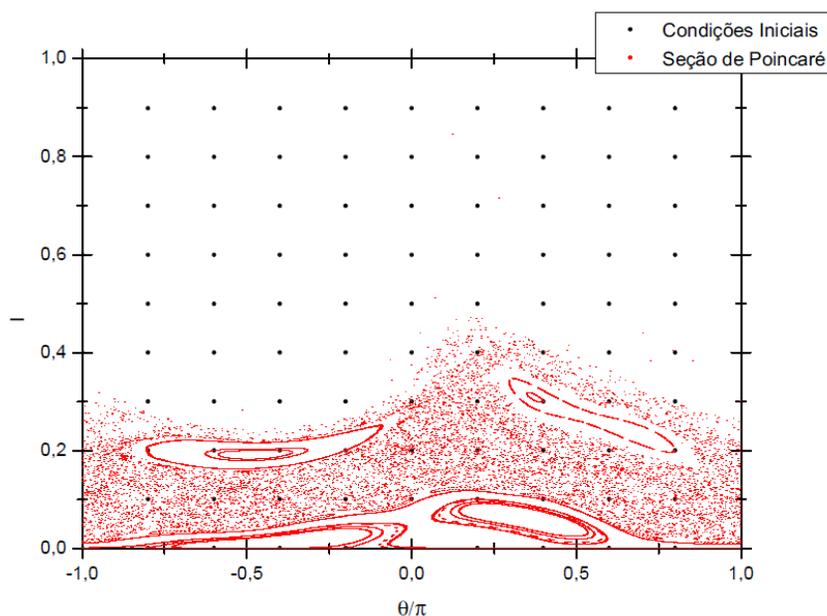


Figura 6.22: Seção de Poincaré para a molécula de NO com $F = 0,9 \text{ ua}$, $\omega = 0,22 \text{ ua}$.

Vemos na figura 6.17, um espaço de fases dominado por torus KAM e ilhas de ressonâncias. A medida que aumentamos a frequência do laser (figuras 6.18 e 6.19), vemos uma deformação dos torus e das ilhas e o surgimento de regiões de caos local. Nas figuras 6.20, 6.21 e 6.22, vemos a quebra da maioria dos torus e das ilhas de ressonância, dando lugar ao aparecimento de trajetórias caóticas.

6.2 Comparação dos resultados clássicos e quânticos

Um problema de interação entre dois átomos é, normalmente, tratado sob a óptica da mecânica quântica, porém, em certas situações, é possível fazer aproximações e tratar os dois átomos como um problema clássico de dois corpos sob ação de um potencial.

Em nosso trabalho, fizemos os cálculos utilizando tanto a mecânica clássica quanto a mecânica quântica, com o objetivo de compará-las, verificando se há correspondência entre os resultados obtidos.

Foi verificado que, no tratamento quântico, a dissociação é facilitada quando utilizamos valores de frequência correspondentes à energia de transição entre os estados vibracionais. Isso ocorre devido a essas frequências entrarem em ressonância com a frequência de vibração molecular. Essas ressonâncias são mais fortes para os primeiros estados vibracionais e diminuem conforme aumenta o estado vibracional da

molécula. Para valores não muito próximos dessas frequências, a dissociação é inibida quase que totalmente.

A frequência correspondente à energia de transição do estado fundamental de vibração para o primeiro estado excitado na molécula de IBr é $\omega_{0 \rightarrow 1}^{IBr} = 1,213 \cdot 10^{-3} \text{ ua}$. Para a molécula de NO essa frequência é $\omega_{0 \rightarrow 1}^{NO} = 8,548 \cdot 10^{-3} \text{ ua}$.

Para os cálculos clássicos e quânticos a seguir, foram utilizados múltiplos inteiros dessas frequências. As comparações foram feitas utilizando diversos valores de temperatura.

Vemos a seguir os resultados para a molécula de NO:

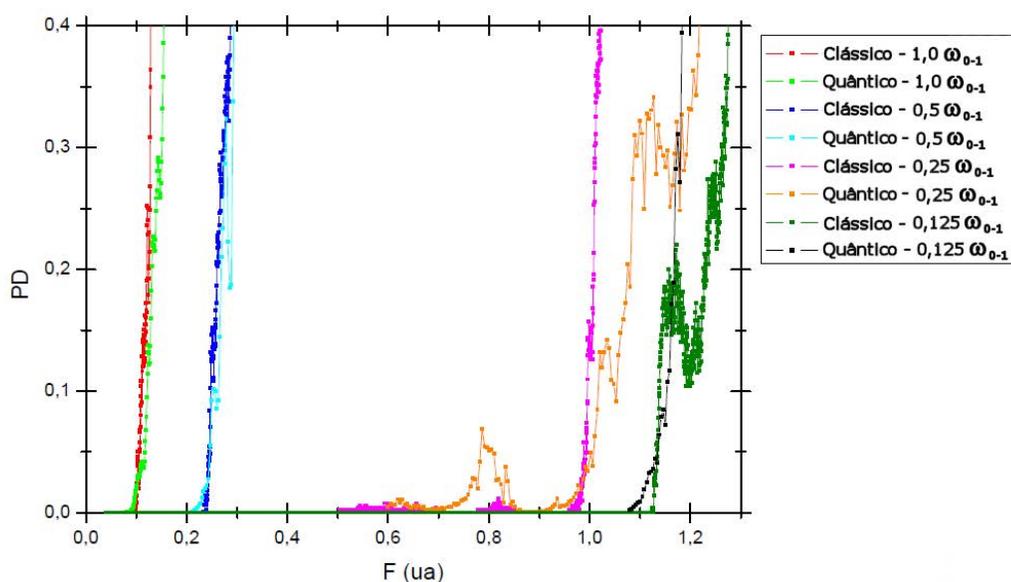


Figura 6.23: Comparação das probabilidades de dissociação clássica e quântica em função da amplitude do laser com temperatura $T = 500 \text{ K}$ para a molécula de NO.

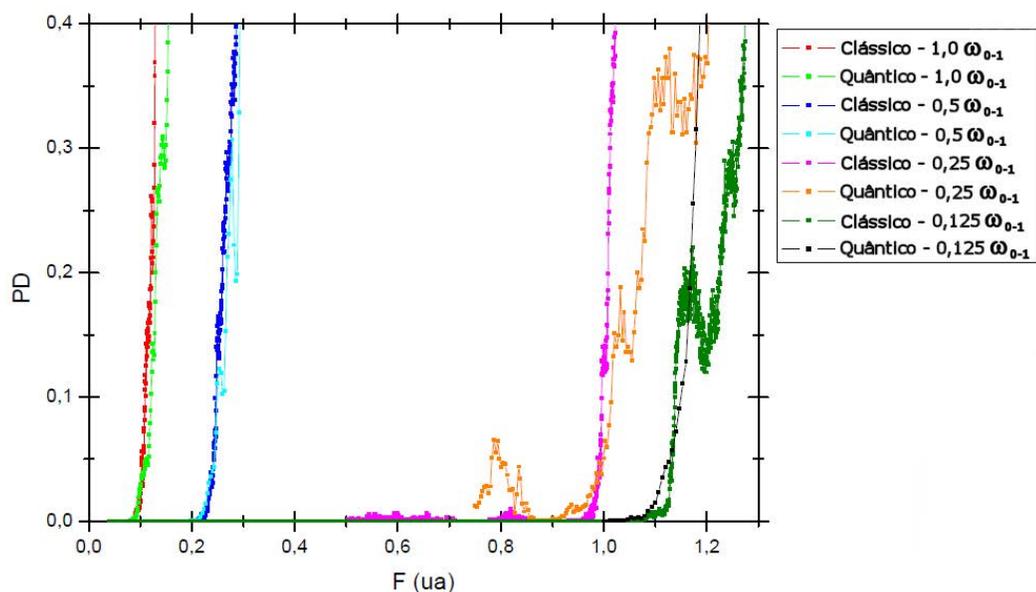


Figura 6.24: Comparação das probabilidades de dissociação clássica e quântica em função da amplitude do laser com temperatura $T = 1500$ K para a molécula de NO.

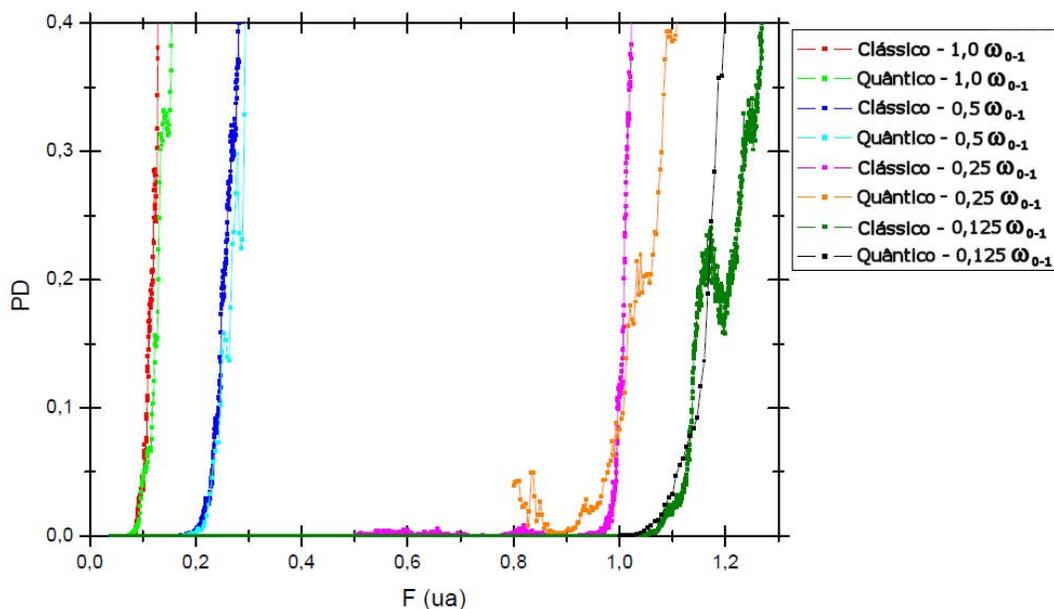


Figura 6.25: Comparação das probabilidades de dissociação clássica e quântica em função da amplitude do laser com temperatura $T = 3000$ K para a molécula de NO.

Vemos nas figuras 6.23 a 6.25 que há uma boa concordância entre os resultados clássicos e quânticos para a molécula de NO, principalmente quando a frequência assume os valores $\omega = 1,0\omega_{0 \rightarrow 1}$ e $\omega = 0,5\omega_{0 \rightarrow 1}$. Assim, é plausível utilizarmos a modelagem clássica para resolvermos problemas mais complexos

(considerando mais dimensões e outros tipos de interações) de fotodissociação para a molécula de NO.

Vemos agora os resultados para a molécula de IBr:

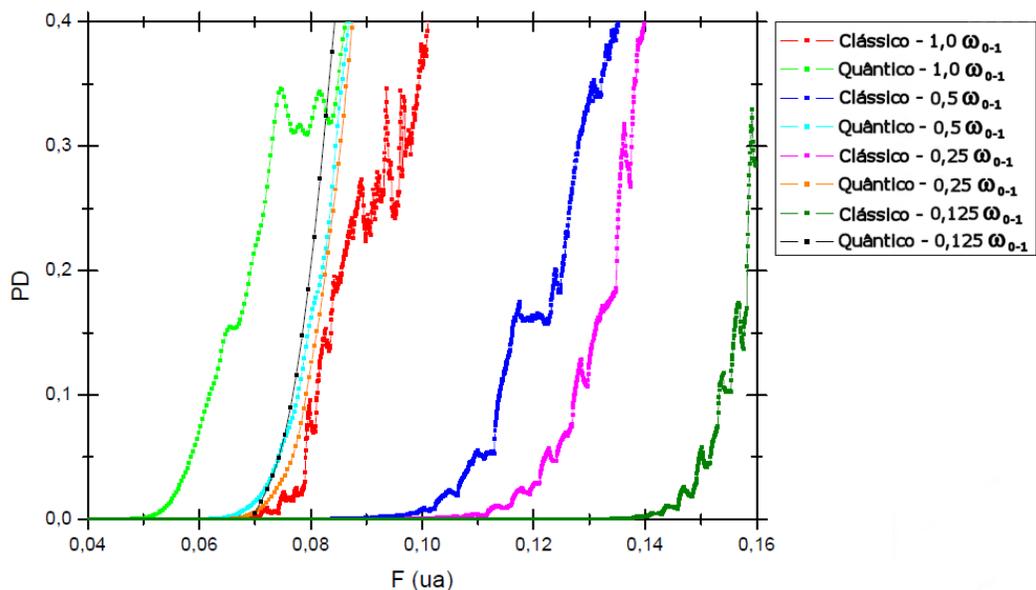


Figura 6.26: Comparação das probabilidades de dissociação clássica e quântica em função da amplitude do laser com temperatura $T = 500$ K para a molécula de IBr.

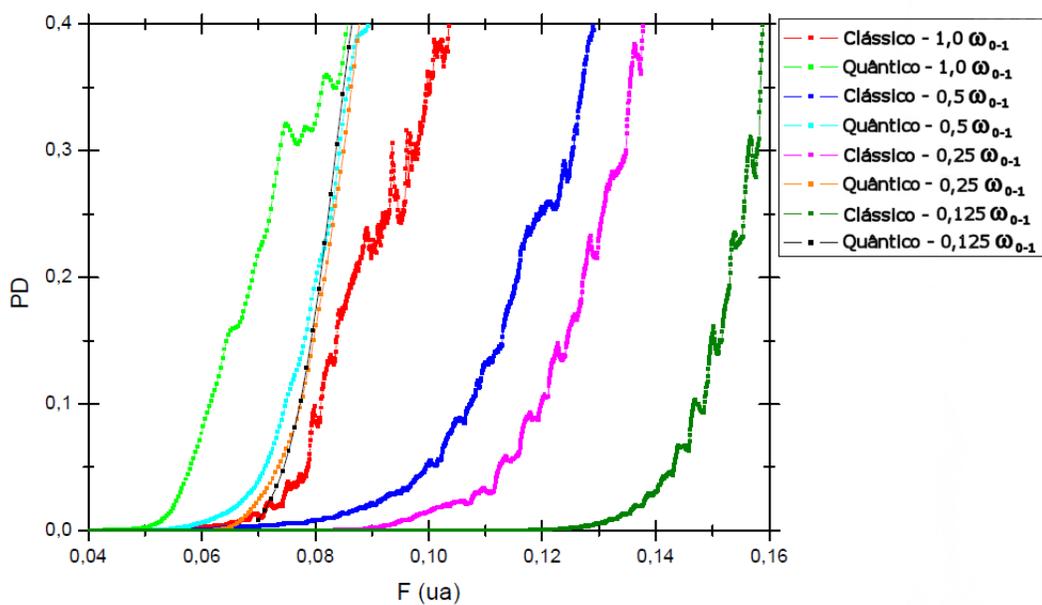


Figura 6.27: Comparação das probabilidades de dissociação clássica e quântica em função da amplitude do laser com temperatura $T = 1000$ K para a molécula de IBr.

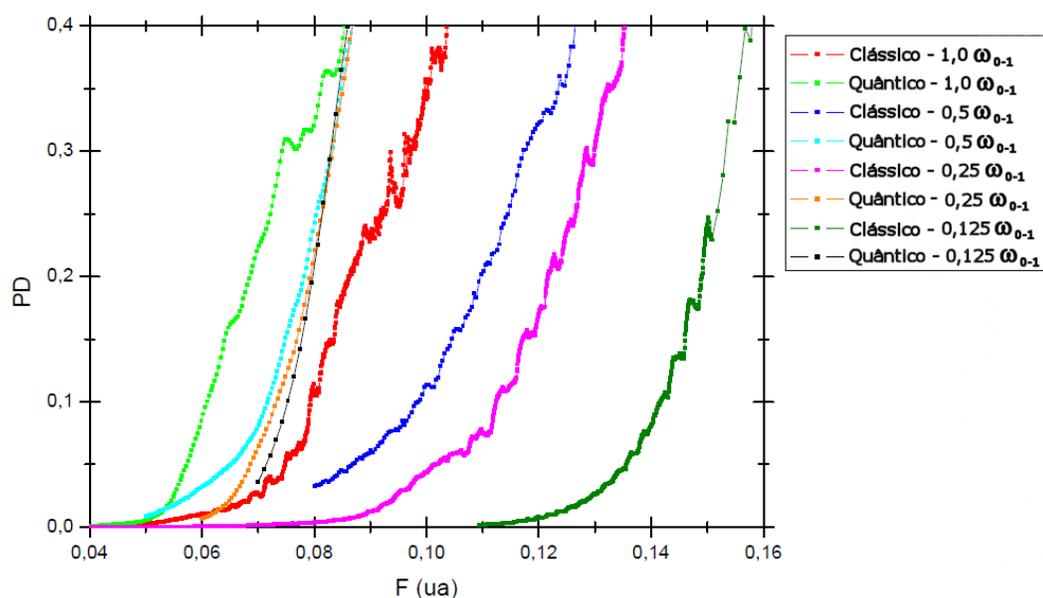


Figura 6.28: Comparação das probabilidades de dissociação clássica e quântica em função da amplitude do laser com temperatura $T = 1500$ K para a molécula de IBr.

Para a molécula de IBr, não foi possível obter nenhuma concordância entre os resultados clássicos e quânticos. Assim, vemos que é necessário um estudo mais aprofundado sobre cada molécula para determinarmos em quais casos podemos utilizar a abordagem clássica para resolvermos o problema de fotodissociação.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES

Na presente dissertação investigamos a dissociação de moléculas diatômicas heteronucleares através do modelo do oscilador de Morse unidimensional. Primeiramente, realizamos um estudo comparativo entre diferentes momentos de dipolo permanentes. Apesar das duas funções terem formas parecidas e mudarem de sinal, vimos na seção 2.5 que a molécula de IBr não é submetida nunca a um momento de dipolo negativo, enquanto que a molécula de NO é submetida à mudança de sinal da função momento de dipolo.

Para essa comparação, utilizamos a modelagem clássica do problema. Tratamos todo o problema com variáveis adimensionais, portanto, o potencial de Morse é o mesmo para as duas moléculas.

Comparamos a probabilidade de dissociação clássica utilizando os mesmos parâmetros do laser para as duas moléculas e partindo da mesma energia inicial. Observamos nas figuras 6.5, 6.6 e 6.7 uma queda abrupta na probabilidade de dissociação a partir de $\omega = 1,1 ua$. Estudamos também os mapas de Poincaré para entender melhor a dinâmica de dissociação referente aos dois momentos de dipolo.

Analisando as figuras 6.11 a 6.17, podemos ver a formação de ilhas de ressonância e a quebra de trajetórias conforme a frequência aumenta. Vemos um claro aumento na quantidade de trajetórias dissociadas. Isto acontece devido à frequência do laser entrar em ressonância com a frequência fundamental de vibração da molécula de IBr.

Essas ressonâncias ocorrem quando a seguinte condição é satisfeita:

$$m\omega = n\omega(I) \quad (7.1)$$

onde ω é a frequência do laser, $\omega(I)$ é a frequência não perturbada do oscilador de morse, dada por $\omega(I) = 1 - I$ e m, n são inteiros positivos diferentes de zero.

Como a ação utilizada nos cálculos é $I \cong 0,01$, temos $\omega(I)=0,99$. Assim, é possível observar a ressonância mais forte (com $m = n = 1$) em $\omega = 0,99 \text{ ua}$ na figura 6.1. Também podemos observar a ressonância com $m = 2$ e $n = 1$, em $\omega = 0,495 \text{ ua}$ na figura 6.3.

Nas figuras 6.1 a 6.10 vemos que a dissociação molecular ocorre com mais facilidade quase sempre para a molécula de NO. Vemos apenas para algumas frequências uma probabilidade de dissociação maior na molécula de IBr (Figuras 6.5, 6.6 e 6.7). Este fato pode ser explicado por frequências de ressonância que facilitam a dissociação. Vimos nos mapas estroboscópicos para a molécula de NO (Figuras 6.17 a 6.22) que os toros são facilmente quebrados com pequenas variações da frequência do laser, fato esse que concorda com a maior probabilidade de dissociação observada na molécula de NO.

Assim, podemos concluir que o momento de dipolo oscilante da molécula de NO facilita a dissociação molecular, enquanto que o momento de dipolo positivo da molécula de IBr inibe a dissociação.

Na seção 6.2 fizemos um estudo comparativo entre as dinâmicas de dissociação clássica e quântica, tendo como objetivo determinarmos se é possível tratarmos o problema sob a ótica da mecânica clássica e obtermos resultados coerentes com o tratamento quântico.

Nos resultados do NO (figuras 6.23 a 6.26), vemos que há uma boa concordância entre a probabilidade de dissociação clássica e quântica quando $\omega = 1,0\omega_{0 \rightarrow 1}$ e $\omega = 0,5\omega_{0 \rightarrow 1}$. Entretanto, os resultados discordam um pouco para $\omega = 0,25\omega_{0 \rightarrow 1}$ e $\omega = 0,125\omega_{0 \rightarrow 1}$. Esses resultados são esperados, pois para os dois últimos casos a probabilidade de dissociação quântica é bastante inibida, enquanto que a probabilidade de dissociação clássica não é tão alterada.

Na molécula de IBr (figuras 6.27 a 6.30) há uma total discordância entre as probabilidades de dissociação clássicas e quânticas para todos os valores de ω .

Podemos concluir que nem sempre é possível substituir os cálculos quânticos pelos cálculos clássicos. Vemos que, na molécula de NO, obtemos praticamente os mesmos resultados para o limiar da dissociação (*threshold dissociation*) ao usar a mecânica clássica para calcular a probabilidade de dissociação. Entretanto, na molécula de IBr, não conseguimos obter os mesmos resultados. Esta discordância ocorre devido à diferença entre os momentos de dipolo das duas moléculas. Os momentos de dipolo tem formas parecidas, porém, vimos diferença em relação ao valor absoluto do momento de dipolo na posição de equilíbrio e diferença em relação ao ponto de retorno do potencial, ou seja, diferença quanto ao momento de dipolo efetivo na molécula. Essas diferenças foram determinantes para o nosso resultado.

No nosso trabalho, fizemos diversas aproximações para simplificarmos o problema. Consideramos apenas um grau de liberdade (vibração em uma dimensão), desprezamos os efeitos de rotação e excitação eletrônica. Ao considerarmos tudo isso, a complexidade do nosso problema e, conseqüentemente, o tempo de cálculo, aumentam consideravelmente. Nessa situação, é desejável que tenhamos um método para acelerar e simplificar os cálculos, o que seria feito a partir da mecânica clássica. Assim, vemos que se torna necessária a verificação prévia da correspondência entre os cálculos clássicos e quânticos através de sistemas mais simplificados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R. N. Zare, *Science* **279**, 1875 (1998).
- [2] H. Rabitz, R. Vivie-Riedle, M. Motzkus, and K. Kompa, *Science* **288**, 824 (2000).
- [3] S. Shi and H. Rabitz, *J. Chem. Phys.* **92**, 364 (1990).
- [4] S. Shi, A. Woody, and H. Rabitz, *J. Chem. Phys.* **88**, 6870 (1988).
- [5] S. Shi and H. Rabitz, *J. Chem. Phys.* **92**, 2927 (1990).
- [6] P. M. Morse, *Phys. Rev.* **34**, 57 (1929).
- [7] R. B. Walker and R. K. Preston, *J. Chem. Phys.* **67**, 2017 (1977).
- [8] M. E. Goggin and P. W. Milonni, *Phys. Rev. A* **37**, 796 (1988).
- [9] J.-M. Yuan and W.-K. Liu, *Phys. Rev. A* **57**, 1992 (1998).
- [10] R. Graham and M. Höhnerbach, *Phys. Rev. A* **43**, 3966 (1991).
- [11] A. J. Lichtenberg and M. A. Leiberman, *Regular and Stochastic Motion* (Spring-Verlag, 1983), applied Mathematics Sciences volume 38.
- [12] E. F. de Lima and M. A. M. de Aguiar, *Phys. Rev. A* **77**, 033406 (2008).
- [13] I. Franco, M. Spanner, and P. Brumer, *Chem. Phys.* **370**, 143 (2010).
- [14] E. F. de Lima and R. E. de Carvalho, *Physica D: Nonlinear Phenomena* pp. - (2012), ISSN 0167-2789, URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167278912001947?v=s5>.
- [15] E. F. de Lima, T. N. Ramos, and R. E. de Carvalho, *Physical Review E. Statistical, Nonlinear and Soft Matter Physics (Online)*, v. 87, p. 014901 (2013).
- [16] E. F. de Lima, E. C. Rosado, L. K. Castelano and R. Egydio de Carvalho, *Physical Letters. A*, v. 378, p. 2657-2663 (2014).
- [17] M A Buldakov and V N Cherepanov, *J. Phys B: At. Mol. Opt. Phys.* 37 (2004).

- [18] Philipp Marquetand, Martin Richter, Jesús González-Vázquez, Ignacio Sola and Leticia González, *Faraday Discuss* 153, 261 (2011).
- [19] Hua Guo, *J. Chem. Phys.* 99, 1695 (1993)
- [20] Gerhard Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure, V. 1 Spectra of Diatomic Molecules" (1950)
- [21] C. Clay Marston and Gabriel G. BalintKurti, *The Journal of Chemical Physics* 91, 3571 (1989).
- [22] F. L. Moraes Barboza, A. J. Costa, N. F. Ribeiro e E. Drigo Filho, *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 29, n. 4, p. 543-547 (2007).
- [23] Jason A. C. Gallas, *Physical Review A*, 21, 6 (1980).
- [24] Emanuel F. De Lima, Tak-San Ho and Herschel Rabitz, *Physical Review A* 78, 063417 (2008).
- [25] E. C. ROSADO, O oscilador de Morse forçado e a influência do dipolo permanente na dissociação molecular. Dissertação de mestrado. Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Unesp. (2012)
- [26] H. Thorsheim, J. Weiner, P. Julienne, *Physical review letters*, APS, v. 58, n. 23, p. 2420-2423 (1987)
- [27] GOLDSTEIN, H.; POOLE, C. P.; SAFKO, J. *Classical mechanics*. Boston - MA: Addison Wesley, 1980.